

Термодинамические функции

1. Покажите, что в общем случае теплота не является функцией состояния.
2. Стандартная энтальпия образования сэндвичевого соединения бис-(бензол)-хрома была измерена в микрокалориметре. Найдено, что разложение 208 г соединения при 583 К сопровождается выделением 8.0 кДж теплоты. Продукты распада $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2(\text{s})$ – металлический хром и газообразный бензол ($\text{Cr}(\text{s})$ и $2\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$). Найдите энтальпию этой реакции и оцените стандартную мольную энтальпию образования сэндвичевого соединения при этой температуре. $\Delta_f H(\text{C}_6\text{H}_6, \text{g}, 583 \text{ K}) = 83 \text{ кДж/моль}$.

3. Теплоемкости $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ можно аппроксимировать полиномом вида $C_p = a + bT + cT^{-2}$ (значения коэффициентов приведены в таблице)

	a, Дж/моль К	b, Дж/моль К ²	c, Дж К /моль
$\text{H}_2(\text{g})$	27,28	$3.26 \cdot 10^{-3}$	$0.5 \cdot 10^5$
$\text{O}_2(\text{g})$	29.96	$4.18 \cdot 10^{-3}$	$-1.67 \cdot 10^5$
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	30.54	$10.29 \cdot 10^{-3}$	0

Запишите формулу для расчета

- (a) изменения энтальпии H_2O в зависимости от температуры и рассчитайте $[H(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 372.15 \text{ K}) - H(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15 \text{ K})]$,
- (b) изменения энтальпии образования воды $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 372.15 \text{ K})$, если $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15 \text{ K}) = -285.83 \text{ кДж/моль}$. Оцените ошибку, которая вносится в результаты расчёта, если предположить, что $\Delta C_p = 0$.

4. Оцените поправку, которую надо внести при расчете энтальпии реакции $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ из справочных данных, если исходные и конечные вещества находятся при давлении 10^8 Па . Рассмотрите два случая: а) все вещества идеальные газы, б) все вещества твердые.
5. Покажите (в общем виде), что при кристаллизации переохлажденной жидкости энтропия изолированной системы (вещество + окружение) возрастает в соответствии со 2-м законом термодинамики.
6. Покажите, как определить зависимость от давления энтальпии, энтропии и изобарной теплоемкости в изотермическом процессе: а) в общем случае, б) в случае идеального газа.
7. Зависимость мольной энергии Гельмгольца некоторой системы от температуры и объема имеет вид:

$$F = -cT \ln T + dT - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b) + F_0,$$

где a, b, c, d – константы. Выведите уравнение состояния $p(V, T)$ для этой системы. Найдите зависимость внутренней энергии от объема и температуры $U(V, T)$.

8. Вычислите изменение H, U, F, G, S при одновременном охлаждении от 2000 К до 200 К и расширении от 0.5 м^3 до 1.35 м^3 0.7 молей азота ($C_V = 5/2 R$). Энтропия газа в исходном состоянии равна 150 Дж/(моль · К), газ можно считать идеальным
9. Один моль газа Ван-дер-Ваальса изотермически расширяется от объема V_1 до объема V_2 при температуре T . Найдите $\Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta F$ и ΔG для этого процесса.

10. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца при 700°C для химической реакции:



Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при данной температуре и стандартных состояниях реагентов? Теплоемкости веществ считать постоянными.

11. Используя справочник «Термодинамические свойства индивидуальных веществ», рассчитайте $\Delta_r U$, $\Delta_r H$, $\Delta_r F$ и $\Delta_r G$ при 700 К реакции $\text{PCl}_5(\text{г}) = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$. Сравните результаты расчета стандартной энергии Гиббса через энтальпию и энтропию реакции и через приведенные потенциалы.

Растворы

- При 18°C общий объём раствора, образующегося при растворении MgSO_4 в 1 кг H_2O , описывается уравнением $V(\text{см}^3) = 1001.21 + 34.69(m-0.07)^2$. Рассчитайте парциальные мольные объёмы компонентов при $m = 0.05$.
- Коэффициент активности γ_2 , выраженный в мольных долях растворенного вещества, в разбавленном растворе равен $\gamma_2 = \exp(ax_2^2)$, где $a = \text{const}$ при заданной температуре. Выведите выражение для коэффициента активности первого компонента через x_1 .
- На рисунке представлена зависимость давления пара одного компонента раствора от состава бинарной смеси при постоянной температуре. Предложите графическую интерпретацию активности и коэффициента активности этого компонента в симметричной и асимметричной системе сравнения.
- Для раствора вода – *n*-пропанол при 25°C получены следующие данные:

$x_{n\text{-пропанола}} (\text{p-p})$	0	0.02	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
$p_{\text{воды}}, \text{кПа}$	3.17	3.13	3.09	3.03	2.91	2.89	2.65	1.79	0.00
$p_{n\text{-пропанола}}, \text{кПа}$	0.00	0.67	1.44	1.76	1.81	1.89	2.07	2.37	2.90

Рассчитайте активности и коэффициенты активности обоих компонентов в растворе с мольной долей *n*-пропанола 0.40 в обеих системах сравнения.

- Энергия Гиббса смешения жидких растворов К-Рb описывается уравнением $\Delta_{\text{mix}}G = RT \cdot \{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\} + (1-x)x \cdot (-56.334 + 8.251 \cdot x)$. Выведите выражение для расчёта концентрационной зависимости химических потенциалов компонентов этого раствора.
- 68.4 г сахарозы растворено в 1000 г воды. Рассчитайте: а) давление пара, б) осмотическое давление, в) температуру замерзания, г) температуру кипения и замерзания раствора. Как изменятся эти величины, если растворить 0.2 моля NaCl ? Давление пара чистой воды при 20°C равно 2314.9 Па. Криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные воды равны 1.86 и 0.52 К·кг·моль⁻¹ соответственно.
- Покажите, при каких условиях будет расслаиваться квазирегулярный раствор.

Фазовые равновесия в одно- и двухкомпонентных системах

- Выведите правило фаз Гиббса. Определите число степеней свободы системы, состоящей из CO , CO_2 , O_2 , H_2 , H_2O при 400 К. Как изменится ее вариантность, если:
 - система находится во внешнем поле
 - образование воды кинетически затруднено.

2. Зависимости давления насыщенного пара над некоторой чистой жидкостью (p^*) и твердым веществом (p) описывается уравнениями

$$\ln p^* = a_1 + b_1 \ln T - c_1/T, \quad \ln p = a_2 + b_2 \ln T - c_2/T,$$

- Определите координаты тройной точки;
 - Выразите мольную теплоту испарения жидкости $\Delta_v H$ и сублимации $\Delta_s H$ через параметры a, b, c ;
 - Определите мольную теплоту плавления вещества;
 - Определите разность мольных теплоемкостей жидкой и твердой фазы
3. Гидрохлорид метиламина ($\text{NH}_3\text{CH}_3\text{Cl}$) существует в двух кристаллических модификациях (β и γ). Вычислите теплоту обратимого фазового перехода при 220.4 К и 1 атм, если известно, что при 19.5 К теплоемкость γ -формы равна 5.99 Дж моль⁻¹ К⁻¹, а теплоемкость β -формы при 12 К составляет 8.48 Дж моль⁻¹ К⁻¹. Теплоемкость обеих модификаций описывается в интервале температур 0-20 К уравнением кубов Дебая. Изменение энтропии β -формы в интервале 12-220.4 К равно 93.77 Дж моль⁻¹ К⁻¹, а $\Delta S_\gamma = 100.3$ Дж моль⁻¹ К⁻¹ в интервале 19.5-220.4 К.
4. Считая бензол и хлорбензол компонентами идеального раствора, постройте 1) зависимость p_i и P от состава раствора при 100 С, 2) зависимость P от состава пара при 100 С, 3) зависимость $T_{\text{кип}}$ от состава пара и состава раствора при 760 мм рт. ст. В таблице приведены давления паров чистых компонентов

$T, ^\circ\text{C}$	80	90	100	110	120
$p^s(\text{C}_6\text{H}_6), \text{мм}$	760	1008	1338	1740	2215
$p^s(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}), \text{мм}$	-	208	293	403	542

5. При давлении 760 мм рт.ст. бензол и хлорбензол плавятся при 5,5 С и -45.6 °С, соответственно. Мольные энтальпии плавления равны 9837 Дж·моль⁻¹, 9556 Дж·моль⁻¹. Постройте диаграмму плавкости системы, предположив, что компоненты образуют идеальный жидкий раствор и нерастворимы в твердом состоянии.
6. Рассчитайте кривую ликвидуса соединения GaAs. Температура плавления этого соединения 1511 К. Примите, что жидкость можно считать идеальным раствором

Химические равновесия

1. Рассчитать степень диссоциации N_2O_4 при 25°С и давлении 10^5 Па. Исходные данные
- | | | |
|---|------------------------|---------------|
| | N_2O_4 | NO_2 |
| $\Delta_f H^\circ_{298}, \text{кДж/моль}$ | 9.16 | 33.2 |
| $S^\circ_{298}, \text{Дж/К/моль}$ | 304.3 | 240.5 |
- Как зависит степень диссоциации от температуры и давления?
2. Рассчитать степень диссоциации 2 г SO_2Cl_2 на SO_2 и Cl_2 при 120°С, помещенных в объем 0.5 л. Энтальпии образования SO_2Cl_2 и SO_2 при 298 К составляют -355 и -296.8 кДж/моль. $K_p(298 \text{ К}) = 1.6 \cdot 10^{-4}$. Как изменится степень диссоциации при добавлении n молей инертного газа?
3. Для реакции разложения известняка давление диссоциации при 800°С равно $0.26 \cdot 10^5$ Па, а при 1000 С равно $4.8 \cdot 10^5$ Па. Найти средние значения $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ для этой реакции в данном интервале температур, а также давление диссоциации при температуре 1157 К.

4. Экспериментально измеренное давление NaF над расплавом неизвестного состава составило $7.5 \cdot 10^{-7}$ атм. Определить активность NaF в этом расплаве, если $\Delta_f H^{\circ}(0)_{\text{NaF,l}} = -574.210$, $\Delta_f H^{\circ}(0)_{\text{NaF,g}} = -293.510$ кДж/моль; $\Phi_{\text{NaF,l}}(1200) = 78.038$, $\Phi_{\text{NaF,g}}(1200) = 232.923$ Дж/моль К.
5. При комнатной температуре серебро на воздухе окисляется. Однако при нагревании пленка оксида исчезает. Оцените температуру, при которой оксид неустойчив. $\Delta_f H^{\circ}_{298}(\text{Ag}_2\text{O}) = -7$ ккал/моль, $\Delta_f S^{\circ}_{298}(\text{Ag}_2\text{O}) = -15.3$ кал/моль/К.
6. Металлический Ti при 1600 К находится в атмосфере H_2 , содержащего следы влаги. Найти максимально допустимый процент содержания H_2O в H_2 , при котором не будет происходить окисления Ti. $\Delta_f G^{\circ}(1600)_{\text{TiO}} = -94.6$ ккал/моль, $\Delta_f G^{\circ}(1600)_{\text{H}_2\text{O}} = -37.9$ ккал/моль.
7. При невысоких температурах и давлениях, близких к атмосферному, реакции дегидрирования и дегидратации изопропилового спирта протекают параллельно. Рассчитайте состав равновесной газовой смеси при 400 К, если для реакций
- $$\begin{array}{ll} \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{H}_2 & K_{a,1} = 0.0195 \\ \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O} & K_{a,2} = 3.24 \end{array}$$