

Министерство образования и науки Российской Федерации
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

РАСЧЁТНО-ГРАФИЧЕСКИЕ РАБОТЫ
ПО КУРСУ
“ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ”

МОСКВА
2018

Содержание

Введение.....	3
Задание 1. Первое начало термодинамики. Термохимия	5
Задание 2. Второй закон термодинамики. Энтропия. Термодинамические потенциалы	9
Задание 3. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах.....	11
Задание 4. Химическое равновесие	14
Задание 5. Термодинамика растворов. Расчёт термодинамических функций в двухкомпонентных системах	18
Задание 6. Равновесие “жидкость–пар” в двухкомпонентных системах неограниченно смешивающихся жидкостей	20
Литература	24

ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия – наука об общих закономерностях протекания химических процессов. Знание физической химии позволяет дать ответ на вопрос о принципиальной возможности, направлении, скорости протекания химического процесса и его конечном результате. Физическая химия является теоретической основой всех химических дисциплин и процессов химической технологии, даёт ключ к пониманию законов протекания и механизма химических превращений, и, тем самым, сознательному управлению ходом химического процесса.

Важным этапом изучения курса “Физическая химия” является овладение практическими навыками физико-химических расчетов. В данном пособии в виде ряда вопросов и заданий предлагаются расчетно-графические работы, которые студенты ЗДО должны выполнить и представить для проверки в установленные сроки в соответствии с рабочим планом по курсу “Физическая химия” с тем, чтобы быть допущенными к сдаче экзамена.

За каждым студентом закрепляется определенный вариант. Для установления номера варианта используйте номер Вашего студенческого билета в соответствии со следующей схемой:

- если последние две цифры номера студенческого билета или зачетной книжки меньше или равны 20, то они соответствуют номеру варианта;
- если последние две цифры номера студенческого билета или зачетной книжки лежат в интервале от 20 до 40, то номер варианта рассчитывается следующим образом: № вар = $(21 \div 40) - 20$. В интервале от 41 до 60 в соответствии со схемой: № вар = $(41 \div 60) - 40$, в интервале от 61 до 80 как: № вар = $(61 \div 80) - 60$, и, наконец, в интервале от 81 до 100 как: № вар = $(81 \div 100) - 80$. Например, если номер зачетки заканчивается на 47, то номер варианта определяется так: $47 - 40 = 7$.

Исходные данные для выполнения предлагаемого варианта Вы найдете в таблицах, которые приведены в конце каждого задания. Для нахождения соответствующих справочных термодинамических данных и физико-химических констант, необходимых для осуществления количественных расчётов, рекомендуется воспользоваться справочником “Краткий справочник физико-химических величин” под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономарёвой [1].

Если при выполнении того или иного задания у Вас возникают трудности, советуем обратиться к задачнику И. В. Кудряшова, Г. С. Каретникова “Сборник примеров и задач по физической химии” [2], в котором приводятся примеры решения задач и в сжатой форме дается необходимый теоретический материал. В конце каждого расчетно-графического задания Вы найдете ссылки на упражнения и задачи, которые рекомендуется разобрать, прежде чем приступить к выполнению соответствующего задания.

При оформлении расчетно-графических работ следует выполнять следующие требования:

- работа должна быть написана в тонкой тетради или оформлена в сброшюрованном виде на листах формата А4 разборчиво и аккуратно;

- графики необходимо представлять на миллиметровой бумаге или в форматах “Excel” или “Origin”;

- ответы на вопросы заданий надо приводить в той последовательности, в которой они поставлены;

- ответы можно представлять в электронном виде;

- на обложке тетради или титульном листе брошюры должны быть указаны: фамилия, имя и отчество, номер варианта и зачетки (студенческого билета).

- возможно представление ответов в электронном виде (редактор Word); при этом должны соблюдаться правила, указанные выше.

Решение каждого пункта задания следует доводить до конечного численного значения в тех единицах измерения, которые указаны в задании. Все используемые расчетные формулы необходимо указывать в тексте, в них подставляются соответствующие физико-химические величины и, затем, приводится полученный результат. Результаты вычислений следует представлять отдельной строкой.

Список учебной литературы, рекомендуемой для освоения теоретического материала по физической химии приведен в конце пособия. Вся терминология и все обозначения физико-химических величин, используемые в пособии, приведены в соответствии с рекомендациями ИЮПАК.

ЗАДАНИЕ 1**Первое начало термодинамики.****Термохимия**

1. Напишите математическое выражение 1-го закона термодинамики для бесконечно малых и конечных изменений

- а) в открытой системе,
- б) в изолированной системе.

2. Дайте определение открытой, закрытой и изолированной системы

3. Термодинамические величины как функции состояния и функции процесса. Приведите примеры термодинамических величин каждой группы. Может ли значение функции процесса быть равным изменению функции состояния? В случае утвердительного ответа приведите примеры.

4. Приведите уравнения для расчета работы расширения идеального двухатомного газа в равновесных процессах, протекающих при:

- а) $V = const$, б) $p = const$, в) $T = const$

5. Идеальный одноатомный газ провели через замкнутый обратимый трёхстадийный цикл, состоящий из изобарного, изотермического и изохорного процессов. Приведите схематическое изображение цикла в координатах $p - V$.

6. Молярная теплоемкость вещества. Запишите эмпирические уравнения (степенные ряды), описывающие температурную зависимость изобарной теплоемкости для неорганических и органических веществ.

7. Приведите выражение для расчёта изохорной и изобарной молярной теплоёмкости

- а) идеального одноатомного газа, б) идеального двухатомного газа.

8. Запишите (в дифференциальной форме) уравнение зависимости молярной внутренней энергии и энтальпии вещества от температуры.

9. Дайте определение понятий стандартной теплоты образования и стандартной теплоты сгорания вещества. Приведите уравнения химических реакций, тепловые эффекты которых являются:

- а) теплотой образования вещества В,
- б) теплотой сгорания вещества В.

10. Сформулируйте закон Гесса и запишите следствия из закона Гесса. Дайте термодинамическое обоснование закона Гесса.

11. На основании табличных значений о теплоте образования $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ реагентов рассчитайте тепловой эффект Q_p ($\Delta_r H_{298}^{\circ}$) реакции А при стандартном давлении ($p = \text{const} = 1 \text{ атм}$) и $T = 298 \text{ К}$.

Уравнение химической реакции А в общем виде (табл. 1):



12. Рассчитайте тепловой эффект Q_V ($\Delta_r U_{298}^{\circ}$) реакции А (табл. 1) при $V = \text{const}$ и $T = 298 \text{ К}$.

13. Рассчитайте тепловой эффект $Q_{p,298}$ ($\Delta_r H_{298}^{\circ}$) реакции А при стандартном давлении ($p = 1 \text{ атм}$) и $T = 298 \text{ К}$. Все реагенты находятся в состоянии идеального газа.

14. Приведите уравнение, выражающее зависимость энтальпии (теплого эффекта) реакции А от температуры (уравнение Кирхгофа) в дифференциальной и интегральной формах. Определенное интегрирование проведите для случаев:

а) $\Delta C_p = \text{const}$, б) $\Delta C_p = f(T) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'/T^2$.

15. На основании справочных данных составьте уравнение зависимости теплоемкости от температуры $C_{p,i}^{\circ} = f(T)$ для каждого из реагентов как газообразного вещества в виде $C_p = a + bT + c'/T^2$, если вещество неорганическое, и $C_p = a + bT + cT^2$, если вещество органическое.

16. Получите уравнение температурной зависимости сумм теплоемкостей $\sum \nu_i C_{p,i}^{\circ} = f(T) = \sum \nu_i a_i + \sum (\nu_i b_i)T + \sum (\nu_i c_i)T^2 + \sum (\nu_i c_i^2)/T^2$ для исходных реагирующих веществ $\left(\sum \nu_i C_{p,i}^{\circ}\right)_{\text{исх}} = f(T)$ и для продуктов реакции $\left(\sum \nu_i C_{p,i}^{\circ}\right)_{\text{кон}} = f(T)$, принимая все реагенты газообразными веществами. Укажите интервал температур, в котором эти уравнения справедливы.

17. Рассчитайте значения сумм теплоемкостей $\left(\sum \nu_i C_{p,i}^{\circ}\right)_{\text{исх}}$ при следующих температурах, $T \text{ К}$: 298, 400, 500, 700, 800 и 1000. На основании полученных значений постройте график зависимости $\left(\sum \nu_i C_{p,i}^{\circ}\right)_{\text{исх}} = f(T)$.

18. Рассчитайте значения сумм теплоемкостей $\left(\sum v_i C_{p,i}^{\circ}\right)_{\text{кон}}$ при следующих температурах, T К: 298, 400, 500, 700, 800 и 1000. На основании полученных значений постройте график зависимости $\left(\sum v_i C_{p,i}^{\circ}\right)_{\text{кон}} = f(T)$ и нанесите его на ту же диаграмму, на которой представлена зависимость $\left(\sum v_i C_{p,i}^{\circ}\right)_{\text{исх}} = f(T)$ (п. 17).

19. Определите графически величину ΔC_p при 600 К.

20. На основании аналитических зависимостей $\left(\sum v_i C_{p,i}^{\circ}\right)_{\text{кон}} = f(T)$ и $\left(\sum v_i C_{p,i}^{\circ}\right)_{\text{исх}} = f(T)$ получите уравнение зависимости $\Delta_r C_p^{\circ} = f(T)$ и рассчитайте ΔC_p при 600 К.

21. Подставьте зависимость $\Delta_r C_p^{\circ} = f(T)$ (п. 20) в дифференциальную форму уравнения Кирхгофа и сделайте неопределенное интегрирование полученного уравнения. Константу интегрирования определите на основании значения $\Delta_r H_{298}^{\circ}$ (п. 9, реагенты находятся в газообразном состоянии).

22. Запишите уравнение зависимости теплового эффекта реакции А от температуры ($\Delta_r H^{\circ} = f(T)$) и определите $\left(\partial \Delta_r H^{\circ} / \partial T\right)_p$ при 600 К. Какой термодинамической величине соответствует эта производная?

23. Рассчитайте тепловой эффект $\Delta_r H_T^{\circ}$ реакции А при температурах, T К: 298, 400, 500, 700, 800 и 1000 и постройте график зависимости $\Delta_r H^{\circ} = f(T)$.

24. Определите графически производную $\left(\partial \Delta_r H^{\circ} / \partial T\right)_p$ при 600 К и сопоставьте ее с величиной, определённой в п. 22.

Если Вы затрудняетесь выполнить это задание, то обратитесь к литературе [9], с. 42 – 66 №№ 5, 6, 16 (задачи с решениями).

Таблица 1

Уравнение химической реакции А

№ варианта	Химическая реакция А	Вещество В
1	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{COOH}$	CH_3COOH
2	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	C_2H_6
3	$2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{O}_2$	H_2O
4	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	NH_3
5	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	CH_4
6	$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	CO
7	$\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$	CH_3OH
8	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	COCl_2
9	$2\text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
10	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	CH_4
11	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_4\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	C_4H_6
12	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$	NH_3
13	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}$	C_6H_6
14	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$	SO_2Cl_2
15	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
16	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	NH_3
17	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	CH_4
18	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3CHO
19	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$	CO
20	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$	SO_2

ЗАДАНИЕ 2

Второе начало термодинамики.

Энтропия. Термодинамические потенциалы

1. Напишите математическое выражение 2-го закона термодинамики в дифференциальной форме для обратимого (равновесного) и необратимого процессов в открытой системе.

2. Энтропия как критерий состояния равновесия и направления протекания самопроизвольного процесса в изолированной системе.

3. Напишите уравнения, выражающие зависимость энтропии от температуры ($p = const$) и давления ($T = const$). Приведите уравнения для расчета изменения энтропии в изобарном, изохорном и изотермическом процессах с участием идеального двухатомного газа.

4. Рассчитайте изменение энтропии (ΔS_1°) вещества А (табл. 1) при изобарном нагревании от 298 до 800 К в Дж/моль·К. (Принять, что вещество А находится в газообразном состоянии, используйте уравнение $C_p^{\circ} = f(T)$ (см. задание 1, п.15).

5. На основании уравнения зависимости теплоемкости от температуры $C_p^{\circ} = f(T)$ (п. 4) рассчитайте значения теплоемкости $C_{p,A}^{\circ}$ для газообразного вещества А при температурах 298, 400, 500, 700, 800 и 1000 К.

6. Используя значения $C_{p,A}^{\circ}$, рассчитанные в п.5, постройте график зависимости $C_p^{\circ}/T = f(T)$ для вещества А, находящегося в газообразном состоянии, на основании.

7. Графическим интегрированием определите изменение энтропии вещества А при изобарном нагревании от 298 до 800 К в Дж/моль·К.

8. Определите абсолютную энтропию S_{800}° вещества А на основании значения $S_{298}^{\circ}[1]$ и ΔS_1° .

9. Определите изменение энтропии (ΔS_2°) вещества А в Дж/моль·К в процессе изменения давления от p_1 до p_2 при температуре 800 К.

10. Определите абсолютную энтропию вещества А в Дж/моль·К при 800 К и давлении p_2 .

11. Определите изменение энтропии ($\Delta_r S_{298}^\circ$) для реакции А (см. задание 1), протекающей при 298 К и стандартном давлении.

12. Укажите при каких условиях проведения процесса ΔG и ΔA служат критериями состояния равновесия и направления самопроизвольного протекания процесса. Приведите соответствующие выражения.

13. Напишите уравнение, выражающее зависимость энергии Гиббса от давления и температуры в дифференциальной форме. Приведите графические зависимости $G = f(p)$ при $T = const$ и $G = f(T)$ при $p = const$.

14. Приведите уравнения для расчета изменения энергии Гиббса при изотермическом расширении от давления p_1 до p_2 и изобарном нагревании от T_1 до T_2 1 моль газа в идеальном состоянии.

15. Рассчитайте изменение энергии Гиббса (ΔG_1°) при изобарном нагревании ($p_1 = 1,013 \cdot 10^5$) 1 моль вещества А, находящегося в идеальном газообразном состоянии, от $T_1 = 298$ К до $T_2 = 800$ К в кДж/моль·К (принять, что энтропия не зависит от температуры и равна S_{298}°).

16. Рассчитайте изменение энергии Гиббса (ΔG_2) в процессе изотермического расширения 1 моль вещества А, находящегося в идеальном газообразном состоянии, от давления $p_1 = 1,013 \cdot 10^5$ Па до $p_2 = 0,2533 \cdot 10^5$ Па при температуре 800 К в кДж/моль·К.

17. Определите ΔG для 1 моль вещества А, при изменении давления от $p_1 = 1,013 \cdot 10^5$ Па до $p_2 = 0,2533 \cdot 10^5$ и одновременном изменении температуры от 298 до 800 К в кДж/моль. Вещество А находится в идеальном газообразном состоянии.

18. Определите $\Delta_r G_{298}^\circ$ в кДж для реакции А (см. задание 1), протекающей при $T = 298$ К, и сделайте вывод о направлении реакции.

19. Определите $\Delta_r A_{298}^\circ$ в кДж для реакции А, протекающей при $T = 298$ К, и сделайте вывод о направлении реакции.

20. Определите $\Delta_r G_{298}^\circ$ в кДж для реакции А для случая, когда все реагенты являются идеальными газами.

Если Вы затрудняетесь выполнить это задание, то обратитесь к литературе [9], с. 69 – 93, примеры 5,6,7,16,17,18,20 (задачи с решениями).

ЗАДАНИЕ 3

Фазовое равновесие в однокомпонентных системах

1. Изобразите диаграмму состояния в координатах $P - T$ (диаграмму с тройной точкой) для случая, когда $\rho_{\text{ж}} < \rho_{\text{ТВ}}$, где $\rho_{\text{ж}}$, $\rho_{\text{ТВ}}$ – плотности жидкого и твердого состояния вещества соответственно.

2. Правило фаз Гиббса. Рассчитайте число степеней свободы в фигуративных точках, отвечающих различным областям диаграммы.

3. Напишите уравнение Клапейрона–Клаузиуса в дифференциальной форме для равновесия жидкость–пар и твердое – пар.

4. Напишите уравнение Клапейрона–Клаузиуса в дифференциальной форме для равновесия жидкость–твердое. Путем анализа уравнения Клайперона–Клаузиуса поясните как изменяется температура плавления с увеличением внешнего давления.

5. Приведите интегральную форму уравнения Клапейрона-Клаузиуса для процесса испарения, если $\Delta_{\text{исп}}H = \text{const}$;

6. По данным о давлении насыщенного пара над твердым и жидким веществом А при различных температурах (табл. 2, 3) постройте на одном графике зависимости $p = f(T)$ для фазовых равновесий жидкость-пар и твердое-пар. Рассчитайте теплоту испарения вещества А в кДж/моль при температуре T_1 по тангенсу угла наклона касательной к кривой $p = f(T)$.

7. По данным о давлении насыщенного пара над твердым и жидким веществом А при различных температурах постройте на одном графике зависимости $\ln p = f(1/T)$ для равновесий жидкость-пар и твердое-пар.

8. По графику (п. 8) найдите температуру и давление в тройной точке.

9. Используя графические зависимости $\ln p = f(1/T)$ определите средние значения теплоты испарения $\Delta_{\text{исп}}H$ и теплоты возгонки (сублимации) $\Delta_{\text{возг}}H$ вещества А в кДж/моль.

10. Рассчитайте $\Delta_{\text{исп}}U$, $\Delta_{\text{исп}}S$, $\Delta_{\text{исп}}G$ и $\Delta_{\text{исп}}A$ используя среднее значение $\Delta_{\text{исп}}H$, определенное в п.9.

11. Определите теплоту плавления $\Delta_{\text{пл}}H$ вещества А в тройной точке.

Если Вы затрудняетесь выполнить это задание, то обратитесь к литературе [9], с. 155 – 166 №№ 2, 3, 5, 6 (задачи с решениями).

Таблица 2

№ варианта	Равновесие: твердое \square пар, $\frac{p, \text{кПа}}{T, \text{К}}$					Тройная точка
	1	$\frac{0,133}{163,9}$	$\frac{0,667}{175,5}$	$\frac{1,333}{181,1}$	$\frac{2,666}{187,2}$	
2	$\frac{0,133}{223,0}$	$\frac{0,208}{227,5}$	$\frac{0,302}{232,6}$	$\frac{0,450}{237,5}$	$\frac{0,667}{243,0}$	CCl ₄
3	$\frac{0,00012}{144,9}$	$\frac{0,00020}{147,1}$	$\frac{0,00032}{149,3}$	$\frac{0,00074}{153,8}$	$\frac{0,00182}{156,7}$	CS ₂
4	$\frac{0,0074}{192,3}$	$\frac{0,0126}{196,0}$	$\frac{0,0219}{200,0}$	$\frac{0,0371}{204,1}$	$\frac{0,0760}{209,7}$	CHCl ₃
5	$\frac{0,259}{263,0}$	$\frac{0,401}{268,0}$	$\frac{0,475}{270,0}$	$\frac{0,517}{271,0}$	$\frac{0,562}{272,0}$	H ₂ O
6	$\frac{0,0025}{152,7}$	$\frac{0,0047}{156,2}$	$\frac{0,0070}{158,7}$	$\frac{0,0107}{161,3}$	$\frac{0,0162}{163,9}$	CO ₂ Cl
7	$\frac{0,0126}{181,8}$	$\frac{0,0228}{188,7}$	$\frac{0,0457}{192,3}$	$\frac{0,109}{200,0}$	$\frac{0,169}{204,1}$	CH ₃ I
8	$\frac{0,0158}{156,3}$	$\frac{0,0398}{163,9}$	$\frac{0,0776}{169,5}$	$\frac{0,100}{172,0}$	$\frac{0,1445}{175,4}$	CH ₃ Br
9	$\frac{0,0316}{135,1}$	$\frac{0,0501}{142,35}$	$\frac{0,0794}{150,0}$	$\frac{0,126}{158,5}$	$\frac{0,251}{173,3}$	HF
10	$\frac{1,288}{137,9}$	$\frac{2,291}{141,8}$	$\frac{3,631}{147,0}$	$\frac{6,026}{151,5}$	$\frac{9,550}{155,3}$	HCl
11	$\frac{3,152}{159,7}$	$\frac{6,310}{167,7}$	$\frac{10,47}{172,4}$	$\frac{17,78}{178,6}$	$\frac{31,62}{186,2}$	HBr
12	$\frac{3,981}{186,9}$	$\frac{11,22}{200,0}$	$\frac{19,95}{208,3}$	$\frac{30,20}{214,6}$	$\frac{50,12}{222,4}$	HI
13	$\frac{0,133}{224,3}$	$\frac{0,667}{240,2}$	$\frac{1,333}{248,0}$	$\frac{2,666}{256,2}$	$\frac{5,333}{265,0}$	Br ₂
14	$\frac{0,033}{149,3}$	$\frac{0,133}{155,0}$	$\frac{0,267}{159,5}$	$\frac{0,667}{166,3}$	$\frac{1,333}{171,4}$	Cl ₂
15	$\frac{0,037}{243,3}$	$\frac{0,103}{253,2}$	$\frac{0,259}{263,2}$	$\frac{0,401}{268,1}$	$\frac{0,667}{271,8}$	H ₂ O
16	$\frac{0,133}{311,7}$	$\frac{0,667}{335,2}$	$\frac{1,333}{346,2}$	$\frac{1,333}{346,2}$	$\frac{7,80}{378,4}$	I ₂
17	$\frac{0,037}{181,0}$	$\frac{0,133}{177,5}$	$\frac{0,333}{183,2}$	$\frac{0,667}{190,1}$	$\frac{1,333}{196,2}$	SO ₂
18	$\frac{0,047}{248,0}$	$\frac{0,133}{253,0}$	$\frac{0,667}{268,1}$	$\frac{1,067}{271,1}$	$\frac{1,333}{275,1}$	HCOOH
19	$\frac{0,067}{232,5}$	$\frac{0,133}{236,3}$	$\frac{0,667}{253,4}$	$\frac{1,333}{261,5}$	$\frac{2,666}{270,4}$	C ₆ H ₆
20	$\frac{0,067}{223,0}$	$\frac{0,133}{227,7}$	$\frac{0,667}{247,6}$	$\frac{1,333}{257,2}$	$\frac{2,666}{268,1}$	C ₆ H ₁₂

Таблица 3

№ варианта	Равновесие: жидкость \square пар, $\frac{p, \text{кПа}}{T, \text{К}}$					$T_1, \text{К}$
1	<u>7,999</u>	<u>13,33</u>	<u>26,66</u>	<u>53,33</u>	<u>101,32</u>	220
	198,7	204,6	216,0	227,6	239,4	
2	<u>1,333</u>	<u>2,666</u>	<u>5,333</u>	<u>7,999</u>	<u>13,33</u>	270
	253,4	264,8	277,3	285,3	296,0	
3	<u>0,0032</u>	<u>0,0056</u>	<u>0,0075</u>	<u>0,0105</u>	<u>0,0144</u>	170
	161,9	166,7	169,5	172,4	175,4	
4	<u>0,133</u>	<u>0,158</u>	<u>0,251</u>	<u>0,380</u>	<u>0,670</u>	220
	215,2	217,4	222,2	227,3	234,1	
5	<u>0,872</u>	<u>1,227</u>	<u>1,704</u>	<u>2,337</u>	<u>3,166</u>	290
	278,0	283,0	288,0	293,0	298,0	
6	<u>0,0355</u>	<u>0,0741</u>	<u>0,1330</u>	<u>0,2239</u>	<u>0,3161</u>	180
	169,2	175,4	180,3	185,2	188,7	
7	<u>0,288</u>	<u>0,398</u>	<u>0,813</u>	<u>1,333</u>	<u>2,512</u>	225
	208,8	212,6	222,2	227,4	238,1	
8	<u>0,2818</u>	<u>0,4365</u>	<u>0,6761</u>	<u>0,9120</u>	<u>1,3430</u>	190
	181,8	186,9	192,3	196,1	200,7	
9	<u>0,490</u>	<u>0,631</u>	<u>0,794</u>	<u>1,000</u>	<u>1,259</u>	215
	190,1	201,2	211,4	222,2	235,3	
10	<u>12,59</u>	<u>22,97</u>	<u>40,74</u>	<u>70,79</u>	<u>101,40</u>	170
	159,0	166,7	174,5	182,5	188,1	
11	<u>45,71</u>	<u>89,13</u>	<u>158,5</u>	<u>229,1</u>	<u>506,6</u>	215
	192,3	205,8	217,4	227,8	244,1	
12	<u>101,3</u>	<u>134,9</u>	<u>202,7</u>	<u>316,2</u>	<u>506,6</u>	250
	237,8	243,9	254,3	266,7	280,5	
13	<u>7,999</u>	<u>13,33</u>	<u>26,66</u>	<u>53,33</u>	<u>101,32</u>	290
	272,4	282,3	297,3	314,0	331,2	
14	<u>2,666</u>	<u>5,333</u>	<u>7,999</u>	<u>13,33</u>	<u>26,66</u>	185
	179,7	188,5	193,5	201,3	212,8	
15	<u>0,667</u>	<u>1,333</u>	<u>2,666</u>	<u>5,333</u>	<u>7,999</u>	285
	274,2	284,3	295,2	307,1	314,6	
16	<u>13,33</u>	<u>26,66</u>	<u>43,33</u>	<u>53,33</u>	<u>101,32</u>	425
	389,5	410,3	422,2	432,8	456,0	
17	<u>2,667</u>	<u>5,333</u>	<u>7,999</u>	<u>13,33</u>	<u>26,66</u>	220
	203,3	212,5	218,4	226,1	237,6	
18	<u>2,667</u>	<u>5,333</u>	<u>7,999</u>	<u>13,33</u>	<u>26,66</u>	300
	283,3	297,0	305,4	316,8	334,4	
19	<u>5,333</u>	<u>7,999</u>	<u>13,33</u>	<u>26,66</u>	<u>53,33</u>	305
	280,6	288,4	299,1	315,2	333,6	
20	<u>5,333</u>	<u>7,999</u>	<u>13,33</u>	<u>26,66</u>	<u>53,33</u>	290
	279,7	287,7	298,5	315,0	333,8	

ЗАДАНИЕ 4

Химическое равновесие

1. Приведите выражение для стандартной (термодинамической) константы равновесия K° и эмпирических констант равновесия K_p и K_c для реакции А (см. задание 1) при некоторой температуре T . Все вещества, участвующие в химической реакции А, находятся в идеальном газообразном состоянии.

Уравнение химической реакции А в общем виде:



2. Выразите константу равновесия K_p через равновесное количество молей продукта реакции С (вещество, стоящее в химическом уравнении первым с правой стороны от знака равенства), равное "х", при температуре T и общем давлении в системе p :

- а) исходные вещества взяты в стехиометрических количествах,
- б) начальные количества исходных реагирующих веществ: 2 моль А и 1/2 моль В.

Все вещества, участвующие в химической реакции А, находятся в идеальном газообразном состоянии.

3. Проанализируйте каким образом влияет на равновесный выход продукта реакции С увеличение общего давления в системе?

4. Как скажется на равновесном выходе продукта реакции С разбавление реакционной смеси инертным газом, т.е. газом, не участвующим в химическом взаимодействии, при постоянных p и T ?

5. Запишите выражение для константы равновесия реакции А в случае, когда реагенты – реальные газы (K_f).

6. Запишите уравнение, связывающее стандартное химическое сродство $\Delta_r G_T^\circ$ со стандартной константой равновесия. Рассчитайте стандартную константу равновесия K° реакции А (реагенты – идеальные газы) при $T = 298$ К на основании значения $\Delta_r G_{298}^\circ$, рассчитанной в задании 2 (п. 18).

7. Приведите уравнение изотермы Вант-Гоффа для химической реакции А. Определите $\Delta_r G_{298}$ (химическое сродство, кДж) для реакции А (все реагенты – идеальные газы), если в начальный момент реакции парциальные давления реагирующих веществ А, В, С, D и Е соответственно составляют p_B, p_C, p_D, p_E и p_F (табл. 4). Сделайте вывод о направлении протекания реакции А при заданных начальных условиях.

8. Приведите уравнение изотермы Вант-Гоффа для случая достижения состояния равновесия.

9. Рассчитайте $\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial T}\right)_p$ реакции А при $T = 298 \text{ К}$ в Дж/К и сделайте

вывод о влиянии температуры на энергию Гиббса реакции.

10. Напишите уравнение зависимости константы равновесия химической реакции K° от температуры в дифференциальном виде и проведите его анализ.

11. Зависимость константы равновесия реакции А от температуры выражается уравнением: $\lg K^\circ = \frac{a}{T} + b \lg T + cT + \frac{d}{T^2} + I$. Коэффициенты a , b , c , d и I приведены в табл. 5. Запишите уравнения $\lg K^\circ = f(T)$ и $\ln K^\circ = f(T)$ для Вашей реакции, подставив в них численные значения указанных коэффициентов.

12. Используя аналитическую зависимость $\ln K^\circ = f(T)$ найдите производную $d \ln K^\circ / dT$ и рассчитайте величину истинного теплового эффекта реакции А при температуре T (табл. 5)

13. Рассчитайте стандартную константу равновесия K° химической реакции А при температуре 298 К и 5–6 температурах в диапазоне от $T - 100$ до $T + 100$.

14. На основании рассчитанных значений константы равновесия (п. 13) постройте график зависимости $\ln K^\circ = f(1/T)$.

15. По графику $\ln K^\circ = f(1/T)$, который в небольшом температурном интервале представляет собой прямую линию, определите производную $\frac{d \ln K^\circ}{d(1/T)}$, равную тангенсу угла наклона прямой, и рассчитайте средний тепловой эффект реакции А.

16. На основании значений K° , рассчитанных в п. 13, постройте график зависимости $K^\circ = f(T)$ в диапазоне температур от $T - 100$ до $T + 100$.

17. Используя графическую зависимость $K^\circ = f(T)$, определите значение истинного теплового эффекта реакции А при температуре T , предварительно определив производную $\frac{dK^\circ}{dT}$ как тангенс угла наклона касательной к кривой зависимости константы равновесия K° от температуры.

Если Вы затрудняетесь выполнить это задание, то обратитесь к литературе [9], с. 258-283, примеры 1, 6, 7, 13, 16, 17 (задачи с решениями)

Таблица 4

№ варианта	p_A , атм	p_B , атм	p_C , атм	p_D , атм	p_E , атм
1	0,20	0,01	0,01	-	-
2	1,00	-	0,10	0,10	-
3	0,40	0,20	0,10	0,30	-
4	0,10	0,20	0,10	0,40	-
5	0,08	0,01	2,00	0,50	-
6	0,01	0,02	2,00	-	-
7	0,04	1,5	4,00	-	-
8	0,02	0,03	2,00	-	-
9	0,70	1,60	1,00	0,40	0,50
10	0,10	0,02	3,00	0,70	-
11	0,50	-	0,50	0,50	0,50
12	1,00	2,00	0,20	-	-
13	1,00	2,00	0,20	-	-
14	1,00	2,00	0,20	-	-
15	1,00	2,00	0,20	-	-
16	1,00	2,00	0,20	0,60	-
17	1,00	2,00	0,20	3,00	-
18	1,00	2,00	0,20	1,50	-
19	1,00	2,00	0,20	0,70	-
20	1,00	2,00	0,20	-	-

Таблица 5

№ варианта	a	b	$c \cdot 10^3$	$d \cdot 10^{-5}$	I	T, K
1	10050	-11,614	4,752	-0,002	11,601	500
2	-6365	2,961	-0,766	-	-2,344	400
3	-6020	0,423	-0,025	0,147	5,672	700
4	-47500	-1,750	-	-	-13,706	1000
5	9874	-7,140	1,880	-	-1,371	1000
6	29791	-	0,169	0,324	-9,495	800
7	3886	-8,142	2,470	-0,014	10,826	500
8	5835	0,206	0,190	-0,150	-8,032	400
9	17637	2,611	1,356	0,223	-3,794	500
10	11088	3,113	-2,852	-	-1,483	600
11	-4141	8,826	-2,912	0,030	-11,191	500
12	4189	-6,028	0,964	0,126	6,491	700
13	9590	-9,919	2,285	-	-6,452	400
14	2250	-1,750	0,455	-	-7,206	500
15	2049	-3,648	1,880	-0,009	2,94	400
16	-66250	-1,750	-	-	-10,206	700
17	7674	-6,230	0,906	-	-1,291	800
18	1522	5,420	2,290	-	-2,810	500
19	2485	1,565	-0,066	0,207	-6,946	700
20	10373	1,222	-	-	18,806	700

ЗАДАНИЕ 5

Термодинамика растворов

Расчет термодинамических функций в двухкомпонентных системах

1. Экстенсивные и интенсивные свойства системы. В чем состоит различие этих свойств?
2. Напишите выражение парциальной молярной величины (свойства) для i -того компонента, если общее интегральное свойство системы L .
3. Способы выражения состава раствора. Дайте математическое выражение молярной (c_i), моляльной (m_i), массовой (процентной) концентрации (w_i) и мольной доли (x_i) компонента раствора.
4. Что называется молем раствора?
5. Первое уравнение Гиббса–Дюгема. Связь интегрального свойства раствора L с парциальными молярными свойствами компонентов \bar{L}_i .
6. Приведите выражение, связывающее термодинамическую функцию смешения L^M (изменение интегрального свойства $\Delta L_{см}$) при образовании системы (раствора) из чистых компонентов с парциальными молярными функциями смешения компонентов L_i^M (относительными парциальными молярными энтальпиями $\Delta \bar{L}_i$) для двухкомпонентной системы.
7. Рассчитайте функции смешения G^M, H^M, S^M, V^M для системы вода – метанол (табл. 6) в предположении образования 1 моль идеального раствора указанной в задании концентрации.
8. Постройте график $H_m^M = f(x_2)$, где x_2 – мольная доля метанола.
9. Определите по графику парциальные молярные энтальпии смешения воды (H_1^M) и метанола (H_2^M) для концентрации $x_2 = 0,35$.
10. Определите по графику парциальные молярные энтальпии смешения воды (H_1^M) и метанола (H_2^M) для концентрации, указанной в задании.
11. По данным о давлении насыщенного пара чистых веществ и парциальных давлений компонентов при $T = 298$ К (система $H_2O - CH_3OH$, табл. 6) определите рациональные активности (a_x) и коэффициенты активности (γ_x) обоих компонентов при указанной концентрации раствора.
12. Определите изменение химического потенциала каждого компонента $\Delta \mu_i$ и энергию Гиббса смешения G^M при образовании 1 моля раствора заданной концентрации.

13. Постройте график зависимости парциального давления воды, метанола и общего давления в системе от мольной доли второго компонента. Нанесите на график аналогичные зависимости по закону Рауля. Укажите тип отклонений от закона Рауля.

Если Вы затрудняетесь выполнить это задание, то обратитесь к литературе [9], с. 172-190, примеры 4, 7, 9, 12, 13 (задачи с решениями).

Таблица 6

Система вода – метанол

№ варианта	x_2	H^M , Дж · моль ⁻¹	p_{H_2O} , мм Hg	p_{CH_3OH} , мм Hg
	0	-	0	23,7
1	0,05	-334,7	9,0	23,0
2	0,10	-581,6	18,0	22,0
3	0,15	-728,0	26,0	21,5
4	0,20	-815,9	34,0	20,5
5	0,25	-857,7	42,5	19,5
6	0,30	-870,3	48,0	18,5
7	0,35	-862,5	55,0	17,5
8	0,40	-849,4	61,0	15,5
9	0,45	-824,2	66,5	14,5
10	0,50	-790,8	73,5	13,5
11	0,55	-753,1	76,5	12,5
12	0,60	-711,3	81,0	11,0
13	0,65	-661,1	85,5	10,0
14	0,70	-598,3	91,5	9,0
15	0,75	-531,4	96,5	8,0
16	0,80	-447,7	102,5	6,5
17	0,85	-351,5	108,0	4,5
18	0,90	-251,0	114,0	4,0
19, 20	0,95	-150,6	120,0	3,5
	1		126,6	0

ЗАДАНИЕ 6

Равновесие “жидкость–пар” в двухкомпонентных системах неограниченно смешивающихся жидкостей

1. Сформулируйте 1-й и 2-й законы Коновалова.
2. По данным о составах равновесных жидкой " $x_{жс}$ " и паровой " x_n " фаз для бинарной системы А – В при различных температурах и давлении $p = 1$ атм (табл. 8) постройте диаграмму кипения (диаграмму $T - x$).
3. Дайте схематическое изображение диаграммы $p - x$. Постройте диаграмму «состав пара – состав жидкости» ($x_n - x_{жс}$) по компоненту В.
4. На диаграмме $T - x$ обозначьте области существования системы А – В в различных состояниях: парообразном (П), жидком (Ж) и гетерогенном (Г). Укажите системы сосуществования фаз одинакового состава.
5. Определите температуру начала и конца кипения системы, состав которой равен d мол. % В (табл. 9).
6. Каков состав 1-го пузырька пара и последней капли жидкого раствора перед его исчезновением для системы состава d мол. % В?
7. Определите в мол. % составы равновесных жидкой ($x_{жс}$) и паровой фаз (x_n), если систему состава d мол. % В нагреть до T_1 (табл. 8).
8. Найдите среднюю молярную массу раствора состава d мол. % В.
9. Определите количество молей смеси и каждого компонента в отдельности, содержащихся в 1 кг системы состава d мол. % В.
10. Найдите количество образующейся паровой фазы (кг) и массу вещества А (кг) в этой фазе, если раствор состава d мол. % В нагреть до T_1 .
11. На какие составные части (какие фазы и какого состава) можно разделить при ректификации систему состава d мол. % В?
12. Определите число молей вещества А (или В), перешедшего в азеотропную смесь при ректификации 1 кг системы состава d мол. % В.
13. Сколько молей чистого компонента можно выделить при ректификации 1 кг системы состава d мол. % В?
14. Какое количество (в кг) и какого компонента следует добавить к 1 кг раствора d мол. % В, чтобы получить систему азеотропного состава?
15. Определите вариантность (число степеней свободы) системы в азеотропной точке и точке, отвечающей температуре кипения вещества А.

Если Вы затрудняетесь выполнить это задание, то обратитесь к литературе [1], с. 207 – 224, №№ 1,3,5,7,8,9 (задачи с решениями).

Таблица 8

№ варианта, система	Состав, мол. % В		T, К	№ варианта, система	Состав, мол. % В		T, К
	$x_{жс}$	x_n			$x_{жс}$	x_n	
1	2	3	4	5	6	7	8
1, 11 А – C ₆ H ₆ В – C ₂ H ₅ OH	0,0	0,0	352,8	2, 12 А – H ₂ O В – HNO ₃	0,0	0,0	373,0
	4,0	15,1	348,8		8,4	0,6	379,5
	15,9	35,3	342,5		12,3	1,8	385,0
	29,8	40,5	341,2		22,1	6,6	391,5
	42,1	43,6	340,8		30,8	16,6	394,6
	53,7	46,6	340,8		38,3	38,3	394,9
	62,9	50,5	341,4		40,2	60,2	394,0
	71,8	54,9	342,0		46,6	75,9	391,0
	79,8	60,6	343,3		53,0	89,1	385,0
	87,2	67,0	344,8		61,5	92,1	372,0
	93,9	79,5	347,4		100,0	100,0	357,0
100,0	100,0	351,1					
3, 13 А – CS ₂ В – (CH ₃) ₂ CO	100,0	100,0	329,2	4, 14 А – C ₄ H ₉ OH В – H ₂ O	0,0	0,0	390,5
	95,2	81,5	324,4		4,7	29,9	383,6
	86,6	64,9	319,6		7,0	35,2	381,8
	81,4	55,7	317,0		25,7	62,9	370,9
	70,9	47,2	314,4		27,2	64,1	370,2
	62,0	42,6	313,3		30,5	66,2	369,3
	55,2	40,2	312,8		50,6	74,0	366,4
	46,4	37,3	312,3		57,7	75,0	365,8
	34,7	33,9	312,1		97,5	75,2	365,7
	21,1	29,5	312,3		98,8	80,8	366,7
	12,1	24,0	313,5		99,4	88,4	369,8
0,0	0,0	319,3	100,0	100,0	373,0		

Продолжение табл. 8

1	2	3	4	5	6	7	8
5, 15 A – CCl ₄ B – CH ₃ OH	0,0	0,0	349,7	6, 16 A – C ₃ H ₇ OH B – H ₂ O	100,0	100,0	373,0
	0,4	12,0	345,4		99,0	89,0	368,0
	1,7	26,4	339,9		98,0	78,4	365,0
	3,0	38,3	335,0		96,0	68,0	363,5
	5,1	44,5	332,4		94,0	64,9	362,3
	12,4	50,0	330,0		80,0	60,8	361,1
	24,8	52,2	329,3		70,0	59,6	360,9
	40,1	53,7	328,8		60,0	57,6	360,8
	55,0	55,2	328,7		50,0	54,8	360,9
	72,5	59,1	329,0		40,0	50,8	361,3
	81,3	63,0	329,8		30,0	44,9	362,0
	88,3	69,6	331,2		20,0	35,9	363,5
	91,8	75,3	332,5		15,0	29,6	364,5
94,8	82,3	333,9	10,0	22,2	365,8		
100,0	100,0	337,7	0,0	0,0	370,3		
7, 17 A – CH ₃ COOH B – HNO ₃	0,0	0,0	391,1	8, 18 A – C ₄ H ₉ OH B – C ₆ H ₅ CH ₃	0,0	0,0	381,0
	10,0	3,0	395,1		6,6	13,0	378,2
	20,0	8,0	399,5		11,4	21,8	376,6
	33,3	34,0	401,6		15,0	26,7	375,8
	40,0	58,0	400,3		21,1	33,8	374,9
	44,0	72,0	396,5		44,1	48,1	373,8
	50,0	82,0	393,3		55,5	53,6	373,5
	55,0	94,2	386,3		58,8	54,4	373,6
	60,0	96,0	378,0		62,8	59,8	374,9
	70,0	98,0	372,1		80,2	67,4	375,5
	80,5	99,0	366,0		87,0	73,6	376,8
100,0	100,0	357,0	100,0	100,0	383,4		

Окончание табл. 8

1	2	3	4	5	6	7	8
9, 19 А – C ₆ H ₆ В – CH ₃ OH	0,0	0,0	351,6	10, 20 А – C ₂ H ₅ OH В – CCl ₄	0,0	0,0	350,9
	2,4	17,5	341,2		3,2	16,5	347,8
	3,6	30,1	336,9		7,0	26,5	345,4
	4,7	43,5	333,3		11,4	35,4	343,3
	5,9	51,1	330,7		16,6	43,5	341,4
	9,2	54,6	329,8		23,0	49,8	339,6
	24,8	59,9	329,5		31,0	53,6	338,3
	78,5	66,5	329,9		41,1	56,9	337,4
	84,7	71,3	330,2		55,7	59,7	336,9
	90,2	77,1	330,9		63,3	63,3	336,6
	98,3	93,6	334,9		72,9	66,9	337,3
	100,0	100,0	337,5		89,0	84,0	343,0
					100,0	100,0	348,9

Таблица 9

№ варианта	<i>d</i> , мол % В	<i>T</i> ₁ , К	№ варианта	<i>d</i> , мол % В	<i>T</i> ₁ , К
1	20,0	345	11	75,0	344
2	10,0	367	12	70,0	380
3	15,0	317	13	75,0	318
4	40,0	375	14	20,0	385
5	20,0	335	15	80,0	332
6	20,0	365	16	90,0	365
7	65,0	390	17	85,0	380
8	25,0	373	18	80,0	377
9	15,0	340	19	90,0	332
10	20,0	344	20	30,0	340

Литература

1. Краткий справочник физико-химических величин /под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – СПб. : Химия, 2002. – 240 с.
2. *Кудряшов И. В., Каретников Г. С.* Сборник примеров и задач по физической химии. – М. : Высшая школа, 1991. – 527 с.
3. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля /под ред. С. Ф. Белевского. – М. : Высшая школа, 1979. – 119 с.
4. Практикум по физической химии /под ред. И. В. Кудряшова. – М. : Высшая школа, 1986. – 495 с.
5. *Стромберг А. Г., Семченко Д. П.* Физическая химия. – М. : Высшая школа, 2006. – 528 с.
6. *Вишняков А. В., Кизим Н. Ф.* Физическая химия. – М. : Химия, 2012. – 840 с.
8. Физическая химия /под ред. К. С. Краснова. Т. 1. – М. : Высшая школа, 1995. – 512 с.
9. *Вишняков А.В.* Химическая термодинамика. – М. : МХТИ им. Д. И. Менделеева, 2001. – 157с.
10. *Князева Н. А., Клочкова В. Г.* Равновесие в системах пар-жидкость и жидкость–жидкость. – М. : МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1984. – 52с.
11. *Вишняков А. В., Гребенник А. В., Фёдорова Т. Б.* Физическая химия в формате основных понятий, определений и уравнений. – М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. – 112 с.