



*В. С. Музыкантов, Н. М. Бажин,
В. Н. Пармон, Н. Н. Булгаков,
В. А. Иванченко*

ЗАДАЧИ по химической термодинамике

2-е издание, исправленное

Допущено Советом по химии УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 011000 «Химия»

**МОСКВА
«Химия» «КолосС»
2004**

УДК 541.121.536.7(075.8)

ББК 24.53

М89

Редактор *Л. И. Галицкая*

Рецензенты: доктор хим. наук, профессор *Л. Н. Сидоров* (химический факультет МГУ, зав. лаб.); доктор хим. наук, профессор *А. П. Пурмаль* (ИФХ РАН, зав. лаб.)

Музыкантов В. С. и др.

М89

Задачи по химической термодинамике/В. С. Музыкантов, Н. М. Бажин, В. Н. Пармон, Н. Н. Булгаков, В. А. Иванченко. — 2-е изд., исправленное. — М.: Химия, КолосС, 2004. — 120 с.: ил. — (Учебники и учеб. пособия для студентов высш. учеб. заведений).

ISBN 5—98109—002—2 (АНО «Химия»).

ISBN 5—9532—0240—7 («КолосС»).

Сборник задач предназначен для углубленного изучения химической термодинамики студентами химических специальностей вузов, уже знакомыми с основами физической химии, квантовой и статистической физики. Может быть полезен также студентам и аспирантам, специализирующимся в области химической и молекулярной физики.

УДК 541.121.536.7(075.8)

ББК 24.53

ISBN 5—98109—002—2 (АНО «Химия»)

ISBN 5—9532—0240—7 («КолосС»)

© В. С. Музыкантов, Н. М. Бажин,
В. Н. Пармон, Н. Н. Булгаков,
В. А. Иванченко, 2001

© Издательство «КолосС», 2004

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
<i>Список условных обозначений</i>	6
<i>Глава 1. Основы классической термодинамики</i>	9
<i>Глава 2. Термодинамическое описание химических процессов</i>	17
<i>Глава 3. Теория химического равновесия</i>	24
<i>Глава 4. Равновесие в системе реагирующих идеальных газообразных веществ</i>	27
<i>Глава 5. Равновесие в многокомпонентных системах со многими реакциями</i>	41
<i>Глава 6. Химическое равновесие в системах с неидеальными газами</i>	43
<i>Глава 7. Статистические методы описания химического равновесия в идеальных системах</i>	49
<i>Глава 8. Теория равновесия гетерогенных систем</i>	66
<i>Глава 9. Термодинамика смесей</i>	69
<i>Глава 10. Фазовые равновесия</i>	75
<i>Глава 11. Термодинамика растворов</i>	80
<i>Глава 12. Растворы электролитов</i>	92
<i>Глава 13. Электрохимические элементы</i>	97
<i>Глава 14. Дисперсные системы</i>	102
<i>Глава 15. Адсорбция</i>	104
<i>Глава 16. Термодинамика неравновесных процессов</i>	109
<i>Библиографический список</i>	119

ПРЕДИСЛОВИЕ

Предлагаемый сборник задач составлен к углубленному курсу химической термодинамики, который в течение последних 30 лет читается студентам химической специальности Новосибирского государственного университета. Многие задачи предлагались на семинарах на кафедре физической химии. Химическая термодинамика наряду со строением вещества и химической кинетикой входит во второй (углубленный) физико-химический курс на факультете естественных наук НГУ (программа вводного физико-химического курса отражена в учебнике [1] и соответствующем ему сборнике задач [2]).

Приступая к изучению химической термодинамики, студенты уже должны быть знакомы с основами физической химии и других химических дисциплин и иметь необходимую подготовку по математике и физике (в том числе квантовой и статистической).

Первая версия задачника по химической термодинамике была издана в НГУ более 20 лет назад [3] и с тех пор активно используется. После обстоятельной переработки она составила основу настоящего издания. При этом существенно увеличено число задач, уточнены формулировки условий. В отличие от издания [3] приведены ответы на задачи, в основном требующие числовых расчетов (если решением задачи являются вывод или доказательство каких-либо соотношений, а также графические построения, то ответы, как правило, не даются). Включен новый раздел — "Термодинамика неравновесных процессов".

Задачник полностью соответствует изданному недавно [4–6] учебнику "Термодинамика для химиков" не только по содержанию, но и по структуре — разделы того и другого имеют одинаковые названия. Поэтому в задачнике отсутствуют какие-либо теоретические пояснения, упражнения и разборка примеров. Необходимый теоретический материал можно также найти в обширной учебной литературе, изданной в нашей стране (например, [7–21]) и за рубежом (например, [22–25]).

Сборник содержит около 650 задач, значительная часть которых является многовариантными. Тематика задач весьма разнообразна, а диапазон сложности достаточно велик. Это дает возможность для составления индивидуальных планов и разработ-

ки заданий на семинарских занятиях с учетом уровня подготовки и интересов обучающихся.

Нередко одна и та же задача может быть решена разными способами, в зависимости от системы исходных данных (которые могут быть взяты из различных справочных изданий), метода решения и степени точности. Выбор того или иного способа решения определяется поставленной целью (или рекомендацией преподавателя), умением сравнить эффективность различных методов и оценить роль всех факторов, способных влиять на результат [26–29].

Основным источником справочных сведений о термодинамических свойствах веществ, необходимых для решения задач, может служить отлично зарекомендовавший себя и многократно переизданный "Краткий справочник физико-химических величин" [30]. Если в условии задачи приводятся не все данные, необходимые для расчетов, то в большинстве случаев авторы ориентировались на этот справочник для получения результатов, представленных в ответах. Использование других термодинамических справочников (например, наиболее авторитетных, но менее доступных [31, 32]) может привести к ответам, численно отличающимся (вряд ли значительно) от приведенных.

В отношении терминологии и символики авторы стремились следовать рекомендациям IUPAC [33, 34] (за исключением тех случаев, когда это противоречило общепринятым у нас традициям — например, мы не последовали рекомендации IUPAC считать положительной работу, совершенную над системой) и Комитета научно-технической терминологии АН СССР [35]. Так как даже в современной учебной и научной литературе одни и те же величины нередко имеют различные названия и обозначения, в начале сборника приведен список условных обозначений. В особую группу этого списка выделены понятия и величины термодинамики неравновесных процессов.

Авторы выражают глубокую благодарность своим коллегам, предложившим ряд интересных задач и идей и участвовавшим в обсуждении и решении задач на семинарах, — Я.М. Буждан, Я.В. Васильеву, О.Я. Савченко, В.А. Садыкову, В.А. Собянину, Н.А. Тестовой, В.А. Титову, В.Б. Фенелонову, Н.Д. Селицкой и другим сотрудникам кафедры физической химии.

Будем признательны всем читателям за критические замечания и пожелания, а также за обнаружение опечаток и неточностей в ответах.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- A – энергия Гельмгольца
 a – активность; адсорбция
 a_{\pm} – средняя ионная активность
 a, b – константы Ван-дер-Ваальса
 B – второй вириальный коэффициент, имеющий размерность мольного объема
 C_p – изобарная теплоемкость
 C_v – изохорная теплоемкость
 c – скорость света; c – концентрация
 D – энергия связи
 E_i – энергия i -го уровня
 e^- – заряд электрона
 G – энергия Гиббса
 H – энтальпия
 h – постоянная Планка
 K_p (K_c , K_x) – константа равновесия
 k – постоянная Больцмана
 M – молярность, моль/л
 m – моляльность
 N – число молекул (частиц)
 N_A – число Авогадро
 N_F – вариантность системы (число термодинамических степеней свободы)
 n – число молей
 P – давление
 P° – давление насыщенных паров
 R – универсальная газовая постоянная
 Q – теплота; статсумма системы
 q – статсумма одной молекулы (частицы)
 S – площадь, поверхность; энтропия
 T – температура
 U – внутренняя энергия
 U_0 – энергия основного (невозбужденного) состояния ($T = 0$)
 V – объем
 W – работа
 $X(x)$ – мольная доля
 Z – заряд иона
 z – сжимаемость (PV/nRT)
- α – изобарный коэффициент сжатия
 β – изотермический коэффициент расширения
 Γ – поверхностная концентрация (адсорбция по Гиббсу)
 γ – коэффициент активности; коэффициент летучести
 γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности
 ϵ – диэлектрическая проницаемость
 ϵ_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость
 θ – угол
 μ – химический потенциал
 ν – стехиометрический коэффициент
 ξ – химическая переменная
 ρ – плотность

- σ — коэффициент поверхностного натяжения
 Φ — число фаз; обобщенный символ какой-либо экстенсивной величины
 $\bar{\Phi}$ — парциальная мольная величина
 Φ_T — приведенная функция энергии Гиббса
 χ — толщина ионной атмосферы
 Ψ (ψ) — потенциал

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ К ТЕРМОДИНАМИКЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

- A_{ij} — текущее значение сродства для элементарной реакции $i \rightleftharpoons j$
 A_{RP} — текущее значение сродства для брутто-реакции $R \rightleftharpoons P$
 a_i — значение термодинамического параметра i
 $J_{ai} \equiv da_i/dt$ — поток термодинамического параметра a_i
 L_{P_i, P_j} — коэффициенты взаимности Онзагера для продуктов P_i и P_j в параллельных реакциях
 $\tilde{n}_i \equiv \exp(\mu_i/RT)$ — термодинамический напор реакционной группы i
 X_{ai} — термодинамическая сила (сродство), вызывающая изменение параметра a_i
 X_D — термодинамическая сила, вызывающая диффузию
 X_e — термодинамическая сила, вызывающая протекание электрического тока
 X_{ij} — термодинамическая сила, вызывающая протекание элементарной реакции $i \rightleftharpoons j$
 s — удельная (отнесенная к единице массы) энтропия системы в заданной точке
 α — индекс, нумерующий индивидуальные компоненты в химических реакциях
 $\epsilon_{ij}, \epsilon_i$ — редуцированная ("усеченная") константа скорости элементарной реакции $i \rightleftharpoons j$ или i (последнее — если для нумерации реакции используется только один индекс)
 $\epsilon_{\text{эфф}}$ — эффективное значение редуцированной ("усеченной") константы скорости для брутто-процесса
 μ_α — химический потенциал химического компонента α
 $\mu_i \equiv \sum_\alpha \nu_{i\alpha} \mu_\alpha$ — химический потенциал реакционной группы i
 $\nu_{i\alpha}$ — стехиометрический коэффициент для компонента α в реакционной группе i
 ∇ — оператор градиента скалярной величины
 σ — удельная (отнесенная к единице массы) скорость производства энтропии в данной точке системы
 φ — потенциал электростатического поля

ИНДЕКСЫ

Нижний индекс отнесен к компоненту или к процессу (реакции), верхний — к фазе. Для компонента чаще всего используют индекс i , для фазы — α, β , для реакции — r , для реакции образования вещества — f и т.д.

Стандартное состояние обозначается верхним индексом "градус" справа от символа рассматриваемой величины Φ° . Если говорят о значении величины при стандартных условиях, то имеют в виду $P_0 = 1$ бар и $T_0 = 298,15$ К — Φ_{298}° или $\Phi^\circ(298)$.

Значения фундаментальных физических констант

Наименование	Символ	Значение	Единицы измерения в СИ
Скорость света в вакууме	c	299792458	м/с
Электрическая постоянная	ϵ_0	$0,885 \cdot 10^{-11}$	Ф/м
Постоянная Планка	h	$6,6260755 \cdot 10^{-34}$	Дж·с
Элементарный заряд	e	$1,60217733 \cdot 10^{-19}$	Кл
Масса электрона	m_e	$9,1093897 \cdot 10^{-31}$	кг
Масса протона	m_p	$1,6726231 \cdot 10^{-27}$	кг
Число Авогадро	N_A	$6,0221367 \cdot 10^{23}$	моль ⁻¹
Газовая постоянная	R	8,31451	Дж/(моль·К)
Постоянная Больцмана	k	$1,380658 \cdot 10^{-23}$	Дж/К
Число Фарадея	F	96485,309	Кл/моль

Глава 1

ОСНОВЫ КЛАССИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

1-1. Из выражения $A(T, V) = -kT \ln Q(T, V)$ вывести уравнения для термодинамических функций P , H , U , S и G .

1-2. Как скажется на статсумме и термодинамических функциях добавление к потенциальной энергии системы некоторой постоянной величины?

1-3. Укажите функции состояния среди перечисленных выражений: $\int VdP$, $\int(TdS + SdT)$, $\int(TdS - SdT)$, PS .

1-4. Укажите несколько характеристических функций и напишите соответствующие фундаментальные уравнения для переменных: а) H и P ; б) H и S ; в) U и V ; г) T и V ; д) $1/T$ и P/T . Какие из этих функций являются термодинамическими потенциалами?

1-5. Для каких пар переменных характеристической функцией является: а) объем; б) энтропия; в) температура; г) энергия Гельмгольца; д) давление? Напишите соответствующие фундаментальные уравнения.

1-6. Имеются ли характеристические функции для переменных: а) P и V ; б) P и S ; в) P и H ; г) A и T ; д) H и V ? Если имеются, то укажите какие и напишите фундаментальные уравнения.

1-7. Являются ли характеристическими функции указанных переменных: а) $T(F, V)$; б) $S(H, P)$; в) $S(A, P)$; г) $H/P(S, P)$; д) $G/P(P, T)$; е) $H/(S/S_0 + P/P_0) = f(S, P)$; ж) $A(1/T, V/T)$? Если являются, то напишите фундаментальные уравнения.

1-8. Жители гипотетического мира умеют изготавливать для газов только пленочные сосуды, которые обладают свойством $P = kV$ (P — давление внутри пленки, V — объем, ограниченный пленкой, k — характеризует данную пленку, зависит только от T и может принимать различные значения). Какую величину будут использовать термодинамики этого мира в качестве "изопленочно-изотермического" потенциала? Напишите фундаментальное уравнение для этого потенциала через известные потенциалы.

Ответ: если $X = P/V$, $y = (G + A)/2$,

то $dX = (VdP - PdV)/V^2$ и $dy = -SdT + 0,5 \cdot V^2 dX$.

1-9. Функция $[bA + (1 - b)G]$ ($0 \leq b \leq 1$) является термодинамическим потенциалом в переменных T и X . Найдите X .

Ответ: $X = P/(PV)^b$.

1-10. Почему для изолированной системы не предложен термодинамический потенциал, тогда как для других систем термодинамические потенциалы известны?

1-11. Два сосуда с водой сообщаются между собой через паровую фазу и в исходном состоянии находятся при одинаковой температуре. Температуру в одном из сосудов повышают, в результате чего энергия Гиббса воды уменьшается (доказать или опровергнуть это утверждение). Пары воды, находясь в равновесии с жидкостью, также уменьшают свою энергию Гиббса. Вода будет через паровую фазу переходить от большей энергии Гиббса к меньшей, т.е. из холодного сосуда в горячий. Где ошибка в рассуждении?

1-12. Цилиндр с газом находится в поле тяжести вертикально. После установления равновесия перекрываем цилиндр в середине и поворачиваем относительно оси, проходящей через центр тяжести, в горизонтальное положение. Трение отсутствует, поэтому такой поворот не требует затрат энергии. Давление в различных половинах цилиндра неодинаково, т.е. можно произвести некоторую работу, перепуская газ из одной половины в другую. Затем снова перекрываем цилиндр и поворачиваем в вертикальное положение вокруг центра тяжести без совершения работы. Так как часть газа в поле тяжести стремится перейти из верхней половины сосуда в нижнюю, здесь можно получить работу. Повторяя такие циклы, мы получаем работу за счет тепла окружающей среды. Где ошибка в рассуждениях?

1-13. Часто можно прочесть, что энтропия возрастает при переходе от "упорядоченного" состояния к "беспорядочному" и что она характеризует степень хаотичности состояния. Можно ли с этой точки зрения объяснить: а) возрастание энтропии при нагревании газа при постоянном объеме; б) возрастание энтропии при спонтанном переходе переохлажденной жидкости в кристаллическое состояние. Дайте правильное объяснение описанным явлениям.

1-14. Приведите вывод термодинамического уравнения состояния

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V \left[1 - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial \ln T}\right)_P \right].$$

1-15. Докажите, что $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{C_p}{\alpha TV}$, где $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

1-16. Докажите справедливость следующих соотношений:

$$\text{а) } \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V; \quad \text{б) } C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P;$$

$$\text{в) } \left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P;$$

$$\text{г) } C_P - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -T \left(\frac{\partial P / \partial T}{\partial P / \partial V} \right)_T^2.$$

1-17. Докажите равенство $C_P - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]$.

1-18. Докажите равенство $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S + \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$.

1-19. Покажите, что $\left(\frac{\partial H}{\partial U} \right)_S = -\frac{V}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial U} \right)_S$, $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S = -\frac{C_P}{C_V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$.

1-20. Термодинамическая величина Φ зависит от пары переменных из набора P , V и T . Эти переменные обозначим как X , Y и Z . Установите связь между производными $(\partial\Phi/\partial X)_Y$ и $(\partial\Phi/\partial X)_Z$. Результат примените к энтальпии.

$$\text{Ответ: } (\partial\Phi/\partial X)_Y = (\partial\Phi/\partial X)_Z + (\partial\Phi/\partial Z)_X (\partial Z/\partial X)_Y.$$

1-21. Покажите, что для любой термодинамической величины Φ выполняется соотношение $(\partial\Phi/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_P = -(\partial\Phi/\partial P)_T \times (\partial P/\partial T)_V$.

1-22. Выразите энтальпию идеального газа через переменные S и P , считая теплоемкость не зависящей от температуры.

1-23. Докажите, что для веществ, имеющих отрицательный коэффициент теплового расширения в некоторой температурной области (например, вода при $0-4^\circ\text{C}$), адиабатическое сжатие сопровождается охлаждением.

1-24. Энергия Гиббса некоторой системы выражается уравнением $G = aT(1 - \ln T) + BT \ln P - CT$. Найдите термическое и калорическое уравнения состояния этой системы. Что это за система? Какой смысл имеют постоянные a , B и C ?

$$\text{Ответ: } a = C_V, \quad B = R, \quad C = S_0.$$

1-25. Почему изобарная теплоемкость практически не зависит от давления?

1-26. Зависимость молярного объема жидкой воды от T и P описывается уравнением V (см³/моль) = 18,065 + 0,0045(T - 298) + 1,4·10⁻⁶ P (T - 298) - 7,15·10⁻⁴ P (температура - в К, давление - в барах). Найдите изменение энтропии при сжатии моля воды от 1 до 1000 бар.

Ответ: -0,53 Дж/К.

1-27. Для некоторого вещества $G_{298}^0 = A$, $H = H_0 + aT + bT^2 + cT^{-1}$. Найдите зависимость энергии Гиббса от температуры.

1-28. Зависимость от температуры максимальной полезной работы некоторого процесса (например, химического превращения) дается уравнением $W'_{V, \text{макс}} = B + aT$. а) Найдите количество теплоты, которое выделяется при обратимом проведении такого процесса. б) Какую роль играет знак коэффициента a ? в) Предложите способы обратимого проведения химической реакции. г) Сколько теплоты выделится при необратимом проведении этого процесса $W'_V = 0$?

1-29. Найдите изменение энтропии при переходе одного моля азота от объема 20 л при давлении 1 бар к объему 5 л при давлении 4 бар.

Ответ: -11,5 Дж/(моль·К).

1-30. Исходя из стандартного значения энтропии, рассчитайте молярную энтропию монооксида углерода при 200 °С и давлении 10 бар.

Ответ: 191,9 Дж/(моль·К).

1-31. Насколько изменится внутренняя энергия одного моля идеального газа при адиабатическом расширении от состояния с давлением P и температурой T до бесконечно большого объема? Какая при этом будет произведена работа?

Ответ: $W = -\Delta U = C_V T$.

1-32. Какую работу необходимо затратить на изотермическое сжатие одного моля идеального газа от давления P_1 до P_2 ?

1-33. Через нагревательную трубку при атмосферном давлении пропускают гелий. Как изменится внутренняя энергия и энтропия определенного объема газа, если температуры входа и выхода равны T_1 и T_2 , а теплоемкость газа постоянна?

1-34. Из состояния при $T = 298$ К и $P = 1$ бар медь (плотность 8,9·10³ кг/м³) нагревают до 498 К. Найти: а) отношение теплоты к работе при $P = \text{const}$; б) конечное давление при $V =$

= const; в) ΔH , ΔU , ΔS , ΔG в обоих случаях ($\alpha = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\beta = 7,4 \cdot 10^{-7} \text{ бар}^{-1}$).

Ответ: а) $2 \cdot 10^6$, б) 4600 бар; в)

Условия	ΔU , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль
$P = \text{const}$	5,0	5,0	12,9	-8,0
$V = \text{const}$	5,0	8,2	12,5	-4,7

1-35. В двух сосудах, образующих изолированную систему, находится по одному молю идеального газа при одинаковом давлении, но при различных температурах T_1 и T_2 . Найдите изменение энтропии при установлении равновесия, если сосуды: а) соединить; б) не соединять, но допустить теплообмен. Рассмотрите случаи одинаковых и разных газов.

1-36. Система в адиабатической оболочке разделена на две части с объемами V_1 и V_2 , каждая из которых содержит один моль идеального газа при одинаковой температуре T . Какую максимальную работу можно получить в процессе установления равновесия, если: а) соединить обе части системы; б) перегородка между подсистемами может свободно двигаться, но не допускает массо- и теплообмена? Рассмотрите случаи одинаковых и разных газов.

1-37. Система в адиабатической оболочке разделена на две части с объемами V_1 и V_2 , первая из которых содержит n_1 моль одноатомного газа при температуре T_1 , а вторая — n_2 моль двухатомного идеального газа (жесткий ротатор) при температуре T_2 .

1. Найдите конечную температуру этой системы, если переход в состояние равновесия производится: а) самопроизвольно; б) обратимым образом с производством максимальной полезной работы.

2. Чему равна максимальная полезная работа, которую можно получить от этой системы?

3. Чему равно изменение энтропии в процессе а)?

4. Ответить на вопросы 1, 2 и 3 при дополнительном условии — перегородка между подсистемами неподвижна, проводит тепло, но непроницаема для газов.

1-38. Покажите, что если справедливо уравнение состояния вида $PV = \alpha U(T, V)$, то отсюда следует, что $U = V^{-\alpha} \varphi(TV^\alpha)$ и $S = \psi(TV^\alpha)$, где α — константа; φ — произвольная функция и $\varphi'(x) = x\psi'(x)$.

1-39. Покажите, что из условий $(\partial U/\partial V)_T = 0$ и $(\partial H/\partial P)_T = 0$ следуют уравнения состояния идеального газа.

1-40. Один моль идеального газа A_2 с энергией связи U находится при температуре T и давлении P . Найдите изменение энтропии при полной диссоциации, если сохраняются постоянными: а) температура и давление; б) температура и объем; в) объем и давление; г) объем и энергия.

1-41. Определите изменение энтропии при изобарном нагревании одного моля азота от 300 до 1000 К.

Ответ: 35 Дж/(моль·К).

1-42. Определите изменение энтропии при плавлении одного моля сурьмы при нормальной температуре плавления ($t_{пл} = 630,5$ °С; $\Delta H_{пл} = 20,0$ кДж/моль). Сравните с результатами расчетов по правилу Трутона.

Ответ: 22 Дж/(моль·К).

1-43. Найдите изменение энтропии при переходе одного моля тетрабромида углерода из твердого состояния (α -модификация) при 298 К в газообразное при температуре 600 К. Необходимые для расчета данные приведены в таблице.

Температура и теплота фазового перехода			Состояние СВг ₄	Зависимость теплоемкости от температуры, $C_p = a + bT + cT^{-2}$ Дж/(моль·К)		
Переход	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^\circ, \text{кДж/моль}$		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
$\alpha \rightarrow \beta$	47	5,98	тв. α	132,63	—	—
Плавление	90	3,97	тв. β	138,07	—	—
Испарение	190	44,35	жидк.	153,55	—	—
			газ	104,73	2,51	-12,68

Ответ: 216 Дж/(моль·К).

1-44. Рассчитайте ΔS°_{298} при переходе серы из ромбической модификации в моноклинную по данным, приведенным в таблице.

Температура и теплота фазового перехода			Состояние серы	Зависимость теплоемкости от температуры, $C_p = a + bT + cT^{-2}$ Дж/(моль·К)		
Переход	$T, ^\circ\text{C}$	$\Delta H^\circ, \text{кДж/моль}$		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$
Ромбическая \rightarrow моноклинная	95,5	0,360	Ромб.	14,98	26,11	—
Плавление	119	1,26	Монокл.	14,90	29,12	—
			Жидк.	14,23	23,01	—
			Газ	35,73	1,17	-3,31

Ответ: 0,7 Дж/(моль·К).

1-45. Рассчитайте изменение энтропии при изобарном нагревании одного моля воды под давлением 1 бар от 50 °С (жидк.) до 150 °С (пар).

Ответ: 125 Дж/(моль·К).

1-46. Определите изменение энтальпии одного моля водорода при изменении температуры от стандартной до 0 °С.

Ответ: -720 Дж.

1-47. Составьте уравнения трех химических реакций различных типов: а) газы – газы; б) конденсированные вещества – конденсированные вещества; в) конденсированные вещества – газы. Рассчитайте стандартное изменение энтропии для этих реакций при 298 К. Сравните и обсудите результаты.

1-48. Найдите ΔS_{298}° реакции конверсии CO, пользуясь справочными значениями стандартных энергии Гиббса и энтальпии термического возбуждения.

Ответ: -41,9 Дж/(моль·К).

1-49. Рассчитайте изменение стандартной энтропии реакции диссоциации Cl₂ при 700 К.

Ответ: 114,7 Дж/(моль·К).

1-50. Определите изменение стандартной энтропии ионизации одноатомного газообразного калия при температуре 1000 °С.

Ответ: 45,2 Дж/(моль·К).

1-51. В закрытом сосуде объемом 1 л находится 50 г воды, которая нагревается от 5 до 250 °С. Рассчитайте для этого процесса изменение: а) внутренней энергии; б) энтальпии; в) энергии Гельмгольца; г) энергии Гиббса; д) энтропии.

Ответ: а) 79,6 кДж; б) 83,7 кДж; в) -65,3 кДж;

г) -61,4 кДж; д) 192,7 Дж/(моль·К).

1-52. Для процесса, описанного в предыдущей задаче, рассчитать значения ΔU , ΔH , ΔA , ΔG , ΔS при изобарном нагревании при начальном давлении. Какой объем будет иметь система в конечном состоянии?

Ответ: 136,0 кДж; 148,1 кДж; -173,9 кДж; -161,8 кДж; 508,3 Дж/(моль·К); $V = 13,9 \text{ м}^3$.

1-53. Изолированная система разделена теплопроводящей стенкой на две части с объемами по 1 л, в каждой из которых находится по 2 г воды: в одной части – жидкость при температуре 5 °С, а в другой – пар при 250 °С. Какое количество жидкой воды будет в системе после установления равновесия? Какими

будут давление и температура при равновесном состоянии системы? Определите изменение энтропии для процесса достижения равновесия.

Ответ: $m = 2,16$ г; $P = 1,63$ бар; $T = 388,2$ К;
 $\Delta S = 1,63$ Дж/(моль·К).

1-54. Две несмешивающиеся жидкости приводят в тепловой контакт в изолированной системе. Давление постоянно. а) Чему равна равновесная температура? б) Рассчитайте изменение энтропии применительно к системе: ртуть (масса – 10 г, исходная температура 75 °С) и вода (масса 20 г, исходная температура 25 °С). Зависимостью теплоемкости от температуры пренебрегите.

Ответ: а) $T = 25,82$ °С; б) $\Delta S = 0,018$ Дж/(моль·К).

1-55. Найдите знаки изменения энтропии, энтальпии, энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при протекании в изолированной системе необратимого процесса: а) $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{H}_2\text{O} (\text{г}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$; в) $\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{г})$; г) $\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{тв})$; д) $\text{H}_2\text{O} (\text{тв}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$.

Глава 2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

2-1. В исходном состоянии в термостатированном при 500 °С объеме 1 л находится смесь O_2 , SO_2 и SO_3 в мольном отношении 5:2:1 при общем давлении 1 бар. Изобразите графически зависимость от химической переменной ξ : а) энтальпии системы; б) внутренней энергии системы; в) давления в системе; г) парциальных давлений компонентов. Каковы пределы изменения ξ ?

Ответ: от $-0,0021$ до $0,0042$.

2-2. Для системы, описанной в предыдущей задаче, изобразите зависимость от химической переменной ξ : а) энергии Гиббса; б) производной энергии Гиббса $\Delta G \equiv \partial G/\partial \xi$. Рассчитайте равновесное значение ξ и равновесный состав.

2-3. Для следующих систем при постоянных температуре и объеме: а) $Fe + 4Fe_2O_3 = 3Fe_3O_4$; б) $Fe_2O_3 = 4Fe_3O_4 + O_2$; в) $Fe_2O_3 + H_2 = 2Fe_3O_4 + H_2O$ (системы а, б и в находятся при температуре 1000 К); г) $NH_4Cl (тв) = NH_3 + HCl$ (система г находится при 500 К). 1. Изобразите графически зависимость от химической переменной ξ следующих величин: энтальпии, энтропии, энергии Гиббса, производной энергии Гиббса по химической переменной $\Delta G \equiv \partial G/\partial \xi$, приняв, что в исходном состоянии каждая система содержит по одному молю всех компонентов (включая продукты реакции). 2. Найдите пределы изменения ξ и ее равновесное значение ξ^* .

Ответ: а) $\xi = -1/3 \div 1/4$; $\xi^* = 1/4$; б) $\xi = -1/4 \div 1/6$;
 $\xi^* = -1/4$; в) $\xi = -1/2 \div 1/3$; $\xi^* = 1/3$; г) $\xi = -1 \div 1$;
 $\xi^* = -0,996$.

2-4. Почему изменение энтальпии в реакции практически не зависит от давления?

2-5. В результате протекания при 25 °С реакции в смеси SO_2 и O_2 , находящейся в замкнутом объеме 1 л, выделилось 1 кДж теплоты. Рассчитайте изменение давления, внутренней энергии и энтальпии.

Ответ: $\Delta P = -0,12$ бар; $\Delta U = -1000$ Дж; $\Delta H = -1025$ Дж.

2-6. Исходная газовая смесь содержала NO и O_2 . В результате химических превращений 4,2 г азота изменили нормальную степень окисления от +2 до +4, что сопровождалось выделением 22 кДж. Найдите изменение объема при изобарном протекании этого процесса ($P = 1$ бар) в термостате ($T = 298$ К).

Ответ: $\Delta V = -5,8$ л.

2-7. Обычно теплоты образования органических соединений определяют по экспериментальным теплотам сгорания. Приняв, что относительные погрешности этих измерений составляют 0,1 %, оцените погрешность в определении: а) теплоты образования метана; б) теплоты изомеризации ксилолов.

Ответ: а) 2,5 кДж/моль; б) 900 %.

2-8. При сжигании 0,6134 г карбамида титана (TiC) в калориметре с изотермической оболочкой (25 °С) выделилось 10990 Дж теплоты. В продуктах реакции найдено наряду с рутилом TiO_2 0,0123 несгоревшего карбида титана, а отношение CO к CO_2 в газовой фазе составляло 0,0420. Рассчитайте стандартную энтальпию образования карбида титана.

Ответ: -228 кДж/моль.

2-9. Определите количество тепла, выделившееся в адиабатическом калориметре при смешении 4,9 г H_2SO_4 и 3,6 г H_2O . Оцените конечную температуру смеси, если температура исходных веществ составляла 25 °С, а C_p образовавшегося раствора равна 97,91 Дж/(моль·К).

Ответ: $Q = 2,7$ кДж, $T = 135$ °С.

2-10. Тепловой эффект образования тетраиодида олова путем проведения реакции, исходя из простых веществ, практически невозможно измерить. Предложите способ определения этой величины, учитывая, что все участники реакции образования хорошо растворимы в тетрахлориде углерода.

2-11. Теплота сгорания твердого нафталина $\Delta H_{298}^\circ = 5150$ кДж/моль. Найдите стандартную энтальпию образования.

Ответ: 72 кДж/моль.

2-12. Найдите: а) теплоту образования и б) теплоту сгорания этилена на основании энтальпий реакций (кДж/моль)

- 1) $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ (-136,97),
- 2) $C_2H_6 + 3,5 O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$ (ж) (-1559,84),
- 3) $C(\text{графит}) + O_2 = CO_2$ (-393,51),
- 4) $H_2 + 0,5 O_2 = H_2O$ (ж) (-285,83).

Ответ: а) 52 кДж/моль; б) -1410,8 кДж/моль.

2-13. Теплота адсорбции кислорода на поверхности германия равна 552,29 кДж/моль. Хемосорбция происходит необратимо, и при прогревании весь кислород удаляется в виде GeO. Опреде-

лите теплоту десорбции GeO с поверхности германия, если известны энтальпии следующих процессов:

- 1) $\text{Ge (тв)} + \text{GeO}_2 (\text{тв}) = 2\text{GeO (г)}$ (451,87 кДж/моль),
- 2) $\text{Ge (тв)} + \text{O}_2 = \text{GeO}_2 (\text{тв})$ (-539,74 кДж/моль).

Ответ: 232,25 кДж/моль.

2-14. Теплота испарения ртути при нормальной температуре кипения (358 °С) равна 58,12 кДж/моль. Рассчитайте стандартную энтальпию образования газообразной ртути при 298 К.

Ответ: 60,3 кДж/моль.

2-15. Энтальпия парообразования хлора в нормальной точке кипения (239,05 К) равна 85,40 кДж/моль. Чему равна разность внутренних энергий хлора в газообразном и жидком состояниях?

Ответ: 18,4 кДж/моль.

2-16. Определите энтальпию плавления льда при -10 °С. Считайте, что теплоты плавления при 273 и 298 К совпадают.

Ответ: 5,6 кДж/моль.

2-17. Найдите изменение энтальпии при переходе 1 моль тетрабромид углерода из твердого состояния (α -модификация) при 298 К в газообразное при 600 К (1 бар), используя данные задачи 1-43.

Ответ: 92,4 кДж/моль.

2-18. Определите энтальпию сублимации ромбической модификации серы при стандартных условиях, пользуясь данными, приведенными в задаче 1-44.

Ответ: 107 кДж/моль.

2-19. Проанализируйте зависимость от температуры тепловых эффектов (изохорного и изобарного) реакции диссоциации двухатомного идеального газа.

2-20. Как изменится тепловой эффект при постоянном объеме диссоциации двухатомного идеального газа при изменении температуры от T до $2T$, если колебательное движение: а) не возбуждено; б) возбуждено?

2-21. Рассчитайте тепловой эффект конверсии монооксида углерода $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при 1000 К. Получите урав-

нение для температурной зависимости теплового эффекта этой реакции.

Ответ: $-34,9$ кДж/моль.

2-22. Определите изменение энергии и энтальпии при ионизации одного моля натрия при 1000 К и давлении 1 бар, считая газообразный натрий одноатомным газом.

Ответ: $\Delta U = 495$; $\Delta H = 503,3$ кДж/моль.

2-23. Для реакции $A = B$: $\Delta C_p = 4,184 + 0,00837T$ Дж/(моль·К) и $\Delta H_{298}^\circ = -20,92$ кДж/моль. Определите температуру, при которой $\Delta H_T^\circ = 0$.

Ответ: 1874 К.

2-24. Найдите температуру, при которой максимальна энтальпия реакции $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$.

Ответ: 690 К.

2-25. Найдите температуру, при которой энтальпия реакции $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ не зависит от температуры.

Ответ: 1400 К.

2-26. В адиабатически изолированном сосуде первоначально находилась переохлажденная жидкая вода. После установления равновесия 10% воды превратилось в лед. Найдите исходную температуру и изменение мольной энтропии.

Ответ: $T = -7,9$ °С; $\Delta S = 0,04$ Дж/(моль·К).

2-27. В теплоизолированном сосуде находится 10 г пересыщенного водяного пара при 50 °С и давлении 1 бар. При постоянном давлении произошла конденсация. Определите максимальное количество конденсата.

Ответ: $0,42$ г.

2-28. Оцените максимальную температуру при сжигании молекулярного водорода газообразным фтором при давлении 1 бар.

Ответ: 6800 К.

2-29. В адиабатический проточный реактор каталитического дожигания поступает загрязненный воздух, содержащий 2% по объему монооксида углерода, при 250 °С. Найдите температуру на выходе, если катализатор обеспечивает полное дожигание.

Ответ: 445 °С.

2-30. Полагая теплоемкости не зависящими от температуры, получите зависимость температуры адиабатического разогрева при полном сгорании *n*-алкенов от числа углеродных атомов.

2-31. Оцените теоретическую температуру пламени при сжигании метана, если исходная газовая смесь имеет следующий состав и температуру (давление атмосферное):

- а) метан + стехиометрическое количество кислорода, 25 °С, окисление полное;
- б) то же, степень превращения 80 %;
- в) метан + теоретическое количество воздуха, 25 °С, степень превращения 80 %;
- г) то же, 200 °С;
- д) 5 % метана в воздухе, 200 °С, окисление полное.

Ответ: а) 7715; б) 6295; в) 3055; г) 3223; д) 1535 К.

2-32. Гремучая смесь находится в закрытом сосуде при стандартных условиях. Рассчитайте конечную температуру, парциальные давления и суммарное давление смеси после взрыва.

Ответ: $T = 4050$ К; $P(\text{H}_2\text{O}) = 6,16$; $P(\text{H}_2) = 2,9$;
 $P(\text{O}_2) = 1,45$; $P = 10,5$ бар.

2-33. В печь с разогретым коксом подается паровоздушная смесь при 100 °С и атмосферном давлении. Определите состав смеси, необходимой для поддержания температуры кокса 1000 °С, предполагая количественное протекание реакций $\text{C(тв)} + 0,5\text{O}_2(\text{г}) = \text{CO}(\text{г})$ и $\text{C(тв)} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$.

Ответ: доля воды составляет 0,62 от кислорода.

2-34. Оцените, какую максимальную температуру можно получить за счет химической энергии. Что это за реакции?

2-35. Из стандартной энтальпии образования атомного кислорода определите энергию связи молекулы кислорода.

Ответ: 494,6 кДж/моль.

2-36. Рассчитайте энергию химической связи молекулы Br_2 , используя $\Delta H_{f,298}^\circ$ атомного брома.

Ответ: 191,2 кДж/моль.

2-37. Определите теплоту атомизации озона.

Ответ: 605 кДж/моль.

2-38. Постройте график зависимости стандартной энтальпии образования *n*-алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ от *n* ($n = 1+8$). Аппроксимируйте

полученную зависимость прямой линией: $\Delta H_{f,298}^{\circ} = A + an$. Из параметров этой прямой (A и a) и теплот атомизации водорода и графита определите средние энергии связей С—С и С—Н в n -алканах.

Ответ: $D(\text{C—C}) = 340$; $D(\text{C—H}) = 410$ кДж/моль.

2-39. По значениям $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ газообразных воды и пероксида водорода ($-135,98$ кДж/моль) оцените энергию связи О—О в H_2O_2 . Сравните с табличным значением и объясните различие.

Ответ: 140 кДж/моль.

2-40. Энергия связи О—О в H_2O_2 составляет 210 кДж/моль. Теплота образования H_2O_2 равна -136 кДж/моль. Рассчитайте теплоту образования радикала ОН.

Ответ: 37 кДж/моль.

2-41. Найдите энергию атомизации пентена-1 из теплового эффекта реакции $n\text{-C}_5\text{H}_{12} = \text{C}_5\text{H}_{10} + \text{H}_2$ ($\Delta_r H_{298}^{\circ} = 126$ кДж/моль), величин $(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})$ и $\Delta H_{f,0}^{\circ}$ для C_5H_{12} и H_2 . Величина $(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})$ для C_5H_{10} составляет 19 кДж/моль.

Ответ: 5600 кДж/моль.

2-42. Вычислите стандартную энтальпию образования газообразного КСl по справочным данным и следующим значениям величин: теплота сублимации КСl при 930 К равна 211,96 кДж/моль, характеристическая частота колебаний $-279,8$ см $^{-1}$.

Ответ: -213 кДж/моль.

2-43. Рассчитайте ΔH_{298}° и ΔU_{298}° процесса $\text{NaCl (кр)} = \text{Na (г)} + \text{Cl (г)}$, приняв для реакции $\text{Na (кр)} = \text{Na (г)}$ $\Delta_r H_{298}^{\circ} = 108,78$ кДж/моль.

Ответ: 790 кДж/моль.

2-44. Считая, что энергия связи кристалла равна сумме энергий (ϵ) парных взаимодействий атомов с z ближайшими соседями, найдите: энергию удаления одного атома с образованием вакансии, теплоту атомизации, теплоту образования одной вакансии и теплоту образования двух соседних вакансий. Примите, что энергия термического возбуждения кристалла равна нулю, а газовая фаза представляет собой одноатомный идеальный газ при любых температурах.

2-45. Вычислите энергию диссоциации молекулы HF, находящейся в состоянии с колебательным квантовым числом два.

Ответ: 470 кДж/моль.

2-46. Оцените максимальное колебательное квантовое число молекулы HF, образующейся в реакции $F_2 + H \rightarrow HF + F$.

Ответ: 8.

2-47. а) У какого из изотопов водорода — протия или трития — больше теплота диссоциации молекулы? б) Какая из этих величин сильнее зависит от температуры?

2-48. В изолированной системе в исходном состоянии находится смесь одноатомных газов А и В. Определите, как изменится давление после того, как произойдет реакция $A + B = AB$, если энергия связи молекулы АВ равна U , а количество атомов А в два раза больше, чем В. Считайте, что в конце реакции остается только А и АВ, у которой колебательная степень свободы полностью возбуждена.

Ответ: $P_2 \approx \frac{2}{3} \left(\frac{U}{4RT_1} + 1,125 \right) P_1$.

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

3-1. Почему K_p для реакций с участием идеальных газов не зависит от давления?

3-2. Как зависит K_p от давления в случае реальных газов?

3-3. Для следующих реакций с участием конденсированных несмешанных веществ: 1) $\text{NaCl} + \text{KOH} = \text{KCl} + \text{NaOH}$; 2) $\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Cu}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 + 2\text{Cu}$; 3) $3\text{FeO} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$ изобразить графически зависимость $\Delta G \equiv \partial G / \partial \xi$ от температуры и найти температуру (если она существует), при которой все твердые фазы могут сосуществовать в равновесии. Определить, в каком направлении пойдут эти химические реакции при температуре: а) 300 К; б) 1000 К.

Ответ: 1) не существует; в условиях а) и б) реакция смещена вправо; 2) не существует; в условиях а) и б) реакция смещена влево; 3) $T = 403$ К и а) вправо; б) влево.

3-4. При какой температуре изменяется направление самопроизвольного протекания реакций: 1) $2\text{KCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$; 2) $\text{Ag} + 0,5\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{AgCl} + \text{Hg}$ (ж)? Расчет проведите в двух вариантах: а) ΔH° и ΔS° не зависят от T ; б) ΔC_p не зависит от T .

Ответ: 1) а) 910 К; б) 888 К; 2) а) 173 К; б) 171 К.

3-5. Можно ли при стандартных условиях получить бензол из ацетилена?

Ответ: $\Delta_r G_{298}^\circ < 0$.

3-6. Какая из реакций термодинамически наиболее вероятна в процессе пиролиза пропана при $T = 1000$ К и $P = 1$ бар: 1) $\text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_3\text{H}_4 + 2\text{H}_2$; 2) $\text{C}_3\text{H}_8 = \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$; 3) $\text{C}_3\text{H}_8 = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$; 4) $\text{C}_3\text{H}_8 = 3\text{C} + 4\text{H}_2$?

Ответ: четвертая.

3-7. На поверхность кварцевого стекла нанесена пленка металлического хрома. Возможны ли твердофазные химические превращения в этой системе в интервале температур 25-800 °С? (Возможность образования силикатов и силицидов хрома, а также твердых растворов не рассматривать.)

Ответ: невозможны.

3-8. Произведения растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и CuOH при 25 °С соответственно равны 10^{-19} и 10^{-14} . Какой гидроксид может сосуществовать с металлической медью?

Ответ: CuOH .

3-9. Основываясь на термодинамических данных, расположите в порядке возрастания осушающей способности оксиды кальция, магния и фосфора(V).

Ответ: MgO , CaO , P_4O_{10} .

3-10. Укажите один или несколько оксидов, устойчивых по отношению к диссоциации при $1000^\circ C$ в вакууме, если давление остаточных газов равно 10^{-10} торр, а их состав соответствует составу воздуха.

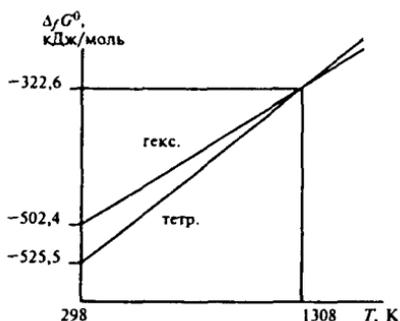
3-11. Определите, будет ли существовать MnO в атмосфере воздуха при температуре $1000^\circ C$.

Ответ: нет.

3-12. При диссоциации некоторого твердого оксида MeO на металл и кислород равновесное давление кислорода составляет 10 торр при $100^\circ C$. Определите энтальпию образования, если изменение стандартной энтропии составляет $180 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot K)$.

Ответ: $-74 \text{ кДж}/\text{моль}$.

3-13. На рисунке приведена зависимость изменений стандартных энергий Гиббса при образовании гексагональной и тетрагональной модификаций оксида германия GeO_2 от температуры. Найдите область условий, при которой окисление германия по реакции $Ge + 2H_2O = GeO_2 + 2H_2$ будет происходить при равновесии только до тетрагональной формы.



3-14. Покажите, что выход реакции максимален для случая стехиометрической исходной смеси.

3-15. Вещество A участвует в нескольких реакциях мономолекулярного превращения: $A = B_1$, $A = B_2$, ..., $A = B_n$ с константами равновесия K_1 , K_2 , ..., K_n соответственно. Введя суммарное давление $P_B = \sum_i P_{B_i}$, найдите выражение для константы равновесия эффективной реакции $A = B$.

3-16. Вещества A и B участвуют в нескольких биомолекулярных реакциях: $A + B = C_1 + D_1$; $A + B = C_2 + D_2$; ..., $A + B = C_n + D_n$ с константами равновесия K_1 , K_2 , ..., K_n соответственно. Предполагая, что в исходном состоянии присутствуют только вещества A и B и введя суммарные давления $P_C = \sum_i P_{C_i}$ и

$P_D = \sum_i P_{D_i}$, найдите выражение для константы равновесия эф-

фактивной реакции $A + B = C + D$, считая, что обратные реакции протекают только между C_i и D_i .

$$\text{Ответ: } K = \left(\sum_i \sqrt{K_i} \right)^2.$$

3-17. Система реагирующих идеальных газов находится в равновесии. Найдите, как влияют на равновесную химическую переменную небольшие отклонения температуры, общего давления и начальных количеств реагентов. Определите теплоемкость C_p равновесной системы.

$$\text{Ответ: } \left(\frac{\partial \xi}{\partial T} \right)_{P, n_{i0}} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} \frac{1}{Q(\xi)}; \quad \left(\frac{\partial \xi}{\partial P} \right)_{T, n_{i0}} = \frac{\Delta_r \nu}{P} \frac{1}{Q(\xi)};$$

$$\left(\frac{\partial \xi}{\partial n_{i0}} \right)_{T, n_{j0} \neq n_{i0}} = - \left(\frac{\nu_i}{n_{i0} + \xi \nu_i} - \frac{\Delta_r \nu}{N_0 + \xi \Delta_r \nu} \right) \frac{1}{Q(\xi)};$$

$$C_p = \sum_i n_i C_{pi} + R \left(\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} \right)^2 \frac{1}{Q(\xi)},$$

где $Q(\xi) = \frac{1}{N} \sum_{i < j} (\nu_i \sqrt{n_j/n_i} - \nu_j \sqrt{n_i/n_j})^2$; $N_0 = \sum_i n_{i0}$; $N = \sum_i n_i$.

3-18. Вещество АВ диссоциирует на А и В. Равновесие устанавливается очень быстро. Какую работу следует затратить на изотермическое сжатие системы от объема V_1 до объема V_2 ? Сначала в объем V_1 было помещено n_0 моль вещества АВ.

$$\text{Ответ: } W = RTn_0 \ln(V_1/V_2) - 0,5KP_0(V_1 - V_2) + \\ + 0,5KP_0 \left(\sqrt{V_1(V_1 + Q)} - \sqrt{V_2(V_2 + Q)} + Q \ln \frac{\sqrt{V_1} + \sqrt{V_1 + Q}}{\sqrt{V_2} + \sqrt{V_2 + Q}} \right),$$

где $Q = 4RTn_0/KP_0$; K – константа равновесия; $P_0 = 1$ бар.

Глава 4

РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ РЕАГИРУЮЩИХ ИДЕАЛЬНЫХ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ

4-1. Для реакции $\text{CO} + \text{SO}_3 = \text{CO}_2 + \text{SO}_2$ известны: $\Delta H_{298}^\circ = -184,68$ кДж/моль, $\Delta G_{298}^\circ = -187,11$ кДж/моль. Найдите K_p при $T = 398$ К, приняв $\Delta C_p = 0$.

Ответ: $4,6 \cdot 10^{24}$.

4-2. На сколько необходимо повысить температуру, чтобы степень диссоциации A_2 по реакции $\text{A}_2 = 2\text{A}$ увеличилась на 10 %, если при 1000 К теплота диссоциации $\Delta H = 200$ кДж/моль и начальная степень диссоциации равна: а) 0,01; б) 0,5. Рассмотрите два варианта нагревания: 1) изобарное; 2) изохорное.

Ответ: $P = \text{const}$: а) 8,3 К; б) 11,1 К; $V = \text{const}$: а) 8,4 К; б) 12,5 К.

4-3. При температуре 4000 К и давлении 1 бар находится равновесная смесь равных количеств A_2 и А. Определите тепловой эффект реакции ассоциации A_2 , если после изохорного нагревания смеси на 250 °С равновесное давление увеличилось на 0,15 бар.

Ответ: 458 кДж/моль.

4-4. В объеме 1 л находится 0,888 г иода, давление которого составляет 424 торр при 1380 К и 533 торр при 1520 К. Оцените энергию связи I—I.

Ответ: 168 кДж/моль.

4-5. Константа равновесия реакции $2\text{Cl} = \text{Cl}_2$ при 500 °С равна $4,25 \cdot 10^{10}$, а при 600 °С — $5,21 \cdot 10^8$. Рассчитайте энергию связи в молекуле Cl_2 .

Ответ: 237,5 кДж/моль.

4-6. Температура кипения фосгена равна 8,3 °С. Энергия образования Гиббса и энтальпия образования для фосгена и СО составляют (кДж/моль):

Фосген: $\Delta G^\circ(298) = -209,2$; $\Delta H^\circ(298) = -221,8$.

СО: $\Delta G^\circ(298) = -137,2$; $\Delta H^\circ(298) = -110,5$.

Рассчитайте равновесное давление хлора над кипящим фосгеном.

Ответ: $1,25 \cdot 10^{-7}$ бар.

4-7. Объем сосуда, содержащего равновесную смесь из веществ А и А₂ (парциальные давления $P_A = 0,6$; $P_{A_2} = 0,4$ бар), был изотермически увеличен вдвое. Каков будет состав смеси после установления равновесия $2A = A_2$?

Ответ: $P_A = 0,38$; $P_{A_2} = 0,16$ бар.

4-8. Окисление SO₂ в SO₃ идет при $P = 1$ бар в присутствии нейтрального газа. Доля SO₂ составляет 10 %, а доля O₂ — 12 %. При какой температуре степень превращения будет составлять 90 %, если известно, что зависимость константы равновесия реакции $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ от температуры определяется уравнением $\lg K_p = 10679/T + 0,736 \lg T + 0,114 \cdot 10^{-3} T - 0,354 \cdot 10^5 / T^2 - 12,419$.

Ответ: 801 К.

4-9. Для реакции $2Br = Br_2$ известна зависимость константы равновесия от температуры: $\lg K_p = 10024/T - 0,528 \lg T + 0,018 \cdot 10^{-3} T - 3,964$. Рассчитайте изменение стандартных энтальпии и энтропии реакции при 1000 К. Определите степень диссоциации Br₂ при 1000 К и общем равновесном давлении 7,6 торр.

Ответ: $\Delta H^\circ = -196,19$ кДж/моль; $\Delta S^\circ = -110,2$ Дж/моль; $\alpha = 0,0284$.

4-10. Система в начальный момент содержала 80 % H₂ и 20 % D₂. Температура высокая. Найдите равновесный состав.

Ответ: H₂ — 64 %; D₂ — 4 %; HD — 32 %.

4-11. Рассчитайте равновесный состав паров иода при 900 °С и общем давлении 0,1 бар.

Ответ: $P(I_2) = 0,051$; $P(I) = 0,049$ бар.

4-12. Рассчитайте степень диссоциации иодистого водорода (на H₂ и I₂) при $P = 1$ бар и $T = 500$ К. Как сместится равновесие, если водород заменить на дейтерий?

Ответ: $\alpha = 0,075$; сдвинется влево.

4-13. Каким будет равновесный состав смеси пентан, изопентан и неопентан при 50 °С?

Ответ: пентан — 5 %, изопентан — 52 %, неопентан — 43 %.

4-14. Константа равновесия реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ при 800 К равна 0,965. Какое количество стехиометрической смеси следует ввести в сосуд объемом 500 л, чтобы получить один моль фосгена?

Ответ: CO и Cl_2 по 3,8 моль.

4-15. Найти погрешность в расчете K_p при $T =$ а) 298; б) 1000 К, если погрешность в измерении энтальпии реакции составляет 1 кДж/моль.

Ответ: а) 50; б) 13 %.

4-16. В изолированный объем введен атомный водород при 298 К и $P = 10^{-7}$ бар. Рассчитайте равновесные состав и температуру.

Ответ: $n(\text{H}_2) : n(\text{H}) = 0,053:0,894$; 2155 К.

4-17. В изолированную систему введен кислород при 5000 К и 0,1 бар. Рассчитайте: а) $P(\text{O})/P(\text{O}_2)$; б) T ; в) общее давление при равновесии.

Ответ: а) 0,373; б) 2894 К; в) 0,067 бар.

4-18. Исходное состояние — газ А при стандартных условиях. Известны ΔU_0° и ΔS_{298}° реакции $\text{A}_2 = 2\text{A}$. Система изолирована. Найдите: а) равновесную степень диссоциации; б) изменение энтропии в процессе достижения равновесия. При ответах на оба пункта рассмотрите два варианта: 1) молекула A_2 — жесткий ротатор; 2) колебания A_2 полностью возбуждены.

4-19. Рассчитайте C_p одного моля водорода в интервале 1000–6000 К. При какой температуре теплоемкость максимална?

Ответ:

$T, \text{ К}$	1000	2200	3100	3400	3700	4000	4600	5500	6700
$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$	30,6	41,7	176	278	361	347	152	55,8	43,2

4-20. Для идеального газа, в котором происходит реакция $\text{A}_2 = 2\text{A}$: а) найдите термическое уравнение состояния; б) получите выражение для C_p ; в) рассмотрите в качестве конкретного примера $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}$; г) при 2000 К и 1 бар рассчитайте для хлора сжимаемость z , изобарный коэффициент расширения α и C_p .

Ответ: г) $z = 1,338$; $\alpha = 1,36 \cdot 10^{-3}$; $C_p = 332,4 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

4-21. Сколько тонн водорода потребуется для восстановления одного моля оксида бария при 1000 К?

Ответ: $2,9 \cdot 10^8 \text{ т}$.

4-22. При какой температуре в системе O_2 , CuO и Cu_2O равновесное давление кислорода составит 1 торр?

Ответ: 1150 К.

4-23. При каком составе смеси H_2O и H_2 можно восстановить оксид никеля до металла при 1000 К?

Ответ: $P_{H_2O} / P_{H_2} \leq 100$.

4-24. Рассчитайте K_p реакции $CO + ZnO(тв) = CO_2 + Zn(г)$ при 1600 К. Термодинамические функции цинка вычисляйте по следующим уравнениям: $C_p(тв) = D(235/T) + 8,96 \cdot 10^{-6} T^{1,5}$ (D – функция Дебая); $C_p(ж) = 7,59 + 0,55 \cdot 10^{-3} T$; температуры плавления и кипения равны соответственно 419,5 и 907 °С, а теплоты – 7,28 (плавление) и 115,06 кДж/моль (испарение).

Ответ: 10^{-5} .

4-25. Существует гипотеза, что со временем CO_2 практически исчезнет из атмосферы Земли в результате процессов выветривания горных пород. Приняв в качестве простейшей модели процесса выветривания реакцию $Na_2SiO_3(тв) + CO_2 = Na_2CO_3(тв) + SiO_2(тв)$, проверьте эту гипотезу с помощью термодинамических расчетов.

4-26. Изобразите графически зависимость P_{O_2} диссоциации оксидов железа FeO_x (в области $0 < x \leq 1,5$) от x при температуре: а) 25 °С; б) 1000 °С. Рассмотрите два варианта – без учета и с учетом (качественным) образования твердых растворов.

4-27. В закрытую колбу объемом 1 л помещено 0,04 г кристаллического хлорида аммония. Рассчитайте равновесное давление при 300 °С.

Ответ: 0,07 бар.

4-28. В закрытую колбу объемом 1 л в одном эксперименте внесено а) 0,1 г красного фосфора, а в другом б) 0,2 г белого фосфора. Какое минимальное количество водорода необходимо ввести в колбу, чтобы после достижения равновесия при температуре 150 °С вся система стала гомогенной? Для фосфина: энтальпия образования +9,25 кДж/моль, стандартная энтропия 210,04 Дж/(моль·К), средняя теплоемкость 46,86 Дж/(моль·К).

Ответ: а) 24 моль; б) 0,26 моль.

4-29. Сколько водорода при атмосферном давлении и 750 К нужно пропустить над 1 г углерода, чтобы перевести его в метан?

Ответ: 0,23 моль.

4-30. При некоторой температуре изучается равновесие реакции $\text{Ni(тв)} + 4\text{CO (г)} = \text{Ni(CO)}_4 \text{ (г)}$ с вариацией давления CO. Какой вид будет иметь графическая зависимость в координатах $\lg P(\text{CO}) - \lg P[\text{Ni(CO)}_4]$?

4-31. Парциальные молярные объемы HCl, NaOH и NaCl в водном растворе соответственно равны 18,2, -6,7 и 16,4 см³/моль (все эти величины относятся к предельному разбавлению, температуре 300 К и давлению 1 бар). Плотность чистой воды в этих условиях составит 0,9970 г/см³. Найдите производную $(\partial \ln K_W / \partial P)_T$ при $T = 400$ К (K_W — ионное произведение воды, P — давление в барах). Определите рН воды при $P = 100$ бар.

Ответ: $(\partial \ln K_W / \partial P)_T = 9,3 \cdot 10^{-4}$ (моль/л)²/бар;
рН = 6,98.

4-32. В примесном полупроводнике *n*-типа атом примеси (донор) D ионизируется по реакции $\text{D} = \text{D}^+ + e^-$, где e^- — электрон проводимости. Считая кристалл с примесями D и D⁺ идеальным разбавленным раствором, а электроны проводимости — идеальным газом, выведите уравнение для равновесной плотности электронов проводимости.

4-33. Для реакции $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ рассчитайте константы равновесия в жидкой и газовой фазах при а) 298 К, б) 373 К. Для этилацетата в газовой фазе $\Delta H_{f,298}^\circ = -432,63$ кДж/моль, $S_{298}^\circ = 90,1$ Дж/(моль·К) и $C_p = 121,34$ Дж/(моль·К). Жидкую фазу считать идеальным раствором.

Ответ: жидкая фаза: а) 13,4; б) 10,1; газовая фаза:
а) 8,6; б) 6,1.

4-34. При температуре 1000 К отношение равновесных давлений кислорода при диссоциации двух оксидов разных металлов равно 100. Сделав разумное предположение, оцените это отношение при 1200 К.

Ответ: 46,3.

4-35. Из температурной зависимости константы равновесия реакции $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{O}_2$ в аналитической форме получите уравнения для температурных зависимостей $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$

реакции. Рассчитайте указанные величины при температуре а) 298 К и б) 1000 К.

Ответ: а) $\Delta_r H^\circ = 114,4$ кДж/моль,
 $\Delta_r S^\circ = 128,8$ Дж/(моль·К); б) $\Delta_r H^\circ = 117,7$ кДж/моль,
 $\Delta_r S^\circ = 135,2$ Дж/(моль·К).

4-36. Предположим, что K_p некоторой реакции измерена с относительной погрешностью 5 %. Какой погрешности в изменении стандартной энергии Гиббса это соответствует при $T = 298$ К?

Ответ: 124 Дж/моль.

4-37. Атмосфера Земли представляет собой гигантский хемостат, в котором сохраняются постоянными химические потенциалы некоторых газов, что в существенной мере определяет химическую эволюцию на Земле. Считать, что средняя температура атмосферы Земли составляет 15 °С, среднее давление паров воды $1,7 \cdot 10^{-2}$ бар, давление метана и водорода равны $1,8 \cdot 10^{-6}$ и $5,6 \cdot 10^{-6}$ бар соответственно. Рассчитайте равновесное давление водорода в земной атмосфере, предполагая, что оно определяется равновесной диссоциацией: а) воды: $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$; б) природного метана: $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$. Какой из этих процессов дает более реалистичное значение? С чем может быть связано наблюдаемое различие?

Ответ: а) 10^{-43} бар; б) $3 \cdot 10^{-8}$ бар.

4-38. Оцените равновесную концентрацию оксидов азота в атмосферном воздухе при 25 °С. Над океанами содержание NO составляет $1 \cdot 10^{-11}$ бар, NO_2 — $2 \cdot 10^{-11}$ бар.

Ответ: $P(\text{NO}) = 5 \cdot 10^{-17}$; $P(\text{NO}_2) = 8 \cdot 10^{-11}$ бар.

4-39. При 600 °С для реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} = 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ константа равновесия $K_p = 1,4$. Исходное состояние представляет собой смесь 1 моль Fe_3O_4 , 2 моль CO, 0,5 моль FeO и 0,3 моль CO_2 . Определите количество каждого вещества при равновесии, если общее давление равно 5 бар.

Ответ: $n(\text{Fe}_3\text{O}_4) = 0$; $n(\text{CO}) = 1$; $n(\text{FeO}) = 3,5$;
 $n(\text{CO}_2) = 1,3$ моль.

4-40. При 1000 К для реакции $\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ константа $K_p = 8,73 \cdot 10^3$. Определите теоретическую равновесную степень превращения метана, если на вход в реактор подается при $P = 1$ бар смесь метана с теоретическим количеством возду-

ха. Почему этот процесс не удается использовать для получения метанола из природного газа?

Ответ: 99,6 %.

4-41. В реактор каталитической конверсии монооксида углерода вводится генераторный газ состава, % (об.): CO_2 – 7, CO – 22, H_2 – 14 и H_2O – 57 %. Рассчитайте равновесный состав на выходе, если температура в реакторе: а) 300 °С; б) 500 °С; в) 1000 К.

Ответ:

T, К	Доля вещества, %			
	CO	H ₂ O	H ₂	CO ₂
573	0,7	35,7	35,3	28,3
773	4	39	32	25
1000	8,8	43,8	23,2	20,2

4-42. Через воду при 50 °С барботируют CO при давлении 1 бар. Полученную парогазовую смесь направляют в реактор при 800 °С. Рассчитайте равновесный состав на выходе из реактора.

Ответ:

Вещество	CO	H ₂ O	H ₂	CO ₂
Доля, % (мол.)	77,4	1,4	10,6	10,6

4-43. В проточный реактор введен при атмосферном давлении фосген. Найдите температуру, при которой степень разложения равна 90 %.

Ответ: 875 К.

4-44. Определите равновесный состав смеси изомеров $A_1, A_2, A_3, \dots, A_k$, если известны все константы равновесия изомеризации.

4-45. Рассчитайте K_p газовой реакции $A + 2B = 3C + 4D$, если исходная смесь – эквимолярная смесь газов А и В при атмосферном давлении, а равновесное давление равно 1,8 бар.

Ответ: 29,49.

4-46. Как изменится давление в системе, описанной в предыдущей задаче, при равновесии, если объем системы (изотермически) увеличить вдвое?

Ответ: 0,96 бар.

26254

4-47. Для реакции $\text{CH}_4 = \text{C(тв)} + 2\text{H}_2$ при некоторой температуре $K_p = 4,5$. Найдите среднюю молекулярную массу равновесной газовой смеси при давлении 2 бар.

Ответ: 5,5.

4-48. При 300 К для реакции $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ константа равновесия $K_p = 0,174$. Какой будет средняя молекулярная масса газовой равновесной смеси при $P = 1$ бар?

Ответ: 76,4.

4-49. Докажите, что при синтезе аммиака его максимальная концентрация достигается при отношении чисел молей азота и водорода 1:3 (газы считать идеальными).

4-50. При давлении 1 бар и температуре 400 °С равновесная доля аммиака в стехиометрической смеси газов составляет 0,45 %. Во сколько раз увеличится равновесная степень превращения, если к замкнутой реакционной системе присоединить ловушку, охлаждаемую параами азота с температурой -110 °С?

Ответ: в 51,4 раз.

4-51. Во сколько раз необходимо изотермически уменьшить объем системы, описанной в предыдущей задаче (без ловушки), чтобы достичь такого же эффекта в изменении степени превращения, который дает присоединение ловушки?

Ответ: в 178,6 раз.

4-52. К системе, описанной в задаче 4-50, вместо охлаждаемой ловушки присоединен сосуд с водой при комнатной температуре. Найдите отношение объема присоединенной воды к объему системы, чтобы достичь такого же эффекта.

Ответ: 0,1.

4-53. Для реакции $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$ $\lg K_p(2400 \text{ К}) = -2,4$. До какого значения надо повысить давление, чтобы степень диссоциации водяного пара уменьшилась вдвое, если исходное давление было равно 0,5 бар?

Ответ: 4,1 бар.

4-54. Равновесная газовая смесь при 25 °С, содержащая 400 торр H_2 , 500 торр CO_2 , 20 торр H_2O и 0,1 торр CO , изотермически сжимают до половины первоначального объема. Найдите равновесное давление CO в новых условиях.

Ответ: 0,34 торр.

4-55. Константа равновесия газовой реакции $C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$ равна $K_p = 0,04$. Рассчитайте равновесный состав ($V = \text{const}$), если исходное давление этилового спирта равно: а) 20 торр; б) 40 торр.

Ответ: а) $P(C_2H_5OH) = 6,2$; $P(C_2H_4) = P(H_2O) = 13,8$;
б) в газовой фазе: $P(C_2H_5OH) = 10,75$; $P(C_2H_4) = 24,8$;
 $P(H_2O) = 13,15$ торр; в жидкой фазе $x(H_2O) = 0,75$.

4-56. При $20\text{ }^\circ\text{C}$ для газовой реакции $C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$ константа $K_p = 30$ торр. Найдите равновесный состав, если исходная газовая смесь содержала: этилен – 120, вода – 10, этанол – 40 торр. Жидкую смесь считать идеальной.

Ответ: $P(C_2H_5OH) = 27,1$; $P(C_2H_4) = 122,8$;
 $P(H_2O) = 6,6$ торр. В жидкой фазе $x(H_2O) = 0,38$.

4-57. Константа равновесия реакции $C_2H_4(g) + H_2O(ж) = C_2H_5OH(ж)$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$ равна $K_p = 10$. Рассчитайте равновесное давление этилена над 40 % (мас.) этанола в воде. Данные о парциальных равновесных давлениях компонентов приведены в условии задачи 9-19.

Ответ: 43 торр.

4-58. Жидкости А и В не смешиваются между собой, но по рознь образуют с жидкостью С идеальные растворы, которые также не смешиваются. Давления насыщенных паров всех трех чистых компонентов равны 1 бар. Значение K_p газовой реакции $A + B = C$ равно 2. Найдите равновесный состав и количества обеих жидких фаз, если исходная смесь содержала 1 моль А и 1,4 моля В. Количесвом вещества в газовой фазе пренебречь.

Ответ: в фазе А – С: $n_A = 0,2$; $n_C = 0,2$; в фазе В – С: $n_B = 0,6$; $n_C = 0,6$.

4-59. Чему равно отношение парциальных давлений Cl_2 и F_2 в равновесной смеси газов H_2 , Cl_2 , F_2 , HCl и HF при 1500 К, если парциальные давления HCl и HF поддерживаются одинаковыми?

Ответ: $2 \cdot 10^{12}$.

4-60. Рассчитайте равновесный состав газовой фазы при пиролизе одного моля пропана при 1000 К и 1 бар, приняв во

внимание следующие компоненты в газовой фазе: C_3H_8 , C_3H_6 , C_2H_4 , CH_4 и H_2 .

Ответ: $n(H_2) = 0,0134$; $n(C_3H_8) = 0,0005$;
 $n(C_3H_6) = 0,236$; $(C_2H_4) = 0,652$; $n(CH_4) = 0,986$ моль.

4.61. При быстром нагревании твердого иодида аммония до $357\text{ }^\circ\text{C}$ давление пара достигает 275 торр. Если система долго находится при этой температуре, давление пара возрастает за счет диссоциации HI. Какое давление в системе будет после установления равновесия, если константа диссоциации HI равна $K_p = 0,015$?

Ответ: 306,6 торр.

4.62. Через реактор с углем пропускается при температуре 1000 К и давлении 1 бар воздух. Найдите равновесный состав выходящего газа.

Ответ: $N_2 + Ar - 68,2$; $CO - 27,3$; $CO_2 - 4,5\%$.

4.63. При какой температуре система $CO(g)$, $CO_2(g)$, $Fe(tв)$, $FeO(tв)$ и $Fe_3O_4(tв)$ будет находиться в равновесии? Каким будет при этом состав газовой фазы?

Ответ: 812 К; $P(CO)/P(CO_2) = 1,12$.

4.64. Используя результаты задачи 2-8, найдите погрешность в расчетных значениях равновесных парциальных давлений для указанных там реакций при 298 К.

4.65. Рассчитайте константу равновесия реакции синтеза аммиака при $500\text{ }^\circ\text{C}$. Считая газы идеальными, найдите равновесную долю аммиака при давлении стехиометрической смеси а) 1 бар; б) 100 бар; в) 600 бар. Для случая в) учтите неидеальность с помощью экспериментального значения $K_\gamma = 0,578$ (при стехиометрическом коэффициенте аммиака, равном единице).

Ответ: а) $1,33 \cdot 10^{-3}$; б) 0,106; в) 0,34, а с учетом неидеальности 0,44.

4.66. Константы равновесия трех последовательно написанных реакций изомеризации в идеальной смеси $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons D$ равны 2, 3 и 4 соответственно. Рассчитайте равновесные доли изомеров.

Ответ: $x(A) = 1/33$; $x(B) = 2/33$; $x(C) = 2/11$;
 $x(D) = 8/11$.

4-67. Гетерогенная система состоит из смеси трех изомеров (*орто*, *мета*, *пара*) ксилола в жидкой и паровой фазах при 100 °С. Предполагая жидкий раствор идеальным, найдите: а) константы равновесия изомеризации в паровой фазе; б) константы равновесия изомеризации в жидкой фазе; в) давление и состав пара; г) состав раствора.

Ответ: а) $K(o-m) = 3,15$; $K(o-n) = 1,33$; б) $K(o-m) = 2,85$; $K(o-n) = 1,21$; в) общее давление 0,3 бар; $x(\text{орто}) = 0,18$; $x(\text{мета}) = 0,58$; $x(\text{пара}) = 0,24$; г) $x(\text{орто}) = 0,20$; $x(\text{мета}) = 0,56$; $x(\text{пара}) = 0,24$.

4-68. В системе, описанной в задаче 4-33, рассчитайте равновесный состав жидкой и паровой фаз при 100 °С, если исходное состояние представляло собой эквимольную смесь уксусной кислоты и этилового спирта. Количество вещества в газе значительно меньше, чем в жидкости; раствор идеальный.

Ответ:

Вещество	Этилацетат	Вода	Этанол	Уксусная кислота
Состав, мол. доли:				
жидкая фаза	0,38	0,38	0,12	0,12
газовая фаза	0,33	0,33	0,28	0,057

4-69. В жидкой фазе протекает реакция $A_n = nA$, участники которой (A и A_n) образуют регулярный раствор. Проанализируйте зависимость K_γ от состава. При каком составе $K_\gamma = 1$?

Ответ: $x = \sqrt{n} / (1 + \sqrt{n})$.

4-70. В системе, описанной в предыдущей задаче, рассмотрите случаи $n = 1$, $n = 2$ и $n = 3$ ($n = 1$ означает реакцию изомеризации $A = B$). а) Изобразите графически зависимость $\ln K_\gamma$ от x_A (мольная доля компонента A). б) При каких составах $\ln K_\gamma$ равен 0? в) При каких составах отклонения от идеальности максимальны? г) Найдите значения K_γ при $x_A = 0,5$. д) Рассчитайте равновесный состав жидкой и газовой фаз при 298 К, константы равновесия в жидкой и газовой фазах, приняв следующие значения: изменение энергии Гиббса реакции при стандартных условиях в жидкой фазе $\Delta G_{298}^\circ = 1740,5$ Дж/моль для A_n , теплота образования эквимольного раствора $\Delta H^M = 1046$ Дж/моль ($x_A = 0,5$), давления насыщенных паров чистых компонентов $P(A) = 100$, $P(A_n) = 200$ торр ($n = 1, 2, 3$).

Ответ: б) $x = \sqrt{n} / (1 + \sqrt{n})$; в) $x = n / (1 + n)$;
 г) $\alpha(n - 1) / 4$, где α – параметр регулярного раствора;
 д)

n	$x_{ж}(A)$	$x_r(A)$	$P(A)$, торр	$P(A_n)$, торр	K_x	K_P
1	0,12	0,2	44,4	180	0,25	0,25
2	0,25	0,28	64,6	167	0,083	0,033
3	0,39	0,32	73	158	0,097	$4,3 \cdot 10^{-3}$

4-71. В системе находятся твердый углерод и равновесная смесь газов: $CO - 0,25$ бар, $CO_2 - 0,75$ бар и некоторые другие газы, среди которых есть H_2 и O_2 с одинаковыми парциальными давлениями. Рассчитайте парциальные давления следующих газов: O , O_2 , H , H_2 и H_2O .

Ответ: $P(O) = 1,7 \cdot 10^{-24}$; $P(O_2) = P(H_2) = 2,0 \cdot 10^{-24}$;
 $P(H) = 1,7 \cdot 10^{-24}$; $P(H_2O) = 2,3 \cdot 10^{-24}$ бар.

4-72. В реактор с углем введена при 1000 К и 1 бар эквимольная смесь O_2 и H_2O . Рассчитайте состав на выходе, приняв, что после реакций в газе могут присутствовать CO_2 , CO , H_2O , H_2 , O_2 .

Ответ: $P(CO_2) = 0,0096$; $P(CO) = 0,73$; $P(H_2O) = 0,064$;
 $P(H_2) = 0,20$; $P(O_2) = 0$ бар.

4-73. Две ампулы находятся при различных температурах – 600 и 1000 °С – и сообщаются между собой. В исходном состоянии в горячей ампуле находится углерод и система заполнена CO_2 при $P = 0,1$ бар. Что будет происходить в системе?

4-74. Закрытая система находится при $T = 1000$ К и разделена на две равные части, каждая из которых в исходном состоянии содержит смесь двух газов при общем давлении 1 бар: в одной (первой) части – H_2 и O_2 в мольном отношении 4:1, в другой (второй) – CO и O_2 в таком же мольном отношении. Рассчитайте равновесный состав (парциальные давления) в обеих частях системы при условии, что перегородка между подсистемами: а) непроницаема для газов; б) отсутствует; в) проницаема только для кислорода (например, серебряная фольга); г) проницаема только для водорода (например, палладиевая фольга); д) проницаема только для кислорода и водорода.

Ответ: а) $P(H_2) = P_1(H_2O) = P_2(H_2O) = P(CO) = P(CO_2) =$
 $= 0,4$ бар; $P_1(O_2) = 0,7 \cdot 10^{-20}$; $P_2(O_2) = 0,36 \cdot 10^{-20}$ бар;

б) $P(\text{H}_2) = P(\text{CO}_2) = 0,217$; $P(\text{H}_2\text{O}) = P(\text{CO}) = 0,18$;
 $P(\text{O}_2) = 0,5 \cdot 10^{-20}$ бар;

в) $P(\text{H}_2) = P(\text{CO}_2) = 0,42$; $P(\text{H}_2\text{O}) = P(\text{CO}) = 0,38$ бар;
 $P(\text{O}_2) = 0,6 \cdot 10^{-20}$;

г) $P(\text{H}_2) = 0,16$; $P(\text{CO}_2) = 0,32$; $P_1(\text{H}_2\text{O}) = 0,4$;
 $P_2(\text{H}_2\text{O}) = 0,08$; $P(\text{CO}) = 0,48$; $P_1(\text{O}_2) = 4,5 \cdot 10^{-20}$;
 $P_2(\text{O}_2) = 0,16 \cdot 10^{-20}$ бар;

д) $P(\text{H}_2) = 0,214$; $P(\text{CO}_2) = 0,428$; $P_1(\text{H}_2\text{O}) = 0,186$;
 $P(\text{CO}) = 0,372$; $P(\text{O}_2) = 0,632 \cdot 10^{-20}$ бар.

4-75. В продолжение предыдущей задачи: рассмотрите другие варианты проницаемости перегородки для одного или нескольких газов в различных комбинациях из H_2 , H_2O , CO , CO_2 и O_2 .

4-76. В исходном состоянии система содержит пары воды. Предложите способ "откачать" с использованием мембран из этой системы кислород и перевести H_2O в H_2 в результате какого-нибудь сопряженного химического процесса с другой стороны мембраны.

4-77. В некоторой системе содержится твердый металл M , газообразный Cl_2 и газообразные хлориды металла $M\text{Cl}$, $M_2\text{Cl}_2$ и $M\text{Cl}_2$. Известны K_P всех реакций, заданы T , V и общее количество атомов хлора. Выразить через указанные величины P (равновесное давление в системе).

Ответ: $P = (n_{\text{Cl}}RT/V + K_1Z)/2$, где Z — корень квадратного уравнения $2(1 + K_2 + K_3)Z^2 + K_1Z = n_{\text{Cl}}RT/V$.

4-78. Константа равновесия реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4_{\text{тв}} + \text{CO} \rightleftharpoons 3\text{FeO}_{\text{тв}} + \text{CO}_2$ при 600°C равна 1,15. Смесь $1M$ Fe_3O_4 , $2,1M$ CO , $0,5M$ FeO и $0,2M$ CO_2 нагрета до 600°C при $P = 5$ бар. Определите количество каждого из компонентов в этих условиях.

Ответ: $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 0$; $\text{CO} - 1,1$; $\text{FeO}_{\text{тв}} - 3,5$;
 $\text{CO}_2 - 1,2$ моль.

4-79. Рассчитайте константы равновесия K_P следующих реакций: 1) $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ при 500°C ; 2) реакции конверсии монооксида углерода при 1000 K ; 3) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ при 800 K различными методами: а) исходя из стандартных термодинамических величин; б) с помощью функций энергии Гиббса $-(G_T^\circ - H_0^\circ)/T$ и нулевых энергий химических связей. Получите для этих реакций аналитические уравнения для температурной зависимости констант равновесия.

Ответ: а) 1) $1,3 \cdot 10^{29}$; 2) 1,4; 3) $1,8 \cdot 10^{52}$; б) 1) $1,3 \cdot 10^{29}$;
2) 1,4; 3) $3,1 \cdot 10^{52}$.

4-80. В запаянной ампуле объемом 100 мл при температуре 500 °С находится 0,5 мг серы. Рассчитайте общее равновесное давление и процентное содержание полимерных форм серы S_n , где $n = 1, 2, \dots, 8$.

Ответ: $P = 0,00469$ бар; $4,7 \cdot 10^{-7}$; 93,82, 4,26, 0,213, 1,07, 0,64, 0,064, 0,02 % (для $n = 1, 2, \dots, 8$ соответственно).

4-81. Для получения пленок арсенида галлия (материала, обладающего полупроводниковыми свойствами) используют метод химического транспорта компактного GaAs из зоны источника в зону осаждения трихлоридом мышьяка и водородом. Рассчитайте равновесные парциальные давления компонентов газовой фазы (GaCl_3 , HCl , As_2 , GaCl , H_2) при условии, что в зоне роста осаждается стехиометрический GaAs, отношение парциальных давлений AsCl_3 и H_2 на входе равно 10^{-3} , общее давление 1 бар, температура 600 °С.

Ответ: 0,99351 (H_2), 0,00596 (HCl), 0,00051 (As_2), 0,0002 (GaCl), $3,3 \cdot 10^{-7}$ (GaCl_3) бар.

4-82. Для получения чистой поверхности германия проводят газовое травление бромом в потоке аргона. Рассчитайте равновесные давления (в барах) компонентов газовой фазы (GeBr_4 , GeBr_2) при 250 °С, если давление Br_2 на входе равно 200 торр.

Ответ: 0,146 (GeBr_4); 0,0004 (GeBr_2) бар.

Глава 5

РАВНОВЕСИЕ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ СО МНОГИМИ РЕАКЦИЯМИ

5-1. Для системы O, H, H₂, O₂, H₂O, C (тв), CO и CO₂: а) определите число независимых реакций; б) выберите базис независимых реакций; в) составьте полную систему уравнений для расчета равновесного состава газовой фазы, если заданы константы равновесия всех реакций K_p , отношение общего числа атомов водорода и кислорода X и общее давление равновесной смеси P .

5-2. Определите для приведенных ниже систем число независимых реакций, выберите базис независимых реакций и напишите уравнения для нахождения равновесного состояния, считая, что имеется полная термодинамическая информация о системах и об исходном состоянии: 1) O₂, ZnO, ZnCr₂O₄, Cr₂O₃; 2) O₂, FeO, Fe₃O₄, Cr₂O₃, FeCr₂O₄, Fe_xCr_{2-x}O₃ (оксидный твердый раствор).

5-3. Имеется ли температура, при которой сосуществуют в равновесии твердые фазы при давлении 1 бар: а) FeO, Fe₃O₄ и Fe₂O₃; б) Fe, Fe₃O₄ и FeO?

Ответ: а) нет; б) 812 К.

5-4. В исходном состоянии при 1000 К в системе находится по одному молю Fe, FeO, Fe₃O₄ и Fe₂O₃. Выберите базис независимых реакций, постройте поверхность $G(\xi_1, \xi_2)$, укажите пределы изменения ξ_1 и ξ_2 , найдите минимум G , рассчитайте равновесные значения химических переменных и равновесный состав.

Ответ: 1. $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3\text{FeO}$; 2. $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 11\text{Fe}_3\text{O}_4$. Пределы изменения $\xi_1 = -1/3+1$; $\xi_2 = -1+1$. Минимум G при $\xi_1 = 1$ и $\xi_2 = 0$ равен $-42,38\text{кДж/моль}$.

5-5. Константы равновесия реакций $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$ и $\text{I}_2 = 2\text{I}$ при 1000 К равны 0,034 и 0,003 соответственно. Найдите парциальное давление паров I₂ в сосуде объемом 500 л, в который первоначально был введен 1 моль HI.

Ответ: $1,7 \cdot 10^{-2}$ бар.

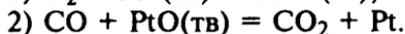
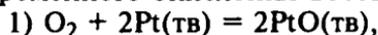
5-6. В свободную от паров воды емкость объемом 1 л при 25 °С помещена смесь 1 г CuSO₄·5H₂O и 1 г BaCl₂·2H₂O. Определите равновесный состав твердой фазы, если в этой системе могут

протекать следующие реакции: $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$, константы равновесия которых равны 5,1 и 54,7 соответственно (давление выражено в мм.рт.ст.).

$$\text{Ответ: } n(\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 4,1 \cdot 10^{-3};$$

$$n(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 3,8 \cdot 10^{-3}; n(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 0,2 \cdot 10^{-3}.$$

5-7. В ранних теориях катализа дается такое объяснение каталитического действия платины на реакцию окисления монооксида углерода $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$: предполагается, что реакция происходит на границе раздела двух фаз Pt и PtO по схеме попеременного окисления-восстановления катализатора:



Правильно ли такое объяснение?

Глава 6

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ С НЕИДЕАЛЬНЫМИ ГАЗАМИ

6-1. Выведите термическое уравнение состояния для газа, частицы которого могут находиться в двух энергетических состояниях. Энергия возбужденного состояния зависит от объема по уравнению: а) $\varepsilon = a - kT \ln(V/V_0)$; б) $\varepsilon = b/V$.

6-2. Потенциальная энергия межатомных взаимодействий некоторого кристалла, имеющего гранецентрированную кубическую решетку, представляется суммой парных взаимодействий ближайших атомов: $U(R) = A[(R_0/R)^{12} - (R_0/R)^6]$, где R — расстояние между атомами; A и R_0 — постоянные (потенциал Леннарда-Джонса). В то же время кристалл рассматривается как набор $3N$ осцилляторов, имеющих одинаковую частоту ν ; N — число атомов в кристалле. Частота ν зависит от объема V элементарной ячейки кристалла по уравнению $\nu = a + bV$ (a и b — постоянные). Выведите термическое и калорическое уравнения состояния.

6-3. Для системы с характеристической функцией, приведенной в условии задачи 1-24, найдите энтальпию, энтропию и изобарную теплоемкость.

6-4. Отклонение от идеальности реального газа принято характеризовать следующими величинами: а) коэффициент сжимаемости $z = V/V_{ид} = PV/(RT)$; б) избыточный объем $\alpha = V - V_{ид} = V - RT/P$; в) коэффициент летучести γ : $\ln \gamma = \lim_{P_0 \rightarrow 0} \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \alpha dp$. Покажите, что если α не зависит от P , то для

слабо неидеального газа справедливо $\gamma \approx z$.

6-5. Рассчитайте давление 1 моль CO_2 при 0°C в объеме: а) 1 л; б) 0,05 л, пользуясь уравнениями состояния: 1) идеального газа; 2) Ван-дер-Ваальса ($a = 3,592 \text{ л}^2\text{-бар/моль}^2$, $b = 0,04267 \text{ л/моль}$); 3) вириальным ($B = -151 \text{ см}^3\text{/моль}$). Объясните полученные результаты.

Ответ: а) 22,4; 19,8; 19,0 бар; б) 447,7; 1617; (-90,4 бар?).

6-6. Найдите зависимость коэффициента летучести от давления для газа с уравнением состояния $PV = RT(1 + B'P + C'P^2)$.

6-7. Уравнение состояния газа $(P + a/V)V = RT$. Найдите изменение U , H , A , G и S одного моля этого газа при изотермическом сжатии от давления P_1 до P_2 .

$$\text{Ответ: } \Delta U = \Delta H = -a \ln(P_2 / P_1);$$

$$\Delta A = \Delta G = (RT - a) \ln(P_2 / P_1); \quad \Delta S = -R \ln(P_2 / P_1).$$

6-8. Для газа Ван-дер-Ваальса найдите зависимости U , H , A , G и S от T и V . Уравнение состояния имеет вид $(P + a/V^2)(V - b) = RT$. Величины a и b постоянны.

6-9. Известно, что зависимость PV от P описывается уравнением $PV = RT + bP + cP^2$. Найдите выражение для летучести.

6-10. Рассчитайте изобарный коэффициент расширения α и изотермический коэффициент сжатия β для неидеального газа, для которого известна зависимость коэффициента летучести от температуры и давления.

$$\text{Ответ: } \alpha = \frac{1}{T} + \frac{\frac{\partial^2 \ln \gamma}{\partial P \partial T}}{\frac{1}{P} + \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial P}\right)_T}; \quad \beta = \frac{\frac{1}{P^2} - \left(\frac{\partial^2 \ln \gamma}{\partial P^2}\right)_T}{\frac{1}{P} + \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial P}\right)_T}.$$

6-11. Найдите выражение для летучести газа, подчиняющегося вириальному уравнению. Коэффициенты B , C , ... считайте постоянными.

6-12. Коэффициенты активности газов в смеси определяются соотношениями: $RT \ln \gamma_1 = \varphi_1(T)PX_2^2$ и $RT \ln \gamma_2 = \varphi_2(T)PX_1^2$, где P — общее давление. Найдите уравнение состояния смеси.

$$\text{Ответ: } PV = RT(n_1 + n_2) + P[\varphi_1(T)X_2^2 + \varphi_2(T)X_1^2].$$

6-13. Покажите, что $\ln \gamma = z - 1 - \ln z - \frac{1}{RT} \int_{\infty}^V (P - RT/V) dV$,

где z — сжимаемость.

6-14. Изобарная теплоемкость некоторого слабо неидеального газа не зависит от давления. а) Как зависит от температуры второй вириальный коэффициент этого газа? б) Найдите температуру Бойля этого газа, если известно отношение вторых вириальных коэффициентов при двух температурах.

6-15. Найдите выражения для G , H , S , C_p газа Ван-дер-Ваальса, считая a и b функциями температуры.

6-16. Для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса: а) покажите, что изохорная теплоемкость не зависит от объема; б) найдите разность между изобарной и изохорной теплоемкостями.

6-17. Найдите $(\partial E/\partial V)_T$ для газа, подчиняющегося уравнению состояния Дитеричи: $P(V - b)e^{\frac{a}{RTV}} = RT$.

6-18. Для некоторого газа справедливы следующие соотношения: $C_V = a + bT + cT^2$ и $P(V - B) = RT$. Найдите изменение энтропии этого газа при переходе от состояния T_1, V_1 к состоянию T_2, V_2 .

6-19. Найдите $(\partial S/\partial V)_T, (\partial U/\partial V)_T, (\partial H/\partial V)_T$ для газа, подчиняющегося термическому уравнению состояния $PV/nRT = 1 - (nB/VT)$.

6-20. Некоторый газ подчиняется уравнению состояния $PV = RT[1 + b \ln(T/V)]$, где b — константа. Внутренняя энергия газа при бесконечном расширении совпадает с внутренней энергией классического идеального газа. Покажите, что теплоемкость этого газа не зависит от температуры.

6-21. Уравнение состояния неидеального газа имеет вид $PV = RTf_1(V) + f_2(V)$, где $f_1(V), f_2(V)$ не зависят от T . Покажите, что изохорная теплоемкость этого газа не зависит от объема.

6-22. Найдите: а) $C_P - C_V$; б) $(\partial C_P/\partial P)_T$; в) $(\partial C_V/\partial V)_T$ для газа, у которого температурная зависимость второго вириального коэффициента имеет следующий вид: 1) $B = b - aT$; 2) $B = b - aT^{-1} - cT^{-2}$; 3) $B = b - a \exp(c/T)$; 4) $\ln(-B) = b - aT$.

6-23. Проанализируйте зависимость от давления изобарной теплоемкости газа, подчиняющегося следующим уравнениям состояния: а) $P(V - B) = RT$; б) $PV = RT(A + BP)$; в) $PV = RT(A + B/V)$; г) Ван-дер-Ваальса.

6-24. Найдите изменение энтропии при изотермическом сжатии до 100 бар с помощью уравнений состояния: а) идеального газа; б) Ван-дер-Ваальса (см. задачу 6-5); в) вириального ($B = -49,07 \text{ см}^3/\text{моль}$, $TdB/dT = 125,05$, $C = 2499 \text{ см}^6/\text{моль}^2$, $TdC/dT = -1805$).

Ответ: а) $-38,3$; б) $-42,0$; в) $-42,0 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

6-25. Как изменятся термодинамические функции ($\Delta H_{f,298}$, $\Delta G_{f,298}$ и S_{298}) молекулярного хлора, если от стандартного состояния перейти к реальному газу, вводя поправку на неидеальность с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса при $P = 1$ бар и $T = 298,15 \text{ К}$. Критическая температура $144 \text{ }^\circ\text{C}$, критическое давление $76,9$ бар.

Ответ: $-48,5 \text{ Дж}/\text{моль}$; $-20,8 \text{ Дж}/\text{моль}$; $-0,093 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

6-26. Вычислите значение летучести f метана при $-70\text{ }^\circ\text{C}$ и давлениях, приведенных ниже, если известна зависимость давления от объема.

P , бар	10	20	50	40	50	60	80	100
V , см ³ /моль	1564	724,6	440,3	293,7	197,9	125,4	70,42	62,85

Используйте решение задачи 6-4.

Ответ:

P , бар	10	20	50	40	50	60	80	100
f , бар	9,4	17,7	24,8	30,9	35,9	39,8	44,5	48,6

6-27. При давлении 40,4 бар и температуре $150\text{ }^\circ\text{C}$ 1 моль аммиака занимает объем 0,7696 л. Определите коэффициент летучести в этих условиях.

Ответ: 0,89.

6-28. Летучесть паров воды в равновесии с жидкой водой при $25\text{ }^\circ\text{C}$ и 1 бар равна 0,03125 бар. Вычислите летучесть при $37,5\text{ }^\circ\text{C}$ и том же давлении.

Ответ: 0,064 бар.

6-29. Найдите работу, которая потребуется для сжатия 1 моля H_2 при 200 К от 25 бар (летучесть 25,4 бар) до 100 бар (летучесть 107,3 бар).

Ответ: 2,3 кДж.

6-30. Зависимость от температуры $T(^\circ\text{C})$ изобарного (объемного) коэффициента расширения жидкой ртути при $P = 1$ бар задается уравнением $\alpha = 1,82 \cdot 10^{-4} + 7,8 \cdot 10^{-6} T$. Плотность жидкой ртути $13,5\text{ г/см}^3$ при $20\text{ }^\circ\text{C}$. Рассчитайте абсолютное и относительное изменения мольной изобарной теплоемкости при изменении давления от 1 до 100 бар при $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Ответ: $-0,36\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$; $-0,013$.

6-31. Коэффициент сжимаемости жидкой ртути при $20\text{ }^\circ\text{C}$ равен $4,05 \cdot 10^{-6}\text{ бар}^{-1}$. Используя условие предыдущей задачи, найдите разность между изохорной и изобарной теплоемкостями ртути при этой температуре.

Ответ: 12,3 Дж/моль.

6-32. Пользуясь зависимостью молярного объема от температуры и давления, приведенной в условии задачи 1-26, найдите

разность между изобарной и изохорной теплоемкостями жидкой воды при стандартных условиях.

Ответ: 0,9 Дж/(моль·К).

6-33. Цилиндр разделен подвижным поршнем на две части, в одной из которых находится один моль идеального газа, а в другой – один моль газа, подчиняющегося уравнению состояния со вторым вириальным коэффициентом. Получите выражения: а) для разности объемов частей при равновесии; б) для изменения давления, если поршень убрать.

6-34. В объеме 10 л при температуре 1000 К находится 10 моль азота. Рассчитайте работу изотермического расширения до объема 1000 л, пользуясь уравнением состояния: а) идеального газа, б) со вторым вириальным коэффициентом $B = 30 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Ответ: а) 383; б) 385 кДж/моль.

6-35. Почему теплоемкость вещества в твердом или в жидком состоянии обычно больше теплоемкости того же вещества в газообразном состоянии (при одной и той же температуре)?

6-36. Рассчитайте теплоемкость металлов: а) алюминия при температуре 38,9 К; б) кальция при 45,6 К.

Ответ: а) 1,9; б) 9,2 Дж/(моль·К).

6-37. Установите связь между константами Ван-дер-Ваальса (a и b) и вириальными коэффициентами (B и C). Из констант a и b для CO_2 (см. условие задачи 6-5) рассчитайте: а) температуру Бойля; б) второй и третий вириальные коэффициенты B и C при 298 К; в) $C_p - C_v$, $(\partial C_v/\partial V)_T$ при стандартных условиях; г) поправки на неидеальность энтропии, энтальпии и энергии Гиббса при $T = 298 \text{ К}$ и $P = 100 \text{ бар}$.

Ответ: а) 1026 К; б) $B = -0,104 \text{ л/моль}$;

$C = 1820 \text{ см}^6/\text{моль}^2$; в) $8,35 \text{ Дж/(моль·К)}$; $(\partial C_v/\partial V)_T = 0$;

г) $S - S_{\text{ид}} = -16,0 \text{ Дж/(моль·К)}$;

$H - H_{\text{ид}} = -6,33 \text{ кДж/моль}$; $G - G_{\text{ид}} = -1,55 \text{ кДж/моль}$.

6-38. Температурная зависимость второго вириального коэффициента аммиака задана уравнением $B(\text{см}^3/\text{моль}) = 17,031(24 - 2316/T)\text{exp}(7,744 \cdot 10^4/T^2)$. Считая, что в таблицах приведены значения теплоемкости для идеального газа, для четырех условий: I – $T = 298,15 \text{ К}$, $P = 1,0 \text{ бар}$; II – $T = 600 \text{ К}$, $P = 1,0 \text{ бар}$; III – $T = 298,15 \text{ К}$, $P = 100 \text{ бар}$; IV – $T = 600 \text{ К}$, $P = 100 \text{ бар}$: а) найдите температуру Бойля T_B ; б) определите число молекул

в 1 см^3 для реального и идеального газов; в) рассчитайте работу изотермического расширения реального и идеального газов от 100 до 1 бар; г) рассчитайте коэффициенты летучести; д) найдите теплоемкости C_p и C_v реального и идеального газов; е) рассчитайте значения $G - G_{\text{ид}}$, $S - S_{\text{ид}}$, $A - A_{\text{ид}}$, $H - H_{\text{ид}}$, $U - U_{\text{ид}}$, $V - V_{\text{ид}}$; ж) найдите изменение энергии при изобарном и изохорном нагревании от 500 до 600 К.

Ответ: а): $T_B = 965 \text{ К}$;

Условия	I	II	III	IV
б) Объем газа, л	25,43	50,31	0,55	0,77
б) Число частиц в 1 см^3	$2,4 \cdot 10^{19}$	$1,2 \cdot 10^{19}$	$1,1 \cdot 10^{21}$	$7,8 \cdot 10^{20}$
в) W реал. газа, кДж/моль	12,44	23,53	12,4454	23,5312
в) W ид. газа, кДж/моль	15,86	31,91	15,8578	31,9124
г) $\ln \gamma$	0,0263	0,0085	1,6228	0,6618
д) C_p , реал, Дж/(моль·К)	35,52	44,62	35,53	44,63
д) C_v , реал, Дж/(моль·К)	27,72	36,34	34,40	36,66
д) C_p , ид, Дж/(моль·К)	35,52	44,62	35,52	44,62
д) C_v , ид, Дж/(моль·К)	27,20	36,31	27,20	36,31
е) $G - G_{\text{ид}}$, Дж/моль	65,21	42,35	4022,98	3301,50
е) $S - S_{\text{ид}}$, Дж/(моль·К)	-0,42	-0,14	-16,43	-7,68
е) $A - A_{\text{ид}}$, Дж/моль	0,82	0,18	1030,10	557,53
е) $H - H_{\text{ид}}$, Дж/моль	-61,21	-41,47	-876,49	-1306,60
е) $U - U_{\text{ид}}$, Дж/моль	-125,60	-83,65	-3869,37	-4050,58
е) $V - V_{\text{ид}}$, л	0,64	0,42	0,30	0,27
ж) ΔH , реал, Дж/моль	12167,32	12167,32	12169,01	12169,01
ж) ΔU , реал, Дж/(моль·К)	9702	9702	10438	10438
ж) ΔH , ид, Дж/моль	12167,24	12167,24	12167,24	12167,24
ж) ΔU , ид, Дж/моль	9657,51	9657,51	9657,51	9657,51

Глава 7

СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПИСАНИЯ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ В ИДЕАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

7-1. Приводимые в справочниках значения энтропии веществ даются с погрешностью $\pm 0,04$ Дж/(моль·К). Какой неопределенности в числе состояний это соответствует?

Ответ: $\Delta \ln \Omega \approx \pm 3 \cdot 10^{21}$.

7-2. Точность измерения температуры составляет $\pm 0,01$ °С. Какой неопределенности в числе состояний одного моля гелия это соответствует?

Ответ: $\Delta \ln \Omega \approx \pm 5 \cdot 10^{19}$.

7-3. Рассчитайте, как изменится энтропия системы из взаимодействующих 10^{23} частиц, если число состояний: а) системы увеличится в 10^{10} раз; б) каждой частицы увеличится в 10 раз.

Ответ: а) $\Delta S = 3 \cdot 10^{-22}$ Дж/К; б) $\Delta S = 3,18$ Дж/К.

7-4. Оцените вероятность того, что за счет флуктуаций разность давлений между двумя половинами аудитории с объемом 100 м^3 превысит величину: а) 0,1 бар; б) 10^{-10} бар.

Ответ: а) $\sim \exp(-6 \cdot 10^{24})$; б) $\sim \exp(-6 \cdot 10^6)$.

7-5. Какова вероятность того, что в 1 см^3 межзвездного пространства не окажется ни одной частицы? Примите, что средняя плотность межзвездного газа (атомного водорода) составляет 1 атом на см^3 .

Ответ: $W = 0,37$.

7-6. Найдите объем, выделенный в 1 моль идеального газа при стандартных условиях, в котором вероятность не найти ни одной молекулы составляет 10^{-10} .

Ответ: $V = 9,3 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3$.

7-7. Покажите, что однородное распределение идеального газа соответствует: а) максимуму S ; б) минимуму A .

7-8. Статистическим методом выведите термическое уравнение состояния идеального газа.

7-9. Система состоит из взаимодействующих между собой частиц, каждая из которых может находиться только в двух

энергетических состояниях ("двухуровневый газ"). При каких температурах отношение заселенностей верхнего и нижнего уровней будет равно: 0, e^{-1} , 1 и e , если разность энергий уровней составляет 1,38 эВ и уровни не вырождены.

Ответ: $T = 0$; $1,6 \cdot 10^4$; ∞ ; $-1,6 \cdot 10^4$.

7-10. Система из N невзаимодействующих частиц находится в магнитном поле с напряженностью H . Каждая из частиц имеет магнитный момент μ , который может быть ориентирован параллельно полю или антипараллельно. Найдите энтропию и внутреннюю энергию системы в зависимости от температуры.

7-11. Определите состояние, вносящее наибольший вклад в статсумму двухуровневого газа. Найдите энтропию этого состояния и энтропию двухуровневого газа с учетом вкладов в статсумму всех состояний. Сравните обе величины.

7-12. Найдите температурную зависимость теплоемкости двухуровневого газа. Сравните ее значение при $T \rightarrow \infty$ с теплоемкостью обычного газа. В чем причина различия?

7-13. Температура водородного пламени около 5000 К. На сколько необходимо увеличить температуру, чтобы интенсивность излучения при переходе электрона со второго уровня увеличилась в три раза?

Ответ: $\Delta T = 220$ К.

7-14. Уровни энергии частицы описываются формулой $E_x = xa$, где $x = 1, 2, \dots$; $a > 0$; x -й уровень x -кратно вырожден. Получите выражения для внутренней энергии и теплоемкости.

7-15. Энергия частиц может принимать значения $E_n = n\epsilon$; $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$, четные уровни не вырождены, а нечетные двукратно вырождены. Найдите температурную зависимость внутренней энергии системы таких частиц.

7-16. Какие предельные значения теплоемкости C_V могут существовать для молекулы $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ в случае очень низких, низких и очень высоких температур?

Ответ: $1,5R$; $3R$; $30R$.

7-17. В результате реакции синтеза октаэдрических комплексов AX_4Y_2 получена равновесная смесь изомеров. Каков состав смеси?

Ответ: *цис* : *транс* = 4:1.

7-18. Теплоемкость C_p пропана в газовой фазе при 298 К равна 73,51 Дж/(моль·К). Какой вклад в теплоемкость вносят поступательные, вращательные и колебательные степени свободы?

Ответ: $C_V = 65,2$; $C_{\text{пост}} = 12,47$; $C_{\text{вр}} = 12,47$;
 $C_{\text{кол}} = 40,26$ Дж/(моль·К).

7-19. Изменение стандартной теплоемкости при 298 К в реакции $2C_2H_2 + 3H_2O_r = (CH_3)_2CO_r + CO_2 + 2H_2$ составляет $\Delta C_p^\circ = -39,02$ Дж/(моль·К). Чему равно изменение в этой реакции стандартных поступательной, вращательной, колебательной и электронной теплоемкостей?

Ответ: $\Delta C_{\text{пост}} = -12,47$; $\Delta C_{\text{вращ}} = -16,63$;
 $\Delta C_{\text{кол}} = -9,92$; $\Delta C_{\text{эл}} = 0$ Дж/(моль·К).

7-20. Исходная смесь содержит 90 % $C^{16}O_2$ и 10 % $C^{18}O_2$. Найдите состав равновесной смеси.

Ответ: $C^{16}O_2 - 81$ %; $C^{16}O^{18}O - 18$ %; $C^{18}O_2 - 1$ %.

7-21. Рассчитайте разность энтропий атома кислорода и иона O^+ . Температура около 2000 К.

Ответ: 6,74 Дж/(моль·К).

7-22. Для системы, описанной в задаче 7-15, разность энергий между уровнями соответствует 1000 см^{-1} . Найдите температуру, выше которой число частиц на нечетных уровнях будет превышать число частиц на четных.

Ответ: $T = 2070$ К.

7-23. Для некоторой гипотетической молекулы статсумма равна $q = 1 + e^{-\alpha\beta} / (1 + \alpha\beta)$, где $\beta = 1/kT$, α – характеристическая постоянная молекулы. Выведите уравнения для внутренней энергии и теплоемкости газа, состоящего из таких молекул.

7-24. Каждый из N атомов кристалла может находиться в одном из N узлов решетки или в одном из N междоузлий. Энергия атома в междоузлиях на величину ϵ больше, чем в узле. Найдите n – число атомов в междоузлиях в зависимости от температуры, считая, что $1 \ll n \ll N$.

7-25. В кристалле имеется N_A узлов, из которых половина занята атомами А, а половина – атомами В. Найдите конфигурационную энтропию, если энергия не зависит от распределения атомов по узлам.

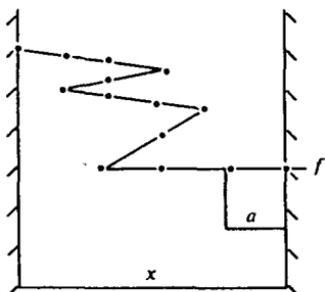
Ответ: $R \ln 2$.

7-26. Найдите остаточную энтропию кристалла CH_2D_2 .

Ответ: $S^\circ(0 \text{ K}) = 14,9 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$

7-27. Молекулярный кристалл состоит из димеров $(\text{AB})_2$, однако расположение молекул АВ неизвестно. Возможны следующие варианты: а) линейное АВАВ; б) линейное АВВА; в) линейное ВААВ; г) квадратное $\begin{matrix} \text{АВ} \\ \text{ВА} \end{matrix}$; д) квадратное $\begin{matrix} \text{АВ} \\ \text{АВ} \end{matrix}$; е) тетраэдрическое. Определите строение димера, если известно, что остаточная энтропия кристалла равна $5,86 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$.

Ответ: случай д).



7-28. Молекулу линейного полимера можно представить в виде одномерной цепочки, состоящей из N ($N \gg 1$) элементов. Пусть длина каждого элемента равна a , и расстояние между концами цепочки равно x . Найдите: а) энтропию этой цепочки как функцию x ; б) связь между температурой T и силой f , которую необходимо приложить, чтобы удержать концы ее на расстоянии x , предполагая, что элементы могут свободно поворачиваться в соединениях (без затраты энергии).

7-29. В некотором объеме содержится идеальный газ при стандартных условиях. Включается неоднородное внешнее поле, одинаково действующее на все молекулы газа. Потенциал поля равен нулю в одной половине объема и $U = -2,48 \text{ кДж}/\text{моль}$ — в другой. Рассчитайте давление при равновесии (температура постоянна).

Ответ: $P_1 = 0,54$; $P_2 = 1,46 \text{ бар}$.

7-30. Найдите теплоемкость одноатомного идеального газа в однородном поле тяготения. Рассмотрите два предельных случая: а) $MgH \gg RT$; б) $MgH \ll RT$ (M — молекулярная масса; g — ускорение свободного падения; H — высота сосуда, в котором находится газ).

7-31. В объеме 100 см^3 находится гелий при стандартных условиях. 1. Найдите среднеквадратичную флуктуацию энергии при этих условиях. 2. Как изменится эта величина при изменении температуры до: а) 30 K , б) 3000 K ? 3. Как изменится она при изменении давления до: а) 10^{-10} и б) 10^3 бар ? 4. Найдите относительную флуктуацию в указанных случаях.

- Ответ:* 1. $\Delta \bar{E} = 2,5 \cdot 10^{-10}$ Дж; 2. не изменится;
 3. а) $\Delta \bar{E} = 2,5 \cdot 10^{-15}$ Дж; б) $\Delta \bar{E} = 7,9 \cdot 10^{-9}$ Дж;
 4. а) $\Delta \bar{E} / E = 1,6 \cdot 10^{-6}$; б) $\Delta \bar{E} / E = 5 \cdot 10^{-13}$.

7-32. При каком числе оборотов центрифуги коэффициент разделения воздуха на азот и кислород составит 10, если сравнивать плотности газов на расстояниях 1 см и 10 см от оси вращения при температуре 300 К?

Ответ: $2,7 \cdot 10^3$ об/с.

7-33. Невозбужденные молекулы H_2 ударяются о стенку со скоростью 3 км/с и отражаются от нее без изменения энергии. Определите, какие скорости могут иметь отраженные молекулы, если перераспределение спинов ядер водорода на стенке: а) возможно; б) невозможно.

Ответ: а) 3,0; 2,7; 2,1; 0,57 км/с; б) 3,0; 2,1 км/с.

7-34. Найдите квантовое число наиболее заселенного вращательного энергетического уровня молекулярного водорода при температуре: а) 40; б) 80; в) 300; г) 3000 К.

Ответ: а) 0; б) 0; в) 1; г) 4.

7-35. Для изотопных молекулярных форм кислорода $^{16}O_2$ и $^{16}O^{18}O$ рассчитайте изотопический сдвиг характеристических частот переходов между уровнями: а) колебательного движения; б) вращательного движения.

Ответ: а) $\Delta \omega_e = 45 \text{ см}^{-1}$, б) $\Delta(2B_e) = 0,16 \text{ см}^{-1}$.

7-36. Колебательная характеристическая температура O_2 равна 2260 К. а) При каких температурах доля колебательной теплоемкости от ее предельного значения будет составлять 0,01; 0,1; 0,5 и 0,9? б) При каких температурах отношение колебательной энергии к RT будет составлять значения, указанные выше?

Ответ: а) 250; 390; 760; 2000 К; б) 350; 630; 1790; 11300 К.

7-37. Для молекулярного кислорода при температуре 1000 К рассчитайте: а) энергию и энтальпию термического возбуждения; б) колебательную теплоемкость; в) изобарную теплоемкость; г) среднее значение колебательного квантового числа.

Ответ: а) 23; 31,3 кДж/моль; б) 5,56 Дж/(моль·К);
 в) 34,66 Дж/(моль·К); г) 0,12.

7-38. Из характеристической температуры колебания для O_2 найдите коэффициенты в формуле $C_p = a + bT + cT^2$ в интервале 500 – 2000 К.

Ответ: $a = 25,6$ Дж/(моль·К); $b = 12,6 \cdot 10^{-3}$ Дж/(моль·К²);
 $c = -3,5 \cdot 10^{-6}$ Дж/(моль·К³).

7-39. Для газообразного тетраоксида углерода: а) рассчитайте колебательную составляющую теплоемкости при температуре 1000 К; б) найдите изменение энергии и энтальпии при повышении температуры от стандартной до указанной.

Ответ: а) 71,7 Дж/(моль·К); б) $\Delta U = 64,0$ кДж/моль;
 $\Delta H = 69,8$ кДж/моль.

7-40. Определите характеристическую температуру и частоту колебаний в молекуле хлора, если известно, что при 25 °С теплоемкость $C_p = 33,94$ Дж/(моль·К).

Ответ: $\theta = 780$ К; $\omega_e = 540$ см⁻¹.

7-41. Оцените частоту колебаний в молекуле СО, если температурная зависимость теплоемкости дается уравнением $C_p = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^{-5}T^2$ Дж/(моль·К). (Интервал температур 1000 – 2000 К.)

Ответ: $\omega_e \approx 2200$ см⁻¹.

7-42. Определите температуру, которая установится в изолированном объеме после смешивания эквимольных количеств Cl_2 и Ar , если начальные температуры газов: а) одинаковы – 800 К; б) различны – 400 К у Cl_2 и 800 К у Ar .

Ответ: б) 525 К.

7-43. Приняв, что исходные давления газов равны 1 бар, для случаев а) и б) предыдущей задачи рассчитайте изменение энтальпии и давления.

Ответ: б) $P_{кон} = 0,87$ бар; $\Delta H = -1,33$ кДж.

7-44. В изолированный сосуд введены возбужденные молекулы NF с колебательным квантовым числом, равным единице, и с температурой 25 °С по поступательным и вращательным степеням свободы. Найдите равновесную температуру.

Ответ: ≈ 2420 К.

7-45. а) При какой температуре средняя энергия поступательного движения молекул СО совпадает с суммой энергий термического возбуждения вращательного и колебательного движений? б) Чему равно отношение $(U_T - U_0)/RT$ при этой температуре? в) Каков высокотемпературный предел этого отношения?

Ответ: а) ≈ 2460 К; б) 3; в) 3,5.

7-46. Оцените температуру, при которой достигается максимальное значение разности теплоемкостей H_2 и I_2 и найдите значение этой разности при температурах выше комнатной.

Ответ: $T \approx 610$ К, $\Delta C = 8,1$ Дж/(моль·К).

7-47. Проанализируйте температурную зависимость C_p/C_V молекулярного хлора. При какой температуре $C_p/C_V = 1,35$?

Ответ: 220 К.

7-48. Число колебательных уровней реальной молекулы конечно. Опишите качественно температурную зависимость колебательной теплоемкости. В чем ее отличие от случая гармонического осциллятора? На примере H_2 оцените колебательное квантовое число, при котором идеализированная модель гармонического осциллятора заведомо неадекватна реальности.

Ответ: 8.

7-49. Атом таллия имеет основное состояние $^2P_{1/2}$ ($g_0 = 2$) и первое возбужденное состояние $^2P_{3/2}$ ($g_1 = 4$) с энергией $1,5 \cdot 10^{-19}$ Дж. Оцените электронную теплоемкость газообразного таллия при 11000 К.

Ответ: $C_{эл} = 2,0$ Дж/(моль·К).

7-50. Молекула кислорода имеет следующие низшие электронные состояния: основное состояние $^3\Sigma_g$, первое возбужденное $^1\Delta_g$ (0,98 эВ) и второе $^1\Sigma_g$ (1,63 эВ). При $T = 10000$ К: а) найдите заселенность состояния $^1\Delta_g$; б) рассчитайте электронную составляющую теплоемкости; в) рассчитайте электронную составляющую теплоемкости, учитывая только первое возбужденное состояние. (Примите, что вращательные и колебательные уровни молекулы не зависят от электронного состояния.)

Ответ: а) 0,169; б) 2,42 Дж/(моль·К);

в) 1,56 Дж/(моль·К).

7-51. На практике расчет термодинамических функций через статсуммы часто осуществляется заменой бесконечного ряда на конечную сумму путем сохранения в статсумме первых l членов. Докажите, что таким образом получается нижний предел внутренней энергии, теплоемкости и энтропии.

7-52. Молекулярный кислород при 100 К находится в магнитном поле, вызывающем расщепление основного состояния на величину, соответствующую частоте поглощения радиоизлучения $9 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$. а) Найдите отношение заселенностей трех нижних уровней; б) Как изменится температура в системе при адиабатическом выключении поля?

Ответ: а) 1 : 0,94 : 0,89; б) $-0,05 \text{ К}$.

7-53. Считая полностью возбужденными все степени свободы, вычислите теплоемкость одного моля: а) бензола (газ); б) гелия; в) ацетилена; г) озона; д) диметилацетилена; е) этана; ж) этилена; з) пропана.

7-54. Известно, что при полном возбуждении степеней свободы теплоемкости некоторых газов AX_2 и BX_2 отличаются на $R/2$. Привести примеры таких соединений.

7-55. Рассмотрите значения величин $(H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ})$ для Br , Br_2 , N_2 , CO , H_2O , CCl_4 . Найдите вклады различных видов движения в эти величины.

7-56. Исходя из строения молекул, предложите оценочные значения для мольных изобарных теплоемкостей: O_2 , Cl_2 , I_2 , CO_2 , HI , NH_3 , CH_4 , Cl_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , $\text{Al}(\text{кр})$, $\text{AlBr}_3(\text{кр})$. Сравните предложенные значения со справочными данными. Дайте реалистическую оценку сделанным предположениям.

7-57. Расположите в порядке возрастания вклады различных видов движения в энергию термического возбуждения и в теплоемкость для следующих газов при стандартных условиях: I_2 , O_2 , CH_4 , *изо*- C_4H_{10} , H_2O . Как изменится порядок этих вкладов с увеличением температуры до 3000 К?

7-58. Объясните различие $C_{p,298}^{\circ}$ этана и этилена.

7-59. Для газообразных H_2 , H_2O , CO и CO_2 при 1000 К рассчитайте: а) энергию и энтальпию термического возбуждения; б) изобарные мольные теплоемкости статистическим методом и по интерполяционным уравнениям; в) изменения энергии и энтальпии при нагревании от стандартной температуры до заданной.

Ответ:

	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂
а) $U_{1000} - U_0$, кДж/моль	20,85	27,61	22,04	34,45
$H_{1000} - H_0$, кДж/моль	29,16	35,95	30,35	42,76
б) C_p , стат, Дж/(моль·К)	29,70	40,74	33,00	58,11
C_p , интерп, Дж/(моль·К)	30,59	41,01	32,46	52,33
в) $U_{1000} - U_{298}$, кДж/моль	14,85	19,20	16,83	22,55
$H_{1000} - H_{298}$, кДж/моль	20,69	25,04	21,67	33,39

7-60. Какое различие теплоемкостей при стандартных условиях можно ожидать у газообразных C₂H₄ и N₂H₄?

Ответ: $C_p(N_2H_4) - C_p(C_2H_4) \approx R$.

7-61. Для C₂H₄ при 1000 К статистическим методом рассчитайте теплоемкость и энтальпию термического возбуждения.

Ответ: $C_p = 94,0$ Дж/(моль·К);

$H_{1000} - H_0 = 61,2$ кДж/моль.

7-62. Для атомного водорода: а) напишите выражения молекулярной статсуммы электронных состояний, внутренней энергии и теплоемкости электронных состояний, энтропии электронного возбуждения; б) найдите сумму первых двух слагаемых электронных статсумм при 5000 К.

Ответ: б) $2 + 4 \cdot 10^{-10}$.

7-63. Энергетические уровни некоторой трехатомной молекулы (в координатах центра масс и без вращения) даются выражением $\epsilon_{k,l,m} = ka + (l + m)b$, где k, l, m – квантовые числа (> 0); статвеса равны единице; $a = 20$ кДж/моль, $b = 10$ кДж/моль. Найдите температуру, при которой $C_p = 5R$.

Ответ: 380 К.

7-64. Убедитесь, что упомянутая в задаче 7-62 статсумма, строго говоря, не существует (расходится). Почему в реальных условиях это не приводит к катастрофическим последствиям?

7-65. С учетом ядерных спинов найдите: а) статвеса основных состояний; б) их вклад в энтропию для следующих молекул: ¹⁴NH₃, ¹⁵NH₃, ¹⁴NH₂D, ¹⁴NHD₂, ¹⁴ND₃, ¹⁵ND₃. Проявляется ли это свойство в химических превращениях?

Ответ: а) 24, 16, 36, 54, 81, 54; б) 24,42; 23,05; 29,80;

33,17; 36,54; 33,17 Дж/(моль·К).

7-66. Определите возрастание энтропии при нагревании 1 моль кислорода от 300 до 600 К: а) при постоянном давлении; б) при

постоянном объеме. В каком случае рост энтропии больше, на сколько больше и почему?

Ответ: а) 21,43 Дж/(моль·К); б) 15,4 Дж/(моль·К).

7-67. Статистическим методом рассчитайте для аргона при стандартных условиях: а) молекулярную статсумму Q ; б) стандартную энтропию S_{298}° ; в) энергию термического возбуждения ($U_{298}^{\circ} - U_0^{\circ}$); г) энтальпию ($H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$) термического возбуждения; д) функцию энергии Гиббса ($G_{298}^{\circ} - U_0^{\circ}$)/ T .

Ответ: а) $6,05 \cdot 10^{30}$; б) 154,8 Дж/(моль·К);
в) 3,76 кДж/моль; г) 6,19 кДж/моль; д) 134 Дж/(моль·К).

7-68. Статистическим методом рассчитайте энтропию газообразного атомного галлия при 1000 К и давлении 10^{-5} бар. Низколежащее возбужденное состояние галлия $^2P_{3/2}^0$ расположено выше основного состояния галлия $^2P_{1/2}^0$ на 826 см^{-1} .

Ответ: 296 Дж/(моль·К).

7-69. Рассчитайте энтропию атомного азота при 2000 К и $P = 1$ бар (терм $-^4S_{3/2}$).

Ответ: 192,87 Дж/(моль·К).

7-70. В одном из справочников приведены следующие значения стандартных энтропий элементов в газообразном (одноатомном) состоянии, Дж/(моль·К):

Ne	Na	Mg	Al	Si
146,2	153,6 и 147,9	148,5	166,5 и 164,4	167,9

Объясните изменение этих величин в ряду. Для Na и Al приведены по два заметно различающихся значения. Какие из них следует исключить?

Ответ: для Na – 147,9; для Al – 166,5 Дж/(моль·К).

7-71. Согласно уравнению Сакуры–Тетроде, поступательная составляющая энтропии тем больше, чем выше молекулярная масса. Почему?

7-72. Найдите вращательную и колебательную энтропии HCl при температуре: а) 10 К; б) 300 К.

Ответ: а) $S_{\text{вр}} = 4,28$ Дж/(моль·К); $S_{\text{кол}} = 0$;
б) $S_{\text{вр}} = 33,08$ Дж/(моль·К); $S_{\text{кол}} = 0$.

7-73. Рассчитайте изменение энтропии 1 моль газообразного CCl_4 при нагревании от 298 до 1000 К, полагая колебательные степени свободы возбужденными: а) полностью; б) частично.

Ответ: а) 130,9 Дж/(моль·К); б) 117,4 Дж/(моль·К).

7-74. Вычислите энтропию 1 моль монооксида азота NO при 200 К и давлении 1 бар из молекулярных данных статистическим методом. Разность энергий между основным $^2\Pi_{1/2}$ и первым возбужденным $^2\Pi_{3/2}$ электронными состояниями равна 0,0155 эВ.

Ответ: 198,9 Дж/(моль·К).

7-75. Молекулы азота и монооксида углерода имеют очень близкие молекулярные постоянные, в то время как стандартные абсолютные энтропии этих газов заметно различаются. Объясните различие.

7-76. Без учета изотопных эффектов найдите разность значений мольной энтропии: а) бензола и равновесной смеси изомеров дидейтеробензолов; б) бензола и орто-, мета- и пара-дидейтеробензолов.

Ответ: а) $-22,5$ Дж/(моль·К); б) $-14,9$; $-14,9$; $-9,1$ Дж/(моль·К).

7-77. Чему равны числа симметрии молекул толуола, гексафторида серы, гексаметилбензола, 2,2,3,3-тетраметилбутана?

Ответ: 6; 24; 8748; 4374.

7-78. Почему энтропия изомеризации в газовой фазе для бутана больше, чем для пропилового спирта?

7-79. Объясните различие величин S_{298}° (в газовой фазе) трех изомеров — *n*-пентана, 2-метилбутана и 2,2-диметилпропана. Почему разница в случае двух последних существенно больше ожидаемой на основании простых соображений?

7-80. Найдите изменение стандартной мольной энтропии в результате реакции орто- $\text{H}_2(\text{г}) = \text{пара } \text{H}_2(\text{г})$ при $T = 20$ К.

Ответ: $-9,13$ Дж/(моль·К).

7-81. В таблице приведены значения стандартной мольной абсолютной энтропии ($T = 298$ К, $P = 1$ бар) для ряда газов в Дж/(моль·К), полученные двумя методами: а) калориметрическим; б) расчетом на основе спектральных данных.

Метод	CO_2	N_2O	CH_4	CH_3D	H_2S	H_2O
Калориметрия	213,7	215,0	185,2	188,9	205,2	185,1
Спектроскопия	213,5	219,9	185,4	200,4	205,4	188,6

Прокомментируйте эти данные: 1) относительно метода; 2) с позиций сравнения величин для молекул сходного строения.

7-82. Рассчитайте энтропию диоксида углерода при 2000 К: а) статистическим методом (исходя из молекулярных постоянных); б) классическим методом (исходя из стандартной величины).

Ответ: а) 308,6 Дж/(моль·К); б) 308,4 Дж/(моль·К).

7-83. Исходя из стандартной энтропии, рассчитайте энтропию газообразного аммиака при 3000 К статистическим методом.

Ответ: 320,5 Дж/(моль·К).

7-84. Определите вклады поступательной, вращательной, колебательной и электронной составляющих в мольную стандартную энтропию молекулярного кислорода при температуре: а) 298 К; б) 1000 К.

Ответ: а) 152,0; 43,8; 0,04; 9,13 Дж/(моль·К);
б) 177,13; 53,9; 3,16; 9,13 Дж/(моль·К).

7-85. При каких температурах отношение колебательного вклада в мольную энтропию O_2 к газовой постоянной составляет 0,01; 0,1; 0,5; 1,0; 2,0?

Ответ: 332; 546; 1183; 2140; 6046 К.

7-86. Найдите разность стандартных мольных энтропий двух изотопных молекулярных форм кислорода $^{16}O_2$ и $^{16}O^{18}O$ при температуре: а) 298 К; б) 1000 К.

Ответ: а) 6,77 Дж/(моль·К); б) 6,89 Дж/(моль·К).

7-87. При 1000 К для азота в состоянии двухатомного идеального газа $C_p^\circ = 32,702$ Дж/(моль·К) и $S_{1000}^\circ = 228,065$ Дж/(моль·К). Исходя из этих значений, рассчитайте сумму вкладов в энтропию от поступательного и вращательного движений.

Ответ: 226,6 Дж/(моль·К).

7-88. Изобарная теплоемкость бромоводорода в состоянии идеального газа при 1000 К равна 32,13 Дж/(моль·К). Исходя из этого значения, найдите энергию термического возбуждения, колебательные вклады в энтропию и функцию энергии Гельмгольца $(A_{1000}^\circ - U_0^\circ)/T$.

Ответ: 21,9 кДж/моль; 1,04 Дж/(моль·К);
220 Дж/(моль·К).

7-89. Для газообразных H_2 , H_2O , CO и CO_2 в состоянии идеального газа при 1000 K и $P = 1$ бар рассчитайте вклады различных видов движения и общее значение следующих величин: а) молекулярная статсумма Q ; б) энтропия S°_{1000} ; внутренняя энергия U°_{1000} ; энтальпия H°_{1000} ; энергия Гельмгольца A°_{1000} ; энергия Гиббса G°_{1000} ; теплоемкость $C_{P,1000}$.

Ответ:

	H_2	CO	CO_2	H_2O
$q_{\text{пост}}$	$1,4E+3$	$7,3E+31$	$1,6E+32$	$3,8E+31$
$q_{\text{вд}}$	5,7	$3,6E+2$	$7,6E+2$	$2,6E+2$
$q_{\text{кол}}$	1,0	1,0	3,1	1,1
$q_{\text{эл}}$	1,0	1,0	1,0	1,0
q	$8,0E+3$	$2,8E+34$	$3,9E+35$	$1,1E+34$
$S_{\text{пост}}$, Дж/(моль·К)	142,66	175,57	182,18	169,95
$S_{\text{вд}}$, Дж/(моль·К)	22,80	57,25	63,43	58,74
$S_{\text{кол}}$, Дж/(моль·К)	0,11	1,57	23,01	3,53
$S_{\text{эл}}$, Дж/(моль·К)	0,00	0,00	0,00	0,00
S , Дж/(моль·К)	165,56	234,39	268,62	232,22
$U_{\text{пост}}$, Дж/моль	12471,77	12471,77	12471,77	12471,77
$U_{\text{вд}}$, Дж/моль	8314,51	8314,51	12471,77	12471,77
$U_{\text{кол}}$, Дж/моль	93,88	1194,48	13491,98	2565,55
$U_{\text{эл}}$, Дж/моль	0,00	0,00	0,00	0,00
U , Дж/моль	20880,15	21980,75	38435,51	27509,08
$H_{\text{пост}}$, Дж/моль	20786,28	20786,28	20786,28	20786,28
$H_{\text{вд}}$, Дж/моль	8314,51	8314,51	12471,77	12471,77
$H_{\text{кол}}$, Дж/моль	93,88	1194,48	13491,98	2565,55
$H_{\text{эл}}$, Дж/моль	0,00	0,00	0,00	0,00
H , Дж/моль	29194,66	30295,26	46750,02	35823,59
$A_{\text{пост}}$, Дж/моль	-130184,2	-163097,94	-169820,18	-157587,51
$A_{\text{вд}}$, Дж/моль	-14484,54	-48938,41	-55115,44	-46267,25
$A_{\text{кол}}$, Дж/моль	-14,81	-373,76	-9513,74	-962,02
$A_{\text{эл}}$, Дж/моль	0,00	0,00	0,00	0,00
A , Дж/моль	-144683,6	-212410,11	-234449,37	-204816,78
$G_{\text{пост}}$, Дж/моль	-121869,7	-154783,43	-161505,67	-149273,00
$G_{\text{вд}}$, Дж/моль	-14484,54	-48938,41	-55115,44	-46267,25
$G_{\text{кол}}$, Дж/моль	-14,81	-373,76	-9513,74	-962,02
$G_{\text{эл}}$, Дж/моль	0,00	0,00	0,00	0,00
G , Дж/моль	-136369,1	-204095,60	-226134,86	-196502,27
$S_{\text{пост}}$, Дж/(моль·К)	12,47	12,47	12,47	12,47
$S_{\text{вд}}$, Дж/(моль·К)	8,31	8,31	12,47	12,47
$S_{\text{кол}}$, Дж/(моль·К)	0,60	3,90	24,89	7,76
$S_{\text{эл}}$, Дж/(моль·К)	0,00	0,00	0,00	0,00
C_p , Дж/(моль·К)	29,70	33,00	58,15	41,01

7-90. Найдите разность стандартных энтропий четырех изотопно-изомерных форм молекулярного дидейтеропропана.

Ответ: за нуль отсчета принята энтропия $CH_3CD_2CH_3$.

$$\Delta S(CHD_2CH_2CH_3) = 14,9 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$\Delta S(CH_2DCHDCH_3) = 14,9 \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$\Delta S(CH_2DCH_2CH_2D) = 18,3 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

7-91. Статистическим методом проанализируйте температурную зависимость ΔU_T° реакции $F + HI = HF + I$. Найдите температурные области, в которых $\partial \Delta U_T^\circ / \partial T$ минимально и максимально.

Ответ: минимум при $T \approx 1100$ К;
максимум при $T \approx 6000$ К.

7-92. Изобарный тепловой эффект реакции $AB_2 = AB + B$ не зависит от температуры, если все степени свободы возбуждены. Какую форму имеет молекула AB_2 ?

7-93. Какое значение должна иметь энергия связи в молекуле A_2 , чтобы при полной рекомбинации атомов A в изолированной системе температура достигла 10000 К (исходите из стандартного состояния)? Рассмотрите два случая: а) молекула A_2 представляет собой жесткий ротатор; б) молекула A_2 полностью колебательно возбуждена.

Ответ: а) 200 кДж/моль; б) 284 кДж/моль.

7-94. Рассчитайте стандартное изменение энтропии при реакции конверсии монооксида углерода при 1000 К: а) классически, б) статистически.

Ответ: а) $-32,16$; б) $-32,43$ Дж/(моль·К).

7-95. Статистическим методом и с помощью таблиц рассчитайте константы равновесия реакций: а) $H_2 + Br_2 = 2 HBr$; б) $Br_2 = 2 Br$ при 1000 К.

Ответ: $K_{p, \text{ стат}}$ а) $2,29 \cdot 10^6$; б) $3,4 \cdot 10^{-5}$; $K_{p, \text{ табл}}$ а) $2,21 \cdot 10^6$; б) $3,24 \cdot 10^{-5}$.

7-96. Наинизшая температура межзвездного газа (с учетом реликтового излучения) принимается равной ~ 3 К; наименьшая плотность ~ 1 атом H/cm^3 . Рассчитайте равновесную степень диссоциации межзвездного водорода. Объясните, почему (по данным радиоастрономических наблюдений) межзвездный водород практически полностью диссоциирован.

Ответ: $\alpha \approx 10^{-8000}$.

7-97. Пользуясь значениями $\Delta H_{f,0}^\circ$ и молекулярными постоянными, рассчитайте стандартные энтальпии реакции при $T = 800$ К: а) $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$; б) $COCl_2 = CO + Cl_2$; в) $CH_4 + CCl_4 = CH_3Cl + CHCl_3$. Колебательные частоты молекул (cm^{-1}): $SO_3 - 1063; 496; 1391(2); 529(2)$; $COCl_2 - 570; 1827; 285; 849; 440; 585$. Сравните с расчетом с использованием $\Delta H_{f,298}^\circ$.

Ответ: а) -199 ; б) $107,7$; в) -12 кДж/моль.

7-98. Найдите разность между ΔH_{298}° и ΔH_0° для реакций, указанных в предыдущей задаче.

Ответ: а) -6,3; б) 5,0; в) -2,7 кДж/моль.

7-99. Для реакций задачи 7-97 найдите разность между ΔH_{1000}° и ΔH_{298}° .

Ответ: а) 3,3; б) -2,7; в) -3,9 кДж/моль.

7-100. Пользуясь молекулярными постоянными и стандартными термодинамическими величинами, рассчитайте: а) энергию отрыва первого и второго атомов кислорода от молекулы NO_2 ; б) энергию разрыва связи $\text{N}-\text{N}$ в молекуле N_2O ; в) энергию атоматизации молекулы воды; г) среднюю энергию $\text{N}-\text{H}$ связи в молекуле аммиака.

Ответ: а) 301,3; 626,9; б) 477,0; в) 924,5;
г) 385,9 кДж/моль.

7-101. Статистическим методом рассчитайте степень диссоциации при 5000 К и давлении 1 бар: а) водорода; б) кислорода; в) $\text{H}_2\text{O} = \text{H} + \text{OH}$.

Ответ: а) 0,96; б) 0,978; в) 0,971.

7-102. Статистическим методом оцените температуру, при которой степень диссоциации O_2 равна 10 %.

Ответ: 3170 К.

7-103. Чему равна энергия диссоциации молекулы A_2 , если при давлении 1 бар и 1000 К степень диссоциации составляет 0,2? ($M_{\text{A}} = 40$, $R_{\text{A}-\text{A}} = 2\text{Å}$, $\theta_{\text{кол}} = 1000$ К.)

Ответ: 321,5 кДж/моль.

7-104. Выразите K_p реакции $\text{A}_2 + \text{A}_4 = 2\text{A}_3$ через M_{A} , $R_{\text{A}-\text{A}}$, ΔU_0° и T , приняв, что геометрия молекулы A_4 - квадрат, A_3 - равносторонний треугольник.

7-105. Пренебрегая изотопными эффектами, рассчитайте эффективные константы равновесия реакций изотопного обмена: а) $^{16}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}_2 = 2^{16}\text{O}^{18}\text{O}$; б) $\text{CH}_4 + \text{CD} = 2\text{CH}_2\text{D}_2$; в) $\text{CH}_4 + \text{CD}_4 = \text{CH}_3\text{D} + \text{CHD}_3$; г) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{D}_6 = 2\text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3$; д) $^{13}\text{CC}_5\text{H}_6 + \text{C}_6\text{D}_6 = ^{13}\text{CC}_5\text{H}_3\text{D}_3 + \text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3$; е) $\text{C}_6\text{H}_4\text{D}_2 + \text{C}_6\text{H}_3\text{D}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\text{D} + \text{C}_6\text{H}_2\text{D}_4$; ж) $^{12}\text{C}_6\text{H}_6 + ^{13}\text{CD}_4 = ^{12}\text{C}_5^{13}\text{CH}_3\text{D}_3 + ^{12}\text{CHD}_3$; з) $^{12}\text{C}_6\text{H}_6 + ^{13}\text{C}_6\text{D}_6 = 2^{12}\text{C}_3^{13}\text{C}_3\text{H}_3\text{D}_3$.

Ответ: а) 4; б) 36; в) 16; г) 400; д) 400; е) 0,3; ж) 480;
з) 160000.

7-106. Чему равно изменение стандартной энтропии реакций изотопного обмена, приведенных в предыдущей задаче?

Ответ: а) 11,53; б) 29,8; в) 23,05; г) 49,82; д) 49,82; е) -10,01; ж) 51,33; з) 99,64 Дж/(моль·К).

7-107. Рассчитайте равновесные доли молекул дейтерометанов $\text{CH}_{4-k}\text{D}_k$ ($k = 0, 1, 2, 3, 4$), если атомная доля дейтерия в системе составляет: а) 50 %; б) 10 %.

Ответ:

	CH_4	CH_3D	CH_2D_2	CHD_3	CD_4
а	0,0625	0,25	0,375	0,25	0,0625
б	0,6561	0,2916	0,0486	0,0036	0,0001

7-108. В исходном состоянии замкнутый объем содержит смесь изотопных молекул $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ и $^{18}\text{O}_2$, числа молей которых равны 0,5; 0 и 0,5 соответственно. Рассчитайте изменение энтропии системы в результате протекания реакции гомомолекулярного обмена кислорода до равновесного состояния.

Ответ: 5,76 Дж/К.

7-109. С учетом изотопных эффектов рассчитайте константу равновесия реакции изотопного гомомолекулярного обмена водорода $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ при температуре: а) 300 К; б) 1000 К; в) 5000 К.

Ответ: а) 3,45; б) 3,97; в) 4,01.

7-110. Наиболее устойчивая конформация нормальных алканов  "зигзаг". Обсудите распределение дейтерия в частично замещенных дейтероалканах по длине молекулы, пренебрегая различием нулевых энергий.

7-111. Результат предыдущей задачи можно назвать эффектом "молекулярного центрифугирования". По аналогии можно ожидать, что атомы дейтерия предпочитают группы со свободным вращением, а не атомы протия. Проанализируйте это предположение.

7-112. Оцените равновесное распределение изомеров: а) орто-, мета- и пара-дидейтеробензолов; б) орто-, мета- и парадидиодбензолов ($R_{\text{C}-\text{C}} = 1,4\text{Å}$, $R_{\text{C}-\text{H}} = R_{\text{C}-\text{D}} = 1,1\text{Å}$; $R_{\text{C}-\text{I}} = 2,1\text{Å}$).

Ответ: о : м : п: а) 0,4 : 0,4 : 0,2; б) 0,335 : 0,489 : 0,176.

7-113. Молекула $\text{C}_3\text{H}_6\text{D}_2$ имеет четыре изотопных изомера: 1,1-, 1,2-, 1,3- и 2,2-дидейтеропропаны. Пренебрегая различием энергий связей, найдите равновесное распределение этих молекул при стандартных условиях.

Ответ: $n(1,1) : n(1,2) : n(1,3) : n(2,2) = 6:6:9:1$.

7-114. Оцените отношение равновесных парциальных давлений в газовой смеси *n*-пропилового и изопропилового спиртов при 298 К, не прибегая к термодинамическим таблицам и пренебрегая различием в энтальпиях.

Ответ: $P_H/P_{\text{изо}} = 3$.

7-115. Для реакции $C_3H_8 = C_2H_4 + CH_4$ при 600 К $K_p = 1,07$.
 1) Рассчитайте равновесный состав газовой смеси при диссоциации пропана с исходным давлением 1 бар ($V = \text{const}$) содержание всех изотопных молекул при равновесии, если исходное состояние представляет собой эквимольную смесь пропана C_3H_8 и дейтеропропана C_3D_8 при $P = 1$ бар (изотопными эффектами пренебречь); произвести расчет: а) без учета и б) с учетом изотопных изомеров.

Ответ: 1) $P(C_3H_8) = 0,28$; $P(C_2H_4) = P(CH_4) = 0,72$ бар;

2а) $C_3H_8 : C_3H_7D : \dots : C_3D_8 = 1:8:28:56:70:56:28:8:1$;

$C_2H_4 : C_2H_3D : \dots : C_2D_4 = 1:4:6:4:1$; такое же

распределение и у CH_4 ;

2б) $CH_2DCH_2CH_3 : CH_3CHDCH_3 = 6:2$; $CHD_2CH_2CH_3 :$

$: CH_2DCHDCH_3 : CH_3CD_2CH_3 : CH_2DCH_2CH_2D =$

$= 6:12:1:9$; $CD_3CH_2CH_3 : CD_2HCHDCH_3 : D_2HCH_2CH_2D :$

$: CH_2DCHDCH_2D : CH_2DCD_2CH_3 = 2:12:18:18:6$;

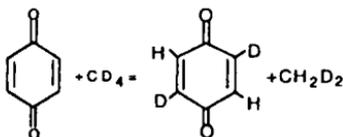
$CD_3CHDCH_3 : CD_3HCH_2CH_2D : CHD_2CD_2CH_3 :$

$CHD_2CH_2CHD_2 : CH_2DCD_2CH_2D : CHD_2CHDCH_2D =$

$= 4:6:6:9:9:36$;

$CD_2CH_2 : \text{транс-}CHDCHD : \text{цис-}CHDCHD = 2:2:2$.

7-116. Рассчитайте приближенно при $T = 298$ К ΔG° , ΔH° , ΔS° и K_p для реакции



Ответ: $K_p = 12$; $\Delta G^\circ = -6160$ Дж/моль;

$\Delta H^\circ = 0$ Дж/моль; $\Delta S^\circ = 20,66$ Дж/(моль·К).

7-117. Реакция $\sum_i \nu_i A_i = 0$ происходит на плоскости. Получите статистическое выражение для константы равновесия K_p .

7-118. Какая вода кислее — H_2O или D_2O ? Объясните.

Ответ: H_2O .

ТЕОРИЯ РАВНОВЕСИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

8-1. Известны четыре твердых соединения железа с фосфором — Fe_3P , Fe_2P , FeP и FeP_2 . Возможно ли одновременное существование всех этих соединений при равновесии?

Ответ: правило фаз допускает.

8-2. Определите вариантность N_F в системах: а) CO , CO_2 , O_2 , H_2 , H_2O (газ); б) Fe , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ; в) Fe , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , O_2 . Для каждой из систем определите число независимых реакций R и выберите базис, найдите число независимых компонентов (r) и сделайте выбор.

Ответ: а) $N_F = 4$; $R = 2$; $r = 3$; б) $N_F = 0$; $R = 2$; $r = 2$;
в) $N_F = -1$; $R = 3$; $r = 2$.

8-3. Чему равна вариантность в системе а) предыдущей задачи, если газовая смесь получена разложением CO_2 и H_2O ?

Ответ: 3.

8-4. Найдите вариантность в системе с полупроницаемой мембраной, описанной в задаче 11-21.

Ответ: 1.

8-5. Сколько термодинамических степеней свободы имеет бинарная смесь азеотропного состава?

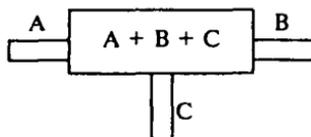
Ответ: 1.

8-6. Как изменится вариантность в системе а) задачи 8-2, если: а) химическое превращение кинетически невозможно; б) система находится в дополнительном внешнем поле; в) система разделена серебряной перегородкой, пропускающей только кислород; г) система находится в условиях, когда возможна диссоциация молекул на атомы; д) система находится в термостате и под поршнем с фиксированным давлением?

Ответ: а) 6; б) 5; в) 4; г) 4; д) 3.

8-7. Сосуд через три полупроницаемые перегородки соединен с тремя цилиндрами, содержащими газы А, В и С (см. рис.). Каждая полупроницаемая перегородка пропускает только один газ. Каждый из цилиндров соединен с внешним по отношению к системе баллоном с помощью вентиля, позволяющим

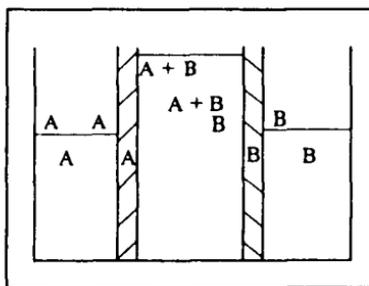
установить давление того или иного газа в цилиндрах. Вся система погружена в термостат. Сколько степеней свободы имеет изображенная на рисунке система и почему?



Ответ: 4.

8-8. Найдите число степеней свободы азеотропной смеси вода – этанол, находящейся в равновесии с газовой фазой.

8-9. Идеальная смесь двух жидкостей через полунепроницаемые перегородки сообщается с чистыми жидкостями. Каждая из полунепроницаемых перегородок пропускает только один тип жидкости (см. рис.). Рассчитать состав смеси, если отношение молярных объемов обеих жидкостей (\bar{V}_A / \bar{V}_B) равно двум. Сколько степеней свободы имеет эта система?



Ответ: $x_A = 0,38$; $N_F = 2$.

8-10. Как изменится число термодинамических степеней свободы для раствора поваренной соли в воде, если учесть диссоциацию молекул соли на ионы?

8-11. Объясните, почему система $KCl - NaCl - H_2O$ может рассматриваться в качестве трехкомпонентной по Гиббсу, тогда как система $KCl - NaBr - H_2O$ должна считаться четырехкомпонентной.

8-12. Как будет отличаться от равновесного давление диссоциации реакции $CuSO_4 \cdot 5H_2O(тв) = CuSO_4 \cdot 3H_2O(тв) + 2H_2O(газ)$, если: а) при диссоциации образуется метастабильная форма $CuSO_4 \cdot 3H_2O$; б) исходный $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ находится в метастабильной форме?

Ответ: а) уменьшится; б) увеличится.

8-13. Для трех из четырех силицидов ванадия известны следующие значения стандартных энтальпий образования ($\Delta H_f^\circ,_{298}$, кДж/моль): $VSi_2(-151)$, $V_3Si(-113)$, $V_2Si(-109)$. Считая, что все силициды ванадия устойчивы термодинамически при стандартных условиях и что приведенные в скобках данные являются точными, оцените пределы допустимых значений для теплоты

образования V_5Si_3 (стандартную энтропию образования силицидов при оценке можно принять равной нулю).

Ответ: $-323 < \Delta H_f^\circ(V_5Si_3) < -305$ кДж/моль.

8-14. Как следует из фазовой диаграммы, в системе тантал – кремний при стандартных условиях устойчивы четыре соединения: Ta_5Si_3 ($-317,98$), $TaSi_2$ ($-117,15$), Ta_2Si ($-138,07$) и Ta_9Si_2 ($-322,17$); в скобках указаны стандартные энтальпии образования $\Delta H_{f,298}^\circ$ в кДж/моль. Проверьте эти данные на самосогласованность, приняв, что энтропии образования силицидов тантала равны нулю.

Ответ: Ta_5Si_3 нестабилен.

8-15. Каким условиям должна удовлетворять зависимость $\Delta G_f^\circ(x)$, чтобы соединения $A_{1-x}B_x$ были стабильны к распаду на несколько веществ типа $A_{1-y}B_y$, если: а) величины x и y могут принимать непрерывные значения от 0 до 1; б) если x и y принимают ряд дискретных значений (изобразите графически)?

Ответ: а) $\frac{\partial^2 \Delta G_f^\circ(x)}{\partial x^2} > 0$.

Глава 9 ТЕРМОДИНАМИКА СМЕСЕЙ

9-1. В двух колбах при одинаковой температуре содержится по одному молю азота при давлениях 0,1 и 10 бар. Найдите изменение энтропии в результате смешения газов при той же температуре. Как изменится результат, если в колбах различные газы?

Ответ: 26,8; 38,4 Дж/К.

9-2. По одному молю различных идеальных газов находится в двух равных частях термостатированного объема. Как изменится энтропия системы при достижении равновесия, если перегородку между частями сделать проницаемой для одного из газов?

Ответ: 5,76 Дж/К.

9-3. Найдите энтропию и энергию Гиббса смешения 1 моль азота с 3 моль кислорода при 25 °С и 1 бар. Рассчитайте парциальные молярные энтропии компонентов смеси.

Ответ: $\Delta S^M = 18,6$ Дж/К; $\Delta G^M = -5,57$ кДж; $\Delta \bar{S}(N_2) = 11,5$ Дж/(моль·К); $\Delta \bar{S}(O_2) = 2,4$ Дж/(моль·К).

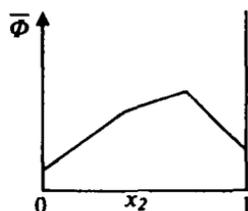
9-4. Найдите энтропию смешения 1 моль азота и 2 моль водорода. Рассчитайте изменение энтропии при смешивании двух азотоводородных смесей с молярным отношением 1:2 и 2:1, причем берется 1 моль первой и 2 моль второй смеси. В обоих случаях смешивание производится изобарно.

Ответ: 15,87; 1,25 Дж/К.

9-5. Найдите изменение энтропии в результате смешения в изолированном сосуде: а) 0,1 моль He (1 бар, 300 К) и 0,1 моль CO (0,5 бар, 500 К); б) 0,01 моль I₂ (1 торр, 350 К) и 0,02 моль H₂ (2 торр, 500 К).

Ответ: а) 1,24; б) 0,18 Дж/К.

9-6. На графике представлено изменение некоторой экстенсивной величины $\bar{\Phi}$ в зависимости от состава для двойной системы. Изобразите графически в тех же координатах изменения с составом парциальных молярных величин $\bar{\Phi}_1$ и $\bar{\Phi}_2$.



9-7. Парциальная мольная величина $\bar{\Phi}_1$ при возрастании мольной доли первого компонента в бинарной системе может увеличиваться, оставаться неизменной или убывать. То же, очевидно, и для $\bar{\Phi}_2$. Изменение состава сопровождается одновременным изменением $\bar{\Phi}_1$ и $\bar{\Phi}_2$. Какие комбинации возможны, если Φ является непрерывной функцией состава?

9-8. Для системы, описанной в задаче 2-1, изобразите графически зависимость от химической переменной: а) энтропии системы; б) производной энтропии по химической переменной; в) парциальных мольных энтропий компонентов; г) энтропий компонентов.

9-9. Парциальный мольный объем одного компонента бинарного раствора определяется уравнением $\bar{V} = a + bx(2 - x)$, где x — мольная доля этого компонента. Найдите выражение для парциального мольного объема второго компонента.

9-10. При 25 °С зависимость объема (см³) водного раствора хлорида натрия, содержащего 1 кг воды, от моляльности дается уравнением $V = 1001,38 + 16,6253m + 1,7738m\sqrt{m} + 0,1194m^2$. Найдите парциальные мольные объемы компонентов и избыточный мольный объем H₂O при $m = 0,1$ и 1.

Ответ: $m = 0,1$: $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 18,04$; $\bar{V}_{\text{NaCl}} = 17,49$;

$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^E = -5,27 \cdot 10^{-4}$ см³/моль; $m = 1$: $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 18,02$;

$\bar{V}_{\text{NaCl}} = 19,52$; $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^E = -1,81 \cdot 10^{-4}$ см³/моль.

9-11. Для водного раствора сульфата калия при 298 К $\bar{V}_{\text{K}_2\text{SO}_4}/\text{см}^3 = 32,280 + 18,21\sqrt{m} + 0,0222m$. Найдите $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ и $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^E$ при моляльности m сульфата, равной: а) 1; б) 2.

Ответ: а) $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 17,9$; $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^E = -0,1$ см³/моль;

б) $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 17,7$; $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^E = -0,3$ см³/моль.

9-12. Плотность водно-метанольного раствора при 25 °С приближенно описывается уравнением $\rho(\text{г/см}^3) = 1 - 0,2x$, где x — мольная доля метанола. Найдите парциальный и избыточный мольные объемы метанола при $x = 0,1$.

Ответ: $\bar{V} = 36,3$; $\bar{V}^E = -4,4$ см³/моль.

9-13. При 500 °С энтальпия образования 20 % (мол.) твердого раствора серебра в золоте равна -2820 Дж/моль, а мольная эн-

тропия смешения составляет 3,238 Дж/(моль·К). При этих условиях парциальные функции смешения для серебра равны: $\Delta \bar{H}_{\text{Ag}}^M = -11694$ Дж/моль и $\Delta \bar{S}_{\text{Ag}}^M = 9,694$ Дж/(моль·К). Рассчитайте а) мольную энергию Гиббса смешения ΔG^M ; б) мольные избыточные энтропию и энергию Гиббса смешения $\Delta \bar{S}^M$ и $\Delta \bar{G}^E$; в) мольные избыточные химические потенциалы обоих компонентов μ_{Ag}^E и μ_{Au}^E ; г) парциальные мольные энтальпию и энтропию смешения золота $\Delta \bar{H}_{\text{Au}}^M$ и $\Delta \bar{S}_{\text{Au}}^M$; д) парциальные мольные избыточные энтропии смешения компонентов $\Delta \bar{S}_{\text{Ag}}^M$ и $\Delta \bar{S}_{\text{Au}}^M$; е) коэффициенты активности обоих компонентов γ_{Ag} , γ_{Au} .

Ответ: а) $-5,32$ кДж/моль; б) $\Delta \bar{S}^M = -0,91$ Дж/(моль·К); $\Delta \bar{G}^E = -2,1$ кДж/моль; в) $\mu_{\text{Ag}}^E = -8,85$; $\mu_{\text{Au}}^E = -0,43$ кДж/моль; г) $\Delta \bar{H}_{\text{Au}}^M = -0,6$ кДж/моль; $\Delta \bar{S}_{\text{Au}}^M = 1,62$ Дж/(моль·К); д) $\Delta \bar{S}_{\text{Ag}}^E = -3,67$; $\Delta \bar{S}_{\text{Au}}^E = -0,23$ Дж/(моль·К); е) $\gamma_{\text{Ag}} = 0,25$; $\gamma_{\text{Au}} = 0,93$.

9-14. Коэффициенты активности γ_i каждого компонента раствора подчиняются уравнениям $\ln \gamma_i = a_i/T$. Покажите, что избыточная энтропия этого раствора равна нулю.

9-15. Полуэмпирическое уравнение Ван-Лаара для мольной избыточной энергии Гиббса смешения имеет вид $\Delta G^E = B_{12}X_1X_2/(B_1X_1 + B_2X_2)$. Найдите выражения для коэффициентов активности.

9-16. Пользуясь уравнением Ван-Лаара (см. условие предыдущей задачи), выразите константы Генри через параметры этого уравнения. Уравнения Ван-Лаара для зависимости коэффициентов активности от состава бинарного раствора можно представить в виде $\lg \gamma_1 = a_1x_2^2/(b_1 - x_1)^2$ и $\lg \gamma_2 = a_2x_1^2/(b_2 - x_2)^2$. а) Сколько параметров из четырех (a_1 , a_2 , b_1 и b_2) являются независимыми? Найдите связь между ними; б) получите выражение для избыточной энергии Гиббса смешения; в) выразите через независимые параметры константы Генри.

9-17. Зависимость парциальной мольной энтальпии растворения ртути от состава амальгамы Hg – Pt описывается уравнением $\Delta \bar{H}_{\text{Hg}}^M = -16,6 X_{\text{Pt}}^2/(X_{\text{Hg}} + 3,9X_{\text{Pt}})^2$ кДж/моль. а) Найдите зависимость от состава для энтальпии смешения и для парци-

альной мольной энтальпии растворения таллия; б) рассчитайте указанные в а) величины для эквимольного раствора.

Ответ: б) $\Delta \bar{H}_{\text{Hg}}^M = -0,69$ кДж/моль ,

$\Delta \bar{H}_{\text{Tl}}^M = -0,18$ кДж/моль , $\Delta \bar{H}^M = -0,434$ кДж/моль .

9-18. Плотность 0,1M раствора поваренной соли в этиловом спирте при 25 °С составляет 0,81 г/см³, тогда как плотность чистого спирта равна 0,79. Найдите отношение коэффициентов активности поваренной соли γ_x , γ_c и γ_m в растворе.

Ответ: $\gamma_x : \gamma_c : \gamma_m = 1 : 0,057 : 0,046$.

9-19. При 20 °С давление паров воды равно 17,5, а C₂H₅OH – 43,6 торр. Давление пара над 40 % (мас.) раствором спирта в воде: C₂H₅OH – 20,7, H₂O – 14,7 торр. Найдите активности и коэффициенты активности компонентов в растворе, приняв за стандартные состояния чистые вещества.

Ответ: H₂O: $a = 0,84$; $\gamma = 1,06$; C₂H₅OH: $a = 0,47$; $\gamma = 2,3$.

9-20. Теплота образования 40 % (мас.) раствора этанола в воде при 20 °С равна –815,88 Дж/моль. Пользуясь данными и результатами предыдущей задачи, рассчитайте: а) энтропию и энергию Гиббса смешения; б) избыточные значения этих величин; в) оцените повышение температуры при образовании такого раствора.

Ответ: а) $\Delta \bar{S}^M = -0,35$ Дж/(моль·К);

$\Delta \bar{G}^M = -712$ Дж/моль; б) $\Delta \bar{S}^E = -4,59$ Дж/(моль·К);

$\Delta \bar{G}^E = 529$ Дж/моль; в) 10 К.

9-21. Вещества А и В ограниченно растворимы одно в другом. Изобразите схематически зависимость от состава раствора: а) энергий Гиббса, энтальпии и энтропии раствора; б) функций смешения раствора; в) избыточных функций смешения раствора; г) парциальных мольных величин и избыточных парциальных мольных величин компонентов; д) парциальных давлений компонентов и общего давления пара; е) состава пара.

9-22. Растворимость меди в серебре и серебра в меди в твердом состоянии равна соответственно 10 и 4 % (мол.) при 1000 К. Полагая, что для растворенных веществ выполняется закон Ген-

ри, рассчитайте коэффициенты активности компонентов образующихся твердых растворов.

Ответ: $\gamma_{\text{Cu}} = 9,6$; $\gamma_{\text{Ag}} = 22,5$.

9-23. Мольные доли веществ в четырехкомпонентном идеальном растворе составляют 10^{-9} , 10^{-3} , 10^{-1} (остальное приходится на долю четвертого вещества). Найдите минимальную работу, необходимую для получения в чистом виде по 1 моль каждого из компонентов при 298 К.

Ответ: 51,3; 17,1; 5,7; 0,26 кДж/моль.

9-24. Концентрация некоторого вещества по разные стороны полупроницаемой мембраны различается в 10 раз. Чему равна минимальная работа переноса 1 моль этого вещества через мембрану? Чему равна эта величина, если мембрана имеет разность потенциалов 100 мВ (большой потенциал на стороне меньшей концентрации), а частицы вещества имеют заряд, равный заряду электрона?

Ответ: 5,7; 15,4 кДж.

9-25. Парциальное давление ртути над амальгамой таллия, в которой мольная доля ртути составляет 0,497, равно 43,3 % от давления над чистой ртутью. Рассчитайте коэффициент активности ртути. Какую работу следует затратить на извлечение 1 моль ртути из очень большого количества амальгамы? $T = 300$ °С.

Ответ: $\gamma(\text{Hg}) = 0,871$; $W = 3989$ Дж.

9-26. Давление паров нафталина над кристаллическим нафталином при 52,6 °С равно 1 торр, а при 74,2 °С — 5 торр. Чему равно давление паров нафталина над его насыщенным раствором в бензоле при 25 °С?

Ответ: 0,091 торр.

9-27. Какую работу следует затратить для разделения одного моля двухкомпонентной смеси, если коэффициент активности первого компонента зависит от состава следующим образом: $\ln \gamma_1 = \alpha x_2^2 + \beta x_2^3$.

Ответ: $W = RT\{x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_1(\alpha x_2^2 + \beta x_2^3) + x_2[(\alpha + 3/2\beta)x_1^2 - \beta x_1^3]\}$.

9-28. Какую минимальную работу необходимо затратить, чтобы разделить на чистые компоненты раствор 10 г NaCl в 1 л воды?

Ответ: 3,15 кДж.

9-29. Имеется 5 моль идеального двухкомпонентного раствора, в котором вещества А и В содержатся в отношении А:В = 1:4. Есть 2 моль раствора тех же веществ с соотношением А:В = 1:7. Чему равно ΔG смешения этих растворов?

Ответ: $-0,029RT$.

Глава 10

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

10-1. В цилиндре под поршнем находится при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ по $0,1$ моль двух веществ А и В, образующих в жидком состоянии совершенный раствор. Нормальная температура кипения вещества А равна $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, а жидкость В нелетуча. При каком объеме паровой фазы давление в системе составит 190 торр?

Ответ: 6 л.

10-2. Азот медленно пропускают через раствор 3 г нелетучего вещества в 200 г бензола, а затем через чистый бензол. Раствор стал легче на $2,154$ г, а чистый бензол потерял $0,016$ г. Чему равна молекулярная масса растворенного вещества?

Ответ: 159.

10-3. При любой температуре отношение давлений насыщенных паров жидкостей А, В и С составляет $4:2:1$. В двух одинаковых запаянных ампулах находятся смеси: в первой 25% (мол.) А и 75% (мол.) В, во второй 25% (мол.) В и 75% (мол.) С. А и В образуют идеальный раствор, В и С не смешиваются. Обе ампулы медленно нагревают. Какая ампула взорвется раньше?

Ответ: вторая.

10-4. Оцените, сколько снега может растаять при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ от добавления 10 г хлорида кальция.

Ответ: $49,2$ г.

10-5. Приняв, что морская вода содержит 35 г/л соли (в основном, NaCl), рассчитайте для морской воды: а) осмотическое давление; б) понижение точки замерзания; в) повышение температуры кипения.

Ответ: а) 29 бар; б) $2,3$ К; в) $0,66$ К.

10-6. Выведите формулу, описывающую влияние давления на растворимость.

10-7. Камера с окном из полимерной пленки, селективно пропускающей кислород, погружается в море. Какое давление кислорода установится в камере при равновесии?

Ответ: $0,21$ бар.

10-8. Пользуясь справочными данными о растворимости кислорода и азота: а) рассчитайте константы Генри; б) количество этих газов в 1 м³ воды в контакте с воздухом при 20 °С.

Ответ: а) $K_H(\text{O}_2) = 1,38 \cdot 10^{-3}$;
 $K_H(\text{N}_2) = 7,15 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·бар); б) $n(\text{O}_2) = 0,29$;
 $n(\text{N}_2) = 0,55$ моль.

10-9. При температуре 67,8 °С давление насыщенного пара воды равно 212 торр, а фурфурола $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ – 20 торр. Растворимость фурфурола в воде составляет 12,1, а воды в фурфуроле – 9,2 % (мас.). Найдите коэффициенты активности компонентов в образующихся насыщенных растворах. Рассчитайте давление пара над растворами, содержащими воду в количествах: 50 %, 1 % и 99 % (мас.).

Ответ: $\gamma(\text{фурфурола}) = 25,8$; $\gamma(\text{воды}) = 2,78$;
 $P(50 \%) = 220$; $P(1 \%) = 49$; $P(99 \%) = 213$ торр.

10-10. Мольная доля фурфурола в насыщенном при 67,6 °С водном растворе составляет 0,023; мольная доля воды в насыщенном растворе в фурфуроле – 0,35. Взято 0,7 моль воды и 0,3 моль фурфурола и при тщательном перемешивании приготовлена смесь. Что представляет собой эта смесь? Какую работу следует затратить, чтобы разделить эту смесь на исходные компоненты, полагая, что растворы воды в фурфуроле и фурфурола в воде идеальны?

Ответ: количество водной фазы равно 0,56 моль;
фазы фурфурола – 0,44 моль. $W = 980$ Дж/моль.

10-11. Найдите состав раствора бензола в толуоле, температура кипения которого составляет 100 °С. Какой при этом будет состав пара?

Ответ: в жидкости $x(\text{бензола}) = 0,25$;
в паре $x(\text{бензола}) = 0,45$.

10-12. Используя данные, приведенные в условии задачи 1-44, а также приняв, что сера в растворенном состоянии находится в виде S_8 , оцените растворимость серы в бензоле при температуре: а) 0 °С; б) 50 °С.

Ответ: а) 55 г/100 г бензола; б) 128 г/100 г бензола.

10-13. Растворимость иода в бензоле составляет (в г на 100 г растворителя) 16,4 при 25 °С и 34,25 при 50 °С. Найдите: а) теп-

лоту плавления иода; б) температуру плавления иода; в) растворимость иода в сероуглероде при 30 °С.

Ответ: а) 22,3 кДж/моль; б) 425,5 К;
в) 17 г/100 г сероуглерода.

10-14. Растворимость хлора в воде уменьшается с ростом температуры, иода увеличивается, а брома практически не изменяется. Как объяснить эти факты?

10-15. Обобщите уравнение для криоскопического эффекта на случай, когда обе фазы (твердая и жидкая) являются идеальными разбавленными растворами.

10-16. Известно, что энтропия пара выше энтропии жидкости. Если в изолированную систему поместить пересыщенный пар, то со временем произойдет его самопроизвольная конденсация в жидкость. Означает ли это, что данный процесс следует рассматривать как исключение из закона о возрастании энтропии в изолированных системах, так как согласно утверждению, сделанному выше, такой процесс должен происходить с уменьшением энтропии?

10-17. Жидкость находится в равновесном состоянии со своим паром в сосуде объемом V . Количество жидкости равно $n_{ж}$, количество пара равно $n_{п}$. Найдите теплоемкость этой системы. Объемом жидкости по сравнению с объемом сосуда пренебрегите.

Ответ: $C_V = n_{п}C_{Vп} + n_{ж}C_{Vж} + n_{п}R(\Delta H / RT - 1)^2$.

10-18. Теплота плавления льда равна 6020 Дж/моль. Какую полезную работу можно получить, превращая переохлажденную до -3 °С воду в лед при -3 °С?

Ответ: 66 Дж/моль.

10-19. Переохлажденная жидкость в изолированной системе самопроизвольно переходит в твердое состояние. а) До какой температуры (T_c) следует переохладить жидкость, чтобы она полностью переходила в твердое состояние? б) Если температура переохлажденной жидкости T выше T_c , то какое количество твердого вещества будет находиться в системе? в) Чему равно изменение энтропии? г) Примените полученные результаты к воде — для случаев б) и в) считайте, что вода переохлаждена на 6 К. Зависимость теплоемкости от температуры не учитывайте.

Ответ: а) $T_c = T_{пл} - \Delta H_{пл}/C$; б) $X = C(T_{пл} - T)/\Delta H_{пл}$;
в) $\Delta S = 0,5C(1 - T_{пл}/T)^2$; г) $T_c = 193,2$ К; $x = 0,075$;
 $\Delta S = 0,0182$ Дж/(моль·К).

10-20. Стандартное табличное значение энергии Гиббса процесса образования пиридина в газовой фазе составляет 190,2 кДж/моль. Давление насыщенных паров при этой температуре над жидким пиридином равно 20 торр. Найдите стандартное табличное значение энергии Гиббса для процесса образования пиридина в жидкой фазе.

Ответ: 181 кДж/моль.

10-21. Найдите, как зависит от температуры объем фиксированного количества пара, находящегося в равновесии с жидкостью.

Ответ:
$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{1}{T} \left(1 - \frac{\Delta H}{RT} \right)$$

10-22. Зависимость давления насыщенных паров жидкости от температуры можно исследовать, поместив некоторое количество жидкости в сосуд постоянного объема. В этом случае можно получить зависимость $P(T)$ при условии постоянного объема. Почему в уравнении Клапейрона–Клаузиуса используется ΔH , а не ΔU ?

10-23. Найдите зависимость давления пара от температуры для жидкости, содержащей в растворенном виде нелетучий компонент.

10-24. Зависимость давления паров чистой воды от температуры имеет вид $\lg P(\text{торр}) = A_0 - B_0/T$, где $A_0 = 8,881$ и $B_0 = 2239$. Аналогичная зависимость для давления паров воды над раствором с серной кислотой: $\lg P(\text{торр}) = A_1 - B_1/T$, где $A_1 = 8,721$ и $B_1 = 2259$. Найдите парциальную энтальпию смешения воды.

Ответ: $-166,2$ Дж/моль.

10-25. Считая, что подъем нагретых у поверхности Земли воздушных масс происходит адиабатически, рассчитайте градиент изменения температуры в атмосфере Земли с ростом высоты. а) Пары воды не учитывать. б) Получите аналитическое выражение для градиента изменения температуры с высотой в присутствии капель воды. Найдите градиент при 25 °С.

Ответ: а) $-9,8$ К/км; б) $-5,3$ К/км;

$$\frac{dT}{dz} = -(gM/C_p) \frac{1 + \Delta H_{\text{исп}}/(RT)(p_n/P_{\text{ат}})}{[1 + \Delta H_{\text{исп}}/(RT)(p_n/P_{\text{ат}})(R/C_p)][\Delta H_{\text{исп}}/(RT) + 1]}$$

10-26. Найдите, как зависит величина ΔH испарения от температуры вдоль кривой фазового равновесия жидкость–пар.

Ответ:
$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_p + \left(\Delta V - T \frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right) \frac{\Delta H}{T \Delta V}.$$

10-27. Жидкость А при некоторой температуре более устойчива, чем жидкость В. Обе жидкости не смешиваются. В газовой фазе А может переходить в В. Рассчитайте давление пара соединений А и В в газовой фазе, если известны стандартные энергии Гиббса образования веществ А и В в жидкой и газовой фазах.

Ответ:
$$P_A = \exp[-(\Delta G_{A,r}^\circ - \Delta G_{A,g}^\circ) / RT],$$

$$P_B = \exp[-(\Delta G_{B,r}^\circ - \Delta G_{B,g}^\circ) / RT].$$

Вещество В будет существовать только в газовой фазе.

Глава 11

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ

11-1. Следует ли из закона Рауля: а) атермальность раствора; б) регулярность раствора?

11-2. При 50 °С давление пара бензола равно 269, а бромбензола — 17 торр. Найдите состав равновесной газовой смеси над раствором, в котором мольная доля бензола 0,3, если коэффициенты активности компонентов равны 0,7 (бензол) и 0,8 (бромбензол).

Ответ: $x(\text{бензола}) = 0,86$.

11-3. При температуре 90,5 К давление газа над жидким раствором азота и кислорода, содержащим 35,2 % (мол.) O_2 , равно 2,8 атм; доля O_2 в газе — 0,15. Определите мольную энергию Гиббса смешения этого раствора, если известны нормальные температуры кипения (−183 для O_2 и −196 °С для N_2) и теплоты испарения (6,82 для O_2 и 5,56 кДж/моль для N_2). Чему равны коэффициенты активности компонентов в этом растворе?

Ответ: $\Delta \bar{G}^M = -453$ Дж/моль; $\gamma(O_2) = 1,15$; $\gamma(N_2) = 1,03$.

11-4. Парциальное давление пара компонента А над жидким раствором органических веществ А и В задано уравнением $P_A = P_A^\circ x_A \exp[Wx_B^2/(RT)]$, где $W = 1480$ Дж/моль. Рассчитайте энтальпию смешения при образовании жидкого раствора из 0,25 моль А и 0,75 моль В при 300 К.

Ответ: 277,5 Дж/моль.

11-5. Равновесный пар над эквимольным регулярным раствором А и В содержит 20 % (мол.) компонента А. Рассчитайте давление насыщенного пара чистого компонента В, если давление пара чистого компонента А равно 200 торр.

Ответ: 800 торр.

11-6. Два вещества (А и В) с отношением равновесных давлений пара $P_A : P_B = 10$ образуют регулярный раствор. Найдите состав газовой фазы, соответствующий эквимольной жидкой смеси.

Ответ: $x_B = 0,091$.

11-7. Для двух жидкостей $P_2^\circ/P_1^\circ = 10$. При каком составе раствора $P_2 = P_1$, если раствор: а) идеален, б) регулярен и $\gamma_2/\gamma_1 = 2$ при $x_2 = 0,1$?

Ответ: а) $x_1 = 0,909$; б) $x_1 = 0,957$.

11-8. Может ли образование регулярного раствора привести к охлаждению на 25 °С, если исходные компоненты взяты при стандартных условиях, а их молярные теплоемкости равны 75 Дж/(моль·К)?

Ответ: нет.

11-9. Образование эквимольного регулярного водного раствора при 25 °С сопровождается выделением 1046 Дж/моль тепла. Определите температуру эквимольного идеального раствора, в котором $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ равен химическому потенциалу указанного регулярного раствора.

Ответ: 39 °С.

11-10. Бензол (1) и тетрахлорид углерода (2) образуют регулярный раствор с энергией взаимного обмена (умноженной на координационное число) 324 Дж/моль. Рассчитайте для эквимольного состава при 25 °С $\Delta \bar{H}^M$, $\Delta \bar{S}^M$, $\Delta \bar{G}^M$; $\Delta \bar{S}^E$, $\Delta \bar{G}^E$; μ_1^E , μ_2^E , γ_1 , γ_2 , P_1 , P_2 и P .

Ответ: $\Delta \bar{H}^M = \Delta \bar{G}^E = \mu_1^E = \mu_2^E = 81$ Дж/моль;
 $\Delta \bar{S}^E = 0$ Дж/(моль·К); $\Delta \bar{S}^M = 5,76$ Дж/(моль·К);
 $\Delta \bar{G}^M = -1636$ Дж/моль; $\gamma_1 = \gamma_2 = 1,033$;
 $P(\text{бензола}) = 49$; $P(\text{CCl}_4) = 56,5$; $P = 105,5$ торр.

11-11. Из данных предыдущей задачи оцените критическую температуру раствора $\text{C}_6\text{H}_6 - \text{CCl}_4$.

Ответ: 19,4 К.

11-12. При какой теплоте образования эквимольного регулярного раствора критическая температура равна 298 К?

Ответ: 1240 Дж/моль.

11-13. В таблице приведены энтальпии смешения (Дж/моль) расплава меди (x_{Cu} — молярная доля Cu) с серебром при 1423 К.

x_{Cu}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\Delta \bar{H}^M$	332	578	752	872	913	903	824	614	425

а) Определите парциальные молярные энтальпии (в Дж/моль) смешения компонентов и изобразите графически их зависимость от состава в координатах $\Delta H_i^M - (1 - x_i)^2$. б) Этот раствор можно с неплохим приближением рассматривать как регу-

лярный. Рассчитайте коэффициенты активности и изобразите их зависимость от состава в координатах $\lg \gamma_i - (1 - x_i)^2$. в) Найдите параметр модели регулярного раствора. г) Найдите γ_{Cu} и γ_{Ag} эквимолярного раствора при 1500 К.

Ответ:

x_{Cu}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
а) $\Delta \bar{H}_{\text{Ag}}^M$, Дж/моль	86	158	311	550	835	1170	1836	2270	2126
а) $\Delta \bar{H}_{\text{Cu}}^M$, Дж/моль	2546	2258	1781	1355	991	725	391	275	236
б) $\gamma_{\text{Cu},298}$	3,3	2,57	2,06	1,7	1,45	1,27	1,14	1,06	1,01
б) $\gamma_{\text{Ag},298}$	1,01	1,06	1,14	1,27	1,45	1,7	2,06	2,57	3,3
г) $\gamma_{\text{Cu},1500}$	1,27	1,21	1,15	1,11	1,08	1,05	1,03	1,01	1,00
г) $\gamma_{\text{Ag},1500}$	1,00	1,01	1,03	1,05	1,08	1,11	1,15	1,21	1,27

в) 3652 Дж/моль.

11-14. Для строго регулярного раствора: найдите связь между коэффициентами активности и а) константами Генри; б) осмотическими коэффициентами.

11-15. Константа диссоциации растворенного вещества АВ в разбавленном растворе равна K . Найдите температуру кипения раствора моляльности m , если известны температура кипения растворителя $T_{\text{кип}}$ и его эбулиоскопическая константа K_b .

11-16. Вещества А и В образуют твердый раствор. Предполагая, что концентрация В намного меньше, чем А, и что отклонение от идеальности вызвано только химическим взаимодействием в твердом состоянии $A + 2B = AB_2$ с известной константой равновесия K_c , выведите выражение для коэффициента активности В.

Ответ: $\ln \gamma = -\ln K_c$

11-17. При 37 °С водный раствор гамма-глобулина с содержанием 12,35 г/100 мл H_2O имеет осмотическое давление 253 мм H_2O : а) рассчитайте молекулярную массу гамма-глобулина; б) какое количество хлорида натрия изменит результат на 10 %?

Ответ: а) 120000 г/моль; б) $5 \cdot 10^{-5}$ М.

11-18. Выведите уравнение для осмотического давления строго регулярного раствора.

Ответ: $-\frac{RT}{V} \ln x_2 - \frac{A}{V} x_1^2$.

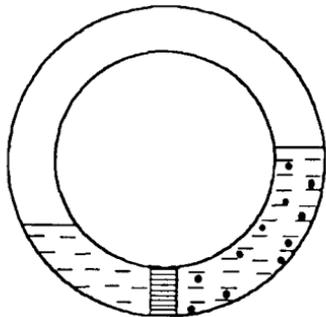
11-19. Осмотическое давление раствора некоторого органического вещества в воде при $17\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно $2,05\text{ бар}$. Рассчитайте молекулярную массу вещества, если его содержание в $100\text{ мл H}_2\text{O}$ составляет $0,5\text{ г}$.

Ответ: 58 г/моль .

11-20. Некоторый раствор нелетучего вещества в воде имеет при комнатной температуре осмотическое давление 5 бар . Определите повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания этого раствора.

Ответ: $0,1\text{ К}; 0,4\text{ К}$.

11-21. В системе, имеющей форму тора, раствор нелетучего вещества (правое колено) и чистый растворитель (левое колено) разделены внизу мембраной, проницаемой только для растворителя, и сообщаются через паровую фазу вверху (см. рисунок). В результате осмотического давления в поле сил тяжести возникает разность уровней жидкостей. Система термостатирована. Химический потенциал растворителя выше для жидкости в левом колене. Поэтому растворитель будет переходить через паровую фазу в правое колено при любой концентрации раствора.



В то же время разность уровней должна соответствовать равновесному значению осмотического давления, и поэтому "избыточное" количество растворителя будет проникать через мембрану влево. Возникает непрерывная циркуляция растворителя по часовой стрелке. В чем причина парадокса? Какой будет равновесная ситуация?

11-22. В вертикальный цилиндр сечением S_1 , заполненный водой, погружен до дна цилиндр сечением S_2 , изготовленный из материала, проницаемого только для воды, и заполненный жидкостью с $M = 500$ и $\rho = 1\text{ г/см}^3$, которая образует с водой идеальный раствор. Найдите равновесную разность уровней при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, если сначала уровни обеих жидкостей находились на высоте 1 м и $(S_1 - S_2)/S_2$ было равно: а) 1 ; б) 10^2 .

Ответ: а) 2 м ; б) 22 м .

11-23. Можно ли "носить" воду в мембранном решете" (проницаемом только для воды)?

11-24. Отношение коэффициентов активности первого компонента в двух сосуществующих фазах бинарной системы равно $\gamma_1^\beta/\gamma_1^\alpha = 0,1$. Найдите $\gamma_2^\beta/\gamma_2^\alpha$, если $x_2^\beta = 0,2$.

Ответ: 4,6.

11-25. Для насыщенных твердых растворов в системе медь—серебро, описанных в задаче 9-22, найдите парциальные давления кислорода, при которых происходит окисление: а) растворенной меди до Cu_2O ; б) растворенного серебра до Ag_2O . Температура 1000 К.

Ответ: а) $4,2 \cdot 10^{-9}$; б) 41 бар.

11-26. Раствор кислорода в железе, содержащий 0,035 % (мас.) кислорода, находится в равновесии с пароводородной газовой смесью. При 1873 и 1923 К отношение $P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)$ равно 0,1134 и 0,0910 соответственно. Определите парциальную мольную энтальпию растворения молекулярного кислорода в этом растворе при $P(\text{O}_2) = 1$ бар.

Ответ: -240 кДж/моль.

11-27. Система, состоящая из тетрахлорида углерода (А) и диоксиана (В), имеет две эвтектические точки: при 5,2 % (мол.) В и $-24,7$ °С, а также при 49,5 % (мол.) В и $-20,2$ °С. Имеется одно бинарное соединение A_2B с конгруэнтной точкой плавления $-18,2$ °С. Температуры плавления чистых компонентов: $-22,7$ °С для А и $11,8$ °С для В. Постройте фазовую диаграмму состав—температура для этой системы, приняв, что твердые растворы не образуются.

11-28. Нитробензол (А) и нитроанилин (В) образуют простую эвтектическую систему. Их температуры плавления равны $172,8$ (А) и $147,5$ (В) °С, а теплоты плавления $-26,15$ (А) и $21,485$ (В) кДж/моль. Постройте фазовую диаграмму $T-x$, предполагая идеальную растворимость в жидком и полную нерастворимость в твердом состоянии.

Ответ: в эвтектике $x(\text{A}) = 0,371$, $T = 117,9$ °С.

11-29. Найдите температуру и состав для эвтектической точки в системе бензол—хлорбензол, если температуры плавления этих веществ равны $5,5$ и -45 °С, а теплоты $9,83$ и $7,53$ кДж/моль соответственно.

Ответ: $x(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,262$; $T = -61,3$ °С.

11-30. Постройте T - x диаграмму системы марганец-кислород при $P = 1$ бар для интервала температур от 25 до 1500 °С. Учтите образование оксидов марганца: MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 . Температурной зависимостью энтальпий и энтропий образования оксидов марганца пренебрегите.

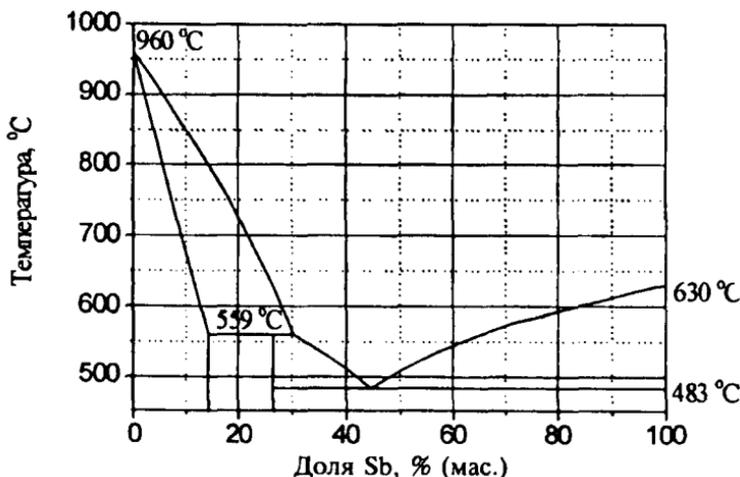
11-31. Оцените температуру и состав эвтектики в системе Al-Mg, считая расплавы идеальными растворами и исключая образование химических соединений и твердых растворов. Температуры плавления равны 660 (Al) и 650 °С (Mg); теплоты плавления 10,7 (Al) и 8,95 (Mg) (кДж/моль).

Ответ: $x(Mg) = 0,535$; $T = 327$ °С.

11-32. Температура плавления $AgCl$ равна 456 °С, теплота плавления 12,7 кДж/моль. Найдите температуру начала кристаллизации расплава, содержащего 80 $AgCl$ и 20 % (мол.) KCl (твердые растворы и химические соединения в этой системе не образуются).

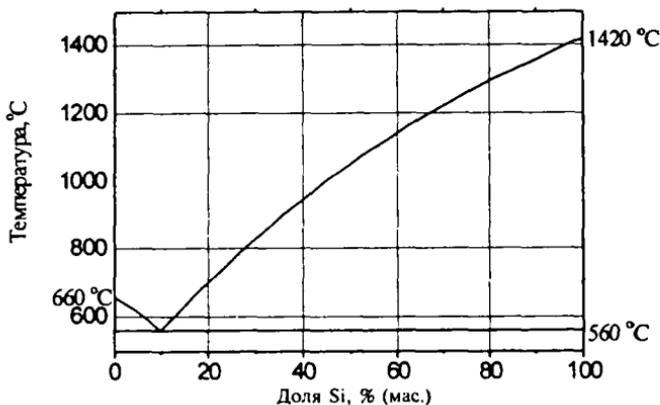
Ответ: 386 °С.

11-33. Какие фазы на фазовой диаграмме системы Ag-Sb соответствуют точкам: а) 650 °С и $x_{Sb} = 0,1$; 0,2; 0,5; б) 500 °С и $x_{Sb} = 0,2$; 0,4; 0,8; в) 450 °С и $x_{Sb} = 0,7$.



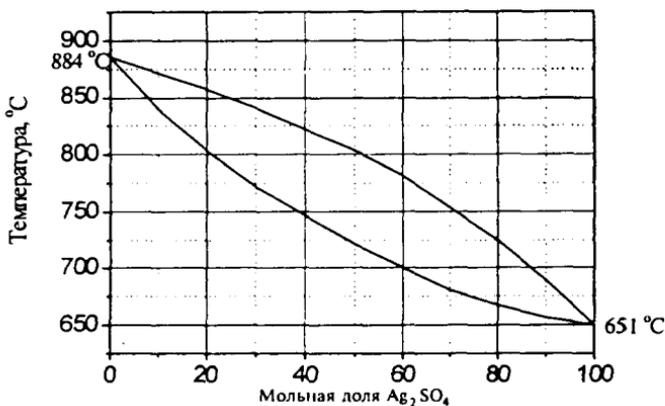
11-34. Какую долю составляет твердая фаза в точке 700 °С и 40 % (мас.) Si на фазовой диаграмме Al-Si?

Ответ: 25 % (мас.).



11-35. Используя фазовую диаграмму Al–Si (см. предыдущую задачу) и принимая для расплава модель идеального раствора, оцените теплоты плавления Al и Si.

Ответ: Al: 6,4 кДж/моль; Si: 31,2 кДж/моль.



11-36. Приняв для жидкого и твердого состояний модель идеального раствора, оцените с помощью фазовой диаграммы Na₂SO₄ – Ag₂SO₄ теплоты плавления Na₂SO₄ и Ag₂SO₄.

Ответ: Na₂SO₄: 56,5 кДж/моль; Ag₂SO₄: 49,6 кДж/моль.

11-37. Вещества А и В образуют между собой идеальные растворы в жидком и твердом состояниях. Пусть $T_{\text{пл}}(A) < T_{\text{пл}}(B)$. Докажите: а) для любого состава A_xB_{1-x} температуры ликвидуса $T_L(x)$ и солидуса $T_S(x)$ удовлетворяют неравенству: $T_{\text{пл}}(A) \leq T_S(x) \leq T_L(x) \leq T_{\text{пл}}(B)$, причем знаки равенства возможны

только при $x = 0$ или 1 ; б) значения $T_S(x)$ и $T_L(x)$ возрастают с ростом x монотонно.

11-38. Молибден и рутений могут существовать в трех кристаллических модификациях: ГЦК(α), ОЦК (β) и ГПУ (ϵ). Условия существования этих модификаций и жидкой фазы определяются соотношениями — для молибдена: $\Delta G^\circ(\alpha, ж) = 13800 - 8,0T$; $\Delta G^\circ(\beta, ж) = 24300 - 8,4T$; $\Delta G^\circ(\epsilon, ж) = 15900 - 8,4T$; для рутения: $\Delta G^\circ(\alpha, ж) = 20800 - 11,7T$; $\Delta G^\circ(\beta, ж) = 16700 - 11,7T$ и $\Delta G^\circ(\epsilon, ж) = 21300 - 8,4T$ Дж/моль. Постройте фазовую диаграмму системы Mo—Ru, считая расплав идеальным раствором и предполагая образование идеальных растворов между одинаковыми кристаллическими модификациями.

11-39. Постройте фазовую P — T -диаграмму олова, пользуясь следующими соотношениями, определяющими стабильность трех полиморфных модификаций твердого олова и жидкой фазы (Дж/моль): $\Delta G(I - ж) = 7200 - 14,25T + 38P$; $\Delta G(III - ж) = 6300 - 13,8T + 59P$; $\Delta G(I - III) = 900 - 1,25T - 5,6P$; $\Delta G(II - I) = 2100 - 7,3T - 157P$. Интервалы температур $0 - 900$ К, давлений $0 - 100$ кбар.

11-40. Сосуществующие в тройной точке фазы обладают свойством $\Delta V_{21} = \Delta V_{32}$ (изменения объема при фазовых переходах). На диаграмме P — T даны границы раздела фаз 1-2 и 2-3. Изобразите границу раздела фаз 3-1.

$$\text{Ответ: } \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{31} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{32} + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{21} \right].$$

11-41. Объясните, почему линии ликвидуса и солидуса соприкасаются в экстремальных точках.

11-42. Постройте линии ликвидуса и солидуса для системы германий—кремний, предполагая образование идеальных растворов в твердом и в жидком состояниях. Температуры плавления германия и кремния равны 937 и 1415 °С, теплоты плавления равны $36,7$ и $49,4$ кДж/моль соответственно.

11-43. Выведите уравнение кривой в координатах $T - x$, определяющей пределы взаимной растворимости двух жидкостей, пользуясь моделью строго регулярных растворов.

$$\text{Ответ: } T = \frac{A(1 - 2x)}{R \ln[(1 - x)/x]}.$$

11-44. Найдите связь между температурой кипения и составом азеотропа, пользуясь моделью строго регулярных растворов и считая известными свойства чистых компонентов.

Ответ: температура и состав кипящего азеотропа находятся из совместного решения уравнений: $P_1^\circ(T) \exp(Ax_2^2 / RT) = 1$ и $P_2^\circ(T) \exp[A(1-x_2)^2 / RT] = 1$, где $P_1^\circ(T)$ и $P_2^\circ(T)$ – давления над чистыми веществами; A – параметр регулярного раствора.

11-45. Образование эквимольярного раствора $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ и CS_2 сопровождается поглощением 1070 Дж/моль теплоты. Пользуясь моделью регулярного раствора, найдите температуру кипения и состав азеотропа. Для $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$ примите, что $\Delta H_{\text{исп}} = 28$ кДж/моль, а $\Delta S_{\text{исп}} = 92$ Дж/(моль·К).

Ответ: 327 К; $x(\text{CS}_2) = 0,3$.

11-46. В координатах $P - T$ изобразите фазовую диаграмму системы: гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ (тв), гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и вода H_2O (ж), т.е. найдите линию, разделяющую области существования гетита (с одной стороны) и смеси гематита с водой (с другой), для интервала давлений от 5 до 1000 бар, пользуясь справочными данными, а также следующими дополнительными сведениями:

1) средняя теплоемкость гетита равна 78,24 кДж/(моль·К), его стандартная энтропия $S_{f,298}^\circ = 75,73$ Дж/(моль·К), а энтальпия образования $\Delta H_{f,298}^\circ = -552,29$ кДж/моль;

2) изменение объема при реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{FeOOH}$ равно $\Delta V = -6,8$ см³ и не зависит от температуры.

11-47. Пользуясь стандартными термодинамическими величинами, постройте диаграмму состава для трехкомпонентной системы $\text{Fe} - \text{O}_2 - \text{H}_2$ при 25 °С и 1 бар общего давления. Образованием конденсированных растворов в этой системе пренебрегите.

11-48. Постройте фазовую диаграмму системы $\text{In} - \text{Sb} - \text{O}$ при 25 °С и 1 бар, используя следующие данные о стандартных энергиях Гиббса образования твердых соединений (в скобках приведены значения $\Delta G_{f,298}^\circ$, кДж/моль): In_2O_3 (-831,99), InSb (-25,67), Sb_2O_3 (-631,91), Sb_2O_4 (-796,0), Sb_2O_5 (-864,83), InSbO_4 (< -900). Взаимной растворимостью пренебрегите.

11-49. Температуры и теплоты плавления *орто*-, *мета*- и *пара*-динитробензолов соответственно равны: 390; 363 и 447 К и 16,3; 17,9 и 14,0 кДж/моль. Предполагая идеальную растворимость в жидком состоянии, найдите температуру и составы эвтектик (тройной и двойных).

Ответ: $T_{o-m} = 332$ К; $x(o) = 0,42$; $T_{o-n} = 356$ К;
 $x(o) = 0,62$; $T_{m-n} = 341$ К; $x(m) = 0,31$; $T_{o-m-n} = 320$ К;
 $x(o) = 0,33$; $x(m) = 0,45$; $x(n) = 0,22$.

11-50. Бензол и циклогексан при 40 °С образуют азеотроп с содержанием циклогексана 50,6 % (мол.). Полное давление над азеотропом равно 206,2 торр. Давление над чистым бензолом составляет 182,6 торр, а над чистым циклогексаном 184,5 торр. Смесь бензола и циклогексана при любых соотношениях представляет собой регулярный раствор. Какую работу следует затратить, чтобы разделить раствор бензола и циклогексана на исходные компоненты при 25 °С, если мольная доля бензола в нем равна 0,3?

Ответ: 1258,6 Дж/моль.

11-51. Давление насыщенных паров при 52 °С над чистым бензолом (1) равно ~300 торр, а над чистым толуолом (2) 100 торр. Приготовлена смесь с мольной долей бензола 0,4. Один моль этой смеси помещен в сосуд объемом 10 л. Какой состав жидкой и газовой фаз? Чему равны парциальные давления над смесью? Жидкую смесь считайте идеальной. Объемом жидкой фазы пренебрегите.

Ответ: $n_{1,г} = 0,056$; $n_{2,г} = 0,031$; $n_{1,ж} = 0,344$;
 $n_{2,ж} = 0,569$ моль; $P_1 = 113$; $P_2 = 62,3$ торр.

11-52. Молекулы B_2 образуют молекулярный кристалл. Каждая молекула B_2 занимает два узла. Координационное число каждого узла равно Z . Оцените конфигурационную составляющую энтропии. Влиянием межмолекулярного взаимодействия на ориентацию молекул пренебрегите.

Ответ: $S = R \ln(Z/e)$.

11-53. Коэффициенты активности в симметричной системе сравнения для двухкомпонентной смеси с $x_2 = 0,3$ равны: $\gamma_1 = 0,6$ и $\gamma_2 = 0,5$. Найдите минимальную работу, необходимую для выделения из этой смеси по одному молю каждого компонента в чистом виде при 298 К.

Ответ: 2914,7 Дж/моль.

11-54. Теплота смешения на 1 моль регулярного раствора с $x_1 = 0,1$ равна 90 Дж/моль. Какова максимально возможная теплота смешения обоих компонент? Рассчитайте активности и коэффициенты активности для раствора с $x_1 = 0,25$; $T = 500$ К.

Ответ: 250 Дж/моль; $\gamma_1 = 1,14$; $\gamma_2 = 1,015$.

11-55. Покажите, что в бинарной смеси выполняется следующее правило: если одно вещество следует закону Рауля, то другое — закону Генри в той же области концентраций.

11-56. Покажите, что для бинарного азеотропа выполняется условие: $P_1^0 \gamma_{1ж} = P_2^0 \gamma_{2ж}$, где P_i^0 — давление насыщенного пара над чистым i -м компонентом, а $\gamma_{iж}$ — коэффициент активности i -го компонента в азеотропе.

11-57. Сколько граммов этилена можно растворить в 1 л бензола при 20 °С, если давление жидкого этилена при 0 °С $P = 40,7$ бар, а при -10 °С $P = 32,3$ бар? Плотность бензола равна 878 кг/м³. Раствор этилена в бензоле считайте идеальным.

Ответ: 5,2 г.

11-58. Для регулярного раствора найдите связь между коэффициентом активности и константами Генри.

11-59. Энтальпия смешения эквимольарного регулярного раствора составляет 100 Дж/моль. Какую минимальную работу нужно затратить для выделения одного моля каждого из компонентов из раствора с мольной долей второго компонента, равной 0,25, $T = 298$ К?

Ответ: $W_1 = 688$; $W_2 = 3437$ Дж/моль.

11-60. Найдите энтропию одного моля раствора, состоящего из низкомолекулярного растворителя и линейных полимерных молекул со степенью полимеризации, равной r .

11-61. Идеальная жидкая смесь содержит два компонента в количествах n_1 и n_2 . Она помещена в сосуд объемом V при температуре T . Какое давление установится в системе и каков состав пара и жидкости? Примените к системе бензол—толуол при 52 °С. Давление над чистым бензолом при этой температуре равно 300 торр, а над толуолом 100 торр. Объем сосуда равен 10 л. Исходная смесь в количестве один моль содержит 0,4 моль бензола.

Ответ: $P = 175,3$ торр; $x(\text{бензол, ж}) = 0,377$;
 $x(\text{бензол, г}) = 0,64$.

11-62. Постройте фазовые диаграммы для двух несмешивающихся жидкостей в зависимости от состава жидкой фазы в условиях: а) $T = \text{const}$; б) $P = \text{const}$.

11-63. Считая, что вода и бензол практически не смешиваются, оцените давление, при котором эта смесь кипит при 100 °С.

Ответ: 2,75 бар.

11-64. Каково соотношение между теплотами плавления и растворения идеальных систем?

Ответ: $\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{раст}}$.

11-65. Раствор нафталина в бензоле начинает кристаллизоваться при 277,5 К. При какой температуре этот раствор кипит? Температура кипения чистого бензола равна 353,36 К, теплота испарения 30,795 кДж/моль. Температура плавления бензола равна 278,68 К, а теплота плавления составляет 9,82 кДж/моль.

Ответ: 354 К.

11-66. Зависимость коэффициента активности первого компонента от состава имеет вид: $\ln \gamma = aX_2^2 + bX_2^3$. Давление над чистыми жидкостями равно P_1° и P_2° . Найдите константы Генри для обеих жидкостей.

Ответ: $K_1 = P_1^\circ \exp(a + b)$; $K_2 = P_2^\circ \exp(a + b/2)$.

11-67. Проверьте выполнение критерия Редлиха–Кистера для регулярных растворов.

11-68. Как зависит равновесная концентрация азота c от глубины z в океане? Чему равна равновесная концентрация азота на глубине 10 км? Считайте, что температура атмосферы и океана равна 15 °С. Парциальный мольный объем азота в воде равен 33,6 см³/моль.

Ответ: $C(\text{N}_2, \text{дно})/C(\text{N}_2, \text{пов}) = 0,788$.

11-69. Исходную смесь, содержащую при 20 °С пары этанола при давлении 10 торр и пары воды при давлении 5 торр, подвергают изотермическому сжатию: а) при каком давлении появляется жидкая фаза; б) каков состав этой жидкой фазы? После появления первой капли жидкой фазы объем системы изотермически уменьшают в два раза; в) найдите парциальные давления и состав жидкой и газовой фаз. Смеси идеальны.

Ответ: а) 28,96 торр; б) $x(\text{этанола}) = 0,45$;
в) $P(\text{этанола}) = 24$; $P(\text{воды}) = 7,74$ торр;
 $x(\text{этанола}) = 0,558$.

Глава 12

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

12-1. На каком расстоянии энергия электростатического взаимодействия между ионами K^+ и Cl^- в воде равна средней энергии термического возбуждения (RT) при $25^\circ C$?

Ответ: 0,73 нм.

12-2. Вычислите в приближении Дебая–Хюккеля радиусы ионных атмосфер Ca^{2+} и Cl^- в $0,01M$ водном растворе $CaCl_2$ при $25^\circ C$.

Ответ: 1,73 нм.

12-3. При условиях предыдущей задачи рассчитайте энергии взаимодействия ионов со своими ионными атмосферами.

Ответ: для Cl^- : -338 Дж/моль;
для Ca^{2+} : -1350 Дж/моль.

12-4. При какой концентрации водного раствора KCl ($25^\circ C$) энергия взаимодействия иона со своей ионной атмосферой равна $0,1kT$?

Ответ: $0,016M$.

12-5. Приняв, что образование ионной пары K^+-Cl^- приводит к полному разрушению ионных атмосфер, оцените расстояние, на которое должны приблизиться ионы, чтобы образование ионной пары в растворе $0,01M$ KCl при $25^\circ C$ было энергетически выгодно.

Ответ: 4,5 нм.

12-6. Определите ионную силу раствора, содержащего 0,01 моль H_2SO_4 и 0,02 моль $MgSO_4$ в 1000 г воды. Плотность раствора примите равной 1 г/см³.

Ответ: $0,11M$.

12-7. С помощью предельного закона Дебая–Хюккеля найдите средний коэффициент активности $K_3Fe(CN)_6$ в растворе моляльности 0,001.

Ответ: 0,76.

12-8. Вычислить степень диссоциации дихлоруксусной кислоты в $0,01M$ водном растворе при $25^\circ C$, пользуясь для опре-

деления коэффициентов активности предельным законом Дебая—Хюккеля.

Ответ: 0,83.

12-9. Определите рН без учета и с учетом (по Дебаю—Хюккелю) неидеальности в водном растворе, содержащем 0,05М НСl и 0,1М К₂SO₄ при 25 °С.

Ответ: 2,11; 1,78.

12-10. Растворимость хлорида серебра в воде при 25 °С равна $1,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Пользуясь предельным законом Дебая—Хюккеля, оцените его растворимость в 0,2М водном растворе сульфата натрия.

Ответ: $3,2 \cdot 10^{-5}$ М.

12-11. Пользуясь справочными данными, найдите область концентраций НСl, в которой экспериментальные значения коэффициента активности не более чем на 5 % отклоняются от рассчитанных на основе закона Дебая—Хюккеля: а) без учета; б) с учетом диаметра ионов.

Ответ: а) $\leq 0,03$ М; б) $\leq 0,5$ М.

12-12. Давление НСl над 4 % (мас.) водным раствором при 25 °С равно $4,4 \cdot 10^{-4}$ торр. Пользуясь предельным законом Дебая—Хюккеля, оцените давление НСl для 2 % (мас.) раствора.

Ответ: $2,3 \cdot 10^{-4}$ торр.

12-13. Рассчитайте парциальное давление НСl над 2М водным раствором соляной кислоты при 25 °С, используя справочные значения экспериментально найденных коэффициентов активности.

Ответ: 0,0015 торр.

12-14. Исходя из предельного закона Дебая—Хюккеля и воспользовавшись уравнением Гиббса—Дюгема, получите уравнение для коэффициента активности растворителя.

12-15. Рассчитайте: а) исходя из предельного закона Дебая—Хюккеля, γ_{\pm} , a_{\pm} и a для 0,05М водного раствора ВаСl₂ при 0 °С; б) активность воды в этом растворе с помощью уравнения Гиббса—Дюгема; в) понижение температуры замерзания раствора, полагая, что он является предельно разбавленным; г) пониже-

ние температуры плавления, используя результаты, полученные в б) (температурную зависимость активности воды не учитывайте).

Ответ: а) $\gamma_{\pm} = 0,42$; $a_{\pm} = 0,033$; $a = 3,62 \cdot 10^{-5}$

б) 0,999767; в) 0,28 К; г) 0,045 К.

12-16. Активность $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в 0,01 моляльном растворе равна $2,87 \cdot 10^{-8}$. Найдите средний ионный коэффициент активности.

Ответ: 0,57.

12-17. Среднеионный коэффициент активности KCl в растворе при моляльности 0,01 равен 0,902. Среднеионный коэффициент активности KNO_3 в растворе той же концентрации равен 0,898. Определите коэффициент активности анионов NO_3^- , приняв, что коэффициенты активности ионов K^+ и Cl^- одинаковы.

Ответ: 0,894.

12-18. Коэффициент распределения HNO_3 между водной и органической фазами равен 2000. Вычислите коэффициент активности HNO_3 в органической фазе, если моляльность водного раствора равна 0,01.

Ответ: 1630.

12-19. Определите активность и среднеионную активность CaCl_2 в водном растворе при $m = 0,05$ (25 °С).

Ответ: $a = 9,88 \cdot 10^{-5}$; $a_{\pm} = 0,046$.

12-20. Мембрана разделяет равные объемы растворов 0,001M натриевой соли белка и 0,001M NaCl . Рассчитайте равновесные концентрации Na^+ в каждом растворе, если мембрана проницаема для NaCl и непроницаема для белка. (Перенос воды не учитывайте, растворы считайте идеальными.)

Ответ: 4/3000 и 2/3000M.

12-21. Воспользовавшись значениями стандартных энергий Гиббса образования ионов в водном растворе и термодинамическими величинами хлорида серебра, рассчитайте его растворимость в воде при 25 °С.

Ответ: $1,4 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

12-22. Рассчитайте произведение активностей BaSO_4 при 25 °С в водном растворе, используя термодинамические функции

ионов. Сравните полученный результат со справочным значением ПР. Рассчитайте растворимость этой соли: а) в чистой воде; б) в 0,001M растворе серной кислоты; в) в 0,1M растворе соляной кислоты.

Ответ: а) $1 \cdot 10^{-5} M$; б) $1,9 \cdot 10^{-7} M$; в) $1,3 \cdot 10^{-5} M$.

12-23. Рассчитайте растворимость сульфида никеля в воде при стандартных условиях: а) без учета гидролиза; б) с учетом гидролиза.

Ответ: а) $6 \cdot 10^{-11} M$; б) $2,6 \cdot 10^{-7} M$.

12-24. Рассчитайте константу равновесия реакции $Ag(тв) + Fe^{3+} = Fe^{2+} + Ag^+$ при 25 °С в водном растворе.

Ответ: 0,33.

12-25. Растворимость хлорида серебра в воде равна $8,9 \cdot 10^{-5}$ г в 100 г раствора при 10 °С и $19,5 \cdot 10^{-5}$ г при 26 °С. Найдите теплоту и энтропию растворения.

Ответ: 69 кДж/моль; 44,5 Дж/(моль·К).

12-26. С позиций предельного закона Дебая–Хюккеля рассмотрите, как повлияет увеличение ионной силы на следующие ионные равновесия:

- а) $Fe^{3+} + Cr^{2+} = Fe^{2+} + Cr^{3+}$; б) $Fe^{3+} + Cu^+ = Fe^{2+} + Cu^{2+}$;
в) $MnO_4^- + Cu^+ = MnO_4^{2-} + Cu^{2+}$; г) $Sn^{4+} + 2Fe^{2+} = Sn^{2+} + 2Fe^{3+}$.

Ответ: а) не влияет; б) сдвиг влево; в) сдвиг вправо; г) сдвиг влево.

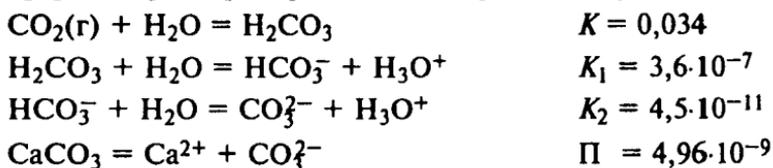
12-27. С позиций теории Дебая–Хюккеля рассмотрите осмотическое давление раствора сильного электролита.

12-28. В растворе в равновесии с осадками находится несколько одновалентных солей с общим катионом: MX_1, MX_2, \dots, MX_n , произведения растворимости которых равны $\Pi_1, \Pi_2, \dots, \Pi_n$ соответственно. Найдите концентрацию ионов M^+ и X_j^- в растворе.

Ответ: $[M^+] = \sqrt{\sum_i \Pi_i}$, $[X_j^-] = \Pi_j / \sqrt{\sum_i \Pi_i}$.

12-29. Давление углекислого газа в атмосфере составляет около $330 \cdot 10^{-6}$ бар. а) Рассчитайте ионный состав раствора и значение рН воды, находящейся в равновесии с газообразным углекислым газом; б) то же в присутствии осадка $CaCO_3$. Как за-

висят найденные величины от давления углекислого газа в атмосфере? Параметры происходящих реакций приведены ниже:



Ответ: а) $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_1 K P(\text{CO}_2)} = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л;
 $[\text{CO}_3^{2-}] = K_2 = 4,5 \cdot 10^{-11}$ моль/л; рН = 5,7;
 б) $[\text{HCO}_3^-] = \sqrt[3]{2\Pi K_1 K P(\text{CO}_2) / K_2} = 10^{-3}$ моль/л;
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{\sqrt[3]{(K_1 K P(\text{CO}_2))^2}}{\sqrt[3]{2\Pi / K_2}} = 4 \cdot 10^{-9}$ моль/л;
 $[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{\sqrt[3]{(2\Pi / K_2)^2}}{\sqrt[3]{K_1 K P(\text{CO}_2)}} = 1,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л;
 $[\text{Ca}^{2+}] = \Pi^{1/2} = 7 \cdot 10^{-5}$ моль/л; рН = 8,4.

12-30. Используя данные об энергиях Гиббса образования твердых солей и ионов в воде, рассчитайте растворимость CaSO_4 .

Ответ: $\text{ПР} = 1,7 \cdot 10^{-5}$.

12-31. Сколько CaCO_3 следует растворить в одном литре водного раствора, чтобы рН раствора, находящегося в равновесии с атмосферным CO_2 , стал равным 7?

Ответ: $2 \cdot 10^{-4}$ моль.

12-32. Известно, что азот и кислород могут участвовать в реакции $2\text{N}_2 + 5\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}^+ + 4\text{NO}_3^-$. Считая, что океан покрывает всю планету со средней глубиной 2620 м, а средняя высота атмосферы 10 км и температуры атмосферы и океана равны 15 °С, найдите равновесный состав атмосферы и океана, рН в океане. Объясните, почему реальная ситуация отличается от равновесной.

Ответ: содержание кислорода 0,3 % от исходного, азота – 89 %, рН = 1,65.

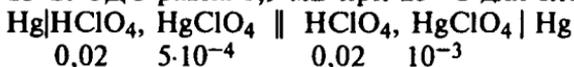
Глава 13

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

13-1. Два куска одного металла находятся при разных давлениях и разделены оксидом этого металла. Какого порядка разность давлений необходимо создать, чтобы получить разность потенциалов 1 мВ? Какой металл будет давать наибольшую ЭДС при заданной разности давлений?

Ответ: 100 – 1000 бар. Цезий.

13-2. ЭДС равна 8,9 мВ при 25 °С для элемента



(цифры внизу указывают молярности электролитов в водном растворе). Согласуется ли это с уравнением Нернста? Какой вывод можно сделать на основании этих данных?

Ответ: да, при $Z = 2$, (Hg_2^{2+}).

13-3. В топливном элементе происходит окисление гидразина молекулярным кислородом. Электродная реакция окисления гидразина в щелочном электролите имеет вид $\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4e^-$. Найдите стандартную ЭДС гидразин-кислородного топливного элемента, считая, что $\Delta_f G^\circ(\text{N}_2\text{H}_4, \text{раствор}) = +128,4$ кДж/моль.

Ответ: -1,16 В.

13-4. При 1000±1500 К ЭДС цепи с твердым электролитом $\text{Pt} | \text{Fe}, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{FeCr}_2\text{O}_4 | \text{ZrO}_2(+\text{CaO}) | \text{O}_2(0,21 \text{ бар}) | \text{Pt}$ описывается уравнением $E^0(\text{В}) = 1,669 - 4,6 \cdot 10^{-4} T$. Определите ΔH_{298}° , ΔS_{298}° и ΔG_{298}° реакции образования хромита железа из простых оксидов: $\text{FeO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 = \text{FeCr}_2\text{O}_4$.

Ответ: -57,2 кДж/моль; -6,87 Дж/(моль·К);
-55,2 кДж/моль.

13-5. Рассчитайте ЭДС при 25 °С элементов:

- а) $\text{Zn}, \text{Zn}^{2+} (a = 0,5) \parallel \text{Cu}^{2+} (a = 0,005), \text{Cu}$;
- б) $\text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ бар}) | \text{HCOOH} (0,1\text{М}) \parallel \text{KCl} (0,1\text{М}) | \text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ бар})$;
- в) $\text{Pt}, \text{H}_2 (1 \text{ бар}) | \text{HCl} (m = 0,05) | \text{Pt}, \text{Cl}_2 (1 \text{ бар})$.

Ответ: а) 1,041 В; б) 0,280 В; в) 1,52 В.

13-6. Вычислите ЭДС при 25 °С трех концентрационных цепей

A_2 (г, 1 бар), $Pt|HCl|Pt, A_2$ (г, 0,1 бар),
где $A = a)$ H; б) O, в) Cl.

Ответ: а) 0,03 В; б) $-0,015$ В; в) $-0,03$ В.

13-7. Вычислите ЭДС цепи $Vr_2(ж), Pt|HBr|Pt, Vr_2$ (г, 10 торр)
при $25^\circ C$.

Ответ: $-0,039$ В.

13-8. ЭДС элемента $Ag, Ag^+ (a = 0,001)||A^+ (a = x), Ag$ равна
59 мВ при $25^\circ C$. Найдите x .

Ответ: 0,01 М.

13-9. Рассчитайте ЭДС свинцового аккумулятора при $25^\circ C$
 $Pb|H_2SO_4|PbO_2$ при концентрациях серной кислоты а) 3,84 М и б)
1,12 М. Активность воды в этих растворах равна 0,79 (а) и 0,907 (б).

Ответ: а) 2,07 В; б) 1,92 В.

13-10. ЭДС меднооксидного элемента равна 0,89 В. Какая из
указанных реакций является ЭДС-определяющей:

а) $Zn + 2CuO = ZnO + Cu_2O$; б) $Zn + CuO = ZnO + Cu$;
в) $Zn + Cu_2O = ZnO + 2Cu$

Ответ: в).

13-11. Стандартные потенциалы для реакций $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$
и $Fe = Fe^{3+} + 3e^-$ равны соответственно $-0,440$ и $-0,036$ В.
Найдите стандартный потенциал реакции $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e^-$.

Ответ: 0,772 В.

13-12. Из стандартных электродных потенциалов Cr^{3+}, Cr ;
 Cr^{2+}, Cr ; Cu^{2+}, Cu ; Cu^+, Cu найдите константу равновесия (при
 $25^\circ C$) реакции $Cr^{3+} + Cu^+ = Cr^{2+} + Cu^{2+}$.

Ответ: $3,6 \cdot 10^{-10}$.

13-13. В элементе, составленном из нестехиометрического ок-
сидного и обратимого водородного электродов

$Pt|MO_m|H^+|H_2$ (1 бар), Pt,

протекает реакция $MO_m + xH_2 = MO_{m-x} + xH_2O$. Величина
 $E^0(m)$ определяется соотношением $E^0(m) = \lim_{x \rightarrow 0} E^0(m, x)$. Найдите
связь $E^0(m)$ с $\Delta_r G^0(m, x)$ — стандартной энергией Гиббса обра-
зования нестехиометрического оксида MO_{m-x} .

Ответ: $-\frac{\partial}{\partial x} \Delta_r G^0(m, x = 0) = 2eFE^0(m) + \Delta_r G^0(H_2O)$.

13-14. Рассчитайте растворимость хлорида серебра в воде при 25 °С, используя стандартные электродные потенциалы Ag^+ , Ag и Cl_2 , Cl^- .

Ответ: $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

13-15. ЭДС элемента, состоящего из серебряного электрода, покрытого AgCl , водородного электрода и 0,1 моляльного раствора HCl в качестве электролита, равна 0,3316 В при 25 °С и $P(\text{H}_2) = 0,962$ бар. Используя предельный закон Дебая–Хюккеля, рассчитайте стандартный электродный потенциал для реакции $\text{AgCl} + e^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$.

Ответ: 0,195 В.

13-16. ЭДС элемента $\text{Pb}|\text{PbI}_2(\text{тв})|\text{I}^-(a = 1)||\text{Pb}^{2+}(a = 0,01)|\text{Pb}$ равна 0,1728 В при 25 °С. Определите растворимость PbI_2 .

Ответ: 0,0015 М.

13-17. ЭДС цепи $\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{NaCl}(m)||\text{NaOH}(m)|\text{H}_2(1 \text{ бар}), \text{Pt}$ для разбавленных растворов не зависит от m и равна при 25 °С 1,0508 В. Вычислите ионное произведение воды.

Ответ: $9,75 \cdot 10^{-15}$.

13-18. Найдите значение стандартного электродного потенциала хлорсеребряного электрода из следующих измерений ЭДС цепи $\text{Pt}, \text{H}_2(1 \text{ бар})|\text{HCl}(m)|\text{AgCl}, \text{Ag}$ при 25 °С:

m	0,005	0,010	0,020	0,040
$E, \text{В}$	0,496	0,464	0,430	0,38

Ответ: $0,220 \pm 0,003 \text{ В}$.

13-19. Рассчитайте ЭДС цепи $\text{Cd}(x_1)\text{Hg}|\text{CdSO}_4(\text{p-p})|\text{Cd}(x_2)\text{Hg}$ при концентрациях кадмия в амальгамах $x_1 = 1,75 \cdot 10^{-2}$ и $x_2 = 1,75 \cdot 10^{-4}$ и температуре 25 °С, приняв, что Cd и Hg образуют идеальный раствор. Найдите отношение коэффициентов активности, если наблюдаемая ЭДС равна 59,26 мВ.

Ответ: 1,225 В.

13-20. Найдите коэффициент активности Pb в сплаве Pd-Bi , если для элемента $\text{Pb}_{\text{тв}}|\text{BiCl}_2, \text{LiCl}, \text{KCl}|\text{Pb}_{0,25}\text{Bi}_{0,75}$ при 700 К $E = 60$ мВ.

Тв. расплав расплав

Ответ: 0,545.

13-21. ЭДС элемента $\text{Pt}, \text{H}_2(1 \text{ бар})|\text{HBr}(m = 0,1)|\text{AgBr}, \text{Ag}$ при 25 °С равна 0,2 В. Найти рН 0,1 моляльного раствора HBr .

Ответ: 1,09.

13-22. Найдите K_p реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$, если для элемента Pt, $\text{H}_2|\text{HCl}(\text{водн. р-р})|\text{Cl}_2$, Pt при $P(\text{H}_2) = P(\text{Cl}_2) = 570$ торр, $P(\text{HCl}) = 190$ торр и при температуре 30°C $E = 1$ В.

Ответ: $2 \cdot 10^{32}$.

13-23. Используя стандартные электродные потенциалы и $\Delta_f G_{298}^0(\text{HCl}_{\text{газ}})$, рассчитайте константу Генри для процесса растворения HCl в воде.

Ответ: $2 \cdot 10^6$.

13-24. ЭДС элемента, работающего за счет реакции $\text{Cd} + \text{PbCl}_2 = \text{CdCl}_2 + \text{Pb}$, равна 0,188 В при 25°C . Для этого элемента $(\partial E/\partial T)_P = -4,8 \cdot 10^{-4}$ В/К. Определите $\Delta_r H_{298}^0$, $\Delta_r S_{298}^0$ и $\Delta_r G_{298}^0$ реакции. Найдите количество теплоты, выделяющееся в рассматриваемой электрохимической системе при стандартных условиях, если гальванический элемент работает: а) обратимо; б) необратимо, не совершая полезной работы; в) совершая работу с к.п.д., равным 0,75.

Ответ: $\Delta_r H_{298}^0 = -63,9$ кДж/моль;

$\Delta_r S_{298}^0 = -92,6$ Дж/(моль·К); $\Delta_r G_{298}^0 = -36,3$ кДж/моль;

а) $-27,6$; б) $-63,9$; в) $-36,7$ кДж.

13-25. Температурная зависимость ЭДС гальванического элемента Ag, $\text{AgCl}|\text{HCl} (a = 1)|\text{Cl}_2$, Pt определяется выражением $E^0(\text{В}) = 1,265 - 3,1 \cdot 10^{-4}T - 4,8 \cdot 10^{-7}T^2$. Найдите $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r S_{298}^0$ реакции $\text{Ag} + 0,5\text{Cl}_2 = \text{AgCl}$.

Ответ: $-126,2$ кДж/моль; $-57,5$ Дж/(моль·К).

13-26. ЭДС гальванического элемента, в котором протекает реакция $2\text{Ag} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 2\text{AgCl} + 2\text{Hg}$, определяется выражением $E^0(\text{В}) = -0,0556 + 3,388 \cdot 10^{-4}T$. Найдите количество тепла, поглощающегося при работе этого элемента, и изменение энthalпии в результате реакции.

Ответ: 19,5; 11 кДж/моль.

13-27. Обратимый гальванический элемент работает в адиабатических условиях. а) Как будет изменяться температура системы при протекании реакции:



2. $\text{Pb} + \text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (насыщенный раствор) = $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ ($m = 0,555$) + Cu при 0°C ? б) Как будет изменяться температура в обоих случаях, если реакция протекает без совершения работы?

Ответ: а) 1 – понижаться; 2 – повышаться;

б) 1, 2 – повышаться.

13-28. Дайте качественный график изменения ЭДС элемента $\text{Bi}, \text{BiCl}_3(\text{ж}) | \text{PbCl}_2(\text{тв}), \text{Pb}$ с изменением температуры от 250 до 350°C .

13-29. Как изменится ЭДС элемента Даниэля–Якоби при 20°C и моляльностях растворов электролитов $0,01$, если внешнее давление увеличить от 1 до 1000 бар? Плотности цинка и меди равны 7180 и 8960 $\text{кг}/\text{м}^3$ соответственно. Примите, что парциальные молярные объемы ZnSO_4 и CuSO_4 в растворе одинаковы.

Ответ: $2,5$ мВ.

13-30. Каким соотношением связаны изменения внешнего давления и температуры, если фиксировано значение ЭДС обратимого гальванического элемента?

13-31. Вычислите константу диссоциации иона тетрааммина меди(II), используя стандартные окислительные потенциалы реакций $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}(\text{тв})$ и $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- = \text{Cu}(\text{тв}) + 4\text{NH}_3$ ($-0,053$ В).

Ответ: $1,66 \cdot 10^{13}$.

13-32. Вычислите диффузионный потенциал на границе двух водных растворов LiCl с концентрациями $0,01$ н. и $0,001$ н. Подвижности Li^+ и Cl^- равны $38,7$ и $76,3$ $\text{см}^2/\text{ом}$ соответственно.

Ответ: 19 мВ.

13-33. Какой знак имеет E^0 изотопно-водородного элемента $\text{Pt}, \text{D}_2 | \text{D}^+ | \text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt}$? Оцените порядок величины ЭДС.

Ответ: $-1,8 \cdot 10^{-5}$ В.

Глава 14

ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

14-1. Пористый материал состоит из сферических частиц диаметром d с плотностью ρ . Выведите уравнение, связывающее удельную поверхность $S(\text{м}^2/\text{г})$ с d и ρ .

Ответ: $S = 6/(\rho d)$.

14-2. Найдите увеличение удельной поверхности кварца ($\rho = 2,2 \text{ г/см}^3$) при изменении d от 10^{-3} до 10^{-9} м.

Ответ: 10^6 .

14-3. Для определения суммарной пористости (V_{Σ} , $\text{см}^3/\text{г}$) катализаторов, носителей, адсорбентов и других пористых тел необходимо знать величины истинной плотности ρ и кажущейся плотности δ (г/см^3 тела, включая поры). Установите связь между указанными величинами.

Ответ: $V_{\Sigma} = 1/\delta - 1/\rho$.

14-4. Пористое тело с одинаковыми сферическими полостями диаметром d имеет объем пор (пористость) V_{Σ} и истинную плотность ρ . Определите удельную поверхность.

Ответ: $6V_{\Sigma}/d$.

14-5. Постройте зависимость $P(\text{H}_2\text{O})$ над вогнутым мениском от радиуса капилляра (принимая угол смачивания нулевым) при 20°C в диапазоне изменения радиуса от $1,5$ до 10^3 нм.

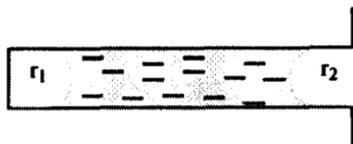
Ответ: $P(\text{H}_2\text{O}, R = 1,5 \text{ нм}) = 0,0114 \text{ бар};$
 $P(\text{H}_2\text{O}, R = 10^3 \text{ нм}) = 0,0233 \text{ бар}.$

14-6. Определите направление переноса вещества в системе: а) двух несоприкасающихся капель различного радиуса; б) в случае их касания; в) двух некасающихся пузырьков в жидкости (или твердой фазе); г) касающихся пузырьков разного радиуса.

14-7. Оцените изменение температуры замерзания водяных капель в зависимости от радиуса (мм): 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} .

14-8. Рассчитайте давление в пузырьке газа, находящемся в заполненном жидкостью капилляре (см. рис.) с радиусом ме-

нискон r_1 и r_2 (P_1 — давление в пузырьке; P_2 — внешнее давление).



Ответ: $P_1 = P_2 + 2\sigma(1/r_1 - 1/r_2)$.

14-9. Поверхностное натяжение (мН/м) расплава SiO_2 равно ~400, расплавов метасиликатов: лития ~375, кальция ~400, марганца ~415. Где преимущественно будут размещаться ионы металлов в гетерогенных бинарных системах из расплавов, образованных из SiO_2 и оксида металла в трех указанных случаях?

Ответ: поверхность расплава будет обогащена литием и обеднена марганцем.

14-10. Оцените силу, необходимую для разъединения двух плоских пластин с поверхностью S при размере зазора h , заполненного смачивающей жидкостью с поверхностным натяжением σ .

Ответ: $2\sigma S/h$.

Глава 15

АДСОРБЦИЯ

15-1. Найдите величину адсорбции фенола в водных растворах с концентрациями 0,05; 0,2 и 0,3 моль/л при 20 °С по данным о поверхностном натяжении:

с, моль/л	0,050	0,127	0,268	0,496
σ, мН/м	67,88	60,10	51,58	44,97

Ответ:

с, моль/л	0,050	0,2	0,3
$\Gamma \cdot 10^6$, моль/см ²	1,5	4,2	5,3

15-2. Два сосуда разделены вентилем. В первом сосуде объемом 100 см³ при 300 К содержится кислород при давлении 1 торр. Другой сосуд имеет объем 200 см³, находится при температуре 600 К, свободен от газа и содержит 0,5 г оксида алюминия с удельной поверхностью 150 м²/г. После открытия вентиля в системе устанавливается равновесное давление кислорода 0,2 торр. Рассчитайте из этих измерений увеличение степени покрытия поверхности, принимая, что монослойному заполнению соответствует $7 \cdot 10^{14}$ молекул O₂ на см².

Ответ: 0,00368.

15-3. Установите связь между количеством адсорбированных молекул на единице поверхности N_a , числом ударов молекул о единицу поверхности в единицу времени ν , коэффициентом прилипания α и средним временем жизни молекулы на поверхности τ .

Ответ: $N_a = \alpha \nu \tau$.

15-4. Принимая число адсорбционных мест на поверхности (величину монослойной адсорбции) равным 10^{15} молекул/см², определите среднее время жизни молекулы O₂ на поверхности при 300 К и $P = 10$ торр, если равновесная степень покрытия составляет: а) 10^{-6} ; б) 10^{-3} ; в) 0,9.

Ответ: а) $2,8 \cdot 10^{-13}$ с; б) $2,8 \cdot 10^{-10}$ с; в) $2,5 \cdot 10^{-6}$ с.

15-5. Полагая, что $\tau/c = 10^{-13} \exp[Q/(RT)]$, найдите среднее время жизни при следующих значениях теплоты адсорбции Q (кДж/моль): а) 0,5; б) 5; в) 25; г) 100; д) 400.

Ответ: а) $1,2 \cdot 10^{-13}$; б) $7,5 \cdot 10^{-13}$; в) $2,4 \cdot 10^{-9}$; г) $3,4 \cdot 10^4$; д) $1,3 \cdot 10^{57}$ с.

15-6. Адсорбция азота на слюде при 90 К хорошо описывается изотермой Ленгмюра. При давлениях 5 и 20 бар величины адсорбции (в мм^3 при стандартных условиях) составляют 18 и 30 соответственно. Найдите максимальное количество азота, которое может адсорбироваться при этой температуре.

Ответ: $38,6 \text{ мм}^3$.

15-7. Оцените теплоту адсорбции криптона на древесном угле, используя следующие количества N адсорбированного газа:

T, К	$N \cdot 10^{-13}$, молекул/см ²	
	5 торр	15 торр
273,2	0,7	2,0
193,5	3,9	7,6

Для оценки используйте изотерму Ленгмюра.

Ответ: $14,9 \text{ кДж/моль}$.

15-8. В системе газ – поверхность установилось ленгмюровское адсорбционное равновесие одноатомного газа А. Как изменится P_A и θ_A , если в систему добавить двухатомный газ B_2 , который адсорбируется с диссоциацией на тех же местах. Считайте заданными: объем системы, температуру, количество адсорбционных мест, исходные количества обоих газов и их адсорбционные константы.

15-9. При некоторой температуре T и давлении P одноатомного газа А на поверхности достигается степень покрытия θ_A , равная 0,5. При тех же температуре и давлении двухатомного газа B_2 , адсорбирующегося с диссоциацией, степень покрытия θ_B также равна 0,5. Найдите равновесные степени покрытия при совместной адсорбции газов А и B_2 , если парциальные давления газов равны: а) $P_A = P_{B_2} = P$; б) $P_A = P_{B_2} = 4P$. Адсорбция носит ленгмюровский характер.

Ответ: а) $\theta_A = \theta_B = 1/3$; б) $\theta_A = 4/7$; $\theta_B = 2/7$.

15-10. Теплоты адсорбции газов А и В отличаются на 40 кДж/моль , энтропии одинаковы. Найдите θ_A/θ_B при совместной адсорбции, если $P(A) = P(B)$ и $T = 298 \text{ К}$.

Ответ: 10^7 .

15-11. Двухатомная молекула при адсорбции может ориентироваться параллельно поверхности, занимая два места, и перпендикулярно, занимая одно адсорбционное место. В духе модели Ленгмюра выведите уравнение изотермы адсорбции.

$$\text{Ответ: } a = \frac{(K_1 + K_2)P}{1 + (K_1 + 2K_2)P}.$$

15-12. Решите предыдущую задачу, заменив вариант параллельной адсорбции на диссоциативную адсорбцию.

$$\text{Ответ: } a = \frac{K_1P + 0,5\sqrt{K_2P}}{1 + K_1P + \sqrt{K_2P}}.$$

15-13. Приняв толщину адсорбционного слоя равной диаметру молекулы и считая монослой плотноупакованным, оцените объемную плотность адсорбированного газа. При каком давлении трехмерный идеальный газ будет иметь такую же плотность? Какому уменьшению энтропии соответствует такое сжатие? Какой должна быть теплота процесса, чтобы он мог протекать самопроизвольно при стандартных условиях?

$$\text{Ответ: } P \sim 1000 \text{ бар; } \Delta S \sim -60 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К);}$$

$$\Delta H \sim -20 \text{ кДж/моль.}$$

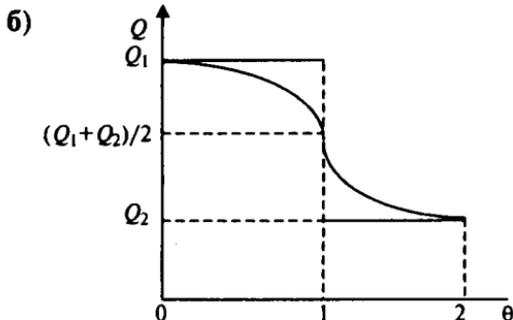
15-14. На поверхности оксида металла диссоциативная адсорбция кислорода может происходить в двух атомных формах:



где Z_1 и Z_2 обозначают адсорбционные места, на которых адсорбция происходит с различной теплотой Q_1 и Q_2 и которые имеют различные степени покрытия θ_1 и θ_2 , дающие в сумме общую степень покрытия $\theta = \theta_1 + \theta_2$. а) Выразите через указанные величины изостерическую теплоту адсорбции кислорода, определяемую соотношением $Q = (\partial \ln P / \partial \beta)_\theta$, где $\beta = -1/RT$. При выводе примите, что энтальпии и энтропии адсорбции на местах Z_1 и Z_2 не зависят от температуры. б) С помощью полученного уравнения проанализируйте, как зависит Q от θ . в) Рассмотрите случай, когда $\theta = 1$. (Считайте пределы изменения θ_1 и θ_2 от 0 до 1.)

$$\text{Ответ: а) } Q = \frac{Q_1\theta_1(1 - \theta_1) + Q_2\theta_2(1 - \theta_2)}{\theta_1(1 - \theta_1) + \theta_2(1 - \theta_2)};$$

в) $(Q_1 + Q_2)/2$;



15-15. Нередко теплота адсорбции уменьшается с увеличением степени покрытия по линейному закону. Исходя из изотермы Ленгмюра, покажите, что в этом случае при средних покрытиях справедлива изотерма адсорбции Темкина $\theta = 1/f \ln \alpha_0 P$, где f и α_0 – константы.

15-16. Для расчета поверхности твердых тел обычно используют уравнение адсорбции БЭТ:

$$\frac{\alpha}{\alpha_m} = \frac{Ch}{(1-h)[1+(C-1)h]},$$

где α – величина адсорбции при относительном давлении; $h = P/P_s$ (P_s – давление насыщенного пара); α_m – величина адсорбции в заполненном монослое; C – энергетическая константа, приближенно равная $\exp[\Delta Q/RT]$, где ΔQ – разность теплот адсорбции и конденсации (на свободной поверхности жидкости). Определите зависимость относительного давления, при котором образуется монослой h_m (при $\alpha/\alpha_m = 1$), от константы C .

Ответ: $h = 1/(1 + \sqrt{C})$.

15-17. Проанализируйте изменение формы изотермы адсорбции БЭТ (см. предыдущую задачу) при изменении C от 1 до 100. Исследуйте область от $C = 0$ до $C = 1$.

15-18. Полагая $\Delta Q = \text{const}$, определите зависимость формы изотермы БЭТ от температуры.

15-19. Учитывая взаимодействие только между ближайшими соседями, сравните устойчивость двух 13-атомных кластеров, в каждом из которых центральный атом окружен 12 атомами, расположенными: а) как в гранцентрированной кубической

решетке (кубооктаэдр); б) по вершинам икосаэдра. В обоих случаях расстояния между атомами считать одинаковыми.

Ответ: икосаэдр устойчивее.

15-20. Газ A_2 поглощается твердым телом, в объеме которого он полностью диссоциирует на атомы. Найдите соотношение между равновесным давлением газа A_2 и его концентрацией в твердом теле.

15-21. Тригидрид церия можно рассматривать как раствор внедрения водорода в металле, в котором атомы водорода занимают все тетраэдрические и октаэдрические пустоты плотнейшей упаковки атомов церия. Размер октаэдрических пустот больше, чем тетраэдрических. Какой тип пустот будет более обогащен дейтерием, если для приготовления тригидрида использовалась смесь протия и дейтерия?

Ответ: тетраэдр.

Глава 16

ТЕРМОДИНАМИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

16-1. Когда применение методов термодинамики неравновесных процессов (т.е. кинетико-термодинамического анализа) является более предпочтительным, чем применение методов традиционного “чисто кинетического” описания? Почему?

Ответ: в ситуации, когда неизвестен детальный механизм процессов, протекающих в системе, а концентрации хотя бы некоторых из компонентов близки к равновесным для соответствующих парциальных равновесий.

16-2. Необходимо рассчитать кинетику брутто-реакции $A \rightarrow B$, происходящей по механизму $A \xrightarrow{k_1} X \xrightarrow{k_2} B$ с константами скорости $k_1 = 10^8 \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 10^7 \text{ с}^{-1}$. В какой ситуации для решения данной задачи целесообразно использовать приемы термодинамики неравновесных процессов?

Ответ: в ситуации, когда накопленное количество вещества B близко к равновесному для процесса $A \rightleftharpoons B$.

16-3. Покажите, что скорость прироста энтропии термодинамической системы за счет протекания химической реакции равна произведению скорости реакции на химическое сродство, деленное на температуру $d_i S/dt = Av/T$, где A и v — сродство и скорость химической реакции соответственно.

16-4. Дайте определение потоку J термодинамического параметра и термодинамической силе X , соответствующей этому потоку.

Ответ: $J_{ai} = da_i/dt$, $X_{ai} = T\partial s/\partial a_i$.

16-5. Выведите выражение для термодинамической силы X_Q , вызывающей явления теплопроводности в сплошной среде без конвекции, и для скорости производства энтропии σ , вызванного этим явлением в соответствующей системе.

Ответ: $X_Q = -\frac{1}{T}\nabla T$, $\sigma = \frac{1}{T^2}(\nabla T, \nabla T)$.

16-6. Выведите выражение для термодинамической силы, вызывающей диффузию вещества.

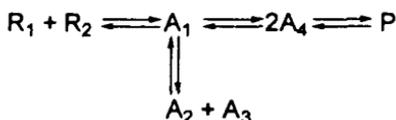
Ответ: $X_D = -T\nabla\mu_a/T$.

Ответ: а) $\mu_Q > \mu_{A1} = \mu_{A2} > \mu_{A3} = 2\mu_{A4} > \mu_P$;

б) $\sigma = \frac{1}{T} \nu(\mu_Q - \mu_P) = R\varepsilon_{\text{эфф}}(\tilde{n}_Q - \tilde{n}_P)(\ln \tilde{n}_Q - \ln \tilde{n}_P)$;

в) теорема применима при $A_{RP} \leq RT$, где R – газовая постоянная.

16-13. Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходных реагентов R_i в продукт P :



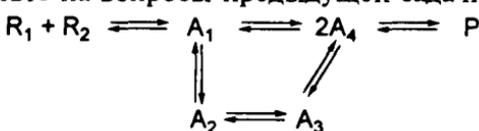
а) Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. б) Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? в) В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 1200 К, если сродство брутто-реакции $R_1 + R_2 \rightarrow P$ равно 2; 10; 50 кДж/моль?

Ответ: а) $\mu_R > \mu_{A1} = \mu_{A2} > \mu_{A3} = 2\mu_{A4} > \mu_P$;

б) $\sigma = \frac{1}{T} \nu(\mu_{R1} + \mu_{R2} - \mu_P) = R\varepsilon_{\text{эфф}}(\tilde{n}_{R1}\tilde{n}_{R2} - \tilde{n}_P)(\ln \tilde{n}_{R1} + \ln \tilde{n}_{R2} - \ln \tilde{n}_P)$. в) теорема применима при

$A_{R1R2,P} \leq 10$ кДж/моль.

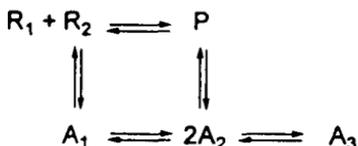
16-14. Ответьте на вопросы предыдущей задачи для процесса:



Ответ: а) $\mu_{R1} + \mu_{R2} > \mu_{A1} > 2\mu_{A4} > \mu_P$; $\mu_{A1} > \mu_{A2} > \mu_{A3} > 2\mu_{A4}$; б) как в задаче 16-13.

в) теорема применима при $A = 2$ кДж/моль.

16-15. Ответьте на вопросы задачи 16-13 для процесса:

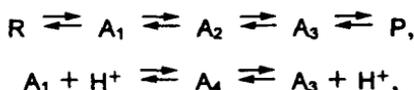


Ответ: а) $\mu_{R1} + \mu_{R2} > \mu_{A1} > 2\mu_{A2} = \mu_{A3} > \mu_P$;

б) как в задаче 16-13;

в) теорема применима при $A = 2$ кДж/моль.

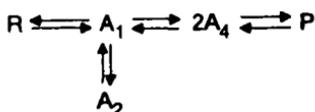
16-16. Ответьте на вопросы задачи 16-13 для процесса, изображенного на схеме



где A_i — промежуточные соединения; H^+ — протон из растворителя.

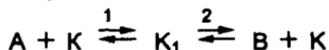
Ответ: а) $\mu_R > \mu_{A1} > \mu_{A2} > \mu_{A3} > \mu_P$; $\mu_{A1} > \mu_{H^+} > \mu_{A4} > \mu_{A3} + \mu_{H^+}$;
 б) как в задаче 16-13; в) при $A = 2$ кДж/моль.

16-17. Найдите выражение для стационарной скорости брутто-процесса $R \rightleftharpoons P$, осуществляющегося по механизму



Ответ: $v = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_1 \varepsilon_3 + \varepsilon_2 \varepsilon_3} (\tilde{n}_R - \tilde{n}_P)$.

16-18. Для каталитической брутто-реакции $A \rightleftharpoons B$, осуществляемой по механизму

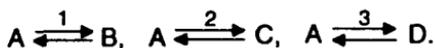


(где K — свободная форма активного центра катализатора; K_1 — его комплекс с субстратом) справедливо уравнение массобаланса $[K] + [K_1] = [K]_0$. Чему соответствует это уравнение при переходе к термодинамической форме записи кинетических уравнений? Напишите выражение для стационарной скорости данной каталитической брутто-реакции через термодинамические параметры.

Ответ: $v = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \tilde{n}_{K_0} (\tilde{n}_R - \tilde{n}_P)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) \left(1 + \frac{\varepsilon_2 \lambda}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \tilde{n}_R + \frac{\varepsilon_1 \lambda}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \tilde{n}_P \right)}$,

где $\lambda = \exp(\mu_K^0 / RT) - \exp(\mu_{K_1}^0 / RT)$.

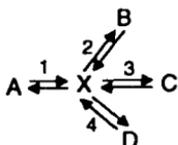
16-19. Напишите уравнения Онзагера для трех взаимодействующих мономолекулярных реакций гомогенной изотермической системы:



Объясните смысл всех входящих в эти выражения величин и напишите соотношения между ними. Как будут выглядеть эти уравнения, если концентрация компонента D является стационарной?

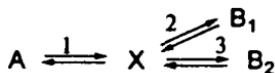
Ответ: $v_B = L_{BB}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_B) + L_{BC}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_C) + L_{BD}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_D)$
и т.д., $L_{BB} > 0$; $L_{BC} = L_{CB}$; $L_{BD} = L_{DB}$; $L_{CD} = L_{DC}$.

16-20. Для стационарного протекания параллельных реакций, представленных в задаче 16-19, найдите значения всех коэффициентов Онзагера, если взаимодействие реакций осуществляется через общий интермедиат X по схеме



Ответ: $L_{BB} = (\epsilon_1 \epsilon_2 + \epsilon_2 \epsilon_3 + \epsilon_2 \epsilon_4) / (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4)$;
 $L_{BC} = L_{CB} = -\epsilon_2 \epsilon_3 / (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4)$;
 $L_{BD} = L_{DB} = -\epsilon_2 \epsilon_4 / (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4)$ и т.д.

16-21. В реакционноспособной системе в стационарном режиме одновременно протекают параллельные брутто-реакции $A \rightleftharpoons B_1$ и $A \rightleftharpoons B_2$ по механизму

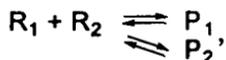


(где X — интермедиат) и есть диффузия компонентов из-за неоднородности системы.

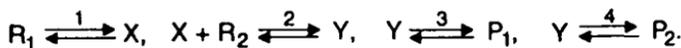
Найдите выражение для модифицированных уравнений Онзагера, описывающих взаимовлияние рассматриваемых брутто-реакций при наличии диффузии. Коэффициент диффузии для всех компонентов считайте одинаковым.

Ответ: диффузия не влияет на коэффициенты Онзагера.
 $L_{B_1 B_1} = (\epsilon_1 \epsilon_2 + \epsilon_2 \epsilon_3) / (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4)$; $L_{B_1 B_2} =$
 $= L_{B_2 B_1} = -\epsilon_2 \epsilon_3 / (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4)$ и т.д.

16-22. Найдите коэффициенты модифицированных уравнений Онзагера для стационарного протекания параллельных брутто-реакций



осуществляющихся по механизму, включающему общие интермедиаты X и Y:

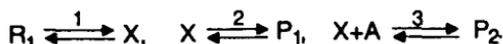


$$\text{Ответ: } L_{P_1, P_1} = \varepsilon_3 \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{n}_{R_2}} + \varepsilon_4 \right) / \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{n}_{R_2}} + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 \right);$$

$$L_{P_1, P_2} = L_{P_2, P_1} = -\varepsilon_3 \varepsilon_4 / \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{n}_{R_2}} + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 \right);$$

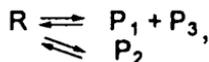
$$L_{P_2, P_2} = \varepsilon_4 \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{n}_{R_2}} + \varepsilon_3 \right) / \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \tilde{n}_{R_2}} + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 \right).$$

16-23. Брутто-реакция $R \rightleftharpoons P_1$ сопровождается протеканием параллельной брутто-реакции $R + A \rightleftharpoons P_2$. Найдите коэффициенты модифицированных уравнений Онзагера для взаимовлияния этих брутто-реакций при их стационарном протекании, если реакции протекают по механизму

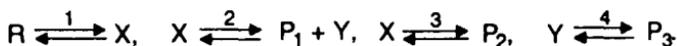


(где X — интермедиат). При каких условиях можно ожидать, что вместо образования побочного продукта P_2 интермедиат будет расходоваться на образование основного продукта P_1 ?

16-24. Найдите коэффициенты модифицированных уравнений Онзагера для стационарного протекания параллельных брутто-реакций

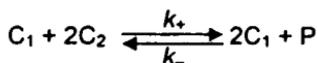


осуществляющихся по механизму, включающему общие интермедиаты X и Y:



$$\text{Ответ: } L_{P_2, P_2} = \varepsilon_3(\varepsilon_1 \varepsilon_2 P_1 + \varepsilon_1 \varepsilon_4 + \varepsilon_2 \varepsilon_4) / (\varepsilon_1 \varepsilon_2 P_1 + \varepsilon_2 \varepsilon_3 P_1 + \varepsilon_1 \varepsilon_4 + \varepsilon_2 \varepsilon_4 + \varepsilon_3 \varepsilon_4); \\ L_{P_2, P_1 + P_3} = L_{P_1 + P_3, P_2} = -\varepsilon_2 \varepsilon_3 \varepsilon_4 / (\varepsilon_1 \varepsilon_2 P_1 + \varepsilon_2 \varepsilon_3 P_1 + \varepsilon_1 \varepsilon_4 + \varepsilon_2 \varepsilon_4 + \varepsilon_3 \varepsilon_4).$$

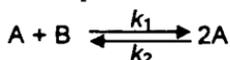
16-25. Найдите, является ли устойчивым стационарное состояние автокаталитической реакции



по концентрациям реагентов C_1 и C_2 .

Ответ: стационарное состояние по концентрации C_1 устойчиво при $\tilde{n}_1 > \tilde{n}_2^2 / 2\tilde{n}_p$; по концентрации C_2 устойчиво всегда.

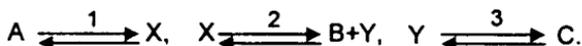
16-26. Найдите, при каких соотношениях между концентрациями реагентов А и В обратимая автокаталитическая реакция



может находиться в устойчивом стационарном состоянии по реагенту А. Как зависит это соотношение от абсолютной величины констант скорости?

Ответ: устойчивость не зависит от абсолютных значений констант устойчивости; стационарное состояние устойчиво при $\tilde{n}_A > \tilde{n}_B / 2$.

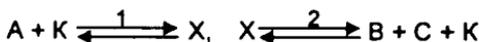
16-27. Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании брутто-реакции $A \rightleftharpoons B + C$, которая осуществляется по механизму



(где X и Y — интермедиаты).

$$\text{Ответ: } \Phi = \frac{\epsilon_1}{\tilde{n}_B} (\tilde{n}_A - \tilde{n}_X)^2 + \frac{\epsilon_1}{\tilde{n}_B} (\tilde{n}_X - \tilde{n}_B \tilde{n}_Y)^2 + \epsilon_3 (\tilde{n}_Y - \tilde{n}_C)^2.$$

16-28. Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании каталитической брутто-реакции $A \rightleftharpoons B + C$, которая осуществляется по механизму



(здесь K — свободная форма активного центра катализатора; X — каталитический интермедиат).

$$\text{Ответ: } \Phi = \epsilon_1 \left(\frac{\tilde{n}_X}{\tilde{n}_K} - \tilde{n}_A \right)^2 + \epsilon_2 \left(\frac{\tilde{n}_X}{\tilde{n}_K} - \tilde{n}_B \tilde{n}_C \right)^2.$$

16-29. Могут ли возникнуть осцилляции при протекании брутто-реакции $A \rightarrow B$, осуществляющейся по схеме



(где X и Y — интермедиаты)? Реакция протекает при 300 К; сродство brutto-реакции 20 кДж/моль.

Ответ: не могут.

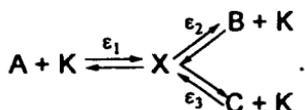
16-30. Могут ли возникнуть осцилляции при протекании brutto-реакции $A \rightarrow B$, осуществляющейся по схеме



(где X и Y — интермедиаты)? Реакция протекает при 300 К; сродство brutto-реакции: а) 2 кДж/моль; б) 20 кДж/моль.

Ответ: а) не могут; б) могут.

16-31. Каталитическое превращение $A \rightarrow B$, $A \rightarrow C$ на гетерогенном катализаторе идет через общий поверхностный интермедиат X по схеме



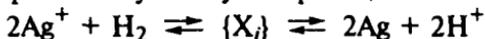
Допирование катализатора некоторой примесью понижает концентрацию активных центров K . При каком условии такое допирование повысит селективность процесса в отношении вещества B ? Считать, что химический потенциал $\mu_K = \mu^\circ_K + RT \ln([K])$.

Ответ: для данной схемы селективность реакции не изменится.

16-32. Может ли образоваться твердый осадок $AgCl$ по реакции



если Ag^+ одновременно участвует в реакции



(где $\{X_i\}$ — интермедиаты восстановления Ag^+)? Ответ аргументировать. Концентрация реактантов: $[AgNO_3] = 10^{-4} M$, $[Cl^-] = 10^{-2} M$, $P(H_2) = 1$ бар, $pH = 3$. $PP(AgCl) = 10^{-10} M^2$.

Ответ: может.

16-33. Известно, что для получения алмаза из графита требуется очень высокое (в десятки тысяч бар) давление. Нужны ли столь же высокие давления для получения алмаза путем разло-

жения метана по реакции $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$? Какие температуры требуется при этом использовать? Из справочников известно, что

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	ρ , г/см ³
Графит	0	5,740	2,265
Алмаз	1,828	2,833	3,515
CH ₄	-74,85	186,19	-
H ₂	0	130,52	-

Ответ: алмаз может получиться всегда при $\mu_{\text{CH}_4} - 2\mu_{\text{H}_2} > \mu_{\text{алмаз}}$.

16-34. Могут ли образоваться углеродные отложения (кокс) в ходе стационарного протекания каталитической брутто-реакции $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$, осуществляющейся по механизму



(где C_1 — углеродсодержащий интермедиат, способный кристаллизоваться с образованием графита)? Условия проведения процесса: температура 1000 К, $P(\text{CH}_4) = P(\text{CO}) = 1$ бар, $P(\text{H}_2\text{O}) = = 10$ бар, $P(\text{H}_2) = 3$ бар.

Необходимые данные приведены в таблице.

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	ρ , г/см ³
Графит	0	5,740	2,265
CH ₄	-74,85	186,19	-
H ₂	0	130,52	-
CO	-110,52	197,54	-
H ₂ O (г)	-241,82	188,72	-

Рассмотреть отдельно ситуации, когда лимитирующей стадией является: а) реакция (1); б) реакция (2).

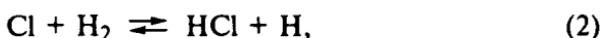
Ответ: а) нет; б) да.

16-35. Реакция диспропорционирования CO на кобальтовом катализаторе протекает по механизму $2\text{CO} \rightarrow \text{C}_p + \text{CO}_2$, $\text{C}_p \rightarrow \text{C}_{\text{гр}}$ (где C_p — углерод, растворенный в частицах Co; $\text{C}_{\text{гр}}$ — фаза графита на поверхности катализатора). Найдите максимально и минимально возможные концентрации углерода, растворенного в кобальте в ходе протекания реакции при 800 К, если $P_{\text{CO}} = P_{\text{CO}_2} = 0,5$ бар, $\mu_{\text{CO},800}^\circ = -245$, $\mu_{\text{CO}_2,800}^\circ = -512$,

$\mu^{\circ}_{C_{гр},800} = -5$, $\mu_{C_p,800} = 20 + 0,001RT \ln x$ кДж/моль (x – мольная доля углерода, растворенного в кобальте).

Ответ: $\mu_{C_p}(\max) = 2\mu_{CO} - \mu_{CO_2}$; $\mu_{C_p}(\min) = \mu_{C_{гр}}$.

16-36. Брутто-реакция $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$ осуществляется по цепному механизму через активные интермедиаты – атомные H и Cl:



Нарисуйте диаграмму химических потенциалов для интермедиатов данной реакции. Является ли стационарное состояние данной реакции устойчивым, если реакция проводится при 400 К и парциальных давлениях $P(Cl_2) = P(H_2) = 1$ бар, $P(HCl) = 2$ бар? Необходимые данные приведены в таблице.

Вещество	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$C_{p,298}^{\circ}$, Дж/(моль·К)
H_2	0	130,52	29,13
Cl_2	0	222,9	34,94
HCl	-92,3	186,8	29,13

Ответ: стационарное состояние обычно устойчиво.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. 2-е изд. М.: Высшая школа, 1990. 416 с.
2. Музыкантов В.С., Булгаков Н.Н., Голубенко А.Н., Крылова Л.Ф. Задачи по физической химии. Новосибирск: изд-во НГУ, 1977. 68 с.
3. Музыкантов В.С., Булгаков Н.Н., Коковин Г.А. Задачи по химической термодинамике. Новосибирск: изд-во НГУ, 1977. 90 с.
4. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. М.: Химия, 2000. 324 с.
5. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. Новосибирск: изд-во НГУ, 1999. Ч. 1. 164 с; ч. 2. 218 с.
6. Пармон В.Н. Введение в термодинамику неравновесных процессов. Новосибирск: изд-во НГУ, 1998. Ч. 1. 106 с; ч. 2. 95 с.
7. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 583 с.
8. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Пер. с англ. / Под ред. В.А. Михайлова. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
9. Хачкурузов Г.А. Основы общей и химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1979. 271 с.
10. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, 1991. 319 с.
11. Смирнова Н.А. Методы статистической термодинамики в физической химии. 2-е изд. М.: Высшая школа, 1982. 466 с.
12. Щеголев И.Ф. Элементы статистической механики, термодинамики и кинетики. М.: Янус, 1996. 248 с.
13. Базаров И.П. Термодинамика. 4-е изд. М.: Высшая школа, 1991. 376 с.
14. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977. 336 с.
15. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978. 645 с.
16. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. 4-е изд. М.: Высшая школа, 1984. 519 с.
17. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. 2-е изд. М.: Химия, 1989. 463 с.
18. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: изд-во МГУ, 1983. 344 с.
19. Свеллин Р.А. Термодинамика твердого состояния. М.: Metallurgia, 1968. 419 с.
20. Булатов Н.К., Лундин А.Б. Термодинамика необратимых физико-химических процессов. М.: Химия, 1984. 334 с.
21. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Издательство, 1960. 127 с.
22. Guggenheim F.A. Thermodynamics. An advanced treatment for chemists and physicists. 5th ed. Amsterdam: North Holland. 1967. 390 p.
23. Denbigh K. The principles of chemical equilibrium. With applications in chemistry and chemical engineering. 3rd ed. Cambridge Univer. Press, 1971. 494 p.

24. *Kirkwood J.G., Oppenheim I.* Chemical thermodynamics. N-Y: McGraw Hill, 1961. 261 p.
25. *Moore W.J.* Physical chemistry. New Jersey: Prentice-Hall, 1972. 977 p.
26. *Каратетьянец М.Х.* Примеры и задачи по химической термодинамике. 4-е изд. М.: Химия, 1974. 364 с.
27. *Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В.* Сборник примеров и задач по физической химии. 4-е изд. М.: Высшая школа, 1976. 381 с.
28. *Картушинская А.И., Лельчук Х.А., Стромберг А.Г.* Сборник задач по химической термодинамике. М.: Высшая школа, 1973. 222 с.
29. *Казанская А.С., Скобло В.А.* Расчеты химических равновесий (сборник примеров и задач). М.: Высшая школа, 1974. 288 с.
30. *Краткий справочник физико-химических величин* / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Изд. 8-е. Л.: Химия, 1983 (можно использовать предыдущие и последующие издания).
31. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание в 4-х томах / Под ред. В.П. Глушко. 3-е изд. М.: Наука, кн. 1-4, 1978-1982; кн. 1-1, 495 с., кн. 1-2, 326 с. (1978), кн. 2-1, 440 с., кн. 2-2, 341 с. (1979), кн. 3-1, 471 с., кн. 3-2, 396 с. (1981), кн. 4-1, 622 с., кн. 4-2, 559 с. (1982).
32. *Handbook of chemistry and physics*. 77th ed. CRC Press, 1996-1997 (можно использовать и другие издания).
33. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т. 6. Физическая химия. Фотохимия. М., 1988. 560 с.
34. *Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units.* // *Pure Appl. Chem.* 1970. V. 21, N 1. London, Butterworths, 1973.
35. Сборник рекомендуемых терминов. Вып. 85. Термодинамика. Терминология. М.: Наука, 1973. 53 с.; Сборник определений. Вып. 103. Термодинамика. Основные понятия. Терминология. Буквенные обозначения величин. М.: Наука, 1984. 39 с.

Учебное издание

**Музыкантов Виталий Степанович,
Бажин Николай Михайлович,
Пармон Валентин Николаевич,
Булгаков Николай Николаевич,
Иванченко Валя Абдрашитовна**

ЗАДАЧИ ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

Учебное пособие для вузов

Подписано в печать 17.03.04.
Формат 60×88 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 7,35. Уч.-изд. л. 9,75.
Изд. № 024. Тираж 2000 экз.
Заказ № 0404290.

ООО «Издательство «КолосС»,
101000, Москва, ул. Мясницкая, д. 17.
Почтовый адрес: 129090, Москва,
Астраханский пер., д. 8.
Тел. (095) 280-99-86,
тел./факс (095) 280-14-63,
e-mail: koloss@koloss.ru,
наш сайт: www.koloss.ru

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленных диалозитивов
в ОАО «Ярославский полиграфкомбинат»
150049, Ярославль, ул. Свободы, 97



ISBN 5-9532-0240-7



9 785953 202404