

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ

Национальный исследовательский университет
Новосибирский государственный университет
Факультет естественных наук
Химическое отделение

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

**Общая структура курса, правила модульной системы ИКИ,
программа лекционного курса, семинарских занятий,
лабораторного практикума и примеры контрольных и
экзаменационных работ**

Курс 3-й, V семестр
Учебно-методический комплекс

Новосибирск, 2013

Дисциплина «Химическая термодинамика» является частью ООП высшего профессионального образования бакалавров по специальности «Химия». Предлагаемый учебно-методический комплекс предназначен для студентов 3-го курса химического отделения факультета естественных наук. Пособие содержит программу лекционного курса, программу семинарских занятий, список рекомендованной литературы, правила модульной системы и способ расчета индивидуального кумулятивного индекса успеваемости (ИКИ) студента, программу лабораторного практикума, варианты контрольных и экзаменационных работ с решениями.

Составители:

к.х.н., ст. преп. Арзуманов С.С., ст. преп. Калинин П.Н., к.х.н., ст. преп. Кузьмин А.О., к.х.н., ст. преп. Лысова А.А., академик РАН, проф., зав. каф. Пармон В.Н., к.х.н., доц. Пархомчук Е.В., к.х.н., доц. Рогов В.А., к.х.н., ассист. Сошников И.Е., к.х.н., доц. Тормышев В.М., д.х.н., в.н.с. ОХиБ НИЧ Хасин А.А.

Рецензент: к.х.н., доц. Окунев А.Г.

Учебно-методический комплекс подготовлен в рамках реализации *Программы развития государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Новосибирский государственный университет»* на 2009–2018 годы.

© Новосибирский государственный университет, 2013

Содержание:

Аннотация	4
1. Цели и задачи курса	5
2. Место дисциплины в структуре ООП	6
3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины	7
4. Структура и содержание дисциплины	9
Программа лекционного курса	9
Программа семинарских занятий	13
5. Образовательные технологии	19
6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины	21
Правила ИКИ	21
Рекомендуемая литература к теоретическому курсу	22
Лабораторный практикум по химической термодинамике	24
Порядок прохождения практикума. Требования к оформлению отчёта о работе. Защита курсовой работы.	24
Контрольные вопросы для устного коллоквиума по химической термодинамике	27
Список лабораторных работ	31
Аннотации к лабораторным работам	34
Некоторые темы курсовых работ по химической термодинамике	39
Примеры контрольных и экзаменационных работ (с решениями задач).	41
7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины	87
8. Материально-техническое обеспечение дисциплины	90

Аннотация

Дисциплина «Химическая термодинамика» является частью химического цикла образовательных программ (ООП) по направлению подготовки «020100 химия». Дисциплина реализуется на факультете естественных наук федерального государственного образовательного бюджетного учреждения высшего профессионального образования Новосибирский государственный университет (НГУ) кафедрой Физической химии.

Содержание дисциплины охватывает круг вопросов, связанных с общими закономерностями протекания химических процессов. Исследуются направления самопроизвольного протекания химических процессов, рассматриваются способы определения качественного и количественного состава равновесной реакционной смеси.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника общекультурных компетенций: ОК-5, ОК-7, ОК-9, ОК-10; профессиональных компетенций: ПК-1, ПК-2, ПК-3, ПК-4, ПК-5, ПК-6, ПК-7, ПК-8, ПК-9, ПК-10.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, семинарские занятия, практические занятия (лабораторные и курсовые работы), коллоквиумы, самостоятельная работа студента, контрольные работы, экзамен.

В программу дисциплины входят следующие виды контроля:

Текущий контроль. Теоретический (лекции, семинарские занятия, коллоквиумы, контрольные работы и экзамен) и практический курсы (лабораторные и курсовые работы) химической термодинамики оцениваются отдельно.

Прохождение студентами теоретического курса проходит с использованием системы ИКИ (индивидуального кумулятивного индекса). В течение семестра студенты проходят следующие контрольные точки: сдают три коллоквиума и пишут три контрольные работы. Все контрольные точки оцениваются баллами, и к концу семестра каждый студент набирает некоторую сумму баллов, которая при преодолении заранее определенного барьера (см. стр. 22) может привести к получению им итоговой оценки «автоматом» («отлично» и «хорошо»).

Оценка за лабораторный практикум (в форме дифф. зачёта) ставится отдельно по результатам лабораторных и курсовых работ. Курсовая работа является введением в научно-исследовательскую работу и имеет целью привить студенту навыки самостоятельного планирования и выполнения эксперимента, работы с оригинальной литературой – монографиями, статьями в научных журналах, работы с реферативной литературой, а также представления материала в форме научного отчета. Полученные результаты студент докладывает в течение 5-10 мин (защита курсовой работы) комиссии, состоящей из преподавателей кафедры физической химии.

Итоговый контроль. Итоговую оценку за семестр обучающийся может получить на письменном экзамене в конце семестра, где студент имеет возможность либо повысить оценку, полученную им «автоматом», либо получить любую положительную (или неудовлетворительную) оценку в случае отсутствия у него «оценки-автомата» по результатам системы ИКИ.

1. Цели и задачи курса

Основной целью изучения дисциплины является приобретение студентами современных представлений о химическом процессе, о факторах, влияющих на направление его протекания, о способах качественного и количественного описания равновесного состояния термодинамических систем (ТДС).

Для достижения этой цели выделяются задачи курса:

- освоение студентами первого, второго, третьего начала термодинамики и следствий из них;
- освоение общего подхода к описанию равновесного состояния термодинамических систем;
- использование данного подхода к описанию равновесного состояния конкретных ТДС (химическое равновесие в гомогенных газофазных ТДС, химическое равновесие в ТДС, содержащих конденсированные фазы, фазовые равновесия в одно- и многокомпонентных системах, химические и фазовые равновесия в электрохимических и дисперсных системах);
- получение студентами навыков работы с современными приборами для физико-химических методов исследования;

- обучение навыкам корректной обработки и представления полученных экспериментальных результатов.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Химическая термодинамика» является частью химического цикла ООП, базовая часть (общепрофессиональные дисциплины), по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ», уровень подготовки – «бакалавр».

Дисциплина «Химическая термодинамика» опирается на следующие дисциплины данной ООП:

- Математический анализ (дифференциальное и интегральное исчисление функций одной и нескольких переменных);
- Высшая алгебра (матрицы, системы линейных уравнений, приближённые методы решения нелинейных уравнений);
- Теория вероятности и математическая статистика (элементы комбинаторики, дискретное и непрерывное распределение случайных величин);
- Физика (основы механики, основы электростатики, основы квантовой механики, основы термодинамики и статистической физики);
- Строение вещества (строение и свойства атома, строение и свойства молекул, природа химической связи);
- Неорганическая химия (оксиды, основания, кислоты, соли, комплексные соединения, окислительно-восстановительные процессы);
- Основы компьютерной грамотности (навыки обращения с ПК).

Результаты освоения дисциплины «Химическая термодинамика» используются в следующих дисциплинах данной ООП:

- Химия твёрдого тела;
- Химическая кинетика;
- Высокомолекулярные соединения;
- Теоретическая электрохимия и инструментальные методы анализа;
- Координационная химия;
- Супрамолекулярная химия;

- Термодинамика неравновесных систем.

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины «Химическая термодинамика»:

общекультурные компетенции (ОК):

- умеет логически верно, аргументированно и ясно строить устную и письменную речь (ОК-5);
- умеет работать с компьютером на уровне пользователя и способен применять навыки работы с компьютерами как в социальной сфере, так и в области познавательной и профессиональной деятельности (ОК-7);
- владеет основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, имеет навыки работы с компьютером как средством управления информацией (ОК-9);
- умеет работать с информацией в глобальных компьютерных сетях (ОК-10);

профессиональные компетенции (ПК):

- понимает сущность и социальную значимость профессии, основных перспектив и проблем, определяющих конкретную область деятельности (ПК-1);
- владеет основами теории фундаментальных разделов химии (неорганической, аналитической, органической, физической, химии высокомолекулярных соединений, биохимии, химической технологии) (ПК-2);
- обладает способностью применять основные законы химии при обсуждении полученных результатов, в том числе с привлечением информационных баз данных (ПК-3);
- обладает навыками химического эксперимента, основными синтетическими и аналитическими методами получения и исследования химических веществ и реакций (ПК-4);
- представляет основные химические, физические и технические аспекты химического промышленного производства с учетом сырьевых и энергетических затрат (ПК-5);

- обладает базовыми навыками работы на современных учебно-научных приборах и оборудовании при проведении химических экспериментов (ПК-6);
- имеет опыт работы на современном стандартном оборудовании, применяемом в аналитических и физико-химических исследованиях (ПК-7);
- владеет методами регистрации и обработки результатов химически экспериментов (ПК-8);
- владеет методами безопасной работы в химической лаборатории и обращения с химическими материалами с учетом их физических и химических свойств, способностью проводить оценку возможных рисков (ПК-9);
- понимает принципы организации педагогической деятельности в общеобразовательных учреждениях (ПК-10);

В результате освоения дисциплины обучающийся должен:

- иметь представление о причинах протекания того или иного химического процесса, об основных факторах, влияющих на состав равновесной реакционной смеси;
- знать первое, второе, третье начала термодинамики и следствия из них; основные принципы, которыми руководствуются при определении направления протекания процесса и расчёте состава равновесной реакционной смеси;
- уметь предсказывать и объяснять наиболее вероятные направления химических превращений, проводить расчёты равновесного состава конкретных ТДС, анализировать полученные экспериментальные данные и представлять их.

4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 7 зачетных единиц. Всего 252 академических часа. Программой дисциплины предусмотрены 34 часа лекционных, 34 часа семинарских занятий, 70 часов лабораторных работ, 41 час прохождения контрольных точек в течение семестра (включая коллоквиумы, контрольные, дифзачет, экзамен), а также 73 часа самостоятельной работы студентов.

№ п/п	Раздел дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу студентов и трудоемкость (в часах)							Формы текущего контроля успеваемости (по неделям семестра) Форма промежуточной аттестации (по семестрам)	
				Лекция	Семинарские занятия	Лабораторная работа	Контрольная работа	Коллоквиумы	Самостоятельная работа	Зачет	Экзамен	
1.1	Первое начало термодинамики, термохимия.	5	1-2	2	2				2			Коллоквиум Контрольная работа
1.2	Энтропия. Второе и третье начала термодинамики.	5	2	2	2				2			
1.3	Термодинамические потенциалы	5	3	2	2				2			
1.4	Химический потенциал	5	4	2	2	5		4	2			
1.5	Химическое равновесие в идеальных газах, гетерофазных системах	5	5	2	2	10			2			
1.6	Химическое равновесие в неидеальных газах, системе с несколькими реакциями.	5	6	2	2	5	3	4	6			
2.1	Фазовые равновесия в однокомпонентных системах	5	7	2	2	5			2			Коллоквиум Контрольная работа
2.2	Фазовые равновесия в двух- и многокомпонентных системах	5	8-9	4	2	5		4	4			
2.3	Равновесия «жидкость–пар», «жидкость–жидкость» и «жидкость–твердое тело» в двух- и многокомпонентных системах, коллигативные свойства растворов.	5	10-12	6	8	20	3	4	10			
3.1	Элементы теории растворов электролитов. Сольватация. Электролитическая диссоциация.	5	13	2	2	5			2			Диф. зачёт
3.2	Равновесные электродные процессы	5	14-15	3	2			4	2			
3.3	Термодинамика систем с поверхностью раздела. Адсорбция.	5	15-16	3		10			4			Коллоквиум Контрольная работа
3.4	Статистическое описание идеальных газофазных систем. Определения равновесного состава газофазных систем в подходе статистической термодинамики.	5	17	2	2	5	3	4	8	4		
									25		4	Экзамен
	Итого за семестр			34	34	70	9	24	73	4	4	

Программа лекционного курса

Модуль 1.

I. Основные понятия химической термодинамики

1. Первое начало термодинамики, термохимия.

Изолированные, открытые и закрытые системы. Интенсивные и экстенсивные параметры состояния системы. Теплота. Работа. Внутренняя энергия.

Первое начало термодинамики. Уравнения состояния. Функции состояния. Закон Гесса. Стандартные состояния. Химическая переменная. Тепловой эффект реакции

2. Энтропия. Второе и третье начала термодинамики.

Теплоемкость. Закон Кирхгофа.

Состояние системы и микросостояния системы, степень вырождения, допустимые микросостояния. Эргодическая гипотеза. Энтропия. Температура. Связь внутренней энергии, энтропии и температуры. Свойства энтропии. Второе начало термодинамики. Обратимые и необратимые процессы. Третье начало термодинамики.

3. Термодинамические потенциалы.

Характеристические функции. Термодинамические потенциалы – внутренняя энергия, энтальпия, потенциал Гельмгольца, потенциал Гиббса. Фундаментальные уравнения и термодинамические соотношения между термодинамическими величинами. Уравнения Максвелла. Уравнение Гиббса–Гельмгольца. Необходимый математический аппарат–Якобиан. Алгебраические соотношения для детерминантов матриц Якоби второго ранга.

II. Химическое равновесие в гомогенных системах

1. Химический потенциал.

Химическое равновесие. Химический потенциал. Зависимость химических потенциалов от давления и температуры для идеальных: газа, растворенного вещества, твердого тела.

2. Химическое равновесие в идеальных газах.

Полезная работа химической реакции. Направление самопроизвольного химического процесса в изолированной и закрытой системах. Условия равновесия закрытой химической системы. Расчет величины химического потенциала. Химическое сродство реакции.

Закон действующих масс. Константа равновесия. Уравнение изотермы, изобары и изохоры химической реакции (зависимость констант равновесия от давления и температуры). Направление протекания химических процессов при выводе системы из термодинамического равновесия. Принцип Ле-Шателье. Теплоемкость реагирующей смеси.

3. Химическое равновесие в неидеальных системах.

Летучесть (фугитивность). Химический потенциал неидеального газа. Уравнения состояния реальных газов – уравнение Ван-дер-Ваальса, Соаве–Редлиха–Квонга. Химическое равновесие в реальных газах. Активность. Коэффициент активности. Равновесие в системах с большим числом линейно-независимых реакций. Определение числа линейно-независимых реакций.

Модуль 2.

III. Химическое равновесие в гетерогенных системах

1. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.

Фазовые переходы I и II рода. Соотношение Клапейрона–Клаузиуса. Равновесие «пар–жидкость» и «пар–твердая фаза». Равновесие «твердая фаза–твердая фаза». Равновесие «расплав–твердое тело». Критическое состояние вещества. Примеры фазовых равновесий (диаграмм) в однокомпонентных системах. Правила Трytona.

2. Фазовые равновесия в двух- и многокомпонентных системах

Парциальные молярные величины. (Однородные функции первого порядка, теорема Эйлера.) Условия равновесия в многофазных многокомпонентных системах. Правило фаз Гиббса. Уравнение Гиббса–Дюгема. Функции смешения идеальных и неидеальных смесей: объем, энтропия, энтальпия, потенциал Гиббса смешения. Избыточные функции смешения. Критерий Редлиха–Кистера.

3. Равновесия «жидкость–пар», «жидкость–жидкость» и «жидкость–твердое тело» в двух- и многокомпонентных системах.

Классификация растворов: совершенные (идеальные), предельно-разбавленные, регулярные, атермальные. Растворы полимеров. Законы Рауля и Генри. Законы Коновалова. Основные типы диаграмм равновесия «жидкость – пар». Химический потенциал компонента в растворе, различные типы используемых стандартных состояний. Предельно разбавленные растворы.

Равновесия «пар – жидкость» в системе двух несмешивающихся жидкостей или жидкостей с ограниченной растворимостью. Расслоение регулярного раствора. Равновесия в растворах нелетучих веществ в летучих растворителях (бинарный раствор–чистый компонент).

Основные типы диаграмм равновесия двухкомпонентных систем «жидкость–твердое тело». Уравнение Шрёдера. Литостатическое давление, сила кристаллизации.

Коллигативные свойства: эбуллиоскопия, криоскопия, осмос. Осмос. Равновесия в системах с клатратами (на примере газовых гидратов). Некоторые представления о фазовых равновесиях в трехкомпонентных системах.

Модуль 3.

IV. Элементы теории растворов электролитов. Сольватация. Электролитическая диссоциация.

Элементы теории Дебая – Хюккеля. Коэффициенты активности ионов, ионная сила раствора.

Термодинамика окислительно-восстановительных превращений в гомогенных растворах. Электродные потенциалы. Уравнение Нернста. Топливные элементы.

V. Термодинамика систем с поверхностью раздела

Поверхностное натяжение. Давление Лапласа. Термодинамическая устойчивость дисперсных систем. Влияние диспергирования вещества на фазовые равновесия и растворимость вещества. Уравнение Кельвина (Томсона).

Адсорбция. Модель однородной адсорбции. Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Модель неоднородной монослойной адсорбции – изотерма адсорбции Темкина. Взаимосвязь адсорбции и поверхностного натяжения. Изотерма адсорбции Гиббса. Явление поверхностной сегрегации примеси (раствора).

VI. Использование статистических методов для описания химического равновесия в идеальных системах

1. Статистическое описание идеальных газофазных систем.

Статсумма. Поступательная статсумма. Вращательная статсумма. Внутреннее вращение. Колебательная статсумма. Энергия Гельмгольца. Энтропия. Внутренняя энергия, энтальпия, энергия Гиббса. Теплоемкость.

2. Определения равновесного состава газофазных систем в подходе статистической термодинамики.

Химический потенциал. Константа равновесия K_N . Выражения для константы равновесия K_p . Статистический расчет приближенных значений констант равновесия в реакциях изотопного обмена или изомеризации.

Программа семинарских занятий (с указанием рекомендованных к решению задач)

Номера задач, выделенные *курсивом*, относятся к задачнику Музыкантова В.С., Бажина Н.М., Пармона В.Н., Булгакова Н.Н., Иванченко В.А. «Задачи по химической термодинамике», М.: Химия, 2001.

Номера задач, выделенные **жирным шрифтом**, относятся к задачнику «Задачи по химической термодинамике», под ред. Хасина А.А., Новосибирск: Изд-во НГУ, 2009.

Модуль 1.

Семинар 1.

Основные понятия термодинамики. Термодинамическая (ТД) система, окружающая среда. Изолированная, закрытая, открытая, адиабатическая ТД система. ТД параметры, уравнения состояния. Функции состояния и функции процесса. Внутренняя энергия, теплота, работа. Единицы измерения ТД величин, применяемые системы единиц измерения. Часто используемые в расчетах ТД систем физические постоянные. Взаимосвязь теплоты и работы, первое начало термодинамики (задача 7). Изохорный и изобарный тепловой эффект, энтальпия. Относительные изменения энтальпии системы при различных процессах: фазовых переходах, нагревании, химической реакции и др. Расчёт изменения энтальпии и внутренней энергии химической реакции, закон Гесса. Стандартные энтальпии образования веществ (задачи 2-8, 2-11, 2-12, 2-13, 2-43; **42, 44, 45**).

Использование термических коэффициентов для описания ТД процессов с участием конденсированных фаз (задача 1-34 а, б).

Квазиравновесное и неравновесное осуществление ТД процесса. Работа, совершённая системой в квазиравновесном и неравновесном процессе (в качестве примера рассмотреть изотермическое расширение идеального газа).

Семинар 2.

Температурная зависимость энтальпии химической реакции, закон Кирхгофа. Пересчёт $\Delta_r H^0$ от одной температуры к другой (задачи 2-14, 2-15, 2-16, 2-17, 2-18, 2-21, 2-22, 2-24). Химическая переменная (задача 2-1).

Второе и третье начала термодинамики. Энтропия. Теплоемкость. Расчёт изменения энтропии в различных ТД процессах (нагревание/охлаждение, плавление/кристаллизация, испарение/конденсация, смешение газов, сжатие/расширение) (задачи 1-41, 1-42, 1-45, 39, 43). Изменение энтропии химической реакции (задачи 1-49, 1-50). Температурная зависимость энтропии химической реакции. Пересчёт $\Delta_r S^0$ от одной температуры к другой (задачи 1-43, 1-44; 36).

Семинар 3.

Направление самопроизвольного протекания ТД процесса в изохорно-изотермических и изобарно-изотермических условиях. Функции Гельмгольца и Гиббса. Фундаментальные уравнения для четырёх ТД потенциалов. Соотношения Максвелла. Метод Якобианов (задачи 1-14, 1-15, 1-16, 1-17, 1-18, 1-19, 1-20, 1-23, 1-26; 17, 34). Связь термического и калорического уравнений состояния (задачи 1-24; 9, 10, 11, 12, 25, 31). Расчет изменения внутренней энергии, энтальпии, теплоемкости, теплового эффекта и совершенной работы в ТД процессе с использованием уравнения состояния (задачи 7, 16, 26, 28, 30).

Свойство аддитивности термодинамических потенциалов.

Семинар 4.

Химический потенциал идеальных газов, конденсированных веществ. Изменение энергии Гиббса химической реакции. Условие химического равновесия. Константа равновесия. Температурная зависимость константы равновесия (задачи 52, 67; 4-1, 4-2, 4-3, 4-5).

Нахождение равновесного состава гомогенной газофазной реакционной смеси в случаях, когда реакция протекает в изобарно-изотермических и изохорно-изотермических условиях.

Использование степени превращения в качестве удобной переменной при расчётах равновесного состава (задачи 4-4, 4-6, 4-8, 4-9, 4-13, 4-14, 4-48; **48, 50, 54, 60, 64, 66**).

Семинар 5.

Химическое равновесие в системах с несколькими реакциями. Определение числа линейно-независимых реакций (задачи 5-1, 5-2, 5-5; **72, 73, 74, 75, 77, 78**).

Теплоёмкость смеси реагирующих газов (задачи 3-17; **59**).

Расчёт равновесного состава в системах, содержащих конденсированные фазы (задачи 4-78, 5-6; **89, 90, 95, 97, 101, 107, 108, 109**).

Семинар 6.

Реальные газы. Химический потенциал реального газа, фугитивность. Определение коэффициента фугитивности из уравнения состояния реального газа (задачи 6-6, 6-9, 6-10, 6-26, 6-27; **80, 81**).

Константы равновесия K_f , K_p , K_γ . Расчёт равновесного состава в системах, содержащих реальные газы (задачи **82, 83, 84**).

Модуль 2.

Семинар 7.

Фазовые переходы первого и второго рода, примеры. Условие фазового равновесия (задачи **111, 118**).

Стабильность фаз, уравнение Клапейрона-Клаузиуса (задачи **112, 113, 114, 116, 117**).

Фазовые диаграммы однокомпонентных систем (в качестве примеров рассмотреть H_2O , Hg, S, P, C, CO_2), тройная точка (задача **115**).

Правило фаз Гиббса для однокомпонентных систем.

Семинар 8.

Термодинамика смесей. Правило фаз Гиббса для многокомпонентных систем, вариантность системы (задачи **123, 124, 127, 128**). Парциальные молярные величины. Уравнение Гиббса-Дюгема (задачи **9-9, 129, 148, 158**).

Химический потенциал компонента в двухкомпонентной смеси. Идеальный раствор, предельно разбавленный раствор, регулярный раствор (определение). Закон Рауля, закон Генри. Активность, коэффициент активности. Выбор стандартного состояния для химического потенциала компонента в растворе.

Функции смешения, избыточные функции смешения (задачи **9-10, 9-11, 9-12, 9-13, 9-14, 9-15, 9-17, 9-20, 10-24; 147, 151, 154, 171**).

Семинар 9.

Работа разделения 1 моля смеси на чистые компоненты, работа выделения 1 моля чистого компонента из бесконечно большого объёма смеси (задачи **9-25, 9-27; 133, 134, 159, 160, 161**).

Равновесия «жидкость-жидкость», «жидкость-пар» в двухкомпонентной системе (задачи **9-19, 9-22, 9-26, 10-8, 10-11, 11-51, 11-57, 11-66; 135, 139, 142, 149, 150, 152, 153, 156**). Фазовые диаграммы двухкомпонентных систем. Правило рычага. Диаграммы «жидкость-пар» (задачи **176, 178, 180**).

Семинар 10.

Равновесие «жидкость-твёрдое тело» в двухкомпонентной системе. Уравнение Шрёдера (задачи **10-13; 185**). Диаграммы «жидкость-твёрдое тело» (задачи **11-28** (в задачнике ошибка! нитробензол плавится при $5,8\text{ }^{\circ}\text{C}$!), **11-29, 11-33, 11-34, 11-35, 11-36, 11-42; 195, 198, 201, 202**).

Семинар 11.

Регулярные растворы (задачи **11-4, 11-5, 11-6, 11-7, 11-8, 11-9, 11-10, 11-45, 11-50, 11-54, 11-59; 155, 166, 169**).

Семинар 12.

Коллигативные свойства. Эбуллиоскопия, криоскопия (задачи 11-20; 173, 174, 183, 184, 187). Осмотическое давление (задачи 11-18, 11-19; 211, 212, 213).

Модуль 3.

Семинар 13.

Растворы электролитов, электролитическая диссоциация, сильное отклонение от идеальности разбавленных растворов ($\alpha \sim 0.01$) электролитов. Химический потенциал иона в водном растворе, выбор стандартного состояния для химического потенциала иона в водном растворе. Активность иона, коэффициент активности иона. Невозможность экспериментального определения активностей отдельных ионов. Уравнение Гиббса-Дюггема для системы «вода/электролит A_xB_y ». Среднеионная активность, среднеионный коэффициент активности (задача 220).

Теоретический расчёт коэффициентов активности отдельных ионов с помощью теории Дебая-Хюккеля, границы её применимости. Ионная сила раствора (задачи 12-6, 12-8, 12-9, 12-10, 12-12, 12-13, 12-15, 12-22; 218, 221, 222, 223).

Семинар 14.

Химическое и электрохимическое осуществление процесса, примеры. Электроды 1-го, 2-го и 3-го рода. Равновесие на границе раздела «электрод/электролит», электрохимический потенциал. Электродный потенциал, уравнение Нернста, ЭДС цепи (задачи 13-5, 13-7, 13-8, 13-15, 13-16, 13-17, 13-18, 13-19, 13-20, 13-21; 229, 238, 240, 244, 247).

Связь между ЭДС цепи и ΔG реакции, протекающей в гальваническом элементе. Определение термодинамических величин с помощью электрохимических методов исследования (задачи 13-4, 13-22, 13-23, 13-24, 13-25, 13-26; 224, 225, 226, 231, 236, 241, 242, 245, 246).

Семинар 15.

Дисперсные системы, основные понятия. Дисперсность, удельная поверхность, поверхностное натяжение, кривизна поверхности. Давление под искривлённой поверхностью, уравнение Лапласа. Химический потенциал вещества в дисперсном состоянии. Химические и фазовые превращения с участием веществ, находящихся в дисперсном состоянии (задачи **250, 251, 252, 255, 256, 258, 259, 260, 261, 262, 264, 265, 266, 267, 268**).

Семинар 16.

Адсорбция, основные понятия: адсорбент, адсорбтив, адсорбат, адсорбционный центр, монослойное заполнение, изотерма адсорбции, диссоциативная адсорбция, десорбция. Химический потенциал адсорбированного компонента, его связь с долей адсорбционных центров на поверхности. Адсорбционное равновесие, константа адсорбционного равновесия. Изотермы адсорбции Генри, Лэнгмюра (задачи *15-2, 15-6, 15-9, 15-10, 15-11, 15-12*; **272, 273**). Теплота адсорбции и способ её определения (задачи *15-7*; **270, 271**).

Семинар 17.

Статистическое описание идеальных газовых систем. Статистическая сумма поступательного, вращательного, колебательного движения. Электронная и ядерная статистические суммы. Связь статистической суммы с термодинамическими величинами – энтропией, внутренней энергией, теплоёмкостью, энтальпией, свободной энергией Гельмгольца, свободной энергией Гиббса; выражение для химического потенциала компонента (задачи *7-16, 7-18, 7-19, 7-49, 7-69, 7-72, 7-84, 7-89*; **281, 285**).

Описание химических превращений с помощью статистических сумм: константы равновесия K_N , K_p (задачи *7-101, 7-102*; **292, 293, 294, 295, 296, 298, 299, 304, 306**).

Реакции изотопного обмена. Приближенные вычисления констант равновесия для реакций изотопного обмена (задачи *7-20*,

7-65, 7-105, 7-113, 7-115, 7-116, 7-118; 309, 310, 311, 312, 315, 316, 317).

5. Образовательные технологии

Виды/формы образовательных технологий.

Отличительной особенностью курса является применение в нем модульно-рейтинговой системы (см. аннотацию), при реализации которой постоянно контролируется уровень знаний студента. Наличие коллоквиумов, лабораторных и контрольных работ принуждает студента к активной работе в течение всего семестра. Обратная связь обеспечивается тем, что преподаватели находятся в тесном контакте со студентами, и могут оперативно скорректировать форму подачи лекционного и семинарского материала в зависимости от оценок, полученных студентами во время промежуточных контрольных точек.

Семинарские занятия происходят в форме дискуссий преподавателя со студентами (аналог «круглого стола», за которым преподавателю отводится роль ведущего). Во время дискуссии каждый из участников – студенты или преподаватель имеют право задавать вопросы и участвовать в выработке альтернативных решений рассматриваемых проблем. Таким образом, на семинарских занятиях реализуется интерактивная форма обучения.

Важной формой обучения являются коллоквиумы или так называемые «сдачи заданий», проводимые в форме беседы преподавателя со студентом. На коллоквиумах студентам предлагается самостоятельно решить и сдать преподавателю в устной и письменной форме несколько задач. Во время сдачи заданий преподаватель задаёт студенту вопросы по теме задачи, тем самым, осуществляя текущий контроль знаний обучающегося. Коллоквиумы стимулируют студентов к самостоятельной подготовке, что в конечном счёте способствует успешному написанию контрольных и экзаменационных работ. Здесь (а не только на семинарских занятиях) студент может получить ответы на интересующие его вопросы по предмету.

Лабораторный практикум по химической термодинамике способствует выработке у обучающихся навыков работы с лабораторным оборудованием, современными приборами для

физико-химических методов исследования, обработки и представления полученных результатов. В ходе практикума студенты осваивают теоретические основы применяемых физико-химических методов исследования: потенциометрии, кондуктометрии, хроматографии, оптической спектроскопии, ИК-спектроскопии, спектроскопии ЯМР и др. Кроме того, во время приёма выполненной работы преподаватель задаёт студентам вопросы по теме работы, что является дополнительным стимулом для самостоятельной теоретической подготовки. После успешного выполнения и сдачи пяти лабораторных работ студенты допускаются к выполнению курсовой работы. Курсовая работа представляет собой сравнительно небольшое по объёму исследование, прообраз настоящего научного исследования, возможно, отличающегося лишь тем, что его научная новизна не является строго необходимым элементом. Тему работы, как правило, предлагает преподаватель, однако она может быть выбрана и предложена самим студентом (по согласованию с преподавателем), если она отвечает необходимым требованиям (содержание, объём, безопасность). По согласованию с преподавателем и зав. лабораторным практикумом возможно выполнение курсовой работы в лабораториях научно-исследовательских институтов под руководством научных сотрудников СО РАН.

Преподаватели, участвующие в проведении курса, регулярно готовят и издают учебно-методические пособия, посвященные различным разделам курса. Эти пособия размещаются и в электронном виде на сайте Факультета естественных наук.

6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.

Правила ИКИ

При прохождении теоретического курса «химическая термодинамика» студенты работают по системе ИКИ (индивидуальный кумулятивный индекс). Эта система предусматривает прохождение контрольных точек – коллоквиумов

и контрольных работ. Все контрольные точки оцениваются баллами, и к концу семестра каждый студент набирает некоторую сумму баллов, которая при преодолении заранее определенного барьера может привести к получению им итоговой оценки «автоматом» («отлично» и «хорошо»). Итоговую оценку за семестр студент может получить на письменном экзамене в конце семестра, где он имеет возможность либо повысить оценку, полученную им «автоматом», либо получить любую положительную (или неудовлетворительную) оценку в случае отсутствия у него «оценки-автомата» по результатам системы ИКИ.

Контрольные точки, не пройденные в срок по уважительной причине (при наличии медицинской справки), принимаются в течение недели после окончания действия справки.

Максимальное количество баллов, которое может быть получено по итогам прохождения указанных контрольных точек:

	баллы
Коллоквиум №1	150
Контрольная работа №1	400
Коллоквиум №2	150
Контрольная работа №2	500
Коллоквиум №3	100
Контрольная работа №3	400

Максимально возможная сумма баллов в семестре: 1700

Для получения оценки «автоматом» необходимо преодолеть следующие барьеры:

«отлично»	1500 баллов
«хорошо»	1200 баллов

Студенты, не набравшие нужного для получения оценки «автоматом» количества баллов в семестре, или желающие повысить свою оценку, пишут экзаменационную работу, которая оценивается в 400 баллов. Баллы, полученные в семестре, суммируются с баллами, полученными на экзамене.

Для получения оценки после написания экзаменационной работы необходимо преодолеть следующие барьеры:

«отлично»	1500	баллов	и	получить	за
экзаменационную работу не менее	360	баллов			
«хорошо»	1200	баллов	и	получить	за
экзаменационную работу не менее	280	баллов			
«удовлетворительно»	1000	баллов	и	получить	за
экзаменационную работу не менее	200	баллов			

Рекомендуемая литература к теоретическому курсу:

Основная литература:

1. Бажин Н.М. Краткий курс химической термодинамики. Части 1 и 2. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1991.
2. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. Части 1 и 2. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1999.
3. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. М.: Химия, 2000.
4. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. 2-е изд., М.: КолосС, 2004.
5. Пармон В.Н. Лекции по химической термодинамике, Новосибирск.: Изд-во НГУ, 2004.
6. Музыкантов В.С., Бажин Н.М., Пармон В.Н., Булгаков Н.Н., Иванченко В.А. М.: Химия, 2001.
7. Задачи по химической термодинамике (под ред. Пармона В.Н.), Новосибирск: Изд-во НГУ, 2003.
8. Задачи по химической термодинамике (под ред. Хасина А.А.), Новосибирск: Изд-во НГУ, 2009.
9. Краткий справочник физико-химических величин (под ред. Равделя А.А. и Пономарёвой А.М.), Санкт-Петербург: Специальная литература, 1999.
10. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1978.
11. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.
12. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия, М.: Мир, 2007.

13. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1990.

Дополнительная литература:

1. Пархомчук Е.В., Рогов В.А., Садыков В.А., Пармон В.Н. Химическая термодинамика для геологов. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2012.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1999.
3. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. М.: Высш. шк., 1988.
4. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
5. Курс физической химии (под ред. Герасимова Я.И.). М.: Химия, 1973.
6. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978.
7. Мюнстер Ф. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971.
8. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970.
9. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. шк., 1992.
10. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1990-1993.
11. Смирнова Н.А. Методы статической термодинамики в физической химии. М.: Высш. шк., 1982.
12. Бокштейн Б.С., Менделев М.И. Краткий курс физической химии. М.: ЧеРо, 1999.
13. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: изд. МГУ, 1983.
14. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика, М.: Мир, 2002.

Лабораторный практикум по химической термодинамике

Порядок прохождения практикума. Требования к оформлению отчёта о работе. Защита курсовой работы.

Порядок прохождения практикума. Практикум по химической термодинамике на факультете естественных наук НГУ

является частью учебного плана V семестра. При прохождении практикума студенты выполняют 5 лабораторных работ, которые оцениваются по 11-бальной системе, и получают за каждую работу от 0 до 5 баллов с дискретностью 0.5 балла. После этого студенты в течение 3–4 занятий выполняют курсовую работу и защищают её. Курсовая работа может выполняться на кафедре или в одном из институтов СО РАН. В последнем случае заведующий лабораторией института письменно извещает руководителя практикума или заведующего кафедрой о теме работы и о проведённом инструктаже по технике безопасности при выполнении курсовой работы. Перед защитой курсовой работы по химической термодинамике проводится коллоквиум. Студентам, которые набрали после выполнения пяти лабораторных работ менее 21 балла, вместо курсовой работы может быть предложено выполнить ещё две лабораторные работы.

Перед тем, как приступить к выполнению лабораторной работы, студентам необходимо оформить титульный лист отчёта и написать короткое введение (1-2 стр.) с изложением теоретических положений, на которых основана работа. В начале занятия студенты рассказывают преподавателю о цели и замысле работы, а также о последовательности действий, получают оценку этого этапа и допускаются к работе. После завершения измерений студенты обязательно предъявляют результаты преподавателю, который подтверждает их подлинность своей подписью. После этого, как правило, студенты в тот же день оформляют окончательный отчёт о работе, сдают её, получают оценку за работу и задание на следующую неделю. Текст работы сдаётся преподавателю.

Оформление отчёта о лабораторной работе. Отчёт о работе в обязательном порядке должен содержать все первичные экспериментальные данные, которые были получены во всём исследованном диапазоне. Выпадающие точки и участки кривых, не лежащие на линейную анаморфозу, не должны игнорироваться. При оформлении графиков следует исходить из принципа, что график должен быть в основном понятен без чтения текста. Поэтому он должен иметь заголовки или подписи, оси подписаны, а кривые, если их несколько, отмечены цифрами или буквами.

Отчёт о лабораторной работе оформляется на листах бумаги формата А4 и может быть подготовлен с использованием

компьютера или написан от руки. Для построения графиков рекомендуется использовать графические редакторы Origin-5, Origin-8 или SciDaViz (open Origin).

Отчёт включает следующие разделы.

1. *Титульный лист*, на котором указывается название работы, номер группы, фамилии студентов, фамилия преподавателя, дата выполнения работы и дата защиты отчёта. Из названия работы должно быть ясно, какое вещество и какой процесс исследовались.

2. *Краткая теория*. Раздел, как правило, состоит из 1-2 страниц, которые должны быть написаны до начала выполнения работы. В разделе указывается цель работы.

3. *Экспериментальная часть* (может быть частью предыдущего раздела). Кратко описываются: методы исследования, используемые приборы и оборудование, исследуемый процесс, исследуемые соединения.

4. *Первичные данные*: спектры, кривые титрования, таблицы, концентрации исходных растворов. Выбирается разумный способ представления данных, чтобы этот раздел не был чересчур громоздким.

5. *Результаты и обсуждение*. В этом разделе приводятся таблицы, графики и другие материалы, показывающие процесс обработки данных, в результате которого достигается цель работы. Допускается делать надписи на графиках от руки.

6. *Заключение*. Обязательно приводится значение величин, определённых в результате проделанной работы (энтальпий и энтропий процессов, констант равновесия и др.), и даётся оценка их погрешности. Приводится сравнение с уже известными литературными данными. Заключение заканчивается фразой: «Все данные, приведённые на рис. № ... и в таблицах № ..., получены мною (нами) самостоятельно».

Отчёт должен быть скреплён степлером и подписан исполнителями.

Отчёт о курсовой работе оформляется аналогично отчёту о лабораторной работе и должен содержать краткий литературный обзор, первичные данные, правильно оформленные графики, оценку точности полученных результатов.

Защита курсовой работы. Курсовая работа выполняется студентами индивидуально или в паре. На доклад о работе

отводится 10 мин, или по 5 мин каждому студенту, если работа выполнялась в паре. Ещё 10 мин отводится на вопросы и дискуссию.

Для защиты должна быть подготовлена презентация в программе PowerPoint. Для показа презентации можно использовать компьютеры, имеющиеся на кафедре, или собственный ноутбук.

Докладчик должен продемонстрировать владение материалом. Допустимо использовать план или тезисы доклада. Чтение доклада полностью по бумажке может повлиять на оценку работы.

Типичные ошибки, существенным образом влияющие на оценку лабораторной и курсовой работы:

- из текста и доклада не ясно, с каким веществом велась работа;
- не указаны условия выполнения работы (например, давление газов, концентрации растворов и т. п.);
- отсутствуют первичные данные;
- при обработке данных перепутаны единицы измерения, например, кельвины и градусы Цельсия;
- графики построены или оформлены с нарушением общепринятых требований;
- не подписаны оси на графиках;
- не подписаны колонки в таблицах;
- отсутствует название таблицы или подпись к рисунку;
- отсутствует оценка точности полученных данных, приведено явно избыточное или недостаточное количество значащих цифр;
- отсутствует заключение (выводы), итоговые численные данные приведены без указания их размерности или неверно указан знак числа;
- отчёт написан неразборчивым почерком на мятых листках нестандартного формата;
- в работе использованы чужие результаты или данные, взятые из литературы без ссылки на источник.

Баллы, выставляемые за этапы лабораторной (курсовой) работы:

Что оценивается	Баллы		
Факт выполнения работы	0	½	1
Результаты	0	½	1
Оформление отчёта о работе	0	½	1
Доклад о работе	0	½	1
Ответы на вопросы	0	½	1

Контрольные вопросы для устного коллоквиума по химической термодинамике

1. Дать определения понятиям:
 - термодинамическая система;
 - термодинамический параметр;
 - функция состояния;
 - характеристическая функция;
 - термодинамический процесс;
 - равновесный процесс;
 - неравновесный процесс.
2. Типы термодинамических систем (по их взаимодействию с внешней средой).
3. Перечислить типы процессов (по постоянству внешних параметров).
4. Дать определения понятиям:
 - внутренняя энергия;
 - работа, работа расширения, полезная работа;
 - теплота;
 - энтальпия;
 - энтропия;
 - энергия Гиббса;
 - энергия Гельмгольца;
 - константа равновесия;
 - химический потенциал;
 - активность, летучесть, коэффициент активности.
5. Термическое и калорическое уравнения состояния. Показать, как термическое уравнение состояния связано с калорическим.
6. При каких условиях теплота процесса равна:

- а) изменению энтальпии системы ΔH ;
 б) изменению внутренней энергии системы ΔU ;
 в) стандартной энтальпии процесса ΔH° ?
7. Дать определения стандартным термодинамическим функциям: стандартная энтальпия образования вещества, стандартная энергия Гиббса образования вещества, стандартная энтропия.
 8. Почему в справочниках приведены значения стандартных энтальпий и энергий Гиббса образования веществ, а аналогичной функции образования для энтропии не вводится, вместо неё даётся стандартное значение энтропии S° ?
 9. Как зависит энтальпия вещества от температуры?
 10. Как зависит энтропия вещества от температуры?
 11. Как зависит энергия Гиббса вещества от температуры?
 12. Фундаментальные уравнения для четырёх термодинамических потенциалов (U, H, F, G).

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T?$$
 13. Чему равны частные производные:
 14. Выведите одно из соотношений Максвелла.
 15. Равновесие в системе может достигаться при:
 - а) минимальном значении G ;
 - б) минимальном значении U ;
 - в) минимальном значении H ;
 - г) максимальном значении S .
 Когда справедливо каждое из этих утверждений?
 16. Как выражается константа равновесия K_p через энергию Гиббса процесса?
 17. Как зависит химический потенциал μ_i от T ; P ; активности a_i ?
 18. Уравнение Гиббса – Дюгема.
 19. Как константа равновесия зависит от температуры?
 20. Какова размерность констант равновесия?
 21. При каких условиях константа равновесия K_p зависит от давления?
 22. Какие из приведённых ниже критериев определяют возможность самопроизвольного протекания изобарно-изотермического процесса:

- а) $\Delta G^\circ < 0$;
 - б) $\Delta G < 0$;
 - в) $K \geq 1$;
 - г) $K > P$;
 - д) $\Delta S > 0$;
 - е) ЭДС > 0 ?
23. Сформулируйте правило фаз Гиббса. Как изменится вариантность системы, если $P = \text{const}$?
 24. Дайте определения понятиям: компонент; независимый компонент; фаза.
 25. Могут ли в однокомпонентной системе одновременно сосуществовать в равновесном состоянии пар, жидкость и две твёрдые полиморфные модификации; три твёрдые полиморфные модификации?
 26. Сколько тройных точек может присутствовать на фазовой диаграмме однокомпонентной системы?
 27. Какие функции смешения равны нулю для идеального раствора: а) энтальпия; б) энтропия; в) объём; г) энергия Гиббса?
 28. Какие растворы называются идеальными, регулярными, атермальными?
 29. Сформулируйте критерий термодинамического соответствия Редлиха – Кистера.
 30. Как по известному равновесному давлению пара над жидкостью при двух температурах найти значение давления пара при третьей температуре?
 31. Почему температура кипения раствора, содержащего нелетучий компонент, повышается (по сравнению с индивидуальным растворителем), а температура плавления такого раствора понижается?
 32. Почему величины криоскопических констант больше, чем эбулиоскопических?
 33. Почему наличие примеси всегда понижает температуру плавления?
 34. Почему растворимость газов в жидкостях всегда уменьшается с повышением температуры, а растворимость твёрдых веществ чаще (но не всегда) возрастает?

35. Перегонка с водяным паром. Почему перегонка с водяным паром приводит к уменьшению температуры, необходимой для перегонки? В каких случаях необходимо применять перегонку с водяным паром?
36. Отличается ли равновесное давление пара некоторого твёрдого вещества от его равновесного давления над насыщенным раствором этого вещества?
37. Сформулируйте «правило рычага» для расчёта равновесного состава двухкомпонентных систем.
38. Однокомпонентные многофазные системы:
 - а) уравнение Клапейрона – Клаузиуса;
 - б) фазовые диаграммы однокомпонентных систем. Схематично изобразите фазовые диаграммы воды и серы;
 - в) критическое состояние вещества. Критические параметры.
39. Многокомпонентные, многофазные системы:
 - а) как экспериментально получают данные для построения фазовых диаграмм двухкомпонентных систем?
 - б) приведите примеры «идеальных» двухкомпонентных систем при фазовых равновесиях «жидкость – пар», «жидкость – твёрдое тело». Какой вид имеют их фазовые диаграммы в координатах «температура – состав»?
 - в) приведите примеры двухкомпонентных систем, образующих реальные жидкие (равновесие «жидкость – пар») или твёрдые (равновесие «жидкость – твёрдое тело») растворы. Какой вид имеют их фазовые T - x -диаграммы?

Список лабораторных работ

В таблице приведен список лабораторных работ по химической термодинамике. Методические пособия к лабораторным работам собраны в сборник:

Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика: Ч.1. Химическая термодинамика: Учебно-методическое пособие/В.А. Рогов, Е.С. Рудаков, С.С. Арзуманов и др.; Новосибирск: НГУ, 2013.

Ко многим лабораторным работам в дополнение к печатным методическим пособиям имеются видеофильмы, которые также находятся в свободном доступе на рабочих местах.

№	Шифр лаб. работы	Название лабораторной работы	Метод
1	Кн-1	Кондуктометрическое титрование	Кондукто- метрия
2	Кн-2	Определение константы диссоциации уксусной кислоты	
3	Хр-1	Равновесие в реакции дегидрирования изопропанола	ГЖХ
4	П-1	Определение коэффициентов активности соляной кислоты	Потенцио- метрия
5	П-2	Определение константы диссоциации слабой кислоты	
6	П-3	Измерение температурного коэффициента ЭДС гальванического элемента и расчёт термодинамических величин	
7	Ф-1	Определение зависимости давления насыщенного пара от температуры и расчёт теплоты парообразования	Эбулиометр Свентославского
8	Ф-2	Равновесие жидкость – пар в бинарных системах	
9	Ф-3	Построение фазовой диаграммы жидкость – твёрдое	ДТА
10	А-1	Изучение адсорбции спиртов из водных растворов на границе «жидкость – воздух»	Метод Ребиндера
11	А-2	Изучение адсорбции органических кислот на твёрдом адсорбенте из водного раствора	Титрование
12	А-3	Изучение адсорбции паров воды на твёрдом адсорбенте	Взвешивание
13	А-4	Теплота адсорбции (хроматографический метод)	ГЖХ
14	С-1	Определение константы диссоциации динитрофенола	Спектро- фотометрия
15	С-2	Определение константы диссоциации метилового оранжевого	
16	С-3	Определение константы диссоциации бромтимолового синего	

17	С-4	Определение термодинамических параметров реакции бис-ацетилацетоната меди (II) с пиридином	
18	Г-1	Определения энтропии двухатомных молекул из колебательно-вращательных спектров	ИК
19	Г-2	Димеризация NO ₂ в газовой фазе	
20	Я-1	Кето-енольное равновесие	ЯМР
21	Я-2	Измерение константы устойчивости лабильного комплекса хлороформа с трис(ацетилацетонатом) хрома(III)	

Список учебных видеofilmов:

1. *Ложкина Н. В., Rogov В. А.* Кондуктометрическое титрование. (Лабораторная работа Кн-1). Новосибирск: НГУ, 2012.
2. *Ложкина Н. В., Rogov В. А.* Определение pK_a уксусной кислоты кондуктометрическим методом. (Лабораторная работа Кн-2). Новосибирск: НГУ, 2012.
3. *Сапрыгина Н. Н., Крашенинина О. А., Rogov В. А.* Определение коэффициента активности соляной кислоты потенциометрическим методом. (Лабораторная работа П-1). Новосибирск: НГУ, 2008.
4. *Шлотгауэр А. А., Соломина С. А., Rogov В. А.* Определение константы диссоциации слабой кислоты потенциометрическим методом. (Лабораторная работа П-2). Новосибирск: НГУ, 2008.
5. *Пархомчук Е. В., Козлов Д. В., Rogov В. А.* Спектрофотометр Сагу-50 в практикуме по химической термодинамике. (Лабораторные работы С-1 и С-2). Новосибирск: НГУ, 2009.
6. *Пархомчук Е. В., Козлов Д. В., Rogov В. А.* Спектрофотометр UV-mini-1240 Shimadzu в практикуме по химической термодинамике. (Лабораторные работы С-1 и С-2). Новосибирск: НГУ, 2009.
7. *Лукина М. В., Епанчинцева А. В., Rogov В. А.* Определение константы диссоциации бромтимолового синего. Спектрофотометр Agilent HP 8354. (Лабораторная работа С-3). Новосибирск: НГУ, 2008.

8. *Рогов В. А., Дубовицкая В. П.* Равновесие жидкость – пар в однокомпонентной системе. (Лабораторная работа Ф-1). Новосибирск: НГУ, 2013.
9. *Чубаров А. С., Шевелёв Г. Ю., Филоненко Г. А., Рогов В. А.* Дифференциальный термический анализ. Новосибирск: НГУ, 2008.
10. *Рогов В. А., Дубовицкая В. П.* Фазовая диаграмма системы $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$. (Лабораторная работа Ф-3). Новосибирск: НГУ, 2013.
11. *Грекова А. Д., Рогов В. А.* Изучение адсорбции органических кислот на твёрдом адсорбенте из водного раствора (Лабораторная работа А-2). Новосибирск: НГУ, 2013.
12. *Грекова А. Д., Рогов В. А.* Изучение адсорбции паров воды на твёрдом адсорбенте. (Лабораторная работа А-3). Новосибирск: НГУ, 2013.
13. *Шаверина А. В., Захаров Б. А., Рогов В. А.* Определение теплоты адсорбции хроматографическим методом. (Лабораторная работа А-4). Новосибирск: НГУ, 2008.
14. *Рогов В. А.* Каталитическая установка с проточным реактором. (Лабораторная работа ГХ-1). Новосибирск: НГУ, 2008.
15. *Талзи Е. П., Спиридонов А. А.* ЯМР спектроскопия. (К лабораторным работам Я-1, Я-2). Новосибирск: НГУ, 2008.

Аннотации к лабораторным работам. (Цель работы, методика, используемое оборудование)

Работа Кн-1

Кондуктометрическое титрование.

Цель работы:

- определить концентрацию раствора HCl титрованием с KOH . Затем по полученным данным оценить:
- ионные электропроводности λ_{H^+} и λ_{OH^-} ;
- эквивалентные электропроводности λ_{HCl} и λ_{KOH} ;

- подвижности ионов W_{H^+} и W_{OH^-} ;
- числа переноса ионов OH^- и H^+ в растворах HCl и KOH;
- радиусы ионов K^+ и OH^- .

Методика и используемое оборудование: Кондуктометрия. Кондуктометр «Анион-4120», кондуктометрическая ячейка, компьютер для сбора и обработки данных.

Работа Кн-2

Определение константы диссоциации уксусной кислоты.

Цель лабораторной работы – определить константу диссоциации уксусной кислоты кондуктометрическим методом при температуре 25 °С.

Методика и используемое оборудование: Кондуктометрия. Кондуктометр «Анион-4120», кондуктометрическая ячейка, компьютер для сбора и обработки данных.

Работа Хр-1

Равновесие в реакции дегидрирования изопропанола.

Цель лабораторной работы – определение константы равновесия K_p при трёх температурах; определение $\Delta_r H^0$ реакции; расчёт $\Delta_r H^0$ и K_p по справочным данным.

Методика и используемое оборудование. Газожидкостная хроматография. Проточная каталитическая установка. Компьютер для управления установкой, сбора и обработки данных.

Работа П-1

Определение коэффициентов активности соляной кислоты.

Целью лабораторной работы является измерение стандартной ЭДС хлорсеребряного электрода и определение зависимости среднеионного коэффициента активности ионов H^+ и Cl^- от концентрации соляной кислоты.

Методика и используемое оборудование. Потенциометрия. Потенциометрическая ячейка, генератор водорода, рН-метр.

Работа П-2

Определение константы диссоциации слабой кислоты.

Целью работы является определение концентрации слабой одноосновной кислоты (муравьиной, уксусной или иной – по указанию преподавателя) методом потенциометрического титрования и определение её константы диссоциации.

Методика и используемое оборудование. Потенциометрия. Потенциометрическая ячейка, рН-метр.

Работа П-3.

Температурный коэффициент ЭДС гальванического элемента и расчёт термодинамических величин.

Целью работы является измерение температурного коэффициента гальванического элемента и расчёт изменения энергии Гиббса и энтропии при протекании химической реакции в гальваническом элементе.

Методика и используемое оборудование. Потенциометрия. Потенциометрическая ячейка, генератор водорода, рН-метр.

Работа А-1.

Изучение адсорбции спиртов из водных растворов на границе «жидкость – воздух».

Цель работы: измерить поверхностное натяжение водно-спиртовых растворов, построить изотерму адсорбции Гиббса и рассчитать ёмкость монослоя.

Методика и используемое оборудование. Прибор Ребиндера.

Работа А-2.

Изучение адсорбции органических кислот на твёрдом адсорбенте из водного раствора.

Цель работы – получить изотермы адсорбции уксусной кислоты на твёрдом адсорбенте (силикагель, активированный уголь). Расчёт константы равновесия K и удельной поверхности адсорбента.

Методика и используемое оборудование. Титрование. Набор адсорбентов.

Работа А-3.

Изучение адсорбции паров воды на твёрдом адсорбенте.

Цель работы – получить изотермы полимолекулярной адсорбции паров воды на твёрдом адсорбенте и определить удельную поверхность адсорбента.

Методика и используемое оборудование. Набор адсорбентов. Аналитические весы. Набор эксикаторов.

Работа А-4.

Теплота адсорбции (хроматографический метод).

Цель работы – определить теплоту адсорбции этанола или иного спирта по указанию преподавателя на адсорбенте полисорб-1.

Методика и используемое оборудование. Газожидкостная хроматография. Модифицированный хроматограф ЛХМ-8мд с автоматизированной системой сбора и обработки данных.

Работа С-1.

Определение константы диссоциации динитрофенола.

Целью лабораторной работы является:

- регистрация спектров поглощения растворов α - или β -ДНФ с различным значением рН в видимой и ультрафиолетовой областях спектра;
- определение рабочих длин волн для кислой и основной форм исследуемого индикатора, нахождение изобестической точки;
- проверка закона Бугера–Ламберта–Бэра. Определение коэффициентов экстинкции для кислой и основной форм ДНФ на выбранных длинах волн;
- определение константы диссоциации ДНФ.

Методика и используемое оборудование. Спектрофотометрия. Спектрофотометр Agilent 8453 или иной.

Работа С-2.

Определение константы диссоциации метилового оранжевого.

Целью лабораторной работы является:

- регистрация спектров поглощения растворов метилового оранжевого с различными значениями рН в видимой и УФ-областях спектра;

- определение рабочих длин волн для кислой и основной форм исследуемого индикатора, нахождение изобестической точки;
- проверка закона Бугера–Ламберта–Бэра. Определение коэффициентов экстинкции кислой и основной форм индикатора на выбранных длинах волн;
- определение константы диссоциации метилового оранжевого.

Методика и используемое оборудование. Спектрофотометрия. Спектрофотометр Agilent 8453 или иной.

Работа С-3.

Определение константы диссоциации бромтимолового синего.

Целью лабораторной работы является:

- регистрация спектров поглощения растворов БТС с различными значениями pH;
- определение рабочих длин волн для кислой и основной форм исследуемого индикатора, нахождение изобестической точки;
- проверка закона Бугера–Ламберта–Бэра. Определение коэффициентов экстинкции кислой и основной форм индикатора на выбранных длинах волн;
- определение константы диссоциации БТС.

Методика и используемое оборудование. Спектрофотометрия. Спектрофотометр Agilent 8453 или иной.

Работа С-4.

Определение термодинамических параметров реакции бис-ацетилацетоната меди(II) с пиридином.

Целью лабораторной работы является определение термодинамических параметров реакции бис-ацетилацетоната меди(II) с пиридином.

Методика и используемое оборудование. Спектрофотометрия. Спектрофотометр Agilent 8453 или иной.

Работа Г-1.

Определения энтропии двухатомных молекул из колебательно-вращательных спектров.

Цели лабораторной работы:

- знакомство с методом ИК-Фурье-спектроскопии;
- расчёт энтропии и других термодинамических функций исследуемого газа.

Методика и используемое оборудование. ИК-спектроскопия.

ИК-Фурье-спектрометр Varian 640-IR или ИК-спектрометр Specord IR-75; кювета длиной 100 мм; вакуумная установка.

Работа Г-2.

Определение константы равновесия реакции димеризации NO_2 в газовой фазе.

Целью работы является определение константы равновесия реакции $2\text{NO}_2 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ по экспериментальным данным и расчёт константы равновесия реакции по справочным данным.

Методика и используемое оборудование. ИК-спектроскопия.

ИК-Фурье-спектрометр Varian 640-IR; кювета длиной 10 мм; вакуумная установка.

Работа Я-1

Определение термодинамических параметров изомеризации ацетилацетона.

Целью работы является определение величин изменения энтальпии и энтропии таутомерной изомеризации ацетилацетона.

Методика и используемое оборудование.

ЯМР-спектроскопия. Спектрометр ЯМР, стандартные 5 мм ампулы для ЯМР.

Работа Я-2

Измерение константы устойчивости лабильного комплекса хлороформа с трис(ацетилацетонатом) хрома(III).

Целью работы является измерение константы устойчивости лабильного комплекса хлороформа с трис(ацетилацетонатом) хрома(III).

Методика и используемое оборудование.

ЯМР-спектроскопия. Спектрометр ЯМР, стандартные 5 мм ампулы для ЯМР.

Некоторые темы курсовых работ по химической термодинамике

№	Название работы
1	Измерение константы устойчивости комплекса пиридина с бис-ацетилацетонатом меди (II) при различных температурах спектрофотометрическим методом
2	Измерение константы устойчивости лабильного комплекса хлороформа с трис-ацетилацетонатом хрома (III) Cr(acac) ₃ в четыреххлористом углероде, а также энтальпии и энтропии процесса его образования.
3	Определение константы равновесия реакции взаимодействия комплекса [VO(acac) ₂]с пиридином с образованием комплекса [VO(acac) ₂ Py] посредством спектрофотометрии.
4	Определение температуры и энтальпии плавления триацетилацетоната алюминия методом дифференциальной сканирующей калориметрии.
5	Определение теплоты и энтропии плавления β-дикетоната лития методом ДСК
6	Определение констант ступенчатого образования щавелевой кислоты методом потенциометрического титрования.
7	Определение константы диссоциации уксусной кислоты спектрофотометрическим методом
8	Определение стандартной энтальпии разложения карбоната кальция
9	Измерение изостер сорбции аммиака на композитном сорбенте “CoCl ₂ на γ-Al ₂ O ₃ ”
10	Изучение адсорбции паров воды на твердом носителе
11	Адсорбция водорода на медь-кремниевом катализаторе.
12	Измерение изостерических теплот адсорбции метанола на композитных сорбентах на основе галогенидов лития.
13	Изотерма адсорбции диэтилсульфида на поверхности TiO ₂
14	Определение энтальпии адсорбции метана на цеолите Zп/H – BEA.
15	Измерение теплоты адсорбции н-гептана на диоксиде титана.

16	Определение термодинамических параметров адсорбции метана на цеолите Zn/H – ВЕА методом ЯМР-спектроскопии.
17	Определение удельной поверхности методом БЭТ и общего объема пор для 80% TiO ₂ /C
18	Термодинамика поверхностных явлений. Изучение адсорбции спиртов из водных растворов на границе «жидкость-воздух» методом Ребиндера.
19	Изучение адсорбции 1,2-дихлорбензола из водных растворов на активном угле АГ-2000
20	Равновесие жидкость-пар в системе изопропиловый спирт-толуол с использованием метода ГЖХ.
21	Определение кислотно-основных свойств поверхности силикатов методом титрования.
22	Определение коэффициентов поверхностного натяжения для н-бутилового, изобутилового и трет-бутилового спиртов.
23	Определение константы димеризации трет-бутилового спирта с помощью методов ЯМР.
24	Исследование термодинамических параметров реакции обратной паровой конверсии монооксида углерода ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)
25	Определение энтальпии процесса орто-пара конверсии водорода методом ЯМР спектроскопии

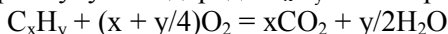
Примеры контрольных и экзаменационных работ (с решениями задач).

Контрольная работа №1 (2012-2013)

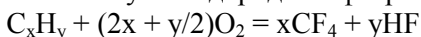
Задачи

Задача 1.

Стандартная теплота полного сгорания неизвестного газообразного при н.у. углеводорода C_xH_y в кислороде:



при 200 °С равна $-2043,92$ кДж/моль, а стандартная теплота полного сгорания этого же углеводорода во фторе:



при 200 °С равна $-4876,22$ кДж/моль. Пользуясь данными таблицы, определите состав этого углеводорода.

	$CO_{2(g)}$	$H_2O_{(g)}$	$CF_{4(g)}$	$HF_{(g)}$
$\Delta_f H^0_{473}$, кДж/моль	$-393,65$	$-243,54$	$-934,72$	$-273,46$

Задача 2.

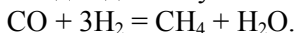
Зависимость мольной энергии Гельмгольца некоторой системы от температуры и объема имеет вид:

$$F = -C_V T \ln T + \beta T - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b) + F_0$$

где C_V , β , a , b , F_0 не зависят от T и V . Выведите термическое уравнение состояния $P(V, T)$ для данной системы. Что представляет собой эта система?

Задача 3.

В реактор каталитического метанирования СО при постоянном давлении 4 атм и температуре 600 К подали смесь СО и H_2 неизвестного состава и дождалась установления равновесия:

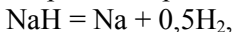


Хроматографический анализ равновесной газовой смеси показал, что она содержит 50% (по объёму) СО. Пользуясь данными таблицы, оцените степень превращения СО в реакторе.

	CO _(г.)	H _{2(г.)}	CH _{4(г.)}	H _{2O(г.)}
$\Delta_f H_{600}^0$, кДж/моль	-108,74	0	-84,06	-244,80
S_{600}^0 , Дж/(моль·К)	217,94	150,70	211,26	812,24

Задача 4.

В системе, в которой протекает реакция



равновесное давление водорода зависит от абсолютной температуры в диапазоне 300÷500 °С следующим образом:

$$\ln P_{\text{H}_2} \text{ (мм. рт. ст.)} = -13110 / T + 2,5 \ln T + 9,1$$

Определите $\Delta_f H_{673}^0$, $\Delta_f S_{673}^0$, $\Delta_f C_p^0$ для реакции разложения гидроксида натрия при 400 °С.

Задача 5.

В вакуумированный сосуд объемом 5 литров поместили 0,2 моль MgCO₃ и 0,2 моль ZnO и нагрели до 300 °С. Опишите конечное состояние системы (состав твердой и газовой фаз).

	MgCO _{3(кр.)}	ZnCO _{3(кр.)}	MgO _(кр.)	ZnO _(кр.)	CO _{2(г.)}
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	-1095,85	-812,53	-601,49	-348,11	-393,51
S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	65,10	80,33	27,07	43,51	213,66
C_p^0 , Дж/(моль·К)	76,11	80,08	37,20	40,25	37,11

Задача 6.

В породах лазуритовых месторождений Южного Прибайкалья пять минералов следующего состава: доломит (Дол.) CaMgC₂O₆, шпинель (Шп.) MgAl₂O₄, нефелин (Не.) NaAlSiO₄, флогопит (Фл.) H₂KMg₃AlSi₃O₁₂, форстерит (Фор.) Mg₂SiO₄, находятся в равновесии.

Компоненты AlO_{3/2}, SiO₂, MgO инертные, остальными компонентами система может обмениваться с окружающей средой. Составьте линейно-независимые реакции между этими пятью минералами, добавляя в реакции необходимые подвижные компоненты, количество которых можно считать неограниченным.

Решения

Задача 1.

Запишем уравнения для определения стандартной теплоты сгорания углеводорода в кислороде и во фторе:

$$-2043,92 = x\Delta_f H_{CO_2}^0 + \frac{y}{2}\Delta_f H_{H_2O}^0 - \Delta_f H_{C_xH_y}^0$$

$$-4876,22 = x\Delta_f H_{CF_4}^0 + y\Delta_f H_{HF}^0 - \Delta_f H_{C_xH_y}^0$$

Эти два уравнения содержат три неизвестных: x , y и $\Delta_f H_{C_xH_y}^0$. Вычтем из первого уравнения второе и получим:

$$x(\Delta_f H_{CO_2}^0 - \Delta_f H_{CF_4}^0) + \frac{y}{2}(\Delta_f H_{H_2O}^0 - 2\Delta_f H_{HF}^0) = 2832,32$$

Подстановка численных значений даёт уравнение:

$$y = 18,7 - 3,57x$$

Решая уравнение методом подбора, получим:

x	1	2	3	4	5
y	15,1	11,6	8,0	4,4	0,9
газ	–	–	пропан	–	–

Замечание. В принципе, в качестве кандидата на роль искомого газа может выступить углеводород состава C_4H_4 (винилацетилен; $H_2C=CH-C\equiv CH$). Но при н.у. он является жидкостью: нормальная температура кипения винилацетилена равна $+5,01$ °C.

Задача 2.

Запишем выражение для изменения свободной энергии Гельмгольца в дифференциальной форме:

$$dF = -SdT - pdV$$

С другой стороны, если рассматривать F как функцию $F(T, V)$:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

Тогда очевидно, что

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

$$p(T, V) = \frac{a}{V^2} - \frac{RT}{V - b}$$

Это термическое уравнение состояния 1 моль газа Ван-дер-Ваальса.

Задача 3.

Для расчёта степени превращения CO потребуется значение K_p для данной реакции. Значение K_p можно найти из следующего выражения:

$$K_p(600 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{600}^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H_{600}^0}{RT} + \frac{\Delta_r S_{600}^0}{R}\right).$$

Рассчитаем $\Delta_r H_{600}^0$ и $\Delta_r S_{600}^0$.

$$\Delta_r H_{600}^0 = \Delta_f H_{600}^0(\text{CH}_4) + \Delta_f H_{600}^0(\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_{600}^0(\text{CO})$$

$$\Delta_r S_{600}^0 = S_{600}^0(\text{CH}_4) + S_{600}^0(\text{H}_2\text{O}) - 3S_{600}^0(\text{H}_2) - S_{600}^0(\text{CO})$$

Подстановка численных значений даёт:

$$\Delta_r H_{600}^0 = -220,12 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S_{600}^0 = -246,54 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$$

$$K_p(600\text{K}) = 1,9 \cdot 10^6 \text{ атм}^{-2}$$

Попробуем выразить K_p через степень превращения CO. Обозначим: конверсию CO за y , долю газа в смеси за α , начальное количество CO за a , начальное количество H_2 за b (в реактор введена смесь неизвестного состава!).

$$K_p = \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{CO} P_{H_2}^3} = \frac{1}{P_0^2} \frac{\alpha_{CH_4} \alpha_{H_2O}}{\alpha_{CO} \alpha_{H_2}^3}$$

$$n(CO) = a - x,$$

$$n(H_2) = b - 3x,$$

$$n(CH_4) = n(H_2O) = x$$

$$\alpha_{CO} = \frac{a - x}{a + b - 2x} = 0,5$$

$$\Rightarrow a = b$$

Таким образом, смесь была эквимольарной!

$$y = \frac{x}{a}$$

$$\alpha_{CO} = 0,5$$

$$\alpha_{H_2} = \frac{a - 3x}{2a - 2x} = \frac{1 - 3y}{2 - 2y}$$

$$\alpha_{CH_4} = \alpha_{H_2O} = \frac{y}{2 - 2y}$$

Подстановка в выражение для K_p даёт уравнение:

$$K_p P_0 (1 - 3y)^2 = y^2 (1 - y)$$

Методом подбора находится значение $y = 0,33$.

Замечание. Оценить конверсию CO можно, не прибегая к решению кубического уравнения. Учитывая столь высокое значение константы равновесия ($K_p(600 \text{ K}) = 1,9 \cdot 10^6 \text{ атм}^{-2}$) и тот факт, что в смеси находится большой избыток CO, можно сказать, что практически весь водород израсходуется. В свою очередь, это приведёт к расходованию 1/3 части находящегося в смеси CO (это следует из мольного соотношения CO/H₂ и стехиометрии реакции). Таким образом, конверсия CO должна быть равна 1/3.

Задача 4.

Согласно уравнению изобары химической реакции:

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}$$

Для данной реакции:

$$K_p = P_{H_2}^{0,5},$$

где P приведено в атмосферах

Таким образом:

$$K_p = \left[\frac{P_{H_2} (\text{мм.рт.ст.})}{760} \right]^{0,5}$$

$$\ln K_p = 0,5 \ln P_{H_2} (\text{мм.рт.ст.}) - 0,5 \ln 760$$

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = 0,5 \frac{\partial \ln P_{H_2} (\text{мм.рт.ст.})}{\partial T} = 0,5 \left[\frac{13110}{T^2} + \frac{2,5}{T} \right]$$

$$\Rightarrow \Delta_r H_T^0 = 0,5 [13110R + 2,5RT]; \quad \Delta_r H_{673}^0 = 61,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

По определению:

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

Тогда:

$$\Delta_r C_T^0 = 1,25R; \quad \Delta_r C_{673}^0 = 10,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Значение $\Delta_r S_{673}^0$ можно определить следующим образом:

$$\Delta_r S_T^0 = \frac{\Delta_r H_T^0 - \Delta_r G_T^0}{T}$$

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p = -RT (0,5 \ln P_{H_2} (\text{мм.рт.ст.}) - 0,5 \ln 760)$$

$$\Delta_r S_T^0 = \frac{\Delta_r H_T^0}{T} + 0,5R (\ln P_{H_2} (\text{мм.рт.ст.}) - \ln 760)$$

$$\Delta_r S_{673}^0 = 88 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Задача 5.

Рассмотрим реакцию разложения карбоната цинка:



Рассчитаем значение K_{p1} для данной реакции при 573 К.

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 (CO_2) + \Delta_f H_{298}^0 (ZnO) - \Delta_f H_{298}^0 (ZnCO_3)$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = S_{298}^0 (CO_2) + S_{298}^0 (ZnO) - S_{298}^0 (ZnCO_3)$$

$$\Delta_r C_{p298}^0 = C_{p298}^0 (CO_2) + C_{p298}^0 (ZnO) - C_{p298}^0 (ZnCO_3)$$

Подставляя численные значения, получим:

$$\Delta_r H_{298}^0 = 70,91 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = 176,84 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta_r C_{p298}^0 = -2,72 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

Для расчёта $\Delta_r H_{573}^0$ и $\Delta_r S_{573}^0$ нужно воспользоваться следующими соотношениями:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r C_{p298}^0 (T - 298)$$

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r C_{p298}^0 \ln \frac{T}{298}$$

После подстановки численных значений:

$$\Delta_r H_{573}^0 = 70,16 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S_{573}^0 = 175,06 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta_r G_{573}^0 = -30,15 \text{ кДж/моль}$$

$$K_{p1} = p(CO_2)_{\text{равновесное}} = 562 \text{ атм.}$$

Рассмотрим реакцию разложения карбоната магния:



Проведя аналогичные расчёты, получим:

$$\Delta_r H_{298}^0 = 100,85 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S_{298}^0 = 175,63 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta_r C_{p298}^0 = -1,8 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta_r H_{573}^0 = 100,35 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S_{573}^0 = 174,45 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

$$\Delta_r G_{573}^0 = 393 \text{ Дж/моль}$$

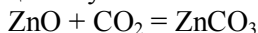
$$K_{p2} = p(CO_2)_{\text{равновесное}} = 0,92 \text{ атм.}$$

Итак, в сосуде находятся по 0,2 моля $MgCO_3$ и ZnO . Начинается разложение $MgCO_3$. Для данной реакции, согласно уравнению изотермы:

$$\Delta_r G_T = RT \ln \frac{p(\text{CO}_2)}{K_{p1}}$$

При значениях $p(\text{CO}_2) < K_{p1}$ реакция будет идти в прямом направлении. То есть, разложение MgCO_3 прекратится при достижении давления в сосуде, равного 0,92 атм. Такое давление в сосуде объемом 5 л достижимо, для этого должно разложиться всего 0,098 моль MgCO_3 .

Однако, при появлении CO_2 в системе, возможно его поглощение оксидом цинка. Посмотрим, при каком давлении начнётся реакция поглощения углекислого газа:



Согласно уравнению изотермы для данной реакции:

$$\Delta_r G_T = RT \ln \frac{K_{p2}}{p(\text{CO}_2)}$$

Реакция будет идти в прямом направлении при значениях $p(\text{CO}_2) > K_{p2}$.

Таким образом, в системе произойдёт разложение карбоната магния до достижения равновесного давления CO_2 (0,92 атм) над MgCO_3 . Этого давления будет недостаточно для того, чтобы началось поглощение CO_2 оксидом цинка (требуется 562 атм). Поэтому оксид цинка остается непрореагировавшим.

Состав реакционной смеси:

ZnO	0,2 моль
MgCO ₃	0,102 моль
MgO	0,098 моль
CO ₂	0,098 моль

Задача 6.

Составляем матрицу коэффициентов по независимым инертным компонентам:

$$\begin{pmatrix} & AlO_{3/2} & SiO_2 & MgO \\ \text{Дол.} & 0 & 0 & 1 \\ \text{Шп.} & 2 & 0 & 1 \\ \text{Не.} & 1 & 1 & 0 \\ \text{Фл.} & 1 & 3 & 3 \\ \text{Фор.} & 0 & 1 & 2 \end{pmatrix}$$

Для того чтобы определить, сколько существует линейно-независимых реакций, нужно вычислить ранг матрицы. Из общих соображений (5 компонентов, 3 независимых компонента) выходит, что имеются две линейно-независимые реакции. Для надежности найдем ранг матрицы.

Так как элемент в 1-ой строке и 1-ом столбце равен 0, то поменяем местами 1-ую и 2-ую строки.

Умножим первую строку на 0,5, и вычтем её поочерёдно из третьей и четвёртой строк.

Поменяем местами вторую и третью строки.

Умножим вторую строку на 3 и вычтем её из четвёртой строки. Вычтём вторую строку из пятой.

Умножим третью строку на 4 и вычтем её из четвёртой строки. Умножим третью строку на 2,5 и вычтем её из пятой строки.

Схема преобразования матрицы коэффициентов:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 3 \\ 0 & 1 & 2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 3 \\ 0 & 1 & 2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -0,5 \\ 0 & 3 & 2,5 \\ 0 & 1 & 2 \end{pmatrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -0,5 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 3 & 2,5 \\ 0 & 1 & 2 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -0,5 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 4 \\ 0 & 0 & 2,5 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -0,5 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Так как количество нулевых строк равно 2, а общее количество строк равно 5, то ранг матрицы равен: $\text{rang}|A|=5-2=3$.

Действительно получаем, что число линейно-независимых реакций $5-3=2$. Составим уравнения на коэффициенты этих реакций.

$$\begin{pmatrix} v_1 & v_2 & v_3 & v_4 & v_5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 1 & 3 & 3 \\ 0 & 1 & 2 \end{pmatrix} = \vec{0} \rightarrow \begin{cases} 2v_2 + v_3 + v_4 = 0 \\ v_3 + 3v_4 + v_5 = 0 \\ v_1 + v_2 + 3v_4 + 2v_5 = 0 \end{cases}$$

Получаем систему уравнений, которая обязана выполняться для каждой химической реакции в системе из пяти минералов. Причем три из пяти стехиометрических коэффициентов являются линейно-зависимыми от других двух. Значит, можно выбрать любую ненулевую матрицу 2×2 , например, единичную, для поиска значений всех стехиометрических коэффициентов:

$$\begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \\ v_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ v_3 \\ v_4 \\ v_5 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \\ v_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ v_3 \\ v_4 \\ v_5 \end{pmatrix}$$

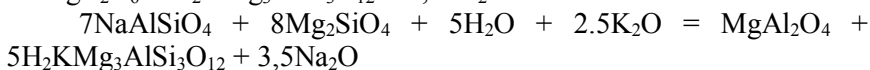
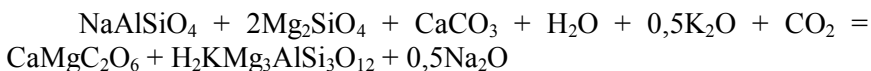
Подставим значения двух линейно-независимых стехиометрических коэффициентов в систему уравнений и найдем остальные коэффициенты для каждой из двух линейно-независимых реакций:

$$\begin{cases} v_3 + v_4 = 0 \\ v_3 + 3v_4 + v_5 = 0 \\ 1 + 3v_4 + 2v_5 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} v_3 = -1 \\ v_4 = 1 \\ v_5 = -2 \end{cases} \quad \begin{cases} 2 + v_3 + v_4 = 0 \\ v_3 + 3v_4 + v_5 = 0 \\ 1 + 3v_4 + 2v_5 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} v_3 = -7 \\ v_4 = 5 \\ v_5 = -8 \end{cases}$$

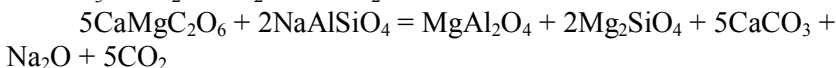
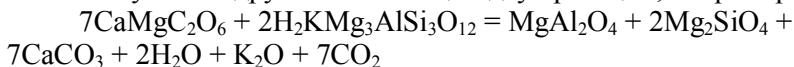
Таким образом, получаются два набора коэффициентов:

$$\begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \\ v_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \\ 1 \\ -2 \end{pmatrix}; \quad \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \\ v_5 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -7 \\ 5 \\ -8 \end{pmatrix}$$

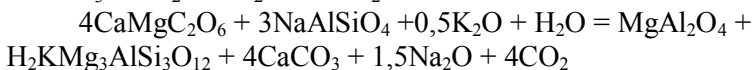
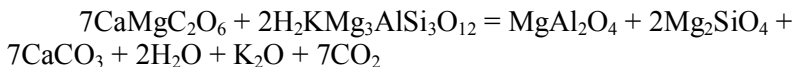
А после добавления подвижных компонентов химические реакции выглядят так:



Могут быть другие комбинации двух реакций, например:



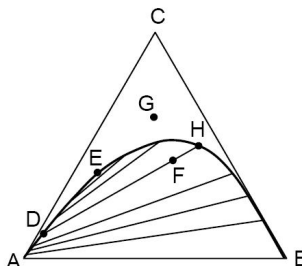
или:



Контрольная работа №2 (2012-2013)
Задачи

Задача 1.

Определите вариантность трехкомпонентной системы бензол (А) – вода (В) – этанол (С) в точках D, E, G, F, H на диаграмме состояния при 25 °С и 1 атм. Прямые линии внутри треугольника обозначают хорды равновесия.



Задача 2.

В результате длительного барботирования (пропускания газа) дистиллированная вода была насыщена CO_2 при 25 °С и давлении насыщающего газа 1,01 атм. Константа Генри для CO_2 в воде при 25 °С равна 1631,3 атм. Определите состав газовых пузырьков, формирующихся внутри полученной «газировки» при 60 °С. Нагрев осуществляли медленно при постоянном внешнем давлении 755 мм.рт.ст. до достижения равновесного состава выделяющегося газа. Данные о зависимости парциального давления паров воды от температуры приведены в таблице.

T, °С	20	30	40	50	60	70	80
p(H_2O), мм.рт.ст.	17,54	31,84	55,37	92,59	149,5	233,8	355,3

Задача 3.

Зависимость коэффициента активности пентанола-1 (γ_1) в растворе со смектико-нематическим жидким кристаллом 4-нитрофенил-4'-н-октилоксибензоатом (НФОБ) описывается уравнением:

$$RT \ln \gamma_1 = A X_2^2, \text{ где } X_2 - \text{ мольная доля НФОБ, } A = \text{const}$$

При 80 °С для изотропного раствора с $X_2 = 0,98$ величина $\gamma_1 = 106,6$. Можно ли приготовить при температуре 60 °С гомогенный раствор НФОБ следующего состава: $X_1 = 0,40$, $X_2 = 0,60$?

Задача 4.

При 25 °С был приготовлен 1 моль насыщенного раствора антрацена в этаноле. Оцените, на какое минимальное значение и в какую сторону следует изменить температуру раствора, чтобы в этом растворе дополнительно могло раствориться еще 2 г антрацена. Раствор считать идеальным, энтальпия плавления антрацена 28,86 кДж/моль, нормальная температура плавления антрацена 216 °С, а молекулярная масса антрацена 178,24 г/моль.

Задача 5.

В крови взрослых людей присутствует гемоглобин А в виде агрегата $\alpha_2\beta_2$, представленного нековалентно связанными белковыми субъединицами α и β . Молекулярные массы этих субъединиц близки друг к другу и равны 16000÷17000 г/моль. Согласно экспериментальным данным, при 25 °С раствор 40,00 г гемоглобина А в 1000 мл воды имеет осмотическое давление $11,5 \pm 0,5$ мм.рт.ст. Оцените глубину диссоциации гемоглобина на отдельные субъединицы в указанных условиях.

Задача 6.

Для двухкомпонентного раствора воды в 1,4-диоксане при 25 °С эмпирическим путём была найдена следующая зависимость:

$$\ln\left(\frac{\pi}{1 - X_2}\right) = 1,63062 \cdot X_2^2 + 0,26581 \cdot X_2^3 - 0,01206 \cdot X_2^4$$

где X_2 – мольная доля 1,4-диоксана, π – безразмерное приведённое парциальное давление пара воды над раствором, отнесённое к давлению пара над чистой водой.

Найдите минимальную работу, которая потребуется для разделения на чистые компоненты 1 моля раствора воды в 1,4-диоксане с $X_1 = 0,3$ при 25 °С.

Решения.

Задача 1.

Трёхкомпонентная система находится при постоянных Т и Р, варьируется только состав.

Точки D, F, H. В этих точках сосуществуют две фазы. Число компонентов – три (A, B, C).

Системы описываются следующим набором переменных:

$$\begin{aligned} &P_1, P_2 \text{ (давления фаз 1 и 2)} \\ &T_1, T_2 \text{ (температуры фаз 1 и 2)} \\ &x_{A1}, x_{B1}, x_{C1} \text{ (состав фазы 1)} \\ &x_{A2}, x_{B2}, x_{C2} \text{ (состав фазы 2)} \end{aligned}$$

итого 10 переменных

Уравнения связи этих переменных:

$P_1 = P_2 = \text{const}$ (механическое равновесие; система поддерживается при постоянном давлении)

$T_1 = T_2 = \text{const}$ (термическое равновесие, система поддерживается при постоянной температуре)

$$x_{A1} + x_{B1} + x_{C1} = 1$$

$$x_{A2} + x_{B2} + x_{C2} = 1$$

$$\mu_{A1} = \mu_{A2} \text{ (фазовое равновесие)}$$

$$\mu_{B1} = \mu_{B2} \text{ (фазовое равновесие)}$$

$$\mu_{C1} = \mu_{C2} \text{ (фазовое равновесие)}$$

итого 9 уравнений

вариантность равна 1

Точка E. Эта точка называется критической точкой расслоения. В ней сосуществуют 2 фазы, но их состав одинаков. Вдобавок к девяти уравнениям связи, полученным при исследовании варианности точек D, F, H, появляется ещё одно уравнение. **Вариантность такой системы равна 0.**

Точка G.

Данная точка соответствует однофазной системе. **Вариантность такой системы равна 2.** (проверить это самостоятельно)

Задача 2.

Пузырьки газа, которые образуются при нагревании газированной воды, состоят только из CO_2 и H_2O .

Рассчитаем мольную долю CO_2 в газированной воде при 25°C . Согласно закону Генри:

$$P(\text{CO}_2) = K_T(\text{CO}_2) \cdot x(\text{CO}_2)$$

откуда находим, что $x(\text{CO}_2) = 0,0006$

При нагревании растворимость CO_2 падает, и газированная вода при 60°C содержит ещё меньше CO_2 . Оценим теперь давление насыщенных паров воды над полученным раствором.

$x(\text{H}_2\text{O}) > 0,9994$

и, согласно закону Рауля:

$$149,4 \text{ мм.рт.ст.} < P(\text{H}_2\text{O}) < 149,5 \text{ мм.рт.ст.}$$

То есть, давление пара воды в пузырьке практически равно давлению паров воды над чистой водой. Общее давление пара в пузырьке 755 мм.рт.ст. , $149,5 \text{ мм.рт.ст.}$ приходится на H_2O , остальное ($605,5 \text{ мм.рт.ст.}$) – на CO_2 . Состав пузырька (об. %): $19,8\% \text{ H}_2\text{O}$, $80,2\% \text{ CO}_2$.

Задача 3.

Для ответа на вопрос задачи необходимо рассчитать величину G^M для данного раствора. Если $G^M > 0$, то раствор приготовить нельзя; если $G^M < 0$, то можно.

Зависимость коэффициента активности пентанола-1 (γ_1) в рассматриваемом растворе от состава указывает на то, что мы имеем дело с регулярным раствором. Для регулярного раствора известно, что:

$$G^M = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + Ax_1x_2$$

Из данных задачи легко рассчитать параметр A :

$$A = \frac{RT \ln \gamma_1}{x_2^2}$$

$$A = 14261,8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Тогда энергия Гиббса смешения для анализируемого случая (60°C , $x_1 = 0,40$, $x_2 = 0,60$) равна:

$$G^M = 1560 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Таким образом, $G^M > 0$ и образование гомогенного раствора невозможно, однако возможно получение двухфазной системы, представленной двумя гомогенными растворами различающегося состава.

Замечание.

Если обучающиеся по тем или иным причинам «не узнали» в задаче регулярный раствор, или забыли, как выглядит выражение для расчёта энергии Гиббса смешения для регулярного раствора, будет полезным общий способ решения подобного рода задач.

В общем случае для двухкомпонентного раствора:

$$G^M = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

Нам известна зависимость коэффициента активности γ_1 от состава раствора. Поэтому, применяя уравнение Гиббса-Дюгема, мы сможем определить, как зависит от состава раствора величина γ_2 :

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0$$

$$d \ln \gamma_1 = \frac{2A}{RT} x_2 dx_2$$

$$d \ln \gamma_2 = -\frac{2A}{RT} \frac{x_1 x_2}{x_2} dx_2 = -\frac{2A}{RT} x_1 dx_2 = \frac{2A}{RT} x_1 dx_1$$

$$\ln \gamma_2(x_1) - \ln \gamma_2(x_1 = 0) = \frac{2A}{RT} \int_{x_1=0}^{x_1} x_1 dx_1$$

При $x_1 = 0$ в системе присутствует только чистый компонент 2. Его коэффициент активности равен 1, поэтому $\ln \gamma_2(x_1 = 0) = 0$.

$$\ln \gamma_2(x_1) = \frac{2A}{RT} \int_{x_1=0}^{x_1} x_1 dx_1$$

$$\ln \gamma_2(x_1) = \frac{Ax_1^2}{RT}$$

Подстановка этой величины в выражение для G^M даёт:

$$\begin{aligned} G^M &= RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + RT\left(x_1 \frac{Ax_2^2}{RT} + x_2 \frac{Ax_1^2}{RT}\right) = \\ &= RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + Ax_1 x_2 \end{aligned}$$

Задача 4.

Если мы рассматриваем насыщенные растворы, что это означает, что в системах существует равновесие твёрдый

антрацен↔антрацен в растворе. Температурная зависимость растворимости антрацена выражается уравнением Шрёдера:

$$\frac{\partial \ln a_A}{\partial T} = \frac{\Delta H_{пл A}}{RT^2}$$

где a_A – активность антрацена в насыщенном растворе, $\Delta H_{пл A}$ – мольная энтальпия плавления антрацена

Если раствор считать идеальным, то $a_A = x_A$. Кроме того, обычно полагают, что $\Delta H_{пл}$ слабо зависит от температуры. Это допущение корректно, если рассматривают не сильно широкий диапазон температур (студентам предлагается самостоятельно проверить корректность этого допущения на примере какого-либо соединения). Учитывая вышесказанное, получаем:

$$\frac{\partial \ln x_A}{\partial T} = \frac{\Delta H_{пл A}}{RT^2}$$

$$\ln \frac{x_A}{x_{чист A}} = -\frac{\Delta H_{пл A}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{чист}} \right)$$

где $x_{чист A}$ – мольная доля антрацена в чистом антрацене, то есть $x_{чист A} = 1$, $T_{чист}$ – температура фазового перехода тв→ж для чистого антрацена, то есть его температура плавления.

Поэтому зависимость растворимости антрацена от температуры имеет вид:

$$\frac{\partial \ln x_A}{\partial T} = \frac{\Delta H_{пл A}}{RT^2}$$

$$\ln x_A = -\frac{\Delta H_{пл A}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{чист}} \right)$$

Подставив численные значения, получим, что мольная доля антрацена в насыщенном растворе при 25 °С (298 К) равна 0,011. То есть, насыщенный при 25 °С раствор содержит 0,011 моль антрацена и 0,989 моль этанола.

Теперь определим мольную долю антрацена в растворе, полученном при добавлении к исходному раствору ещё 2 г антрацена (0,011 моль). Мольная доля антрацена в новом растворе равна 0,022.

Пользуясь уравнением Шрёдера, определим, при какой температуре этот раствор будет насыщенным. Подставив в

уравнение все необходимые величины, получим, что $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это означает, что для растворения ещё 2 г антрацена в исходном растворе требуется повысить температуру не меньше, чем на $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

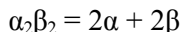
Задача 5.

Предполагаем раствор идеальным – концентрация гемоглобина небольшая, да и данных в условии для учёта неидеальности нет. В таком случае, концентрация частиц растворённого вещества может быть рассчитана по формуле:

$$C = \frac{\pi}{RT}$$

Подставим в уравнение численные значения и получим, что $C = 5,92 \cdot 10^{-4} \div 6,46 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Это общая концентрация частиц $\alpha_2\beta_2$, α , β в растворе.

Теперь рассмотрим реакцию диссоциации гемоглобина на субъединицы:



Обозначим степень диссоциации за y . Тогда общая концентрация частиц $\alpha_2\beta_2$, α , β в растворе равна $C_0(1+4y)$, где C_0 – начальная концентрация гемоглобина (до диссоциации). Исходя из данных о молекулярных массах субъединиц, определим, что значение C_0 находится в пределах $5,88 \cdot 10^{-4} \div 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. Сравнивая величины C и C_0 , делаем вывод о том, что диссоциация гемоглобина практически отсутствует.

Задача 6.

Работа по разделению 1 моля смеси на чистые компоненты равна мольной энергии Гиббса смешения, взятой со знаком «-»:

$$A = -G^M = -RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) - RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2)$$

Коэффициенты активности обоих компонентов нам не известны. Попробуем их определить.

Выразим безразмерное приведенное давление π через давления паров воды P_1 и давление паров воды над чистой водой P^0 , и подставим его в наше выражение:

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_1^0(1 - X_2)}\right) = 1,63062 \cdot X_2^2 + 0,26581 \cdot X_2^3 - 0,01206 \cdot X_2^4$$

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_1^0 X_1}\right) = 1,63062 \cdot X_2^2 + 0,26581 \cdot X_2^3 - 0,01206 \cdot X_2^4$$

$$P_1 = P_1^0 X_1 \exp(1,63062 \cdot X_2^2 + 0,26581 \cdot X_2^3 - 0,01206 \cdot X_2^4)$$

Это выражение напоминает нам закон Рауля. Очевидно, что коэффициент активности компонента 1, то есть, воды, в растворе:

$$\gamma_1 = \exp(1,63062 \cdot X_2^2 + 0,26581 \cdot X_2^3 - 0,01206 \cdot X_2^4)$$

$$\ln \gamma_1 = 1,63062 \cdot X_2^2 + 0,26581 \cdot X_2^3 - 0,01206 \cdot X_2^4$$

Подставим численное значение X_2 и получим, что $\ln \gamma_1 = 0,887$.

Для определения коэффициента активности γ_2 нужно воспользоваться уравнением Гиббса-Дюгема:

$$X_1 d \ln \gamma_1 + X_2 d \ln \gamma_2 = 0$$

Для простоты запишем выражение для зависимости $\ln \gamma_1$ от состава раствора в общем виде:

$$\ln \gamma_1 = a \cdot X_2^2 + b \cdot X_2^3 + c \cdot X_2^4$$

Теперь подставим его в уравнение Гиббса-Дюгема и определим $\ln \gamma_2$:

$$X_1(2aX_2 + 3bX_2^2 + 4cX_2^3)dX_2 + X_2 d \ln \gamma_2 = 0$$

$$(1 - X_2)(2a + 3bX_2 + 4cX_2^2)dX_2 + d \ln \gamma_2 = 0$$

$$-d \ln \gamma_2 = (2a + 3bX_2 + 4cX_2^2)dX_2 - (2aX_2 + 3bX_2^2 + 4cX_2^3)dX_2$$

$$-\int_0^{\ln \gamma_2} d \ln \gamma_2 = \int_{X_2=1}^{X_2} (2a + 3bX_2 + 4cX_2^2)dX_2 - \int_{X_2=1}^{X_2} (2aX_2 + 3bX_2^2 + 4cX_2^3)dX_2$$

$$-\ln \gamma_2 = 2a(X_2 - 1) + \frac{3b}{2}(X_2^2 - 1) + \frac{4c}{3}(X_2^3 - 1) - \frac{2a}{2}(X_2^2 - 1) -$$

$$-\frac{3b}{3}(X_2^3 - 1) - \frac{4c}{4}(X_2^4 - 1)$$

$$-\ln \gamma_2 = -cX_2^4 + \left(\frac{4c}{3} - b\right)X_2^3 + \left(\frac{3b}{2} - a\right)X_2^2 + 2aX_2 - a - \frac{b}{2} - \frac{c}{3}$$

Подставим численные значения a , b , c , X_2 и получим, что $\ln \gamma_2 = 0,174$.

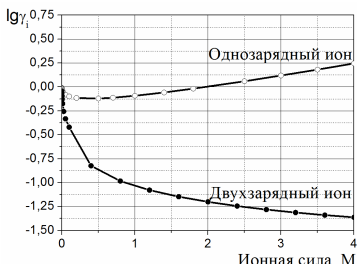
После этого нетрудно рассчитать работу разделения 1 моля смеси на чистые компоненты:

$$A = 551,8 \text{ Дж/моль}$$

Контрольная работа №3 (2012-2013)
Задачи

Задача 1.

Найдите pH 1 М раствора Na_2S . Для H_2S константы диссоциации по первой и второй ступени составляют 10^{-7} и $1,3 \cdot 10^{-13}$ соответственно. Коэффициент абсорбции H_2S водой равен $2,58 \text{ м}^3 (\text{н.у.})/(\text{м}^3 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{атм})$. При необходимости используйте рисунок.



Задача 2.

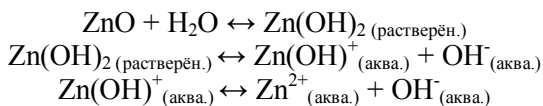
Определите ЭДС при 298 К гальванического элемента:



Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода $E^\circ_{\text{AgCl}/\text{Ag}} = 0,222 \text{ В}$. При необходимости используйте рисунок.

Задача 3.

Растворение оксида цинка ZnO протекает согласно следующему механизму:

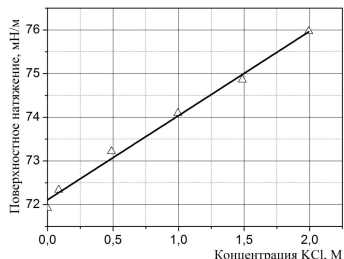


В ходе экспериментов по растворению 0,75 г ZnO в 1 л воды при 298 К было установлено, что растворимость монодисперсных частиц с диаметром 4 нм и 7 нм составляет 32 мг/л и 15 мг/л соответственно. Значение pH = 7,55 в ходе эксперимента поддерживалось постоянным при помощи добавления соляной кислоты. Определите произведение растворимости массивного оксида цинка при 298 К и pH = 7,55. Считать, что скорость растворения частиц намного меньше скорости диффузии ионов в растворе. Плотность оксида цинка $5,61 \text{ г/см}^3$, $M_{\text{ZnO}} = 81 \text{ г/моль}$, $M_{\text{Zn}} = 65 \text{ г/моль}$. Константы устойчивости комплексов $\text{Zn}(\text{OH})_2(\beta_2)$ и

$Zn(OH)^+$ (β_1) принять следующими: $\beta_2 = 10^{12}$, $\beta_1 = 10^5$. Растворы считать идеальными.

Задача 4.

Экспериментальная зависимость поверхностного натяжения (мН/м) водного раствора KCl от концентрации KCl (моль/л) при 298 К представлена на рисунке. Определите поверхностный избыток ионов калия и хлора в 0,5 М растворе KCl. Раствор считать идеальным, адсорбцию ионов калия и хлора на поверхности раствора считать одинаковой.



Задача 5.

В результате длительного хранения негерметично закрытой склянки с дейтерированной (D_2O) водой в ней накопились примеси частично дейтерированной (HDO) и недейтерированной (H_2O) воды. Согласно данным анализа, **массовая** доля H_2O в образце составляет 0,2%. Определите, какую долю (**в мольн. %**) от общего содержания изотопов водорода в образце составляет содержание изотопа 1H ? Чему равна массовая доля воды HDO в данной смеси?

Задача 6.

Для приготовления серебряного катализатора носитель с бимодальным распределением пор по размерам,



схематически изображенный на рисунке, при 50 °С пропитали насыщенным водным раствором $AgNO_3$ до полного заполнения пор. Далее провели обработку в три этапа:

выдержали на воздухе при комнатной температуре в течение суток

прогрели ИК-лампой при температуре 90 °С в течение 24 часов

прокалили в муфельной печи при 500 °С в течение 4 часов.

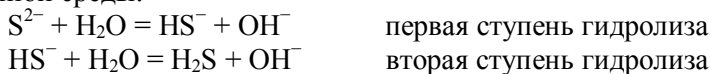
Опишите, что будет происходить с катализатором на каждом из указанных этапов. Для воды: зависимость поверхностного

натяжения от температуры ($^{\circ}\text{C}$) σ ($\text{мДж}/\text{м}^2$) = $76,06 - 0,16394 \cdot t$, $\Delta H_{\text{исп.}} = 40,8$ кДж/моль. Растворимость AgNO_3 ($\text{г}/100$ г): $222,5^{20}$; $321,9^{40}$; 449^{60} ; 604^{80} ; 770^{100} . $M_{\text{AgNO}_3} = 170$ г/моль, температура разложения AgNO_3 300 $^{\circ}\text{C}$, $\text{Ag}_2\text{O} > 350$ $^{\circ}\text{C}$. Считать, что краевой угол смачивания равен нулю, и специфической адсорбции AgNO_3 не происходит.

Решения

Задача 1.

Сульфид натрия – соль, образованная сильным основанием (NaOH) и слабой кислотой (H_2S). Водном растворе сульфид натрия подвергается ступенчатому гидролизу по аниону, что приводит к появлению в растворе ионов OH^- и, как следствие, созданию щелочной среды:



Рассчитаем константы гидролиза:

$$K_{h1} = \frac{K_w}{K_{a2}}; \quad K_{h1} = 0,077$$

$$K_{h2} = \frac{K_w}{K_{a1}}; \quad K_{h2} = 10^{-7}$$

Из-за столь низкого значения константы второй стадией гидролиза можно пренебречь. Рассчитаем теперь pH раствора.

$$K_{h1} = \frac{a_{\text{HS}^-} \cdot a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{S}^{2-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\gamma_{\text{HS}^-} \cdot \gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{S}^{2-}}} \cdot \frac{C_{\text{HS}^-} \cdot C_{\text{OH}^-}}{C_{\text{S}^{2-}} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$C_{\text{HS}^-} = C_{\text{OH}^-} \text{ (баланс)}$$

$$\Rightarrow C_{\text{S}^{2-}} = C_0(\text{Na}_2\text{S}) - C_{\text{OH}^-}$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

$$\Rightarrow K_{h1} = \frac{\gamma_{\text{HS}^-} \cdot \gamma_{\text{OH}^-}}{\gamma_{\text{S}^{2-}}} \cdot \frac{C_{\text{OH}^-}^2}{C_0(\text{Na}_2\text{S}) - C_{\text{OH}^-}}$$

Для определения коэффициентов активности ионов следует использовать рисунки. Известные нам нулевое и первое

приближения Дебая-Хюккеля не применимы для растворов со столь большими концентрациями электролитов!

Рассчитаем ионную силу раствора. Исходя из значения константы гидролиза K_{h1} , можно сделать вывод о том, что глубина протекания гидролиза невысока, и равновесная концентрация сульфида натрия в растворе будет близка к начальной. Именно присутствием ионов Na^+ и S^{2-} будет определяться ионная сила данного раствора. Рассчитаем её.

$$C_{Na^+} = 2 M; \quad C_{S^{2-}} = 1 M$$

$$I = 0,5(C_{Na^+} + 4C_{S^{2-}})$$

$$I = 3 M$$

Согласно рисунку, $\lg\gamma_{HS^-} = \lg\gamma_{OH^-} = 0,125$, $\gamma_{HS^-} = \gamma_{OH^-} = 1,3$; $\lg\gamma_{S^{2-}} = -1,3$, $\gamma_{S^{2-}} = 0,05$. Подставляем полученные значения в уравнение для расчёта C_{OH^-} и решаем его:

$$0,077 = \frac{1,3^2}{0,05} \frac{C_{OH^-}^2}{1 - C_{OH^-}}$$

$$0,0023 = \frac{C_{OH^-}^2}{1 - C_{OH^-}}$$

$$C_{OH^-}^2 + 0,0023C_{OH^-} - 0,0023 = 0$$

$$C_{OH^-} = 0,047 M$$

По определению:

$$pH = 14 - pOH = 14 + \lg a_{OH^-}$$

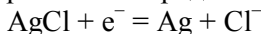
$$a_{OH^-} = 0,047 \cdot 1,3 = 0,06 M$$

$$pH = 12,8$$

Задача 2.

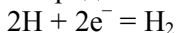
Согласно правилу записи гальванического элемента *слева* указывается АНОД, *справа* – КАТОД. ЭДС = $E_k - E_a$.

Катод – хлорсеребряный электрод.



$$E_{\kappa} = E_{AgCl/Ag}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} = E_{AgCl/Ag}^0 - \frac{RT}{F} \ln C_{Cl^-} \gamma_{Cl^-}$$

Анод – водородный электрод.



$$E_a = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}} = E_{H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{C_{H^+}^2 \gamma_{H^+}^2}{P_{H_2}}$$

$$\text{ЭДС} = E_{\kappa} - E_a = E_{AgCl/Ag}^0 - E_{H^+/H_2}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{H_2}^{0,5}}{C_{H^+} \gamma_{H^+} C_{Cl^-} \gamma_{Cl^-}}$$

Активность Cl^- в 1 М растворе KCl следует определять с помощью рисунка. Ионная сила данного раствора равна 1 М (проверить это самостоятельно) Из рисунка находим, что $\lg \gamma_{Cl^-} = -0,1$, $\gamma_{Cl^-} = 0,794$.

Активность H^+ в 0,01 М растворе HCl можно рассчитать (хотя и не совсем точно!) с помощью нулевого приближения теории Дебая-Хюккеля. Ионная сила данного раствора равна 0,01 М (проверить это самостоятельно).

$$\lg \gamma_{H^+} = -0,51 Z_{H^+}^2 \sqrt{I}$$

$$\gamma_{H^+} = 0,889$$

Подставляя численные значения в выражение для ЭДС, находим, что ЭДС = 0,349 В.

Замечание 1.

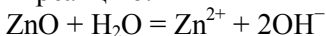
Если считать растворы идеальными, то значение ЭДС будет равно 0,340 В. Студентам предлагается сделать данный расчёт самостоятельно.

Замечание 2.

Положительное значение ЭДС гальванического элемента указывает на то, что элемент записан правильно, т.е. справа указан катод, а слева – анод.

Задача 3.

Если рассмотреть реакцию:



то под произведением растворимости оксида цинка подразумевается следующее:

$$PP_{ZnO} = a_{Zn^{2+}} a_{OH^-}^2$$

Произведения растворимости для массивных и дисперсных сферических частиц связаны следующим образом:

$$PP(r) = PP(\infty) \exp\left(\frac{2\sigma V_M}{rRT}\right)$$

где $PP(r)$ – произведение растворимости частицы радиуса r , $PP(\infty)$ – произведение растворимости массивной частицы, r – радиус частицы, σ – коэффициент поверхностного натяжения на поверхности раздела «твёрдая частица-раствор», V_M – мольный объём растворяемого вещества.

Рассчитаем PP_{ZnO} в случае дисперсных частиц.

В случае частиц диаметром 4 нм:

$$C_{Zn^{2+}} = \frac{C_{Zn}(\text{общая})}{1 + \beta_1 C_{OH^-} + \beta_2 C_{OH^-}^2}$$

$$C_{Zn^{2+}} = \frac{0,032}{1 + 10^5 \cdot 3,5 \cdot 10^{-7} + 10^{12} \cdot (3,5 \cdot 10^{-7})^2} = 4,3 \cdot 10^{-4}$$

$$PP_{ZnO} = 5,3 \cdot 10^{-17}$$

В случае частиц диаметром 7 нм:

$$C_{Zn^{2+}} = \frac{C_{Zn}(\text{общая})}{1 + \beta_1 C_{OH^-} + \beta_2 C_{OH^-}^2}$$

$$C_{Zn^{2+}} = \frac{0,015}{1 + 10^5 \cdot 3,5 \cdot 10^{-7} + 10^{12} \cdot (3,5 \cdot 10^{-7})^2} = 4,3 \cdot 10^{-4}$$

$$PP_{ZnO} = 2,0 \cdot 10^{-17}$$

Составим систему уравнений:

$$\begin{cases} \ln PP(r = 2_{нм}) = \ln PP(\infty) + \frac{2\sigma V_M}{2RT} \\ \ln PP(r = 7_{нм}) = \ln PP(\infty) + \frac{2\sigma V_M}{3.5RT} \end{cases}$$

Решаем эту систему и находим, что

$$\frac{2\sigma V_M}{RT} = 4,55_{нм}$$

$$PP(\infty) = 5 \cdot 10^{-16}$$

Задача 4.

Аналог уравнения Гиббса-Дюгема для поверхности:

$$\Gamma_{K^+} d\mu_{K^+} + \Gamma_{Cl^-} d\mu_{Cl^-} + d\sigma = 0$$

Выражаем поверхностные избытки ионов:

$$\Gamma_{K^+} = \Gamma_{Cl^-} = \frac{C}{2RT} \frac{d\sigma}{dC}$$

Пользуясь графиком и величинами, приведёнными в условии задачи, получаем:

$$\Gamma_{K^+} = \Gamma_{Cl^-} = 2 \cdot 10^{-7} \frac{\text{моль}}{\text{м}^2}$$

Задача 5.

Обозначим мольную долю изотопа H в смеси за x. Тогда мольная доля изотопа D = 1-x.

Выразим мольные доли (X) H₂O, HDO и D₂O через x:

$$X(H_2O) = x^2, X(HDO) = 2x(1-x), X(D_2O) = (1-x)^2$$

Выразим массовую долю H₂O через x и составим уравнение для расчёта x:

$$\omega(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{m(H_2O) + m(HDO) + m(D_2O)}$$

$$0.002 = \frac{18n(H_2O)}{18n(H_2O) + 19n(HDO) + 20n(D_2O)}$$

$$0.002 = \frac{18X(H_2O)}{18X(H_2O) + 19X(HDO) + 20X(D_2O)}$$

$$0.002 = \frac{18x^2}{18x^2 + 38x(1-x) + 20(1-x)^2}$$

$$9x^2 + 0,002x - 0,02 = 0$$

Решаем уравнение, и получаем положительный корень $x = 0,047$.

Массовая доля HDO составляет:

$$\omega(HDO) = \frac{38x(1-x)}{18x^2 + 38x(1-x) + 20(1-x)^2}$$

$$\omega(HDO) = 0,086$$

Задача 6.

Задача предполагает умение делать оценки. Оценим давление паров воды в лаборатории. Давление насыщенных паров воды при 20 °С равно 17,5 мм.рт.ст. При 70% влажности давление паров воды в лаборатории составит 12,2 мм.рт.ст.

1 этап

Происходит равномерное выпадение кристаллов $AgNO_3$ при охлаждении раствора.

Равновесное давление паров воды над порой (вогнутый сферический мениск!) составит: 6 мм.рт.ст. для поры диаметром 20 Å и 2 мм.рт.ст. для поры диаметром 10 Å. Давление паров воды в воздухе составляет 12,2 мм.рт.ст, и следовательно, сушки не будет.

2 этап

Осадок $AgNO_3$ растворяется при нагревании.

При 90 °С равновесное давление паров воды над порой диаметром 20 Å составляет 252 мм.рт.ст, а над порой 10 Å – 121 мм.рт.ст. Следовательно, начнется сушка.

Лапласово давление составит

$\Delta P = 2\sigma(1/R_1 - 1/R_2) = 1226$ атм (если носитель выдержит, то хорошо).

Раствор $AgNO_3$ переносится в тонкую пору. В широкой части остается только адсорбционная пленка.

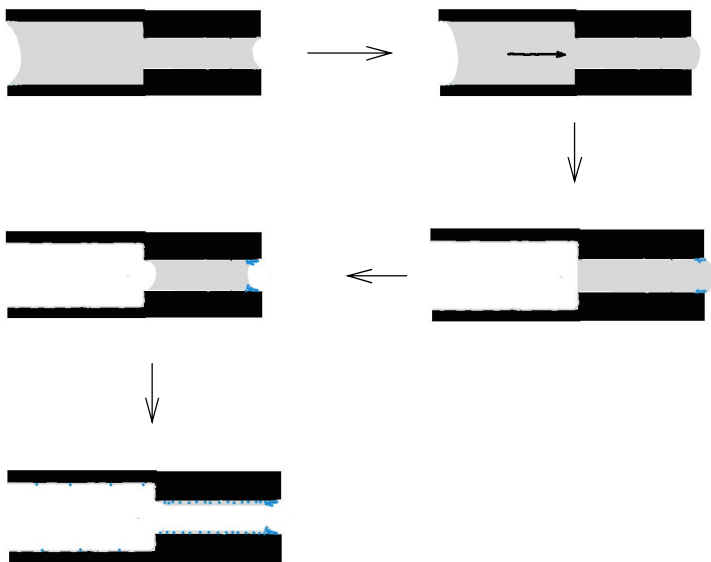
Еще один скачок давления наблюдается при прорыве тонкого горла.

Растворимость AgNO_3 в воде при $50\text{ }^\circ\text{C}$ составляет 380 г/100 г , при $90\text{ }^\circ\text{C}$ – 680 г/100 г , т.е. при уменьшении объема раствора в $\sim 1,8$ раза начнет выпадать осадок (в основном, в порах диаметром 10 \AA).

3 этап

Происходит разложение нитрата серебра. Почти все серебро осядет в тонкой поре носителя.

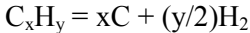
Все описанные процессы схематично можно представить следующим образом:



Экзамен (2012-2013)
Задачи

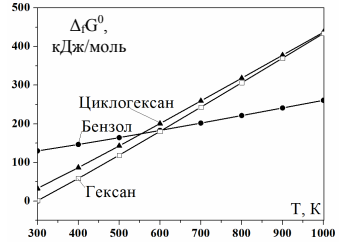
Задача 1.

Известно, что во многих каталитических реакциях углеводороды самопроизвольно превращаются в «кокс», то есть разлагаются на углерод и водород:



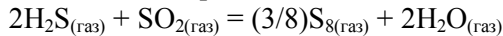
Пользуясь значениями стандартных энергий Гиббса

образования углеводородов (см. рисунок), расположите бензол, гексан и циклогексан в ряд по увеличению термодинамической стабильности в реакции коксообразования при температурах 300 К и 700 К. Парциальное давление каждого газового компонента реакционной смеси считать равным 1 атм.



Задача 2.

Для очистки отходящих газов промышленных производств от сероводорода применяют метод Клауса, основанный на связывании H₂S с помощью SO₂ согласно реакции:



Пользуясь табличными данными, определите равновесную степень превращения H₂S при 220 °С, если исходно в каталитический реактор при давлении 1 атм подаётся газовая смесь, состоящая из 2% H₂S, 1% SO₂, 30% H₂O и 67% N₂ (содержание указано в об. %). Давление в реакторе считать постоянным.

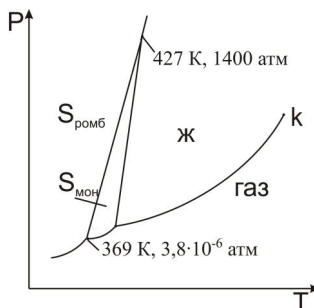
Предложите способы увеличения глубины реакции.

Точка росы серы S₈ (температура формирования конденсированной фазы) при данном составе смеси составляет 180 °С.

	H ₂ S _(газ)	SO _{2(газ)}	S _{8(газ)}	H ₂ O _(газ)	N _{2(газ)}
Δ _f H ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль	-20,6	-296,9	101,95	-241,81	0
S ⁰ ₂₉₈ , Дж/(моль·К)	205,7	248,07	444,2	188,72	191,5
C _p ⁰ ₂₉₈ , Дж/(моль·К)	33,44	39,87	160,8	33,61	29,12

Задача 3.

Могут ли одновременно находиться в равновесии друг с другом сера ромбическая (тв), сера моноклинная (тв), H_2S (газ) и H_2 (газ)? Ответ обоснуйте, определите вариантность системы и рассчитайте отношение равновесных давлений H_2 и H_2S . Плотность $S_{\text{ромб.}} = 2,07 \text{ г/см}^3$. При необходимости воспользуйтесь таблицей в задаче 2.



Задача 4.

Безводные сульфат и хлорид кальция (CaSO_4 и CaCl_2) широко используются для «осушения» – удаления примесей воды из широкого ряда органических соединений. Можно ли хранить безводные соли CaSO_4 и CaCl_2 в открытых ёмкостях на воздухе при 25°C и постоянном давлении паров воды равном 10 мм.рт.ст.? Ответ подтвердите термодинамическими расчетами, используя данные таблицы.

	$\Delta_f G^0_{298}$ кДж/моль		$\Delta_f G^0_{298}$ кДж/моль
CaCl_2	-749	CaSO_4	-1324
$\text{CaCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$	-1008	$\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$	-1439
$\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	-1239	$\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	-1800
$\text{CaCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	-1728	H_2O (газ)	-229
$\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	-2218		

Задача 5.

Катализатор на основе Zn-содержащего цеолита H-ZSM5 способен осуществлять дейтеро-водородный обмен с алканами региоселективно: в обмене участвуют только метильные группы. В реактор постоянного объема ($0,18 \text{ см}^3$) было помещено 20 мг катализатора, в котором концентрация способного к обмену пропия составляла 1200 мкмоль/г. Затем в реактор был введён полностью дейтерированный пропан до достижения давления 1 атм. Оцените равновесный состав газовой фазы и конечный дейтеро-водородный

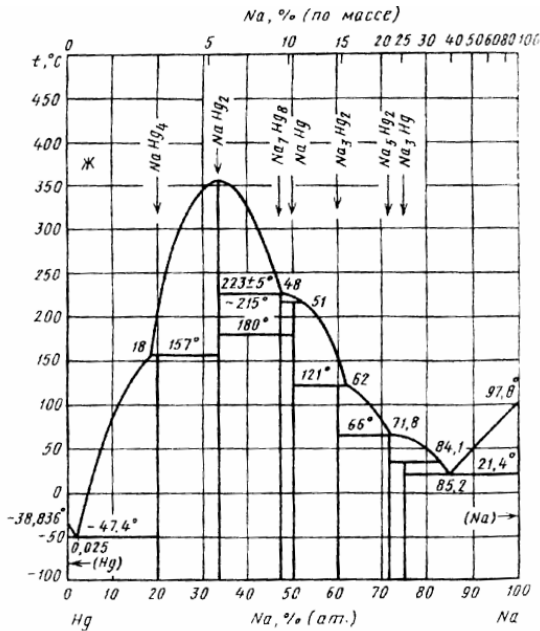
состав катализатора. Температуру считать постоянной и равной 100 °С.

Задача 6.

На рисунке изображена фазовая диаграмма плавления бинарной металлической системы Na-Hg. Определите изменение энтальпии при смешении 2 г Na с 98 г Hg при 25 °С и давлении 1 атм, если известно, что коэффициент активности Na в жидком растворе Na-Hg зависит от мольной доли натрия X_{Na} и абсолютной температуры следующим образом:

$$\lg \gamma_{Na} = -\frac{8387,6}{T^{1,188}} + \frac{338,2X_{Na}}{T^{0,54}} + 7,0X_{Na}^2$$

Стандартная энтальпия образования твердого соединения $NaHg_4$ равна -83 кДж/моль, молярные массы Na и Hg равны 22,99 и 200,59 г/моль соответственно.



Решения

Задача 1.

Для того чтобы расположить рассматриваемые углеводороды в ряд, согласно увеличению их термодинамической стабильности в реакции коксования, необходимо рассчитать значения ΔG реакций коксования. Так как условия стандартные, то следует оперировать только значениями $\Delta_r G^0$ углеводородов:

$$\Delta_r G(T) = \Delta_r G^0(T) = -\Delta_f G_{C_x H_y}^0(T)$$

Подстановка численных значений даёт следующие результаты:

	бензол	гексан	циклогексан
$\Delta_r G_{300}^0$, кДж/моль	-130	0	-40
$\Delta_r G_{700}^0$, кДж/моль	-200	-240	-250

Таким образом, видно, что в указанных условиях все рассматриваемые углеводороды имеют склонность к коксованию. С точки зрения термодинамики, при 300 К наиболее устойчивым к коксованию является гексан, наименее устойчивым – бензол. Этот результат не удивителен (почему?).

При 700 К наиболее стабильным является бензол, наименее стабильным – циклогексан. Это объясняется энтропийным фактором, который начинает доминировать над энтальпийным фактором при высоких температурах.

Задача 2.

Для расчёта равновесной степени превращения H_2S требуется определить значение константы равновесия данной газофазной реакции при 493 К.

Исходя из табличных данных, находим:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= -107,29 \text{ кДж/моль} \\ \Delta_r S_{298}^0 &= -115,46 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \\ \Delta_r C_{p,298}^0 &= 20,77 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \\ \Delta_r H_{493}^0 &= -103,24 \text{ кДж/моль} \\ \Delta_r S_{493}^0 &= -105,0 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)} \\ \Delta_r G_{493}^0 &= -51,47 \text{ кДж/моль} \\ K_p &= 2,86 \cdot 10^5 \end{aligned}$$

(студентам настоятельно рекомендуется самостоятельно проверить эти расчёты!)

По условию, реакция протекает при постоянном давлении, равном 1 атм. Обозначим общее количество газа в исходной смеси за n , мольную долю газа за α , а конверсию H_2S – за y .

$$K_p = \frac{P_{S_8}^{3/8} P_{H_2O}^2}{P_{SO_2} P_{H_2S}^2} = \frac{1}{P_0^{5/8}} \frac{\alpha_{S_8}^{3/8} \alpha_{H_2O}^2}{\alpha_{SO_2} \alpha_{H_2S}^2}$$

$$n(SO_2) = 0,01n - x,$$

$$n(H_2S) = 0,02n - 2x,$$

$$n(H_2O) = 0,3n + 2x$$

$$n(S_8) = 0,375x$$

$$n(N_2) = 0,67x$$

$$y = \frac{x}{0,01n} \Rightarrow x = 0,01ny$$

$$\alpha_{SO_2} = \frac{0,01n - x}{n - 0,625x} = \frac{0,01(1 - y)}{1 - 0,00625y} \approx 0,01(1 - y)$$

$$\alpha_{H_2S} = \frac{0,02n - 2x}{n - 0,625x} = \frac{0,02(1 - y)}{1 - 0,00625y} \approx 0,02(1 - y)$$

$$\alpha_{S_8} = \frac{0,375x}{n - 0,625x} = \frac{0,00375y}{1 - 0,00625y} \approx 0,00375y$$

$$\alpha_{H_2O} = \frac{0,3n + 2x}{n - 0,625x} = \frac{0,02(15 + y)}{1 - 0,00625y} \approx 0,02(15 + y)$$

$$K_p = \frac{P_{S_8}^{3/8} P_{H_2O}^2}{P_{SO_2} P_{H_2S}^2} = \frac{0,123y^{3/8} 0,0004(15 + y)^2}{0,01(1 - y) 0,0004(1 - y)^2} = 12,3 \frac{y^{3/8} (15 + y)^2}{(1 - y)^3}$$

Решая данное уравнение методом подбора, получаем, что $y = 0,79$ (конверсия 79%).

Для ответа на вопрос о способах увеличения конверсии H_2S полезно вспомнить принцип Ле-Шателье.

Если определить температурную зависимость константы равновесия, то можно выбрать то направление изменения

температуры проведения процесса, которое будет приводить к повышению константы равновесия.

Повышение давления приведёт к увеличению выхода S_8 .

Удаление продуктов реакции (в частности, S_8) из реакционной смеси так же приведёт к повышению конверсии H_2S .

Задача 3.

Все четыре фазы могут находиться в равновесии на линии сосуществования ромбической и моноклинной серы для однокомпонентной системы, то есть если задана температура в диапазоне $95\text{ }^\circ\text{C} \div 154\text{ }^\circ\text{C}$, то давление определено и распределяется между сероводородом и водородом в соответствии со вторым уравнением реакции.

Пользуясь правилом ваз Гиббса, определим вариантность рассматриваемой системы:

$$N_F = K - \Phi + 2 - R$$

$$K = 3(S, H_2S, H_2) (S_{\text{ромб}}, S_{\text{монокл}}, \text{двухкомпонентный газ})$$

$$R = 1 \text{ (реакция, накладывающая ограничения на соотношения компонентов, одна: } H_2 + S_{\text{ромб.}} = H_2S\text{)}$$

$$N_F = 3 - 3 + 2 - 1 = 1$$

В системе протекают две линейно-независимые реакции:

$$1. S_{\text{ромб.}} = S_{\text{мон.}}$$

$$2. H_2 + S_{\text{ромб.}} = H_2S$$

В рассматриваемом температурном интервале константа равновесия $H_2 + S_{\text{ромб.}} = H_2S$ меняется в пределах от $1,5 \cdot 10^5$ до $6,1 \cdot 10^4$ (В качестве упражнения выполнить этот расчёт самостоятельно. Указание: воспользоваться уравнением изобары Вант-Гоффа).

Отношение парциальных давлений H_2 и H_2S в указанном диапазоне температур можно рассчитать следующим образом:

$$\mu_{S_{\text{ромб}}}^0 + V_{S_{\text{ромб}}} (P - P^0) + \mu_{H_2}^0 + RT \ln \frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^0} = \mu_{H_2S}^0 + RT \ln \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2S}^0}$$

$$\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T) - V_{S_{\text{ромб}}} (P - P^0)}{RT}\right)$$

Выполняя расчёты для двух температур ($95\text{ }^\circ\text{C}$ и $154\text{ }^\circ\text{C}$), получаем, что:

$$\Delta_r G^0(369 \text{ K}) = -36334 \text{ Дж/моль}$$

$$V_{S_{\text{ромб}}} (P(369 \text{ K}) - P^0) = 1,55 \text{ Дж/моль}$$

$$\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}(369 \text{ K}) = 1,4 \cdot 10^5$$

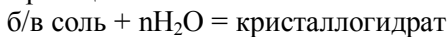
$$\Delta_r G^0(427 \text{ K}) = -38467 \text{ Дж/моль}$$

$$V_{S_{\text{ромб}}} (P(427 \text{ K}) - P^0) = 2167 \text{ Дж/моль}$$

$$\frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}}(427 \text{ K}) = 9,4 \cdot 10^4$$

Задача 4.

Рассмотрим реакцию:



Согласно уравнению изотермы:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 - nRT \ln P_{H_2O}$$

$$\Delta_r G^0 = nRT \ln P_{H_2O(\text{равн.})}$$

$$\Rightarrow \Delta_r G = nRT \ln \frac{P_{H_2O(\text{равн.})}}{P_{H_2O}}$$

Если $P_{H_2O} > P_{H_2O(\text{равн.})}$, то $\Delta_r G < 0$, и соль будет поглощать воду.

$$P_{H_2O} = 0,01 \text{ атм} = 10^{-2} \text{ атм}$$

Рассчитаем значения $P_{H_2O(\text{равн.})}$ для всех упомянутых в условии задачи кристаллогидратов, и сделаем вывод о том, будут они образовываться при хранении безводных солей в открытом виде, или нет.



	$\Delta_r G^0_{298}$, кДж/моль	$P_{H_2O(\text{равн.})}$, атм.	Вывод
$\text{CaCl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$	-30	$5,5 \cdot 10^{-6}$	Будет образовываться
$\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$	-32	$1,6 \cdot 10^{-3}$	Будет образовываться
$\text{CaCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$	-63	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Будет образовываться

$\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	-95	$1,7 \cdot 10^{-3}$	Будет образовываться
--	-----	---------------------	----------------------

В процессе хранения CaCl_2 поглощает пары воды из атмосферы, в итоге превращаясь в наиболее термодинамически стабильный гексагидрат $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$. При очень длительном хранении твёрдая субстанция постепенно «расплываетя», видимо за счёт дальнейшего поглощения воды из атмосферы.

Итого: хранить CaCl_2 нужно в герметично закупоренной посуде.

CaSO_4

	$\Delta_r G^0_{298}$, кДж/моль	$P_{\text{H}_2\text{O}(\text{равн.})}$, атм.	Вывод
$\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$	-0,5	0,67	не будет образовываться
$\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$	-18	$2,6 \cdot 10^{-2}$	не будет образовываться

Таким образом, CaSO_4 можно хранить в открытых ёмкостях.

Конечно, можно придумать условия, когда и CaCl_2 образует лишь моногидрат (на морозе при -20°C), и когда CaSO_4 образует дигидрат (100% влажность воздуха при 22°C). Но в более-менее реальных лабораторных условиях стоит побеспокоиться только о сохранности CaCl_2 .

Задача 5.

В пропане $\text{CD}_3\text{--CD}_2\text{--CD}_3$ обмениваются только метильные группы, поэтому пропан можно рассматривать как молекулу вида RX_6 , где $\text{X} = \{\text{H}, \text{D}\}$. Мольная доля изотопной молекулы $\text{RH}_i\text{D}_{6-i}$ находится по формуле (биномиальное распределение):

$$x_i = C_6^i (\alpha_{\text{H}})^i (\alpha_{\text{D}})^{6-i}$$

где α – мольная доля изотопа в общей изотопной смеси (H + D). Важно понимать, что эту смесь составляют изотопы, способные вступать в обмен! Изотопы групп CD_2 не участвуют в обмене, и учитывать их не нужно!

Найдем α_{H} и α_{D} . Исходно в реакторе содержится (проверить приведённые значения расчётами!):

24,00 мкмоль способного к обмену протия (берётся из образца катализатора)

35,34 мкмоль способного к обмену дейтерия (берётся из дейтеропропана)

Поэтому $\alpha_H = 0,4$ и $\alpha_D = 0,6$.

Общее количество пропана в газовой фазе, согласно уравнению состояния идеального газа, равно 5,89 мкмоль.

Подставим эти значения в выражение для расчета мольных долей и определим состав газовой фазы:

$$x_0 = 0,047 \Rightarrow n(C_3D_8) = 5,89 \cdot 0,047 = 0,28 \text{ мкмоль}$$

$$x_1 = 0,187 \Rightarrow n(C_3D_7H) = 5,89 \cdot 0,187 = 1,10 \text{ мкмоль}$$

$$x_2 = 0,311 \Rightarrow n(C_3D_6H_2) = 5,89 \cdot 0,311 = 1,83 \text{ мкмоль}$$

$$x_3 = 0,276 \Rightarrow n(C_3D_5H_3) = 5,89 \cdot 0,276 = 1,63 \text{ мкмоль}$$

$$x_4 = 0,138 \Rightarrow n(C_3D_4H_4) = 5,89 \cdot 0,138 = 0,81 \text{ мкмоль}$$

$$x_5 = 0,037 \Rightarrow n(C_3D_3H_5) = 5,89 \cdot 0,037 = 0,22 \text{ мкмоль}$$

$$x_6 = 0,004 \Rightarrow n(C_3D_2H_6) = 5,89 \cdot 0,004 = 0,02 \text{ мкмоль}$$

Изотопный состав катализатора:

$$0,4 \cdot 1200 = 480 \text{ мкмоль/г протия}$$

$$0,6 \cdot 1200 = 720 \text{ мкмоль/г дейтерия}$$

Задача 6.

Исходя из фазовой диаграммы, определим, что представляет собой рассматриваемая в задаче система.

98 г Hg = 0,489 моль Hg; 2 г Na = 0,087 моль Na. В системе мольная доля Na: $X_{Na} = 0,15$, мольная доля Hg: $X_{Hg} = 0,85$. Фигуративная точка, отвечающая такому составу смеси при $T = 25^\circ\text{C}$, находится в двухфазной области: жидкость состава ($X_{Na} = 0,058$; $X_{Hg} = 0,942$) и твёрдое соединение NaHg₄.

Тогда изменение энтальпии в процессе равно:

$$\Delta H = n_{NaHg_4} \Delta_f H_{NaHg_4}^0 + H^M = n_{NaHg_4} \Delta_f H_{NaHg_4}^0 + n_{Na}^{жс} H_{Na}^M + n_{Hg}^{жс} H_{Hg}^M$$

$n_{Na}^{жс}$ – количество натрия в жидкой фазе

$n_{Hg}^{жс}$ – количество ртути в жидкой фазе

Количества твёрдой и жидкой фазы можно найти, используя уравнения материального баланса:

$$n_{Hg} = n_{жс} X_{Hg}^{жс} + 4n_{NaHg_4}$$

$$n_{Na} = n_{жс} X_{Na}^{жс} + n_{NaHg_4}$$

Решая систему уравнений, получим, что:

$$n_{жс} = 0,199 \text{ моль}$$

$$n_{Na}^{жс} = 0,012 \text{ моль}$$

$$n_{Hg}^{жс} = 0,187 \text{ моль}$$

$$n_{NaHg_4} = 0,076 \text{ моль}$$

$$n_{NaHg_4} \Delta_f H_{NaHg_4}^0 = -6,3 \text{ кДж}$$

Теперь разберемся с жидким раствором:

$$H_i^M = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, X_i}$$

$$\lg \gamma_{Na} = -\frac{8387,6}{T^{1,188}} + \frac{338,2 X_{Na}}{T^{0,54}} + 7,0 X_{Na}^2$$

$$\ln \gamma_{Na} = -\frac{19292}{T^{1,188}} + \frac{777,9 X_{Na}}{T^{0,54}} + 16,1 X_{Na}^2$$

$$H_{Na}^M = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_{Na}}{\partial T} \right)_{P, X_{Na}} = -RT^2 \left(\frac{22918}{T^{2,188}} - \frac{420}{T^{1,54}} X_{Na} \right)$$

$$H_{Na}^M = -62500 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$n_{Na}^{жс} H_{Na}^M = -750 \text{ Дж}$$

Для определения коэффициента активности ртути воспользуемся уравнением Гиббса-Дюггема:

$$X_{Na} d \ln \gamma_{Na} + X_{Hg} d \ln \gamma_{Hg} = 0$$

$$d \ln \gamma_{Hg} = -\frac{X_{Na}}{X_{Hg}} d \ln \gamma_{Na}$$

$$d \ln \gamma_{Hg} = -\frac{X_{Na}}{X_{Hg}} \left(\frac{777,9}{T^{0,54}} + 32,2 X_{Na} \right) dX_{Na}$$

$$d \ln \gamma_{Hg} = -\left(\frac{777,9 X_{Na}}{X_{Hg} T^{0,54}} + 32,2 \frac{X_{Na}^2}{X_{Hg}} \right) dX_{Na}$$

Сделаем упрощение. В указанных пределах ($0 \leq X_{Na} \leq 0,058$) раствор будем считать разбавленным и $X_{Hg} = 1$. Тогда:

$$\int_0^{\ln \gamma_{Hg}} d \ln \gamma_{Hg} = - \int_0^{X_{Na}} \left(\frac{777,9 X_{Na}}{X_{Hg} T^{0,54}} + 32,2 \frac{X_{Na}^2}{X_{Hg}} \right) dX_{Na}$$

$$\ln \gamma_{Hg} = -\frac{389 X_{Na}^2}{X_{Hg} T^{0,54}} - \frac{10,7 X_{Na}^3}{X_{Hg}}$$

$$H_{Hg}^M = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_{Hg}}{\partial T} \right)_{P, X_{Hg}} = -RT^2 \frac{389 \cdot 0,54 X_{Na}}{X_{Hg} T^{1,54}}$$

$$H_{Hg}^M = -144,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$n_{Hg}^{ж} H_{Hg}^M = -0,3 \text{ Дж}$$

Изменение энтальпии во всей системе равно -7053 Дж.

Пересдача (2012-2013)

Задачи

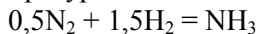
Задача 1.

В сосуде при 298 К находится неизвестный идеальный газ. Равновесное адиабатическое расширение 5 л этого газа до объема 6 л приводит к его охлаждению на 20 °С.

Выскажите обоснованные предположения о том, какой газ может содержаться в сосуде.

Задача 2.

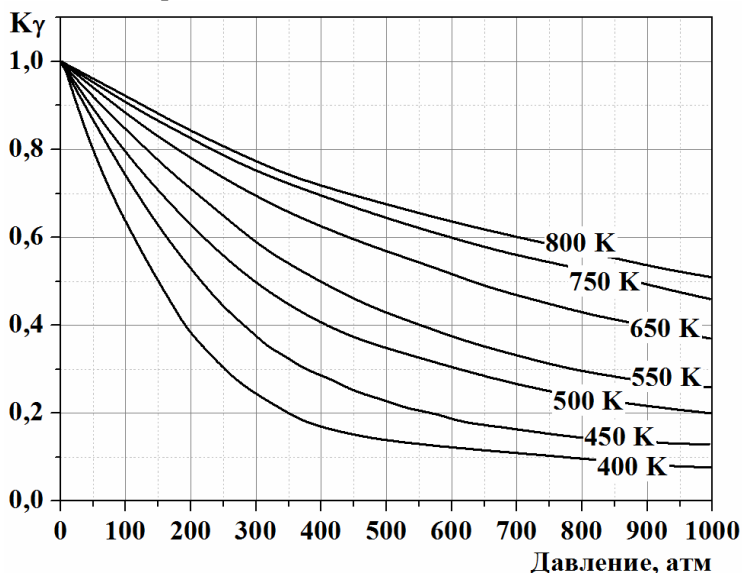
На рисунке представлены данные о зависимости K_γ реакции синтеза аммиака от температуры и давления.



В реактор, работающий при постоянном давлении и температуре 750 К, ввели стехиометрическую смесь азота и водорода. При каком давлении в реакторе возможно получение равновесной смеси, содержащей не менее 37 % (мольн.) аммиака? Известно, что для вышеуказанной реакции изменение стандартной энергии Гиббса зависит от температуры следующим образом:

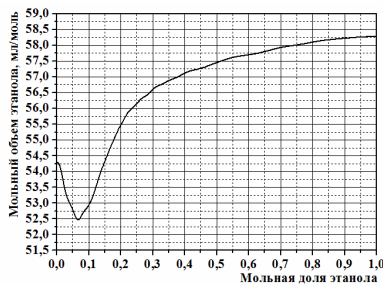
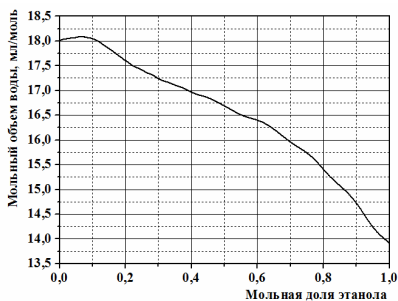
$$\Delta_r G^0(T) = -9070 + 17,388 \cdot T \cdot \lg T - 3,978 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 0,335 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 24,55 \cdot T \text{ (кал/моль)}$$

Как будет влиять присутствие инертного газа на равновесный выход аммиака при 750 К и найденном давлении?



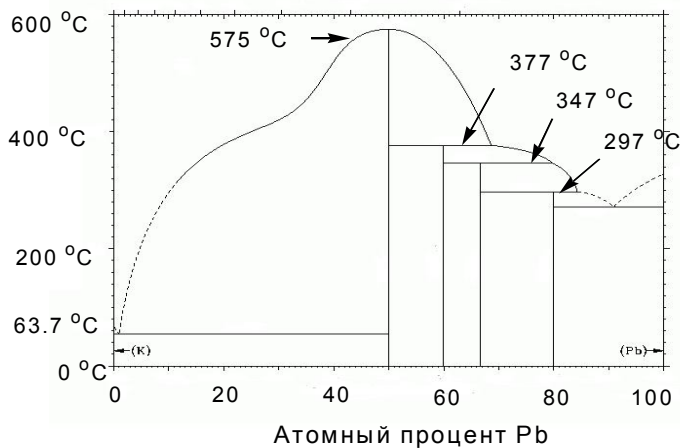
Задача 3.

Некий напиток готовят, смешивая 400 мл этилового спирта и 600 мл воды. Определите объем полученного напитка, используя данные рисунка о зависимости парциальных мольных объемов компонентов от состава раствора.



Задача 4.

Расплав, полученный при 450 °С из металлического калия и металлического свинца, с содержанием Pb 75 атомных %, медленно охлаждают до 25 °С. Используя данные, представленные на фазовой диаграмме, опишите происходящие в этой системе превращения, с указанием составов равновесно сосуществующих фаз. Для индивидуальных соединений укажите стехиометрию.



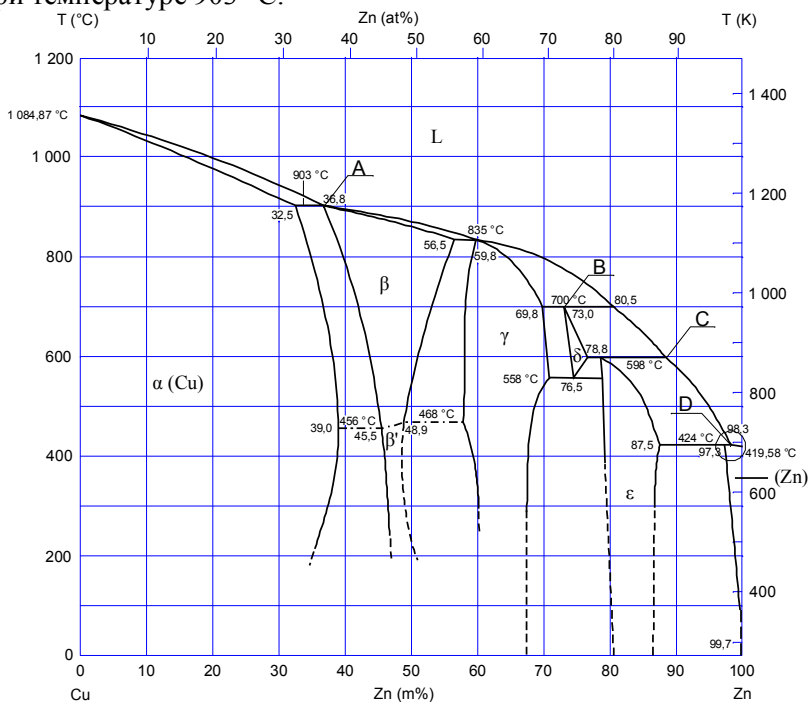
Задача 5.

Адсорбция аргона на углеродном сорбенте при 190 К хорошо описывается моделью адсорбции Лэнгмюра. Начальный участок данной изотермы характеризуется константой Генри, равной $K_H = 2,4 \text{ см}^3(\text{н.у.})/(\text{г}\cdot\text{торр})$. Определите константу вышеуказанного

адсорбционного равновесия при 190 К, если при 190 К адсорбция аргона при полном монослойном покрытии составляет $28 \text{ см}^3(\text{н.у.})/\text{г}$.

Задача 6.

На рисунке приведена фазовая диаграмма латуни, которая представляет собой бинарную систему медь–цинк. Теплота плавления меди 13 кДж/моль . Молекулярные массы меди и цинка равны $63,55 \text{ г/моль}$ и $65,39 \text{ г/моль}$ соответственно. Оцените отношение коэффициентов активности меди в расплаве и фазе α при температуре $903 \text{ }^\circ\text{C}$.



Решения

Задача 1.

Судить о природе газа можно, например, если известна его молярная теплоёмкость. Значение молярной теплоёмкости можно определить, используя уравнение адиабаты для идеального газа.

Уравнение адиабаты для идеального газа выглядит следующим образом (в качестве упражнения вывести уравнение самостоятельно!):

$$PV^{\frac{C_p}{C_v}} = P_0V_0^{\frac{C_p}{C_v}}$$

$$P = \frac{RT}{V}$$

$$RTV^{\frac{C_p}{C_v}-1} = RT_0V_0^{\frac{C_p}{C_v}-1}$$

$$TV^{\frac{R}{C_v}} = T_0V_0^{\frac{R}{C_v}}$$

$$\ln T + \frac{R}{C_v} \ln V = \ln T_0 + \frac{R}{C_v} \ln V_0 \Rightarrow \frac{C_v}{R} = -\frac{\ln \frac{V}{V_0}}{\ln \frac{T}{T_0}}$$

Подставляя численные значения, получаем $C_v = 2,6R$. Такое значение теплоёмкости характерно для **идеального двухатомного газа**, у которого возбуждены 3 поступательные и 2 вращательные степени свободы, а единственная колебательная степень свободы заморожена. Это вполне согласуется со здравым смыслом – температура 298 К слишком мала для возбуждения колебательных степеней свободы.

Задача 2.

Рассчитаем константу равновесия данной реакции.
 $K(750 \text{ K}) = 4,95 \cdot 10^{-3}$ (расчеты провести самостоятельно!).

$$K = K_p K_\gamma$$

$$K_p = \frac{1}{P} \frac{X_{NH_3}}{X_{N_2}^{0,5} \cdot X_{H_2}^{1,5}}$$

Попробуем определить молярные доли газов в равновесной смеси, содержащей 37% (мольн.) NH_3 .

было N молей смеси :

$$0,25N \text{ молей } N_2$$

$$0,75N \text{ молей } H_2$$

стало :

$$0,25N - \delta \text{ молей } N_2$$

$$0,75N - 3\delta \text{ молей } H_2$$

$$2\delta \text{ молей } NH_3$$

Тогда:

$$X_{NH_3} = 0,37 \text{ (по условию)} = \frac{2\delta}{N - 2\delta} \Rightarrow \delta = 0,135N$$

$$X_{N_2} = \frac{0,25N - \delta}{N - 2\delta} \Rightarrow X_{N_2} = \frac{0,25N - 0,135N}{N - 0,27N} = 0,16$$

$$X_{H_2} = \frac{0,75N - 3\delta}{N - 2\delta} \Rightarrow X_{H_2} = \frac{0,75N - 0,405N}{N - 0,27N} = 0,47$$

Исходя из полученных значений, рассчитаем:

$$K_p = \frac{2,87}{P}$$

$$K = K_p K_\gamma = \frac{2,87}{P} K_\gamma$$

$$0,00495 = \frac{2,87}{P} K_\gamma \Rightarrow \frac{P}{K_\gamma} = 580$$

Составляем таблицу, исходя из данных графика:

P , атм	100	200	300	400	500	600
K_γ	0,90	0,83	0,75	0,70	0,65	0,60
P/K_γ , атм ⁻¹	111	241	400	571	769	1000

Таким образом, полученному уравнению удовлетворяет давление ≈ 400 атм. Получение равновесной смеси, содержащей

более 37 % (мольн.) аммиака возможно при повышении давления в реакторе. Почему?

Введение инертного газа в систему при давлении 400 атм снизит выход аммиака. Почему?

Ответить на эти вопросы студентам рекомендуется самостоятельно, предварительно вспомнив принцип Ле-Шателье.

Задача 3.

Задача на понимание того, что есть парциальная мольная величина.

Общий объём напитка равен:

$$V = n_{\text{спирт}} \cdot \bar{V}_{\text{спирт}}(X_{\text{спирт}}) + n_{\text{вода}} \cdot \bar{V}_{\text{вода}}(X_{\text{спирт}})$$

Стоит напомнить, что парциальные мольные объёмы спирта и воды в растворе зависят от его состава! Поэтому найдём состав полученного раствора.

$$n_{\text{спирт}} = \frac{V_{\text{спирт}}}{\bar{V}_{\text{спирт}}(X_{\text{спирт}} = 1)} \Rightarrow n_{\text{спирт}} = 6,86 \text{ моль}$$

$$n_{\text{вода}} = \frac{V_{\text{вода}}}{\bar{V}_{\text{вода}}(X_{\text{спирт}} = 0)} \Rightarrow n_{\text{вода}} = 33,33 \text{ моль}$$

$$X_{\text{спирт}} = 0,17$$

$$X_{\text{вода}} = 0,83$$

С помощью графиков найдём парциальные мольные объёмы спирта и воды в растворе заданного состава:

$$\bar{V}_{\text{спирт}}(X_{\text{спирт}} = 0,17) = 54,9 \text{ мл / моль}$$

$$\bar{V}_{\text{вода}}(X_{\text{вода}} = 0,17) = 17,6 \text{ мл / моль}$$

$$V = 6,86 \cdot 54,9 + 33,33 \cdot 17,6 = 963 \text{ мл}$$

Задача 4.

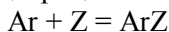
Анализ фазовой диаграммы предлагается вести самостоятельно. Ниже приведены только ответы.

1. На участке $450^\circ\text{C} \div 360^\circ\text{C}$ наблюдается гомогенный расплав с $X_{\text{Pb}} = 0,75$.

2. На участке $360\text{ }^{\circ}\text{C} \div 347\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдаются гомогенный расплав с $x_{\text{Pb}} = 0,75 \div 0,80$ и твердое соединение Pb_3K_2 .
3. На участке $347\text{ }^{\circ}\text{C} \div 297\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдаются гомогенный расплав с $x_{\text{Pb}} = 0,80 \div 0,84$ и твердое соединение Pb_2K .
4. На участке $297\text{ }^{\circ}\text{C} \div 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдаются твердое соединение Pb_2K и твердое соединение Pb_4K .

Задача 5.

Запишем уравнение адсорбционного равновесия:



Константа адсорбционного равновесия и вид изотермы:

$$K = \frac{\theta_{\text{ArZ}}}{(1 - \theta_{\text{ArZ}})P} \Rightarrow \theta_{\text{ArZ}} = \frac{KP}{1 + KP} \Rightarrow V = V_m \frac{KP}{1 + KP}$$

Начальный участок изотермы (при $P \rightarrow 0$) называется областью Генри:

$$V = V_m KP \Rightarrow V = K_{\Gamma} P; \text{ где } K_{\Gamma} = V_m K$$

Таким образом:

$$K = \frac{K_{\Gamma}}{V_m} \Rightarrow K = 0,0857 \text{ мопр}^{-1}$$

Задача 6.

Несмотря на достаточно сложную фазовую диаграмму, задача решается довольно легко.

По условию задачи при указанной температуре ($903\text{ }^{\circ}\text{C}$) в системе сосуществуют две фазы: расплав и фаза α . Равновесие «жидкость-твёрдое тело» удобно описывать уравнением Шрёдера. В данном случае, для меди:

$$\frac{d \ln\left(\frac{a_{\text{Cu}}(\text{расплав})}{a_{\text{Cu}}(\text{фаза } \alpha)}\right)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}(\text{Cu})}{RT^2}$$

Интегрируем данное уравнение в температурных пределах от $1084,87\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($a_{\text{Cu}}(\text{расплав}) = a_{\text{Cu}}(\text{фаза } \alpha) = 1$) до $903\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($a_{\text{Cu}}(\text{расплав}) = 0,635 \cdot \gamma_{\text{Cu}}(\text{расплав})$; $a_{\text{Cu}}(\text{фаза } \alpha) = 0,654 \cdot \gamma_{\text{Cu}}(\text{фаза } \alpha)$).

$$\ln\left(\frac{\gamma_{\text{Cu}}(\text{расплав})}{\gamma_{\text{Cu}}(\text{фаза } \alpha)}\right) = -0,149$$

$$\frac{\gamma_{Cu}(\text{расплав})}{\gamma_{Cu}(\text{фаза } \alpha)} = 0,86$$

7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

Основная литература:

1. Бажин Н.М. Краткий курс химической термодинамики. Части 1 и 2. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1991.
2. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. Части 1 и 2. Новосибирск: Изд-во НГУ, 1999.
3. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. М.: Химия, 2000.
4. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. 2-е изд., М.: КолосС, 2004.
5. Пармон В.Н. Лекции по химической термодинамике, Новосибирск.: Изд-во НГУ, 2004.
6. Музыкантов В.С., Бажин Н.М., Пармон В.Н., Булгаков Н.Н., Иванченко В.А. М.: Химия, 2001.
7. Задачи по химической термодинамике (под ред. Пармона В.Н.), Новосибирск: Изд-во НГУ, 2003.
8. Задачи по химической термодинамике (под ред. Хасина А.А.), Новосибирск: Изд-во НГУ, 2009.
9. Краткий справочник физико-химических величин (под ред. Равделя А.А. и Пономарёвой А.М.), Санкт-Петербург: Специальная литература, 1999.
10. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высш. шк., 1978.
11. Полторацк О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высш. шк., 1991.
12. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия, М.: Мир, 2007.
13. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1990.

Дополнительная литература:

15. Пархомчук Е.В., Рогов В.А., Садыков В.А., Пармон В.Н. Химическая термодинамика для геологов. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2012.
16. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1999.
17. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. М.: Высш. шк., 1988.
18. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975.
19. Курс физической химии (под ред. Герасимова Я.И.). М.: Химия, 1973.
20. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978.
21. Мюнстер Ф. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971.
22. Кубо Р. Термодинамика. М.: Мир, 1970.
23. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. шк., 1992.
24. Химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1990-1993.
25. Смирнова Н.А. Методы статической термодинамики в физической химии. М.: Высш. шк., 1982.
26. Бокштейн Б.С., Менделев М.И. Краткий курс физической химии. М.: ЧеРо, 1999.
27. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: изд. МГУ, 1983.
28. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика, М.: Мир, 2002.

Литература, необходимая для прохождения лабораторного практикума:

Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика: Ч. 1. Химическая термодинамика: Учеб.-метод. пособие / В. А. Рогов, Е. С. Рудаков, С. С. Арзуманов и др.; Новосибирск: НГУ, 2013.

Список учебных видеофильмов для выполнения лабораторных работ

1. *Ложкина Н. В., Rogov В. А.* Кондуктометрическое титрование. (Лабораторная работа Кн-1). Новосибирск: НГУ, 2012.
2. *Ложкина Н. В., Rogov В. А.* Определение pK_a уксусной кислоты кондуктометрическим методом. (Лабораторная работа Кн-2). Новосибирск: НГУ, 2012.
3. *Сапрыгина Н. Н., Крашенинина О. А., Rogov В. А.* Определение коэффициента активности соляной кислоты потенциометрическим методом. (Лабораторная работа П-1). Новосибирск: НГУ, 2008.
4. *Шлотгауэр А. А., Соломина С. А., Rogov В. А.* Определение константы диссоциации слабой кислоты потенциометрическим методом. (Лабораторная работа П-2). Новосибирск: НГУ, 2008.
5. *Пархомчук Е. В., Козлов Д. В., Rogov В. А.* Спектрофотометр Сагу-50 в практикуме по химической термодинамике. (Лабораторные работы С-1 и С-2). Новосибирск: НГУ, 2009.
6. *Пархомчук Е. В., Козлов Д. В., Rogov В. А.* Спектрофотометр UV-mini-1240 Shimadzu в практикуме по химической термодинамике. (Лабораторные работы С-1 и С-2). Новосибирск: НГУ, 2009.
7. *Лукина М. В., Епанчинцева А. В., Rogov В. А.* Определение константы диссоциации бромтимолового синего. Спектрофотометр Agilent HP 8354. (Лабораторная работа С-3). Новосибирск: НГУ, 2008.
8. *Rogov В. А., Дубовицкая В. П.* Равновесие жидкость – пар в однокомпонентной системе. (Лабораторная работа Ф-1). Новосибирск: НГУ, 2013.
9. *Чубаров А. С., Шевелёв Г. Ю., Филоненко Г. А., Rogov В. А.* Дифференциальный термический анализ. Новосибирск: НГУ, 2008.
10. *Rogov В. А., Дубовицкая В. П.* Фазовая диаграмма системы $KNO_3 + NaNO_3$. (Лабораторная работа Ф-3). Новосибирск: НГУ, 2013.

11. Грекова А. Д., Рогов В. А. Изучение адсорбции органических кислот на твёрдом адсорбенте из водного раствора (Лабораторная работа А-2). Новосибирск: НГУ, 2013.
12. Грекова А. Д., Рогов В. А. Изучение адсорбции паров воды на твёрдом адсорбенте. (Лабораторная работа А-3). Новосибирск: НГУ, 2013.
13. Шаверина А. В., Захаров Б. А., Рогов В. А. Определение теплоты адсорбции хроматографическим методом. (Лабораторная работа А-4). Новосибирск: НГУ, 2008.
14. Рогов В. А. Каталитическая установка с проточным реактором. (Лабораторная работа ГХ-1). Новосибирск: НГУ, 2008.
15. Талзи Е. П., Спиридонов А. А. ЯМР спектроскопия. (К лабораторным работам Я-1, Я-2). Новосибирск: НГУ, 2008.

Интернет-ресурсы:

1. Электронное учебно-методическое пособие «Задачи по химической термодинамике» (под ред. Хасина А.А.). http://fen.nsu.ru/posob/phys_ch/Termodynamika/index.html
2. Задачи по химической термодинамике (под ред. Хасина А.А.), Новосибирск: Изд-во НГУ, 2009. http://fen.nsu.ru/posob/phys_ch/Chem_therm_Zadachnik_2009.pdf
3. Шаронов В.Е. Компьютер для химика. Новосибирск: НГУ, 2006. http://fen.nsu.ru/posob/phys_ch/computer-for-chem.pdf
4. Электронная библиотека учебных материалов по химии химического факультета МГУ. <http://www.chem.msu.ru/rus/elibrary>
5. Интернет-портал фундаментального химического образования России. www.chem.msu.ru
6. Химический интернет-портал. www.chemport.ru

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины

1. Приборы:
 Кондуктометр «Анион-4120»
 Проточная каталитическая установка
 Генератор водорода

pH-метр

Прибор Ребиндера для определения поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость-газ»

Модифицированный хроматограф ЛХМ-8мд с автоматизированной системой сбора и обработки данных

Спектрофотометр Agilent 8453

ИК-Фурье-спектрометр Varian 640-IR

ИК-спектрометр Specord IR-75.

ЯМР-спектрометр Bruker DPX-250.

2. Компьютерный терминальный класс.
3. Персональные компьютеры с необходимым ПО, мультимедийный проектор, ноутбуки, экраны.
4. Лабораторная техника:

Лабораторная посуда для проведения титрования, для приготовления растворов.

Электронные весы различного класса (от технических весов до аналитических весов).

Магнитные мешалки с подогревом и терморегуляторами, и без подогрева, шкафы сушильные, термостаты.

Лаборатория оснащена необходимой специализированной мебелью, включая вытяжные шкафы, лабораторные химические столы, аквадистилляторы и т.п. Для работы в вакууме имеются форвакуумные и водоструйные насосы.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и с ОС ВПО, принятым в ФГБОУ ВПО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, с учетом рекомендаций ООП ВПО по направлению «020100 ХИМИЯ».

Авторы:

Пармон Валентин Николаевич, академик РАН, профессор, д.х.н., зав. кафедрой физической химии ФЕН;

Арзуман Сергей Суренович, к.х.н., старший преподаватель кафедры физической химии ФЕН;

Калинкин Пётр Николаевич, к.х.н., старший преподаватель кафедры физической химии ФЕН;

Кузьмин Андрей Олегович, к.х.н., старший преподаватель кафедры физической химии ФЕН;

Лысова Анна Александровна, к.х.н., старший преподаватель кафедры физической химии ФЕН;

Пармон Валентин Николаевич, академик РАН, профессор, заведующий кафедрой физической химии ФЕН,

Пархомчук Екатерина Васильевна, к.х.н., доцент кафедры физической химии ФЕН;

Рогов Владимир Алексеевич, к.х.н., доцент кафедры физической химии ФЕН;

Сошников Игорь Евгеньевич, к.х.н., старший преподаватель кафедры физической химии ФЕН;

Тормышев Виктор Михайлович, к.х.н., доцент кафедры физической химии ФЕН;

Хасин Александр Александрович, д.х.н., в.н.с. ОХиБ НИЧ.

Рецензент:

Окунев Алексей Григорьевич, к.х.н., доцент кафедры физической химии ФЕН.