

Министерство образования и науки Российской Федерации
НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Е.В. ТИМАКОВА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия

НОВОСИБИРСК
2016

УДК 541.1(075.8)

Т 41

Рецензенты:

А.И. Апарнев, канд. хим. наук, доцент

О.А. Савинская, канд. хим. наук

Работа подготовлена на кафедре химии и химической технологии
для студентов, обучающихся по техническим направлениям

Тимакова Е.В.

Т 41 Физическая химия. Химическая термодинамика: учеб. пособие / Е.В. Тимакова. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2016. – 119 с.

ISBN 978-5-7782-2933-4

Пособие является частью учебно-методического комплекса по дисциплине «Физическая химия» и включает в себя примеры решения типовых задач по основным разделам химической термодинамики. Пособие составлено в соответствии с ФГОС ВО и рабочей программой по дисциплине «Физическая химия».

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению 18.03.01 Химическая технология и 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии и биотехнологии.

УДК 541.1(075.8)

ISBN 978-5-7782-2933-4

© Тимакова Е.В., 2016

© Новосибирский государственный
технический университет, 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ	7
1.1. Применение первого начала термодинамики к процессам в идеальных газах	7
1.2. Расчет энтальпии химической реакции с использованием первого следствия закона Гесса	9
1.3. Расчет энтальпии химической реакции с использованием второго следствия закона Гесса	11
1.4. Расчет энтальпии химической реакции с использованием третьего следствия закона Гесса	12
1.5. Расчет энтальпии химической реакции с использованием термодинамических циклов по закону Гесса	14
1.6. Расчет энтальпии разбавления раствора с использованием интегральных теплот растворения веществ	15
1.7. Расчет энтальпии химической реакции с использованием закона Кирхгофа	18
2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ	24
2.1. Расчет термодинамических функций для химической реакции	24
2.2. Расчет энтропии процесса взаимной диффузии идеальных газов, находящихся при одинаковых температурах и давлении	32
2.3. Расчет энтропии процесса смешения идеальных газов, находящихся при различных температурах и давлениях	32
2.4. Расчет энтропии для процесса нагревания вещества	34
2.5. Расчет термодинамических функций для процессов испарения	35
2.6. Расчет энтропии для необратимых процессов	38

3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	41
3.1. Расчет констант равновесия химической реакции через парциальные давления, концентрации и мольные доли веществ.....	41
3.2. Расчет константы равновесия при стандартных условиях	42
3.3. Расчеты с использованием изобары химической реакции	43
3.4. Расчет константы равновесия по второму закону термодинамики	44
3.5. Расчет константы равновесия по третьему закону термодинамики: метод Темкина–Шварцмана	45
3.6. Определение состава равновесной смеси.....	47
3.7. Расчет константы равновесия с учетом степени диссоциации.....	48
3.8. Расчеты с использованием изотермы химической реакции	52
3.9. Конкурирующие лигандообменные процессы	53
4. РАСТВОРЫ.....	55
4.1. Определение концентрации вещества в растворе	55
4.2. Расчет коэффициента распределения	56
4.3. Однократная и многократная экстракции	57
4.4. Расчеты с использованием закона Рауля.....	59
4.5. Расчеты с использованием криоскопических данных	59
4.6. Расчет молярной массы, осмотического давления и криоскопических параметров	61
4.7. Расчеты с использованием эбулиоскопических данных.....	62
4.8. Расчеты с использованием закона Вант-Гоффа.....	64
5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ И ПРОЦЕССОВ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ	66
5.1. Расчет парциального мольного объема растворенного вещества и растворителя	66
5.2. Расчет парциальных мольных величин термодинамических функций	69
5.3. Расчет объема раствора и его изменения	70
5.4. Расчет парциальных мольных величин с использованием графических методов.....	72
5.5. Расчет относительной парциальной молярной энтропии компонента раствора.....	76
5.6. Расчеты с использованием химического потенциала компонента раствора	77

6. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ.....	79
6.1. Определение числа компонентов, независимых реакций и числа степеней свободы в системе	79
6.2. Расчеты с использованием уравнения Клаузиуса.....	80
6.3. Расчеты с использованием уравнения Клаузиуса–Клапейрона	82
6.4. Расчеты с использованием правила Трутона	87
6.5. Равновесие полиморфных фаз.....	87
6.6. Расчет температуры плавления при различных давлениях	88
7. РАВНОВЕСИЕ «ЖИДКОСТЬ – ПАР» В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ	89
7.1. Перегонка с водяным паром	89
7.2. Расчеты с использованием закона Рауля и Дальтона.....	90
7.3. Построение диаграммы кипения смеси идеальных растворов.....	92
7.4. Диаграммы кипения растворов, образующих азеотропные смеси	96
8. РАВНОВЕСИЕ «ТВЕРДОЕ – ЖИДКОСТЬ» В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ	102
8.1. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием неограниченных твердых растворов.....	102
8.2. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы, не образующей твердые растворы	106
8.3. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием ограниченных твердых растворов	110
8.4. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием устойчивого химического соединения	111
8.5. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием неустойчивого химического соединения	115
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	118

ВВЕДЕНИЕ

Издание является составной частью учебно-методического комплекса по дисциплине «Физическая химия», включает в себя основные типовые задачи по химической термодинамике и является продолжением учебного пособия [1].

Каждая задача содержит подробное решение с объяснением применяемых теоретических основ, формул и справочных данных. Задачи располагаются по тематическим разделам, соответствующим их рассмотрению в учебном пособии [1].

Настоящее пособие будет полезно при освоении теоретического курса дисциплины, а также для самостоятельной внеаудиторной работы.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям 18.03.01 Химическая технология, 18.03.02 Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии и биотехнологии.

Для решения задач рекомендуется пользоваться справочными данными [2] и базой данных Ивтантермо, размещенной на сайте химического факультете МГУ, режим доступа: <http://www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan/>.

1. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

1.1. Применение первого начала термодинамики к процессам в идеальных газах

Задача 1. Диоксид углерода в количестве 100 г находится при 0°C и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па. Определите Q , A , ΔU и ΔH : а) при изотермном расширении до объема $0,2 \text{ м}^3$; б) при изобарном расширении до того же объема; в) при изохорном нагревании до достижения давления $2,026 \cdot 10^5$ Па; г) при адиабатном сжатии до $2,026 \cdot 10^5$ Па. Примите, что CO_2 подчиняется законам идеальных газов, а истинная молярная теплоемкость CO_2 при постоянном давлении постоянна и равна $37,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$.

Решение. Для решения задачи используем формулы из работы [1], табл. 1.1.

а) Для изотермного расширения $\Delta U = 0$ и $\Delta H = 0$

$$Q = A = 2,3nRT \lg \frac{V_2}{V_1}.$$

Число молей CO_2 в 100 г составляет $n = m/M = 100/44,0 = 2,27$ моль. Первоначальный объем определяют по уравнению

$$V_1 = \frac{nRT}{p} = \frac{2,27 \cdot 8,314 \cdot 273}{1,013 \cdot 10^5} = 0,0509 \text{ м}^3.$$

Количество теплоты тогда равно

$$Q = A = 2,3 \cdot 2,27 \cdot 8,31 \cdot 273 \lg \frac{0,200}{0,0509} = 7070 \text{ Дж} = 7,07 \text{ кДж}.$$

б) Для изобарного процесса:

$$Q_p = \Delta H = n c_p (T_2 - T_1) = \frac{n c_p T_1}{V_1} (V_2 - V_1).$$

Отсюда

$$Q_p = \Delta H = \frac{2,27 \cdot 37,1 \cdot 273}{0,0509} (0,200 - 0,0509) = 67400 \text{ Дж} = 67,4 \text{ кДж}.$$

Работа расширения газа в изобарном процессе:

$$A = p(V_2 - V_1) = 1,013 \cdot 10^5 \cdot (0,200 - 0,0509) = 1500 \text{ Дж} = 15,0 \text{ кДж}.$$

Из уравнения (1.3) [1]: $\Delta U = Q - A = 67,4 - 15,0 = 52,4 \text{ кДж}$.

в) Для изохорного процесса: $A = 0$ и

$$Q_V = \Delta U = n c_V (T_2 - T_1) = \frac{n c_V T_1}{p_1} (p_2 - p_1).$$

Для расчета изохорной теплоемкости воспользуемся уравнением Майера (1.10) [1]:

$$C_p - C_V = R, \text{ откуда } C_V = C_p - R = 37,1 - 8,31 = 28,8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Стоит отметить, что если в условии задачи не даны значения теплоемкостей, то для оценки их значений можно воспользоваться табл. 1.2 [1].

Тогда

$$\begin{aligned} Q_V = \Delta U &= \frac{2,27 \cdot 28,8 \cdot 273}{1,013 \cdot 10^5} (2,026 \cdot 10^5 - 1,013 \cdot 10^5) = \\ &= 17900 \text{ Дж} = 17,9 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

з) Для адиабатного сжатия: $Q = 0$, $A = -\Delta U = n c_V (T_1 - T_2)$.

Воспользуемся уравнением состояния газа

$$T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const}, \text{ где } \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{37,1}{28,8} = 1,29;$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, \text{ тогда}$$

$$\begin{aligned} A = -\Delta U &= n c_V T_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) = n c_V T_1 \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) = \\ &= 2,27 \cdot 28,8 \cdot 273 \left(1 - \left(\frac{2,026 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,29-1}{1,29}} \right) = -3035 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

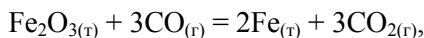
Из уравнения (1.12) [1] имеем $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (p_2 V_2 - p_1 V_1)$.

Выражаем конечный объем V_2 из уравнения адиабаты $pV^\gamma = \text{const}$:

$$\begin{aligned} V_2 &= V_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1}{\gamma}}, \text{ тогда } \Delta H = \Delta U + p_1 V_1 \left(\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right) = \\ &= 3035 + 1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,0509 \left(\left(\frac{2,026 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} \right)^{\frac{1,29-1}{1,29}} - 1 \right) = \\ &= 3904 \text{ Дж} = 3,90 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

1.2. Расчет энтальпии химической реакции с использованием первого следствия закона Гесса

Задача 2. Пользуясь стандартными теплотами образования соединений, вычислите тепловой эффект реакции при 25 °C: а) при $P = \text{const}$; б) при $V = \text{const}$.



если теплоты образования веществ следующие:

Вещество	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	$\text{CO}_{(\text{г})}$	$\text{Fe}_{(\text{т})}$	$\text{CO}_{2(\text{г})}$
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-821,32	-110,5	0,00	-393,51

Решение

а) $Q_p = \Delta H$. Согласно первому следствию из закона Гесса (1.16) [1]

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_1^i \left(n_i \cdot \Delta_f H_{298}^\circ \right)_{\text{прод}} - \sum_1^i \left(n_i \cdot \Delta_f H_{298}^\circ \right)_{\text{исх}}$$

искомый тепловой эффект реакции равен

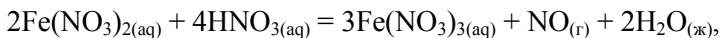
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{Fe}_{(\text{т})}) + 3\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(\text{г})}) - \Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{(\text{г})}) = \\ &= 3 \cdot (-393,51) - (-821,32) + 3(-110,5) = -27,71 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

б) $Q_V = \Delta U$, $\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ - \Delta_r nRT$. Приращение числа моль газообразных веществ реакции равно $\Delta_r n = 3 - 3 = 0$ (так как образуется 3 моль CO_2 , а в реакцию вступает также 3 моль газообразных веществ – 3 моль CO), следовательно,

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ = -27,71 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: $\Delta_r H^\circ = \Delta_r U^\circ = -27,71 \text{ кДж/моль}$. Реакция экзотермическая.

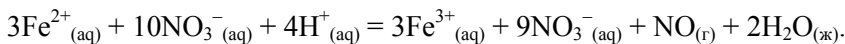
Задача 3. Определите тепловой эффект реакции, протекающей в растворе при 25 °С, если реагирующие вещества находятся в виде ионов:



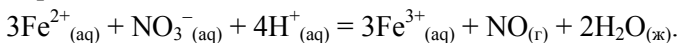
если теплоты образования ионов и веществ следующие:

Вещество	Fe^{2+}	NO_3^-	Fe^{3+}	$\text{NO}_{(\text{г})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-87,9	-206,57	-47,7	90,37	-285,84

Решение. В ионном виде данное уравнение примет вид



После приведения подобных членов



Согласно первому следствию закона Гесса искомым тепловой эффект реакции равен

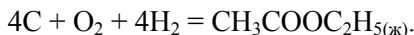
$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 3\Delta_f H^\circ(\text{Fe}^{3+}) + \Delta_f H^\circ(\text{NO}_{(\text{r})}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - 3\Delta_f H^\circ(\text{Fe}^{2+}) - \\ &- \Delta_f H^\circ(\text{NO}_3^{-}) - 4\Delta_f H^\circ(\text{H}^{+}) = 3(-47,7) + 90,37 + 2(-285,84) - \\ &- 3(-87,9) - (-206,57) = -154,14 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Ответ: $-154,14 \text{ кДж/моль}$.

1.3. Расчет энтальпии химической реакции с использованием второго следствия закона Гесса

Задача 4. Вычислите тепловой эффект образования $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_{5(\text{ж})}$ из простых веществ при 298 К и стандартном давлении, если его теплота сгорания при этой температуре и стандартном давлении составляет $-2254,2 \text{ кДж/моль}$. Сгорание происходит до $\text{CO}_{2(\text{r})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.

Решение. Запишем реакцию образования соединения из простых веществ:



В справочнике [2] находим теплоты сгорания для исходных веществ. Теплота сгорания углерода равна тепловому эффекту реакции образования $\text{CO}_{2(\text{r})}$ из простых веществ: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_{2(\text{r})}$, следовательно $\Delta_c H(\text{C}) = \Delta_f H(\text{CO}_{2(\text{r})}) = -393,51 \text{ кДж/моль}$.

Теплота сгорания водорода равна тепловому эффекту реакции образования $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ из простых веществ: $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, следовательно, $\Delta_c H(\text{H}_2) = \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285,84 \text{ кДж/моль}$. $\Delta_c H(\text{O}_2) = 0,00 \text{ кДж/моль}$.

Согласно второму следствию закона Гесса (1.17) [1]

$$\Delta_r H^\circ_{298} = \sum_1^i \left(n_i \cdot \Delta_c H^\circ_{298} \right)_{\text{исх}} - \sum_1^i \left(n_i \cdot \Delta_c H^\circ_{298} \right)_{\text{прод}}$$

искомый тепловой эффект реакции равен

$$\Delta_r H^\circ = 4\Delta_c H^\circ(\text{C}) + 4\Delta_c H^\circ(\text{H}_2) - \Delta_c H^\circ(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_{5(\text{ж})}) =$$

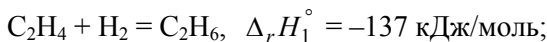
$$= 4(-393,51) + 4(-285,84) - (-2254,2) = -463,2 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: $-463,2 \text{ кДж/моль.}$

1.4. Расчет энтальпии химической реакции с использованием третьего следствия закона Гесса

Задача 5. Энтальпии гидрирования этилена и ацетилена равны -137 и -311 кДж/моль соответственно. Энергии химических связей C-H , C-C , H-H составляют 414 , 337 и $429,5 \text{ кДж/моль}$. Вычислите энергии двойной и тройной связи.

Решение. Энтальпии гидрирования соответствуют следующим реакциям:



При протекании первой реакции происходит разрыв двойной связи в молекуле этилена и связи H-H . Вместо них образуются две связи C-H и одна простая связь C-C . Тогда согласно третьему следствию закона Гесса (1.18) [1]

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_1^i (n_i \cdot E)_{\text{исх}} - \sum_1^i (n_i \cdot E)_{\text{прод}}$$

для первой реакции запишем:

$$\Delta_r H_1^\circ = E(\text{C}=\text{C}) + E(\text{H-H}) - 2E(\text{C-H}) - E(\text{C-C}),$$

откуда для энергии двойной связи получаем

$$\begin{aligned} E(\text{C}=\text{C}) &= \Delta_r H_1^\circ - E(\text{H-H}) + 2E(\text{C-H}) + E(\text{C-C}) = \\ &= -137 - 429,5 + 2 \cdot 414 + 337 = 589,5 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Во втором процессе разрываются тройная связь в молекуле ацетилена, две связи H-H , и образуется четыре связи C-H и одна связь C-C .

$$\Delta_r H_2^\circ = E(\text{C}\equiv\text{C}) + 2E(\text{H-H}) - 4E(\text{C-H}) - E(\text{C-C}),$$

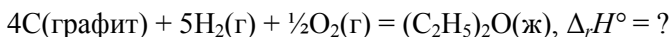
откуда для энергии тройной связи получаем:

$$E(C\equiv C) = \Delta_f H_2^\circ - 2E(H-H) + 4E(C-H) + \\ + E(C-C) = -311 - 2 \cdot 429,5 + 4 \cdot 414 + 337 = 823 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: $E(C=C) = 589,5$ кДж/моль; $E(C\equiv C) = 823$ кДж/моль.

Задача 6. Вычислить по энергиям химических связей стандартную теплоту образования этилового эфира при 25 °С в жидком состоянии, если $\Delta_{\text{исп}} H^\circ(C_4H_{10}O)$ равна 26,29 кДж/моль. Полученное значение сравните с табличным значением стандартной теплоты образования $\Delta_f H^\circ(C_4H_{10}O) = -273,20$ кДж/моль и рассчитайте расхождение между этими величинами.

Решение. Составляем уравнение реакции образования этилового эфира из простых веществ:



Для решения задачи необходимы следующие справочные данные.

1. Теплота возгонки углерода $\Delta_{\text{возг}} H^\circ(C) = 523$ кДж/моль.
2. Энергии связи:

Связь	H–H	O=O	C–H	C–C	C–O
E , кДж/моль	431,9	493,8	357,98	262,30	314,0

В соответствии с уравнением (1.19) [1]:

$$\Delta_f H_{298}^\circ = \sum_1^i n \cdot E_{\text{исх}} + \sum_1^i n^* \cdot \Delta_{\text{возг}} H_{\text{ТВ}}^\circ - \sum_1^i n \cdot E_{\text{прод}}.$$

Для нашей реакции запишем:

$$\Delta_f H^\circ(C_4H_{10}O) = 4\Delta_{\text{возг}} H^\circ(C) + 5E_{H-H} + \frac{1}{2}E_{O=O} - 10E_{C-H} - 2E_{C-C} - 2E_{C-O} = \\ = 4 \cdot 523 + 5 \cdot 431,9 + \frac{1}{2} \cdot 493,8 - 10 \cdot 357,98 - 2 \cdot 262,3 - 2 \cdot 314,0 = \\ = -234,0 \text{ кДж/моль.}$$

Полученное значение $\Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})$ относится к газообразному этиловому эфиру; $\Delta_f H_{298}^\circ$ жидкого этилового эфира равно

$$\begin{aligned}\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_{(\text{ж})}) &= \Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_{(\text{г})}) - \Delta_{\text{исп}} H_{298}^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) = \\ &= -234,0 - 26,29 = -260,29 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Для того чтобы рассчитать расхождение между табличной и вычисленной величинами, вспомним, что такое абсолютная и относительная погрешности.

Абсолютная погрешность равна разности между средним из измеренных значений величины ($\bar{x}$) и истинным значением ($x_{\text{ист}}$) этой величины: $D = \bar{x} - x_{\text{ист}}$. В зависимости от знака абсолютные погрешности могут быть поделены на положительные и отрицательные.

Относительная погрешность может быть выражена в долях единицы или в процентах:

$$D_{\text{отн}} = \left| \frac{D}{\bar{x}} \right| \text{ или } D_{\text{отн}}(\%) = \left| \frac{D}{\bar{x}} \right| 100.$$

Относительная погрешность обычно берется по модулю.

Таким образом, рассчитывая расхождение между табличной и вычисленной величинами, нам необходимо найти относительную погрешность:

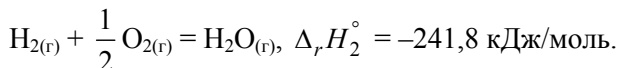
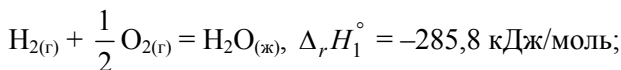
$$\left| \frac{-273,2 + 260,29}{-273,2} \right| 100 = 4,72 \, \%.$$

Ответ: $-260,29$ кДж/моль. Относительная погрешность составляет $4,72 \, \%$.

1.5. Расчет энтальпии химической реакции с использованием термодинамических циклов по закону Гесса

Задача 7. Стандартные энтальпии образования жидкой и газообразной воды при 298 К равны $-285,8$ и $-241,8$ кДж/моль соответственно. Рассчитайте энтальпию испарения воды при этой температуре.

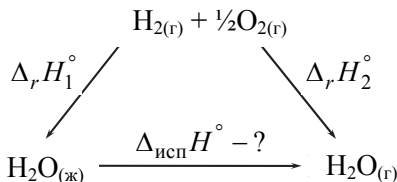
Решение. Энтальпии образования соответствуют следующим реакциям:



Согласно закону Гесса, при постоянной температуре в изохорных процессах тепловой эффект Q_V , а в изобарных Q_p не зависит от пути процесса и однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы.

Тогда вторую реакцию можно провести в две стадии: сначала сжечь водород с образованием жидкой воды по первой реакции, а затем испарить воду, что соответствует термохимической схеме.

Тогда согласно закону Гесса:



$$\Delta_r H_1^\circ + \Delta_{\text{исп}} H^\circ = \Delta_r H_2^\circ,$$

откуда $\Delta_{\text{исп}} H^\circ = -241,8 - (-285,8) = 44,0 \text{ кДж/моль}$.

Ответ: 44,0 кДж/моль.

1.6. Расчет энтальпии разбавления раствора с использованием интегральных теплот растворения веществ

Задача 8. Вычислите выделяющуюся или поглощающуюся теплоту при разбавлении 5 кг водного 34 %-го раствора нитрата аммония NH_4NO_3 в 3 кг воды при 298 К. Для расчета воспользуйтесь интегральными теплотами растворения.

Решение. В справочнике [2] находим интегральные теплоты растворения. Так как в справочнике концентрации выражены в молях соли на 1 кг H_2O , то пересчитаем концентрации следующим образом:

$$\frac{5 \cdot 0,34 \cdot 10^3}{(14 + 4 \cdot 1 + 14 + 3 \cdot 16)} \text{ моль } \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ растворено в } 5 \cdot 0,66 \text{ кг } \text{H}_2\text{O}$$

x_1 моль NH_4NO_3 растворено в 1 кг H_2O , откуда

$$x_1 = \frac{5 \cdot 0,34 \cdot 10^3}{80 \cdot 5 \cdot 0,66} = 6,44 \text{ моль } \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ растворено в 1 кг } \text{H}_2\text{O}.$$

Аналогично рассчитываем концентрацию после разбавления раствора:

$$\frac{5 \cdot 0,34 \cdot 10^3}{(14 + 4 \cdot 1 + 14 + 3 \cdot 16)} \text{ моль } \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ растворено в } (5 \cdot 0,66 + 3) \text{ кг } \text{H}_2\text{O}$$

x_2 моль NH_4NO_3 растворено в 1 кг H_2O , откуда

$$x_2 = \frac{5 \cdot 0,34 \cdot 10^3}{80 (5 \cdot 0,66 + 3)} = 3,37 \text{ моль } \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ растворено в 1 кг } \text{H}_2\text{O}.$$

Интегральную теплоту растворения для начальной концентрации находим из табличных данных:

m , моли соли на 1 кг H_2O	ΔH_m , кДж/моль
6,0	19,92
6,44	x_3
7,0	19,41

Неизвестную величину находим следующим образом:

Δm	$\Delta(\Delta H_m)$
$7,0 - 6,0 = 1,0$	$19,41 - 19,92 = -0,51$
$6,44 - 6,0 = 0,44$	x_4

Составляем пропорцию $x_4 = 0,44 \cdot (-0,51)/1,0 = -0,22$, тогда $x_3 = 19,92 - 0,22 = 19,70$ кДж/моль.

Аналогично проведем расчеты для конечной концентрации:

m , моли соли на 1 кг H_2O	ΔH_m , кДж/моль
3,0	21,97
3,37	x_5
4,0	21,17

Находим неизвестные величины:

Δm	$\Delta(\Delta H_m)$
$4,0 - 3,0 = 1,0$	$21,17 - 21,97 = -0,80$
$3,37 - 3,0 = 0,37$	x_6

Получаем $x_6 = 0,37(-0,80)/1,0 = -0,30$, тогда $x_5 = 21,97 - 0,30 = 21,67$ кДж/моль.

В итоге для интегральных теплот растворения для начальной и конечной концентраций имеем следующие данные:

m , моли соли на 1 кг H_2O	ΔH_m , кДж/моль
6,44	19,70
3,37	21,67

Тогда $\Delta H^\circ_{\text{разб}} = 21,67 - 19,70 = 1,97$ кДж/моль.

Ответ: 1,97 кДж/моль. При разбавлении раствора теплота поглощается.

Задача 9. Определите тепловой эффект разбавления 30,8 %-го водного раствора NaOH до концентрации 0,442 % при 298 К.

Решение. В справочнике [2] находим интегральные теплоты растворения. Так как в справочнике концентрации выражены в молях H_2O на 1 моль NaOH, то пересчитаем концентрации:

$$\frac{30,8}{(23 + 16 + 1)} \text{ моль NaOH растворено в } \frac{69,2}{(2 \cdot 1 + 16)} \text{ моль } H_2O$$

1 моль NaOH растворено в x_1 моль H_2O , откуда

$$x_1 = \frac{69,2 \cdot 40}{18 \cdot 30,8} = 5 \text{ моль } H_2O \text{ на 1 моль NaOH.}$$

Аналогично

$$\frac{0,442}{40} \text{ моль NaOH растворено в } \frac{99,557}{18} \text{ моль } H_2O$$

1 моль NaOH растворено в x_2 моль H_2O , откуда

$$x_2 = \frac{99,558 \cdot 40}{18 \cdot 0,442} = 500 \text{ моль } H_2O \text{ на 1 моль NaOH.}$$

Для интегральных теплот растворения NaOH при начальной и конечной концентрациях имеем следующие данные:

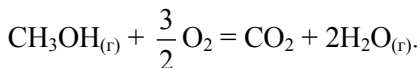
Число молей H ₂ O на 1 моль NaOH	$-\Delta H_m$, кДж/моль
5	37,76
500	42,36

Тогда $\Delta H^\circ_{\text{разб}} = -42,36 - (-37,76) = -4,6$ кДж/моль. Разбавление раствора NaOH сопровождается выделением теплоты.

Ответ: $-4,6$ кДж/моль. При разбавлении раствора теплота выделяется.

1.7. Расчет энтальпии химической реакции с использованием закона Кирхгофа

Задача 10. Определите тепловой эффект химической реакции при 500 К:



Решение. Решим задачу в трех приближениях: 1) будем считать, что теплоемкости всех веществ, участвующих в химической реакции, постоянны и равны; 2) воспользуемся средними теплоемкостями веществ в интервале температур от 298 до 500 К; 3) учтем зависимость изменения теплоемкости от температуры. Выпишем необходимые справочные данные в следующую таблицу.

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	$C^\circ_{p,298}$, Дж/моль · К	$\bar{C}^\circ_{p,500}$, Дж/моль · К	Температурный интервал
CH ₃ OH _(г)	-201,2	43,9	52,21	298...1000
O ₂	0	29,36	30,29	298...3000
CO ₂	-393,51	37,13	42,05	298...2500
H ₂ O _(г)	-241,84	33,56	34,48	298...2500

1. Справочные данные стандартных величин энтальпий образования и изобарной теплоемкости соответствуют температуре 25 °C (298 K). Для нахождения теплового эффекта при температуре, отличной от 298 K, используем уравнение закона Кирхгофа в интегральном виде (1.26) [1], где $T_1 = 298$ K, а $T_2 = 500$ K:

$$\Delta_r H_{T_2}^{\circ} = \Delta_r H_{T_1}^{\circ} + \int_{298}^{500} \Delta_r C_p^{\circ} dT,$$

где

$$\Delta_r C_{p,298}^{\circ} = C_{p,298}^{\circ}(\text{CO}_2) + 2C_{p,298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - \frac{3}{2}C_{p,298}^{\circ}(\text{O}_2) - \\ - C_{p,298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}_{(г)}).$$

Так как теплоемкости постоянны, то после интегрирования получаем:

$$\Delta_r H_{500}^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} + \Delta_r C_p^{\circ} (500 - 298);$$

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = (-393,51) + 2(-241,84) - (-201,2) = -675,99 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r C_{p,298}^{\circ} = 37,13 + 2 \cdot 33,56 - 43,9 - \frac{3}{2} \cdot 29,36 = 16,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)};$$

$$\Delta_r H_{500}^{\circ} = -675,99 \cdot 10^3 + 16,31 \cdot (500 - 298) = -672,7 \text{ кДж/моль}.$$

2. Расчет с использованием значений средних теплоемкостей аналогичен предыдущему, с той лишь разницей, что изменение теплоемкости реакции считаем по средним значениям:

$$\Delta_r \bar{C}_{p,500}^{\circ} = \bar{C}_{p,500}^{\circ}(\text{CO}_2) + 2\bar{C}_{p,500}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - \frac{3}{2}\bar{C}_{p,500}^{\circ}(\text{O}_2) - \\ - \bar{C}_{p,500}^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}_{(г)}).$$

Тепловой эффект тогда находим по формуле

$$\Delta_r H_{500}^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} + \Delta_r \bar{C}_{p,500}^{\circ} (500 - 298).$$

$$\Delta_r \bar{C}_{p,298}^{\circ} = 42,05 + 2 \cdot 34,48 - 52,21 - \frac{3}{2} \cdot 30,29 = 11,37 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta_r H_{500}^{\circ} = -675,99 \cdot 10^3 + 11,37(500 - 298) = -673,69 \text{ кДж}/\text{моль}.$$

3. В этом случае также пользуемся законом Кирхгофа. Сначала установим зависимость изменения теплоемкости от температуры. Важно помнить, что для неорганических и органических веществ эта зависимость выражается различными уравнениями (1.20) и (1.21) [1] соответственно.

Выпишем коэффициенты температурных рядов теплоемкости для данных веществ [2].

Вещество	Теплоемкость, Дж/(моль·К) $C_p^{\circ} = f(T)$					Температурный интервал
	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$	$d \cdot 10^9$	
CH ₃ OH _(г)	15,28	105,2	0	-31,04	0	298...1000
O ₂	31,46	3,39	-3,77	0	0	298...3000
CO ₂	44,14	9,04	-8,53	0	0	298...2500
H ₂ O _(г)	30,00	10,71	0,33	0	0	298...2500

Для изменения теплоемкости в ходе реакции имеем (1.27) [1]:

$$\Delta_r C_p^{\circ} = \Delta_r a + \Delta_r b \cdot T + \Delta_r c \cdot T^2 + \Delta_r d \cdot T^3 + \Delta_r c' \cdot T^{-2},$$

где термодинамические суммы соответствующих коэффициентов вычисляются по уравнениям вида (1.28) [1]:

$$\Delta_r a = \sum_1^i (n_i a)_{\text{прод}} - \sum_1^i (n_i a)_{\text{исх}};$$

$$\Delta_r a = 44,14 + 2(30,00) - 15,28 - \frac{3}{2}(31,46) = 41,67;$$

$$\Delta_r b \cdot 10^3 = 9,04 + 2(10,71) - 105,2 - \frac{3}{2}(3,39) = -79,83;$$

$$\Delta_r c' \cdot 10^{-5} = -8,53 + 2(0,33) - 0 - \frac{3}{2}(-3,77) = -2,22;$$

$$\Delta_r c \cdot 10^6 = 0 + 2(0) - (-31,04) - \frac{3}{2}(0) = 31,04;$$

$$\Delta_r d = 0.$$

Подставляем полученные данные в уравнение закона Кирхгофа и интегрируем его от $T_1 = 298$ К до $T_2 = T$, получаем:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T (\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r cT^2 + \Delta_r dT^3 + \Delta_r c'T^{-2})dT = \Delta_r H_{298}^\circ + \\ &+ \int_{298}^T \left(41,67 - 79,83 \cdot 10^{-3} \cdot T + 31,04 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - \frac{2,22 \cdot 10^5}{T^2} \right) dT = \\ &= -675,99 \cdot 10^3 + 41,67(T - 298) - \frac{79,83 \cdot 10^{-3}}{2} (T^2 - 298^2) + \\ &+ \frac{31,04 \cdot 10^{-6}}{3} (T^3 - 298^3) + 2,22 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \end{aligned}$$

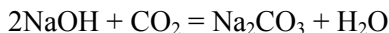
Открываем скобки и приводим подобные слагаемые, в итоге получили следующую зависимость теплового эффекта реакции от температуры, справедливую в интервале температур от 298 до 1000 К:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^\circ &= -685,89 \cdot 10^3 + 41,67 \cdot T - 39,92 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \\ &+ 10,35 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 2,22 \cdot 10^5 \frac{1}{T}. \end{aligned}$$

Подставим в полученную зависимость $T = 500$ К и найдем тепловой эффект реакции при данной температуре:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^\circ &= -685,89 \cdot 10^3 + 41,67 \cdot 500 - 39,92 \cdot 10^{-3} \cdot 500^2 + \\ &+ 10,35 \cdot 10^{-6} \cdot 500^3 + 2,22 \cdot 10^5 \frac{1}{500} = -673,3 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Задача 11. Определите тепловой эффект химической реакции



при температуре 700 К и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па.

Решение. По справочнику [2] находим, что температура плавления NaOH составляет 595 К, тепловой эффект плавления 6,36 кДж/моль. Для решения задачи необходимы следующие данные [2].

Веще- ство	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	Теплоемкость, Дж/(моль·К)			Температурный интервал
		$C_p^\circ = a + bT + c'T^{-2}$			
		a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
NaOH _(тв)	−426,6	7,34	125,0	13,38	298...566
NaOH _(ж)	—	89,58	−5,86	—	595...1000
Na ₂ CO ₃	−1129	70,63	135,6	—	298...723
CO _{2(г)}	−393,51	44,14	9,04	−8,53	298...2500
H ₂ O _(г)	−241,84	30,00	10,71	0,33	298...2500

Справочные данные стандартных величин энтальпий образования и изобарной теплоемкости соответствуют температуре 25 °С (298 К). Для нахождения теплового эффекта при температуре, отличной от 298 К, используем уравнение закона Кирхгофа в интегральном виде (1.26) [1]:

$$\Delta_r H_{T_2}^\circ = \Delta_r H_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\circ dT.$$

При интегрировании этого уравнения в пределах температур от 298 до 700 К необходимо учесть, что при температуре 595 К происходит изменение агрегатного состояния NaOH. Поэтому интегрирование надо провести в пределах от 298 до 595 К, затем прибавить энтальпию плавления, при температуре плавления и далее произвести интегрирование в пределах от 595 до 700 К. Тогда получим следующее общее выражение:

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{595} \Delta_r C_{p1}^\circ dT + \Delta_{\text{пл}} H^\circ + \int_{595}^{700} \Delta_r C_{p2}^\circ dT,$$

где

$$\Delta_r C_{p1}^\circ = C_p^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3) + C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - 2C_p^\circ(\text{NaOH}_{(тв)}) - C_p^\circ(\text{CO}_{2(г)}),$$

$$\Delta_r C_{p2}^\circ = C_p^\circ(\text{Na}_2\text{CO}_3) + C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - 2C_p^\circ(\text{NaOH}_{(ж)}) - C_p^\circ(\text{CO}_{2(г)}).$$

Суммы соответствующих коэффициентов вычисляем по уравнению (1.28) [1]:

$$\Delta_r a = \sum_1^i (n_i a)_{\text{прод}} - \sum_1^i (n_i a)_{\text{исх}},$$

тогда получим:

$$\Delta_r C_{p1}^\circ = 41,81 - 112,73 \cdot 10^{-3} T - \frac{17,9 \cdot 10^5}{T^2},$$

$$\Delta_r C_{p2}^\circ = -122,67 + 148,99 \cdot 10^{-3} T + \frac{8,86 \cdot 10^5}{T^2},$$

$$\Delta_r H_{700}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{595} \left(41,81 - 112,73 \cdot 10^{-3} T - \frac{17,9 \cdot 10^5}{T^2} \right) dT =$$

$$+ \Delta_{\text{пл}} H^\circ + \int_{595}^{700} \left(-122,67 + 148,99 \cdot 10^{-3} T + \frac{8,86 \cdot 10^5}{T^2} \right) dT =$$

$$= -124130 + 41,81(595 - 298) - \frac{112,73}{2} 10^{-3} (595^2 - 298^2) +$$

$$+ 17,9 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{595} - \frac{1}{298} \right) - 122,67(700 - 595) +$$

$$+ \frac{148,99}{2} 10^{-3} (700^2 - 595^2) - 8,86 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{595} \right) =$$

$$= -106427 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = -106,43 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Ответ: $\Delta_r H_{700}^\circ = -106,43 \text{ кДж/моль}.$

2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

2.1. Расчет термодинамических функций для химической реакции

Задача 12. Пользуясь справочными данными, рассчитайте $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ и $\Delta_r F^\circ$ реакции $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ при температуре 500 К, задачу решите несколькими способами, учитывая различные степени точности.

Решение. Выпишем все справочные данные [2], необходимые для решения задачи.

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	Теплоемкость, Дж/(моль·К)	
				$C_{p,298}^\circ$	$\bar{C}_{p,500}^\circ$
H ₂	0	130,6	0	28,83	28,92
N ₂	0	191,5	0	29,10	29,58
NH ₃	-46,19	192,50	-16,45	35,65	38,91

1. Считаем, что $\Delta_r C_p^\circ = \Delta_r C_{p,298}^\circ = \text{const}$, для расчета $\Delta_r H_{298}^\circ$ и $\Delta_r S_{298}^\circ$ воспользуемся формулами (1.16) и (2.24) [1] соответственно:

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 2(-46,19) = -92,38 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 2(192,5) - (191,5 + 3 \cdot 130,6) = -198,3 \text{ Дж/(моль·К)};$$

согласно выражению (1.25) [1]

$$\Delta_r C_p^\circ = 2(35,65) - (29,10 + 3 \cdot 28,83) = -44,29 \text{ Дж/(моль·К)};$$

для нахождения $\Delta_r H_{500}^\circ$ и $\Delta_r S_{500}^\circ$ воспользуемся выражениями (1.26) и (2.25) [1], в итоге получим:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{500}^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r C_{p,298}^\circ (500 - 298) = \\ &= -92380 - 44,29 \cdot 202 = -101327 \text{ Дж/моль}; \\ \Delta_r S_{500}^\circ &= \Delta_r S_{298}^\circ + \Delta_r C_{p,298}^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} = -198,3 - 44,29 \ln \frac{500}{298} = \\ &= -221,22 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.\end{aligned}$$

Для расчета $\Delta_r G_{500}^\circ$ воспользуемся уравнением (2.73) [1]

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{500}^\circ &= \Delta_r H_{500}^\circ - T \Delta_r S_{500}^\circ = -101327 + 221,22 \cdot 500 = \\ &= 9283 \text{ Дж/моль},\end{aligned}$$

$\Delta_r G_{500}^\circ > 0$, следовательно, при 500 К процесс не является самопроизвольным, и реакция будет протекать справа налево.

Следует отметить, если знак ΔG позволяет судить о направлении процесса, то знак ΔG° в общем случае этой информации не несет; ведь последняя величина отвечает гипотетическому процессу! Из того, что для процесса образования аммиака из азота и водорода $\Delta_r G_{500}^\circ > 0$, можно лишь сделать вывод, что синтез аммиака при 500 °С неосуществим, если каждый из реагентов находится под атмосферным давлением. Но считать, что этот процесс при 500 °С вообще невозможен, было бы ошибочным. Действительно, при высоких давлениях синтез аммиака становится возможным.

При расчете $\Delta_r F_{500}^\circ$ воспользуемся уравнением (2.79) [1], откуда

$$\Delta_r F^\circ = \Delta_r G^\circ - \Delta_r nRT.$$

При расчете $\Delta_r n$ учитываем коэффициенты газообразных веществ:

$$\Delta_r n = n(\text{NH}_3) - (n(\text{N}_2) + n(\text{H}_2)) = 2 - (1 + 3) = -2, \text{ тогда}$$

$$\Delta_r F_{500}^\circ = 9283 + 2 \cdot 8,31 \cdot 500 = 17593 \text{ Дж/моль}.$$

Для расчета $\Delta_r G_{500}^\circ$ можно воспользоваться выражениями для температурной зависимости энергии Гиббса (2.63) [1], в результате получим:

$$\Delta_r G_{T_2}^\circ - \Delta_r G_{T_1}^\circ = \int_{T_1}^{T_2} -\Delta_r S_{500}^\circ dT = - \int_{T_1}^{T_2} \left(\Delta_r S_{298}^\circ + \Delta_r C_{p,298}^\circ \ln \frac{T}{T_1} \right) dT.$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{T_2}^\circ &= \Delta_r G_{T_1}^\circ - \int_{T_1}^{T_2} \left(\Delta_r S_{298}^\circ + \Delta_r C_{p,298}^\circ \ln T - \Delta_r C_{p,298}^\circ \ln T_1 \right) dT = \\ &= \Delta_r G_{T_1}^\circ - \left(\Delta_r S_{298}^\circ - \Delta_r C_{p,298}^\circ \ln T_1 \right) (T_2 - T_1) - \\ &\quad - \Delta_r C_{p,298}^\circ \left[(T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) - (T_2 - T_1) \right]. \end{aligned}$$

В нашем случае $T_1 = 298$ К, а $T_2 = 500$ К, для расчета $\Delta_r G_{T_1}^\circ = \Delta_r G_{298}^\circ$ воспользуемся выражением (2.72) [1]

$$\Delta_r G_{298}^\circ = 2 \cdot (-16450) = -32900 \text{ Дж/моль},$$

тогда

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{500}^\circ &= -32900 - (-198,3 + 44,29 \ln 298)(500 - 298) + \\ &+ 44,29 \cdot [(500 \ln 500 - 298 \ln 298) - (500 - 298)] = 9670 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

2. Для решения задачи воспользуемся значениями средних теплоемкостей $\bar{C}_{p,500}^\circ$ веществ при 500 К. Считаем, что $\Delta_r C_p^\circ = \Delta_r \bar{C}_{p,500}^\circ = \text{const}$, дальнейшие расчеты делаем как в предыдущем пункте.

3. Учтем температурную зависимость теплоемкостей веществ. Выписываем температурные ряды теплоемкостей для веществ [2]:

$$C_p^\circ(\text{NH}_3) = 29,80 + 25,48 \cdot 10^{-3} T - \frac{1,67 \cdot 10^5}{T^2};$$

$$C_p^\circ(\text{N}_2) = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} T ;$$

$$C_p^\circ(\text{H}_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,502 \cdot 10^5}{T^2} ;$$

$$\sum_1^i (n_i \Delta_r C_p^\circ)_{\text{прод}} = 2 C_p^\circ(\text{NH}_3) = 59,60 + 50,96 \cdot 10^{-3} T - \frac{3,34 \cdot 10^5}{T^2} ;$$

$$\sum_1^i (n_i \Delta_r C_p^\circ)_{\text{исх}} = C_p^\circ(\text{N}_2) + 3 C_p^\circ(\text{H}_2) = 109,71 + 14,05 \cdot 10^{-3} T + \frac{1,506 \cdot 10^5}{T^2} .$$

Согласно выражению (1.25) [1] получаем уравнение зависимости изменения теплоемкости реакции от температуры для интервала температур от 298 до 1800 К (температурный интервал указывается в справочнике [2]):

$$\Delta_r C_p^\circ = -50,11 + 36,91 \cdot 10^{-3} T - \frac{4,846 \cdot 10^5}{T^2} .$$

В выражение (1.26) [1] под знак интеграла подставляем зависимость $\Delta_r C_p^\circ$ и проводим интегрирование в пределах от 298 К до T ($T \leq 1800$ К):

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \left(-50,11 + 36,91 \cdot 10^{-3} T - \frac{4,846 \cdot 10^5}{T^2} \right) dT .$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_T^\circ = & -92380 - 50,11(T - 298) + \frac{36,91}{2} 10^{-3} (T^2 - 298^2) + \\ & + 4,846 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) . \end{aligned}$$

Таким образом, получено уравнение зависимости теплового эффекта реакции от температуры, справедливое в интервале температур от 298 до 1800 К:

$$\Delta_r H_T^\circ = -80712 - 50,11T + 18,455 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{4,846 \cdot 10^5}{T} .$$

Подставив $T = 500$ К, получим $\Delta_r H_{500}^\circ = -100\,184$ Дж/моль.

Найдем температурную зависимость для энтропии реакции. Для этого в выражение (2.25) [1] под знак интеграла подставляем зависимость $\Delta_r C_p^\circ$ и проводим интегрирование в пределах от 298 К до T ($T \leq 1800$ К):

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \left(\frac{-50,11}{T} + 36,91 \cdot 10^{-3} - \frac{4,846 \cdot 10^5}{T^3} \right) dT;$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_T^\circ = & -198,3 - 50,11 \cdot \ln \frac{T}{298} + 36,91 \cdot 10^{-3} (T - 298) + \\ & + \frac{4,846 \cdot 10^5}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right). \end{aligned}$$

Получаем уравнение зависимости энтропии реакции от температуры, справедливое в интервале температур от 298 до 1800 К:

$$\Delta_r S_T^\circ = 73,45 - 50,11 \cdot \ln T + 36,91 \cdot 10^{-3} T + 2,423 \cdot 10^5 \frac{1}{T^2}.$$

Подставив $T = 500$ К, получим $\Delta_r S_{500}^\circ = -218,54$ Дж/(моль·К).

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{500}^\circ &= \Delta_r H_{500}^\circ - T \Delta_r S_{500}^\circ = -100184 + 218,54 \cdot 500 = \\ &= 9086 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

Произведем расчет через температурную зависимость по выражению (2.63) [1]:

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r G_{T_1}^\circ - \int_{T_1}^{T_2} \left(73,45 - 50,11 \cdot \ln T + 36,91 \cdot 10^{-3} T + 2,423 \cdot 10^5 \frac{1}{T^2} \right) dT;$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^\circ &= \Delta_r G_{T_1}^\circ - 73,45(T_2 - T_1) + \\ &+ 50,11[(T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) - (T_2 - T_1)] - \end{aligned}$$

$$-\frac{36,91 \cdot 10^{-3}}{2} (T_2^2 - T_1^2) + 2,423 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Подставим $T_1 = 298 \text{ К}$, $T_2 = 500 \text{ К}$, $\Delta_r G_{T_1}^\circ = \Delta_r G_{298}^\circ$:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{500}^\circ &= -32900 - 73,45(500 - 298) + \\ &+ 50,11[(500 \ln 500 - 298 \ln 298) - (500 - 298)] - \\ &- \frac{36,91 \cdot 10^{-3}}{2} (500^2 - 298^2) + 2,423 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= 9471 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} . \end{aligned}$$

Получим выражение для $\Delta_r G_T^\circ$ в общем виде. Пусть температурная зависимость теплоемкости от температуры в общем виде выражается уравнением

$$\Delta_r C_p^\circ = \Delta_r a + \Delta_r b T + \Delta_r c T^2 + \frac{\Delta_r c'}{T^2} ,$$

где термодинамические суммы соответствующих коэффициентов вычисляются по выражению (1.28) [1]. Тогда

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{T_1}^\circ + \int_{T_1}^T \left(\frac{\Delta_r a}{T} + \Delta_r b + \Delta_r c T + \frac{\Delta_r c'}{T^3} \right) dT ;$$

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{T_1}^\circ + \Delta_r a \ln \frac{T}{T_1} + \Delta_r b (T - T_1) + \frac{\Delta_r c}{2} (T^2 - T_1^2) - \frac{\Delta_r c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) .$$

В результате

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^\circ - \Delta_r G_{T_1}^\circ &= \\ &= - \int_{T_1}^{T_2} \left(\Delta_r S_{T_1}^\circ + \Delta_r a \ln \frac{T}{T_1} + \Delta_r b (T - T_1) + \frac{\Delta_r c}{2} (T^2 - T_1^2) - \right. \end{aligned}$$

$$-\frac{\Delta_r c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_1^2} \right) dT.$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_T^\circ = \Delta_r G_{T_1}^\circ - \left(\Delta_r S_{T_1}^\circ - \Delta_r a \ln T_1 - \Delta_r b T_1 - \frac{\Delta_r c}{2} T_1^2 + \frac{\Delta_r c'}{2} \frac{1}{T_1^2} \right) (T_2 - T_1) - \\ - \Delta_r a [(T_2 \ln T_2 - T_1 \ln T_1) - (T_2 - T_1)] - \Delta_r b (T_2 - T_1) - \\ - \frac{\Delta_r c}{2 \cdot 3} (T_2^2 - T_1^2) - \frac{\Delta_r c'}{2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \end{aligned}$$

4. Для нахождения теплового эффекта реакции можно воспользоваться таблицей значений $(H_T^\circ - H_0^\circ)$ для веществ [2]. Тепловой эффект рассчитываем по формуле (1.34) [1]

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r (H_T^\circ - H_0^\circ) + \Delta_r H_0^\circ.$$

Изменение энергии Гиббса реакции можно рассчитать по формуле (2.77) [1]

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H^\circ(0) - T \Delta_r \Phi^\circ, \text{ где } \Phi^\circ = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T}.$$

Выпишем необходимые справочные данные для 500 К.

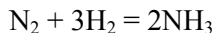
Вещество	$\Delta_f H_0^\circ$, кДж/моль	$H_T^\circ - H_0^\circ$, кДж/моль	$-\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T}$, Дж/(моль·К)
H ₂	0	8,447	116,922
N ₂	0	8,669	177,473
NH ₃	-39,221	10,042	176,816

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{500}^\circ &= \Delta_r \left(H_{500}^\circ - H_0^\circ \right) + \Delta_r H_0^\circ = \\ &= 2(10,042) - (8,669 + 3 \cdot 8,447) + 2(-39,221) = \\ &= -92,368 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_T^\circ &= \Delta_r H^\circ(0) - T \Delta_r \Phi^\circ = 2(-39,221) \cdot 10^3 - 500[2 \cdot (176,816) - \\ &- (177,473 + 3 \cdot 116,922)] = 8862 \text{ Дж/моль.}\end{aligned}$$

Ответ: $-101\,327$ Дж/моль; $-221,22$ Дж/(моль·К);
 9283 Дж/моль; $17\,593$ Дж/моль.

Задача 13. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в реакции



при температуре 500 К и парциальных давлениях 5 бар. Будет ли эта реакция самопроизвольной при данных условиях? Газы считать идеальными.

Решение. Воспользуемся результатами, полученными при решении предыдущей задачи: $\Delta_r G_{500}^\circ = 9670$ Дж/моль.

Для расчета изменения энергии Гиббса при парциальных давлениях 5 бар необходимо проинтегрировать формулу (2.65) [1] и использовать условие идеальности газов ($\Delta_r V = \Delta_r nRT/p$, где $\Delta_r n$ – изменение числа молей газов в реакции):

$$\begin{aligned}\Delta_r G(p_2) &= \Delta_r G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \Delta_r V dp = \Delta_r G(p_1) + \Delta_r nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = \\ &= 9670 + (-2) \cdot 8,31 \cdot 500 \cdot \ln 5 = -3704 \text{ Дж/моль} < 0.\end{aligned}$$

Эта реакция может протекать самопроизвольно при данных условиях.

Ответ: -3704 Дж/моль. Самопроизвольный процесс.

2.2. Расчет энтропии процесса взаимной диффузии идеальных газов, находящихся при одинаковых температурах и давлении

Задача 14. В одном из сосудов вместимостью $0,1 \text{ м}^3$ находится кислород, в другом вместимостью $0,4 \text{ м}^3$ – азот. В обоих сосудах температура 17°С и давление $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Найдите изменение энтропии при взаимной диффузии газов из одного сосуда в другой при p и $T = \text{const}$. Считайте оба газа идеальными.

Решение. Изменение энтропии определяем по формуле (2.23) [1]. Число молей каждого газа находим из уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$\Delta n(\text{O}_2) = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,1}{8,314 \cdot 290} = 4,2 \text{ моль},$$

$$\Delta n(\text{N}_2) = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 0,4}{8,314 \cdot 290} = 16,8 \text{ моль},$$

$$\Delta S = 8,314 \left(4,2 \ln \frac{0,5}{0,1} + 16,8 \ln \frac{0,5}{0,4} \right) = 91,46 \text{ Дж/К}.$$

Ответ: $\Delta S = 91,46 \text{ Дж/К}$.

2.3. Расчет энтропии процесса смешения идеальных газов, находящихся при различных температурах и давлениях

Задача 15. Определите изменение энтропии при смешении 1 моль аргона, взятого при температуре 293 К с 2 моль азота при температуре 323 К . Исходные давления компонентов и конечное давление смеси одинаковы и равны $1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Считать оба газа идеальными.

Решение. Изменение энтропии ΔS в этом процессе будет равно сумме изменений энтропии аргона и азота:

$$\Delta S = \Delta S_{\text{Ar}} + \Delta S_{\text{N}_2}.$$

Обозначим $p_{\text{Ar}}^{\circ} = 1,0133 \cdot 10^5$ Па и $p_{\text{N}_2}^{\circ} = 1,0133 \cdot 10^5$ Па – исходные давления газов, через p_{Ar} и p_{N_2} обозначим парциальные давления компонентов после смешения газов в их смеси.

Для решения задачи необходимо найти температуру смеси, которая определяется по уравнению теплового баланса:

$$n_{\text{Ar}} \cdot C_p(\text{Ar})(T_{\text{см}} - T_{\text{Ar}}) = n_{\text{N}_2} \cdot C_p(\text{N}_2)(T_{\text{N}_2} - T_{\text{см}}).$$

Теплоемкости газов находим в табл. 1.2 [1]:

$$C_p(\text{Ar}) = \frac{5}{2}R \text{ и } C_p(\text{N}_2) = \frac{7}{2}R, \text{ тогда}$$

$$1 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314(T_{\text{см}} - 293) = 2 \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,314(323 - T_{\text{см}}), \text{ откуда } T_{\text{см}} = 315 \text{ К.}$$

Согласно табл. 2.1 [1], изменение энтропии газа при изменении нескольких параметров равно:

$$\Delta S_{\text{Ar}} = n_{\text{Ar}} C_p(\text{Ar}) \ln \frac{T_{\text{см}}}{T_{\text{Ar}}} - n_{\text{Ar}} R \ln \frac{p_{\text{Ar}}}{p_{\text{Ar}}^{\circ}};$$

$$\Delta S_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2} C_p(\text{N}_2) \ln \frac{T_{\text{см}}}{T_{\text{N}_2}} - n_{\text{N}_2} R \ln \frac{p_{\text{N}_2}}{p_{\text{N}_2}^{\circ}}.$$

Парциальные давления каждого газа определяем по закону Дальтона:

$$p_{\text{Ar}} = p_{\text{см}} x_{\text{Ar}} = p_{\text{см}} \cdot 10^5 \frac{1}{1+2} = \frac{1}{3} p_{\text{см}} \text{ Па, тогда } p_{\text{N}_2} = \frac{2}{3} p_{\text{см}} \text{ Па};$$

$$\Delta S_{\text{Ar}} = 8,314 \left(\frac{5}{2} \ln \frac{315}{293} - \ln \frac{1}{3} \right) = 10,639 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta S_{\text{N}_2} = 2 \cdot 8,314 \left(\frac{7}{2} \ln \frac{315}{323} - \ln \frac{2}{3} \right) = 5,283 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{Ar}} + \Delta S_{\text{N}_2} = 10,639 + 5,283 = 15,922 \text{ Дж/К.}$$

Ответ: $\Delta S = 15,922 \text{ Дж/К.}$

2.4. Расчет энтропии для процесса нагревания вещества

Задача 16. Вычислите изменение энтропии при нагревании 200 г этилена от -183 до -93 °C.

Решение. По справочным данным находим, что температура плавления этилена -169 °C (104 K), а кипения -103 °C (170 K). При нагревании этилена от $T_1 = 90$ K (-183 °C) до $T_2 = 180$ K (-93 °C) происходит изменение его агрегатного состояния: из твердого в жидкое $T_{\text{пл}} = 104$ K и далее в газообразное при $T_{\text{кип}} = 170$ K. Полное изменение энтропии n молей вещества рассчитываем по уравнению

$$\Delta S^\circ = n \left[\int_{T_1}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_p^\circ(\text{ТВ})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}^\circ}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_p^\circ(\text{Ж})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{исп}}^\circ}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{T_2} \frac{C_p^\circ(\text{Г})}{T} dT \right].$$

Необходимые для решения задачи справочные данные:

1) удельная теплота плавления: $\Delta H_{\text{пл}}^\circ = 26,68$ кал/г;

2) молярная теплота испарения: $\Delta H_{\text{исп}}^\circ = 13595$ Дж/моль;

3) примем $C_p^\circ(\text{C}_2\text{H}_{4(\text{ТВ})}) = C_p^\circ(\text{C}_2\text{H}_{4(\text{Ж})})$. Молярную теплоемкость жидкого этилена рассчитаем суммированием атомно-групповых составляющих теплоемкостей [2]:

$$C_p^\circ(\text{C}_2\text{H}_{4(\text{Ж})}) = C_p^\circ(-\text{CH} =) = 2 \cdot 22,69 = 45,38 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

1. Молярная теплоемкость газообразного этилена:

$$\Delta_r C_p^\circ = 4,196 + 154,59 \cdot 10^{-3} T - 81,09 \cdot 10^{-6} T^2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

$$\Delta S = \frac{200}{28} \left[\int_{90}^{104} \frac{45,38}{T} dT + \frac{26,68 \cdot 4,185 \cdot 28}{104} + \int_{104}^{170} \frac{45,38}{T} dT + \frac{13595}{170} + \int_{170}^{180} \frac{4,196 + 154,59 \cdot 10^{-3} T - 81,09 \cdot 10^{-6} T^2}{T} dT \right],$$

где $n = m/M$; m – масса этилена; $M = 28$ г/моль; $\Delta H_{\text{пл}}^\circ = 26,68 \cdot 4,185 \times 28$ Дж/моль; 4,185 – коэффициент перевода калорий в джоули.

$$\Delta S^\circ = 7,14 \left[45,38 \ln \frac{104}{90} + \frac{26,68 \cdot 4,185 \cdot 28}{104} + 45,38 \ln \frac{170}{104} + \right. \\ \left. + \frac{13595}{170} + 4,196 \ln \frac{180}{170} + 154,59 \cdot 10^{-3} (180 - 170) + \right. \\ \left. + \frac{81,09 \cdot 10^{-6}}{2} (180^2 - 170^2) \right] = 1005,46 \text{ Дж/К.}$$

Ответ: $\Delta S = 1005,46 \text{ Дж/К.}$

2.5. Расчет термодинамических функций для процессов испарения

Задача 17. Определите изменение энтальпии, внутренней энергии и энтропии при переходе 2,7 кг воды, взятой при $p_1 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $T_1 = 293 \text{ К}$, в пар при $p_2 = 0,50665 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $T_2 = 373 \text{ К}$. Принять, что $C_{p(\text{ж})} \approx C_{v(\text{ж})} = 4,187 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$. Удельная теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 2260,98 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$. Считайте пар идеальным газом.

Решение. Изменение свойств системы не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. Поэтому выбираем любой путь, состоящий из отдельных обратимых стадий, и тогда изменение свойств в данном процессе будет равно сумме изменений свойств в каждой стадии.

Пусть рассматриваемый процесс состоит из следующих обратимых стадий:

- 1) нагрев воды при $p_1 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ от $T_1 = 293 \text{ К}$ до $T_2 = 373 \text{ К}$;
- 2) превращение воды в пар при $p_1 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и $T_2 = 373 \text{ К}$;
- 3) изотермическое расширение водяного пара при $T_2 = 373 \text{ К}$ от $p_1 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}$ до $p_2 = 0,50665 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

Тогда для рассматриваемого процесса изменение энтальпии равно

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3,$$

$$\Delta H_1 = m \int_{293}^{373} C_{p(\text{ж})} dT = 2,7 \cdot 4,187 \cdot 10^3 \cdot (373 - 293) = 904,392 \cdot 10^3 \text{ Дж},$$

где m — масса воды;

$$\Delta H_2 = m\Delta H_{\text{исп}} = 2,7 \cdot 2260,98 \cdot 10^3 = 6104,646 \cdot 10^3 \text{ Дж},$$

$\Delta H_3 = 0$, так как, согласно закону Джоуля, энтальпия и внутренняя энергия идеального газа при постоянной температуре не зависят от давления или объема. Следовательно,

$$\Delta H = 904,392 \cdot 10^3 + 6104,646 \cdot 10^3 = 7009,038 \cdot 10^3 \text{ Дж} = 7009,038 \text{ кДж}.$$

Для рассматриваемого процесса изменение внутренней энергии равно

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3,$$

так как $C_p(\text{ж}) \approx C_v(\text{ж})$, то $\Delta U_1 = \Delta H_1 = 904,392 \cdot 10^3 \text{ Дж}$;

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 - p\Delta V = \Delta H_2 - p \cdot (V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}),$$

если пренебречь объемом жидкой фазы, то получим

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 - pV_{\text{п}} = \Delta H_2 - nRT_2,$$

где n – число моль этилена,

$$\Delta U_2 = 6104,646 \cdot 10^3 - (2,7/18) \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 373 = 5639,419 \cdot 10^3 \text{ Дж},$$

$$\Delta U_3 = 0,$$

тогда

$$\Delta U = 904,392 \cdot 10^3 + 5639,419 \cdot 10^3 = 6543,811 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

Изменение энтропии: $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$.

$$\Delta S_1 = m \int_{293}^{373} \frac{C_p(\text{ж})}{T} dT = mC_p(\text{ж}) \ln \frac{373}{293} =$$

$$= 2,7 \cdot 4,187 \cdot 10^3 \ln \frac{373}{293} = 3,525 \cdot 10^3 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T_2} = \frac{6104,646 \cdot 10^3}{373} = 16,366 \cdot 10^3 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta S_3 = nR \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2,7}{18} 8,315 \cdot 10^3 \ln \frac{1,0133 \cdot 10^5}{0,50665 \cdot 10^5} = 0,865 \cdot 10^3 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta S = 3,525 \cdot 10^3 + 16,366 \cdot 10^3 + 0,865 \cdot 10^3 = 20,756 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}.$$

Ответ: $\Delta H = 7009,038 \cdot 10^3 \text{ Дж}; \Delta U = 6543,811 \cdot 10^3 \text{ Дж}; \Delta S = 20,756 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}.$

Задача 18. Найдите ΔF и ΔG для 1 моль бензола при следующем изотермическом процессе:

$$\text{C}_6\text{H}_6 (\text{ж}, p_1 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}) = \text{C}_6\text{H}_6 (\text{г}, p_2 = 0,9120 \cdot 10^5 \text{ Па}).$$

Нормальная температура кипения $353,3 \text{ К}$.

Решение. Представим себе, что процесс идет в две стадии:

1) $\text{C}_6\text{H}_6 (\text{ж}, p_1 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}) = \text{C}_6\text{H}_6 (\text{г}, p_2 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па});$

2) $\text{C}_6\text{H}_6 (\text{г}, p_1 = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Па}) = \text{C}_6\text{H}_6 (\text{г}, p_2 = 0,9120 \cdot 10^5 \text{ Па}).$

Так как ΔG не зависит от пути процесса, то $\Delta G = \Delta G_I + \Delta G_{II}$,

$dG = Vdp - SdT$. В первой стадии T, p постоянны, следовательно, $dG_I = 0$ и $\Delta G_I = 0$, во второй стадии T не изменяется, следовательно, $dG = Vdp$. Если принять, что пары бензола – идеальный газ, то, подставив $V = RT/p$, получим

$$\begin{aligned} \Delta G_{II} &= \int_{p_1}^{p_2} Vdp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{RT}{p} dp = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = \\ &= 8,315 \cdot 353,3 \cdot \ln \frac{0,9120 \cdot 10^5}{1,0133 \cdot 10^5} = -309,42 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Соответственно $\Delta F = \Delta F_I + \Delta F_{II}$, $dF = -pdV - SdT$, так как в первой стадии T и p постоянны, то

$$\begin{aligned} \Delta F_I &= \int_{V_{\text{ж}}}^{V_{\text{г}}} p dV = -p \Delta V = -p(V_{\text{г}} - V_{\text{ж}}) = -pV_{\text{г}} = -RT = \\ &= -8,315 \cdot 353,3 = -2937,69 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

А во второй стадии ($T = \text{const}$)

$$\Delta F_{II} = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dV = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

По закону Бойля–Мариотта

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2}.$$

Поэтому

$$\Delta F_{II} = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 8,315 \cdot 353,3 \ln \frac{0,9120 \cdot 10^5}{1,0133 \cdot 10^5} = -309,42 \text{ Дж}.$$

Отсюда $\Delta F = -2937,69 - 309,42 = -3247,11 \text{ Дж}$.

Ответ: $\Delta G = -309,69 \text{ Дж}$; $\Delta F = -3247,11 \text{ Дж}$.

2.6. Расчет энтропии для необратимых процессов

Задача 19. Найдите изменение энтропии газа и окружающей среды, если n молей идеального газа расширяются изотермически от объема V_1 до объема V_2 :

а) обратимо;

б) против внешнего давления p .

Решение. а) Изменение энтропии газа при обратимом изотермическом расширении можно найти с помощью термодинамического определения энтропии с расчетом теплоты расширения по первому закону:

$$\Delta S_{\Gamma} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{Q_{\text{обр}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Так как расширение обратимое, то общее изменение энтропии Вселенной равно 0, поэтому изменение энтропии окружающей среды равно изменению энтропии газа с обратным знаком:

$$\Delta S_{\text{окр}} = -\Delta S_{\Gamma} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

б) Энтропия – функция состояния, поэтому изменение энтропии системы не зависит от того, как совершался процесс – обратимо или необратимо. Изменение энтропии газа при необратимом расширении против внешнего давления будет таким же, как и при обратимом расширении. Другое дело – энтропия окружающей среды, которую можно найти, рассчитав с помощью первого закона теплоту, переданную системе:

$$\Delta S_{\text{окр}} = \frac{Q_{\text{обр}}}{T} = -\frac{A}{T} = \frac{p(V_1 - V_2)}{T}.$$

В этом выводе мы использовали тот факт, что $\Delta U = 0$ (температура постоянна). Работа, совершаемая системой против постоянного внешнего давления, равна $A = p(V_2 - V_1)$, а теплота, принятая окружающей средой, равна работе, совершенной системой, с обратным знаком.

Общее изменение энтропии газа и окружающей среды больше 0:

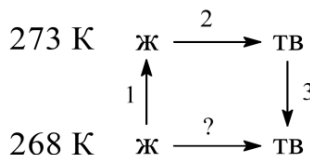
$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{p(V_1 - V_2)}{T} > 0,$$

как и полагается для необратимого процесса.

Задача 20. Рассчитайте изменение энтропии в процессе затвердевания переохлажденной воды при -5°C . Теплота плавления льда при 0°C равна 6008 Дж/моль . Теплоемкости льда и воды равны $34,7$ и $75,3 \text{ Дж/(К·моль)}$ соответственно. Объясните, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс – самопроизвольный.

Решение. Необратимый процесс кристаллизации воды при температуре -5°C можно представить в виде последовательности обратимых процессов:

- 1) нагревание воды от -5°C до температуры кристаллизации (0°C);
- 2) кристаллизация воды при 0°C ;
- 3) охлаждение льда от 0 до -5°C :



Изменение энтропии в первом и третьем процессах (при изменении температуры) рассчитывается по формуле (2.11) [1]:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{зам}}} \frac{C_p(\text{ж})}{T} dT = C_p(\text{ж}) \ln \frac{T_{\text{зам}}}{T_1} = 75,3 \ln \frac{273}{268} = 1,39 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{зам}}}^{T_1} \frac{C_p(\text{тв})}{T} dT = C_p(\text{тв}) \ln \frac{T_1}{T_{\text{зам}}} = 34,7 \ln \frac{268}{273} = -0,641 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Изменение энтропии во втором процессе рассчитывается как для обычного фазового перехода (2.10) [1]. Необходимо только иметь в виду, что теплота при кристаллизации выделяется:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{зам}}}{T_{\text{зам}}} = -\frac{6008}{273} = -22,01 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Так как энтропия – функция состояния, общее изменение энтропии равно сумме по этим трем процессам:

$$\Delta S_{\text{пр}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -21,26 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Итак, $\Delta S_{\text{пр}} < 0$. Можем ли мы сделать заключение о том, что этот результат противоречит выводу второго начала термодинамики. Конечно, нет. Второе начало термодинамики утверждает: *спонтанные процессы сопровождаются увеличением энтропии изолированной системы*. Следовательно, чтобы судить о направлении процесса, нам необходимо вычислить изменение энтропии изолированной системы, т. е.

$$\Delta S = \Delta S_{\text{пр}} + \Delta S_{\text{т.ист}}.$$

Чтобы изолировать систему, в нее необходимо включить тепловой источник, который лишает систему возможности обмена энергией с окружающей средой. В данном случае тепловой источник должен поглощать все количество энергии, которое выделяется в процессе кристаллизации жидкой воды при -5°C . Эту величину можем найти по формуле Кирхгофа:

$$\Delta H_{\text{пл}}(273) = \Delta H_{\text{пл}}(268) + \int_{268}^{273} [C_p(\text{тв}) - C_p(\text{ж})] dT,$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{пл}}(268) &= \Delta H_{\text{пл}}(273) - \int_{268}^{273} [C_p(\text{тв}) - C_p(\text{ж})] dT = \\ &= 6008 - (34,7 - 75,3)(273 - 268) = 6211 \text{ Дж/моль}.\end{aligned}$$

Тогда изменение энтропии теплового источника будет равно

$$\Delta S_{\text{т.ист}} = \frac{6211}{268} = 23,18 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

И общее изменение энтропии изолированной системы равно

$$\Delta S = -21,26 + 23,18 = 1,92 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

т. е. $\Delta S > 0$, что и следовало ожидать, так как рассматриваемый процесс является спонтанным (необратимым).

3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

3.1. Расчет констант равновесия химической реакции через парциальные давления, концентрации и мольные доли веществ

Задача 21. Вычислите значения констант равновесия K_p , K_c и K_x для реакции



если $T = 300 \text{ К}$, парциальное давление $p(\text{CO}_2) = 0,1 \text{ атм}$, общее давление всех газов в системе $p_0 = 2 \text{ атм}$.

Решение. Запишем выражение для константы равновесия гетерогенной реакции:

$$K_p = p_{\text{CO}_2} = 0,1 \text{ атм}.$$

Для расчета K_c преобразуем выражение (3.8) [1]:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}, \quad \Delta n = 1.$$

Для расчета K_c преобразуем выражение газовой постоянной, табл. 1.3 [1]:

$$R = 8,31 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 8,31 \cdot 9,87 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = \\ = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Отсюда $K_c = 0,1(0,082 \cdot 300)^{-1} = 0,00406 \text{ моль}/\text{л}.$

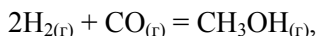
Используя выражение (3.8), находим

$$K_x = K_p p_0^{-\Delta n} = 0,1 / 2 = 0,05.$$

Ответ: 0,1 атм; 0,00406 моль/л; 0,05.

3.2. Расчет константы равновесия при стандартных условиях

Задача 22. Вычислить значения констант равновесия K_p° и K_p для реакции



если $T = 298 \text{ К}$, стандартное изменение энергии Гиббса равно $\Delta_r G^\circ = -25,21 \text{ кДж}/\text{моль}.$

Решение. Из выражения (3.14) [1] следует:

$$\ln K_p^\circ = -\Delta_r G_T^\circ / RT = 25210 / (8,31 \cdot 298) = 10,18,$$

отсюда $K_p^\circ = e^{10,18} = 2,6 \cdot 10^4.$

В выражение (3.20) [1] подставляем $\Delta n = 1 - 3 = -2$, тогда $K_p = 2,6 \cdot 10^4 \text{ атм}^{-2}.$

Поскольку $K_p \gg 1$, то равновесие сдвинуто в сторону продуктов реакции, количество продуктов во много раз больше количества исходных веществ.

Ответ: $2,6 \cdot 10^4$; $2,6 \cdot 10^4 \text{ атм}^{-2}.$

3.3. Расчеты с использованием изобары химической реакции

Задача 23. Температурная зависимость константы равновесия химической реакции содержит члены уравнения, характеризующие тепловой эффект и изменение энтропии в результате реакции:

$$\lg K = a/T + b \lg T + cT + d,$$

где $a = -2692$, $b = 1,75$, $c = -4,83 \cdot 10^{-3}$, $d = 1,943$.

Вычислите численное значение $\lg K$ при температурах $T_1 = 300$ К, $T_2 = 400$ К, $T_3 = 500$ К. Построить график в координатах $(\lg K, 1/T)$ и определить средний тепловой эффект реакции $\Delta_r H^\circ_{\text{ср}}$.

Решение. Для нахождения среднего теплового эффекта реакции преобразуем уравнение изобары химической реакции (3.23) [1] к следующему виду:

$$\frac{d(\ln K)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}.$$

Если $T = 300$ К, то $\lg K_{300} = -2692/300 + 1,75 \cdot \lg 300 - 4,83 \cdot 10^{-3} \cdot 300 + 1,943 = -4,15$.

Аналогичным образом найдем $\lg K_{400} = -2,16$, $\lg K_{500} = -1,13$.

При построении графика в координатах $(\lg K, 1/T)$ обнаруживаем, что зависимость близка к линейной. Поэтому для расчета можно взять только два значения, например, $\lg K_{400}$ и $\lg K_{500}$:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{\text{ср}} &= -2,3R(\lg K_{500} - \lg K_{400})/(1/T_3 - 1/T_1) = \\ &= -2,3 \cdot 8,31(-1,13 - (-4,15))/(0,002 - 0,0033) = 44400 \text{ Дж/моль} = \\ &= 44,4 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Так как $\Delta_r H^\circ_{\text{ср}} > 0$, то протекает эндотермическая реакция с поглощением тепла.

Ответ: 44,4 кДж/моль.

Задача 24. Зависимость константы равновесия от температуры для реакции



$$\lg K_p = \frac{9411,7}{T} - 1,312 \lg T + 0,128 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,11 \cdot 10^5}{T} + 4,9.$$

Определите тепловой эффект реакции при 1000 К.

Решение. Преобразуем десятичный логарифм в натуральный:

$$\ln K_p = \frac{21,671 \cdot 10^3}{T} - 1,312 \ln T + 0,295 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,253 \cdot 10^5}{T} + 11,28.$$

Используем уравнение изобары химической реакции (3.23) [1] в следующем виде:

$$\Delta_r H^\circ = RT^2 \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= RT^2 \left(-\frac{21,671 \cdot 10^3}{T^2} - \frac{1,312}{T} + 0,295 \cdot 10^{-3} - \frac{0,506 \cdot 10^5}{T} \right) = \\ &= -180,179 \cdot 10^3 - 10,908 T + 2,453 \cdot 10^{-3} T^2 - \frac{4,207 \cdot 10^5}{T}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(1000) &= -180,179 \cdot 10^3 - 10,908 \cdot 10^3 + 2,453 \cdot 10^3 - \\ &- 0,421 \cdot 10^3 = -189,055 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = -189,055 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Ответ: $-189,055 \text{ кДж/моль}$.

3.4. Расчет константы равновесия по второму закону термодинамики

Задача 25. Давление диссоциации карбоната магния при 813 К равно $0,996 \cdot 10^5$ Па, а при 843 К – $1,786 \cdot 10^5$ Па. Вычислите тепловой эффект данной реакции и температуру разложения карбоната магния.

Решение. Рассматриваемый процесс описывается следующим уравнением реакции:



Поскольку температурный интервал невелик, то преобразуем выражение (3.29) [1] к следующему виду:

$$\lg \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{2,3R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 T_1},$$

откуда

$$\Delta_r H^\circ = \frac{2,3RT_2 T_1}{(T_2 - T_1)} \lg \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)}.$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 813 \cdot 843}{30} \lg \frac{1,786 \cdot 10^5}{0,996 \cdot 10^5} = \\ &= 111300 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Определяем T_3 при атмосферном давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па, которая является температурой разложения (диссоциации) MgCO_3 :

$$\frac{T_3 - T_1}{T_3} = \frac{2,3RT_1}{\Delta_r H^\circ} \lg \frac{K_p(T_3)}{K_p(T_1)} = 1 - \frac{813}{T_3} = \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 813}{111300} \lg \frac{1,013 \cdot 10^5}{0,996 \cdot 10^5}.$$

Отсюда $T_3 = 814$ К.

Ответ: $\Delta_r H^\circ = 111300$ Дж/моль; $T_3 = 814$ К.

3.5. Расчет константы равновесия по третьему закону термодинамики: метод Темкина–Шварцмана

Задача 26. Вычислите по методу Темкина–Шварцмана константу равновесия K_p при 1200 К для реакции: $\text{C}_{(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{(\text{г})}$.

Решение. Для решения задачи воспользуемся выражением (3.33) [1]. Выпишем необходимые для решения задачи справочные данные.

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\frac{S_{298}^\circ}{\text{Дж}}$ моль · К	Теплоемкость, Дж/(моль · К)		
			$C_p^\circ = a + bT + c'T^{-2}$		
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
$C_{(тв)}$	0	5,74	17,15	4,27	-8,79
$CO_{2(г)}$	-393,51	213,6	44,14	9,04	-8,53
$CO_{(г)}$	-110,5	197,4	28,41	4,10	-0,46
Реакция	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$\frac{\Delta_r S_{298}^\circ}{\text{Дж}}$ моль · К	$\Delta_r C_p^\circ = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^{-2}$		
			$\Delta_r a$	$\Delta_r b \cdot 10^3$	$\Delta_r c' \cdot 10^{-5}$
Δ_r	172,5	175,5	-4,47	-5,11	16,4

Изменения термодинамических функций и коэффициентов уравнения температурной зависимости теплоемкости рассчитывали следующим образом:

$$\Delta_r f = 2f(\text{CO}) - f(\text{CO}_2) - f(\text{C}).$$

Из [2] выписываем необходимые величины M_n при температуре 1200 К:

$T, \text{ К}$	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^5$
1200	0,6410	0,3389	0,3176

Выражение (3.33) [1] преобразуем к десятичному логарифму и подставим полученные значения:

$$\begin{aligned}
 \lg K_p^\circ &= -\frac{\Delta_r H_{298}^\circ}{2,3RT} + \frac{\Delta_r S_{298}^\circ}{2,3R} + \frac{1}{2,3R} (\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c' M_2) = \\
 &= -\frac{172500}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 1200} + \frac{175,5}{2,3 \cdot 8,31} + \frac{1}{2,3 \cdot 8,31} (-4,47 \cdot 0,6410 - \\
 &\quad -5,11 \cdot 10^{-3} \cdot 0,3389 \cdot 10^3 + +16,4 \cdot 10^5 \cdot 0,3176 \cdot 10^{-5}) = 1,7.
 \end{aligned}$$

Получаем $K_p^\circ = 50,12$; $K_p = 50,12$ атм.

Проанализируем полученные результаты. Для этого выразим константу равновесия через парциальные давления участников реакции:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}.$$

Найдем значение константы равновесия при 298 К, когда $M_0 = M_1 = M_{-2} = 0$;

$$\lg K_p^\circ = -\frac{172500}{2,3 \cdot 8,31 \cdot 1200} + \frac{175,5}{2,3 \cdot 8,31} = -21,1.$$

Получаем при 298 К следующие значения: $K_p^\circ = 7,94 \cdot 10^{-22}$;
 $K_p = 7,94 \cdot 10^{-22}$ атм.

Следовательно, при $T = 1200$ К $K_p \gg 1$, значит, $p_{\text{CO}}^2 \gg p_{\text{CO}_2}$, и равновесие сдвинуто в сторону продуктов реакции. При $T = 298$ К $K_p \ll 1$, значит, $p_{\text{CO}_2} \gg p_{\text{CO}}^2$, и равновесие сдвинуто в сторону исходных веществ.

Ответ: 50,12 атм.

3.6. Определение состава равновесной смеси

Задача 27. Определите состав равновесной газовой смеси в реакции $2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2$, если при температуре 4000 К константа равновесия равна $K_p = 11,75$, а исходная смесь состояла из 2 моль NO.

Решение. Данная реакция протекает без изменения числа моль газообразных веществ, следовательно,

$$K_p = K_x = K_c = \frac{[\text{N}_2] \cdot [\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} = 11,75.$$

Исходя из условия задачи, составляем таблицу.

Вещество	NO	N ₂	O ₂
Исходное количество [моль]	2	0	0
Прореагировало [моль]	2x	—	—
Образовалось [моль]	—	x	x
Равновесное количество [моль]	2 – 2x	x	x

Подставляем равновесные концентрации в выражение для расчета K_p :

$$K_p = \frac{x^2}{(2-2x)^2} = 11,75.$$

Решаем полученное квадратное уравнение:

$$46x^2 - 94x + 47 = 0.$$

Корни уравнения:

$x_1 = 1,17$ (не имеет физического смысла);

$x_2 = 0,873$.

Конечные результаты представим в виде таблицы.

Состав равновесной газовой смеси, моль	Состав %
$n(\text{N}_2) = x = 0,873$ моль	43,65 %
$n(\text{O}_2) = x = 0,873$ моль	43,65 %
$n(\text{NO}) = 2 - 2x = 2 - 1,746 = 0,254$ моль	12,7 %
Всего: 2 моль	100 %

3.7. Расчет константы равновесия с учетом степени диссоциации

Задача 28. Выразите константу равновесия K_p реакции $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ через общее давление p и степень диссоциации водяного пара α .

Решение. Если исходить из 1 моль $\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$, то при степени диссоциации α в равновесной смеси останется $(1 - \alpha)$ моль $\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ и образуется $\alpha/2$ моль O_2 и α моль H_2 . Исходя из этого составляем таблицу.

Вещество:	H_2	O_2	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
Исходное количество [моль]	0	0	1
Равновесное количество [моль]	α	$\alpha/2$	$1 - \alpha$
Общее число моль в равновесной смеси	$\alpha + \alpha/2 + 1 - \alpha = \alpha/2 + 1 = (\alpha + 2)/2$		

Равновесные парциальные давления тогда будут:

$$p_{\text{H}_2} = p \frac{\alpha}{(\alpha + 2)/2} = p \frac{2\alpha}{\alpha + 2},$$

$$p_{\text{O}_2} = p \frac{\alpha/2}{(\alpha + 2)/2} = p \frac{\alpha}{\alpha + 2},$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = p \frac{1 - \alpha}{(\alpha + 2)/2} = p \frac{2(1 - \alpha)}{\alpha + 2},$$

а константа равновесия реакции

$$K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{p \cdot 2(1 - \alpha)(\alpha + 2)(\alpha + 2)^{1/2}}{(\alpha + 2)p2\alpha p^{1/2}\alpha^{1/2}} = \frac{(1 - \alpha)(\alpha + 2)^{1/2}}{p^{1/2}\alpha^{3/2}}.$$

Задача 29. При 390 °С и 0,1013 МПа газ NO₂ в количестве 0,0157 моль занимает объем 0,001 м³, молекула NO₂ частично диссоциирует на NO и O₂. Определите константы равновесия K_p и K_c , считая смесь газов идеальной.

Решение. Для решения задачи воспользуемся уравнением состояния газа для реакции термической диссоциации:

$$pV = inRT,$$

где i – изотонический коэффициент, число, показывающее, во сколько раз увеличивается количество частиц смеси благодаря диссоциации. Если до диссоциации было n молей газа и каждая молекула распадается на v частиц, то к моменту равновесия число молей исходного вещества останется $n(1 - \alpha)$, а число молей образовавшихся продуктов будет равно $n\alpha v$. Общее число молей в момент равновесия составляет:

$$\sum n_i = n(1 - \alpha) + n\alpha v = n(1 + \alpha(v - 1)).$$

Получаем

$$i = \frac{\sum n_i}{n} = 1 + \alpha(v - 1), \text{ откуда } \alpha = \frac{i - 1}{v - 1}.$$

Вычисляем изотонический коэффициент и степень диссоциации по приведенным уравнениям.

Вычислим коэффициент i и степень диссоциации α :

$$i = pV/(nRT) = 101300 \cdot 0,001 / (0,0157 \cdot 8,31 \cdot 663) = 1,17.$$

В реакции $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ из двух молекул получается три, поэтому $\nu = 3/2 = 1,5$. Отсюда $\alpha = (i - 1)/(\nu - 1) = (1,17 - 1)/(1,5 - 1) = 0,34$.

Для определения K_p и K_c составим баланс по количеству вещества.

Вещество	NO_2	NO	O_2
Исходное количество [моль]	n	0	0
Прореагировало [моль]	$n\alpha$	—	—
Образовалось [моль]	—	$n\alpha$	$n\alpha/2$
Равновесное количество [моль]	$n(1 - \alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha/2$
Общее число моль в равновесной смеси	$n(1 - \alpha) + n\alpha + n\alpha/2 = n + n\alpha/2 + 1 = n(2 + \alpha)/2$		

Парциальное давление газов:

$$p_{\text{NO}_2} = p \frac{n(1 - \alpha)}{n(2 + \alpha)/2} = p \frac{2(1 - \alpha)}{2 + \alpha},$$

$$p_{\text{NO}} = p \frac{n\alpha}{n(2 + \alpha)/2} = p \frac{2\alpha}{2 + \alpha},$$

$$p_{\text{O}_2} = p \frac{n\alpha/2}{n(2 + \alpha)/2} = p \frac{\alpha}{2 + \alpha},$$

а константа равновесия реакции

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}_2}^2} = \frac{p\alpha^3}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)^2} = \frac{101300 \cdot 0,34^3}{(1 - 0,34)^2 (2 + 0,34)} = 3906 \text{ Па}.$$

$$K_c = K_p/RT = 3906/(8,31 \cdot 663) = 0,709 \text{ моль/м}^3.$$

Ответ: 3906 Па; 0,709 моль/м³.

Задача 30. Определите степень диссоциации азота и объемный состав равновесной газовой смеси (в %) в реакции: $\text{N}_2 = 2\text{N}$, если известно, что при температуре 6000 К и $p_0 = 1$ атм константа равновесия K_p равна 0,563.

Решение. Пусть исходная смесь содержала n моль N_2 . Обозначим степень диссоциации азота α . Тогда, исходя из условий задачи, состав-
ляем таблицу.

Вещество	Взято	Прореагировало	Получено	Равновесие
N_2	n	$n\alpha$	–	$n(1 - \alpha)$
N	0	–	$2n\alpha$	$2n\alpha$

Суммарное количество вещества в равновесной смеси:

$$\sum n = n(1 - \alpha) + 2n\alpha = n(1 + \alpha).$$

Парциальные давления веществ в равновесной смеси:

$$p_{\text{N}_2} = p_0 \frac{n(1 - \alpha)}{n(1 + \alpha)} = p_0 \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha},$$

$$p_{\text{N}} = p_0 \frac{2n\alpha}{n(1 + \alpha)} = p_0 \frac{2\alpha}{1 + \alpha},$$

где p_0 – общее давление газовой смеси.

Полученные значения парциальных давлений подставляем в константу равновесия:

$$K_p = \frac{(p_{\text{N}})^2}{p_{\text{N}_2}} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} p_0.$$

Решаем это уравнение относительно α :

$$\alpha^2 (K_p + 4p_0) = K_p,$$

откуда

$$\alpha_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4p_0}}.$$

Значение $\alpha < 0$ отбрасываем. Таким образом,

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{K_p + 4p_0}}.$$

Следовательно, состав газовой смеси зависит от давления газовой смеси p_0 .

При давлении $p_0 = 1$ атм

$$\alpha = \sqrt{\frac{0,563}{0,563 + 4}} = \sqrt{\frac{0,563}{4,563}} = \sqrt{0,12338} = 0,35.$$

Для газообразных смесей молярные доли равны объемным долям (см. таблицу).

Состав равновесной газовой смеси, моль	Состав, %
$n(\text{N}_2) = 1 - 0,35 = 0,65$ моль	48,2 %
$n(\text{N}) = 2 \cdot 0,35 = 0,70$ моль	51,8 %
Всего: 1,35 моль	100 %

3.8. Расчеты с использованием изотермы химической реакции

Задача 31. Определите направление реакции $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{CO}_{(\text{г})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$, для которой при $T = 298$ К, $K_p = 2,6 \cdot 10^4$ атм.

Значение парциального давления участников реакции p_i в исходной смеси даны в таблице.

Номер варианта	$p(\text{H}_2)$, атм	$p(\text{CO})$, атм	$p(\text{CH}_3\text{OH})$, атм
1	1,0	0,5	1,8
2	0,009	0,005	12,5
3	0,07	0,077	9,81

Решение. Воспользовавшись уравнением изотермы химической реакции (3.12) [1], во всех случаях можно определить направление самопроизвольного протекания процесса:

$$1) \Delta_r G = RT \left(\ln \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{CO}}} - \ln K_p \right) =$$

$$= 8,31 \cdot 298 \left(\ln \frac{1,8}{1,0^2 \cdot 0,5} - \ln (2,6 \cdot 10^4) \right) = -22013 \text{ Дж/моль.}$$

Так как $\Delta_r G < 0$, то будет происходить образование CH_3OH (прямое направление процесса).

$$2) \Delta_r G = 8,31 \cdot 298 \left(\ln \frac{12,5}{0,009^2 \cdot 0,005} - \ln (2,6 \cdot 10^4) \right) =$$

$$= 17520 \text{ Дж/моль.}$$

Так как $\Delta_r G > 0$, то прямой процесс при $T = 298 \text{ К}$ невозможен, но будет самопроизвольно протекать обратный процесс разложения CH_3OH .

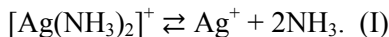
$$3) \Delta_r G = 8,31 \cdot 298 \left(\ln \frac{9,81}{0,07^2 \cdot 0,077} - \ln (2,6 \cdot 10^4) \right) = 0 \text{ Дж/моль.}$$

Условие $\Delta_r G = 0$ отвечает установившемуся химическому равновесию.

3.9. Конкурирующие лигандообменные процессы

Задача 32. Можно ли разрушить комплекс $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, добавляя к его раствору раствор ацетата калия?

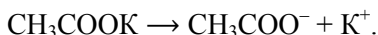
Решение. В растворе, в котором находится комплексное соединение $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, протекает реакция диссоциации комплексного иона



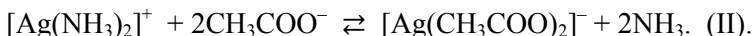
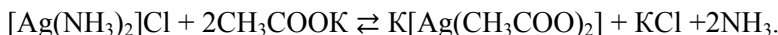
Константа равновесия этой реакции равна константе нестойкости этого комплексного иона (для простоты квадратные скобки при написании комплексного иона опущены):

$$K_I = \frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = K_H \left(Ag(NH_3)_2^+ \right) = 5,9 \cdot 10^{-8}.$$

В водном растворе ацетат калия диссоциирует по типу сильного электролита:



Составим уравнение разрушения комплексного соединения в молекулярном и ионном виде:



Выразим через известные величины константу равновесия этой реакции и рассчитаем ее:

$$\begin{aligned} K_{II} &= \frac{[Ag(CH_3COO)_2^-][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+][CH_3COO^-]^2} \frac{[Ag^+]}{[Ag^+]} = \frac{K_H \left(Ag(NH_3)_2^+ \right)}{K_H \left(Ag(CH_3COO)_2^- \right)} = \\ &= \frac{5,9 \cdot 10^{-8}}{0,229} = 2,6 \cdot 10^{-7}. \end{aligned}$$

Значение $K_H \left(Ag(CH_3COO)_2^- \right)$ находим в справочной литературе.

Полученный результат ($K_{II} \ll 1$) свидетельствует о том, что при с.у. не происходит разрушения комплекса ацетатом калия, равновесие суммарной реакции сдвинуто вправо.

4. РАСТВОРЫ

4.1. Определение концентрации вещества в растворе

Задача 33. Определите давление пара p_1 и процентную массовую долю глицерина в растворе $\omega_{\text{гл}}$, считая одинаковым давление водяного пара над раствором глицерина и над раствором сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, для которого $\omega = 5\%$ (мас), $p_1^\circ = 101325$ Па.

Решение. В 100 г раствора содержится 5 г сахара и 95 г воды, $M_2(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342,3$ г/моль, $M_1 = 18$ г/моль. Молярная доля сахара в воде x_2 составляет:

$$x_2 = \frac{\frac{m_2}{M_2}}{\frac{m_2}{M_2} + \frac{m_1}{M_1}} = \frac{5/342,3}{\frac{5}{342,3} + \frac{95}{18,016}} = 0,0028.$$

Давление водяного пара над раствором сахара, согласно закону Рауля (4.3) [1]:

$$p_1 = p_1^\circ (1 - x_2) = 101325(1 - 0,0028) = 101041 \text{ Па}.$$

Давление пара над раствором глицерина равно p_1 . Для идеальных растворов с одинаковым давлением пара также являются одинаковыми молярные доли. Если $m_p = x_2 M_{\text{гл}} + x_1 M_1$, то $m_{\text{гл}} = x_2 M_{\text{гл}}$, и процентная концентрация глицерина в растворе равна

$$\begin{aligned} \omega_{\text{гл}} &= \frac{m_{\text{гл}} \cdot 100}{m_p} = \frac{100x_2 M_{\text{гл}}}{x_2 M_{\text{гл}} + x_1 M_1} \\ &= \frac{100 \cdot 0,0028 \cdot 92,09}{0,0028 \cdot 92,09 + 0,9978 \cdot 18} = 1,42\% \text{ (мас.)} \end{aligned}$$

Ответ: 101041 Па; 1,42 %.

4.2. Расчет коэффициента распределения

Задача 34. Водный раствор янтарной кислоты (концентрация $5,98 \cdot 10^{-2}$ моль/л) находится при 25°C в равновесии с эфирным раствором, концентрация которого $1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Какова концентрация янтарной кислоты в водном растворе, равновесном с эфирным раствором, содержащим $8,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л этой кислоты при 25°C ?

Решение. Находим коэффициент распределения, который зависит от температуры и природы растворителя и растворенного вещества, но не зависит от концентрации в области разбавленных растворов (4.12) [1]:

$$K = \frac{(c_{\text{янт.к-та}})_{\text{эфир}}}{(c_{\text{янт.к-та}})_{\text{вода}}} = \frac{1,1 \cdot 10^{-2}}{5,98 \cdot 10^{-2}} = 0,184.$$

Так как коэффициент распределения не зависит от концентрации, то

$$(c_{\text{янт.к-та}})'_{\text{вода}} = \frac{(c_{\text{янт.к-та}})_{\text{эфир}}}{K} = \frac{8,6 \cdot 10^{-3}}{0,184} = 4,67 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

Ответ: $4,67 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Задача 35. При распределении уксусной кислоты между четыреххлористым углеродом и водой были получены следующие данные.

Растворитель	Концентрация, моль/л				
CCl_4	0,292	0,363	0,725	1,07	1,41
H_2O	4,84	5,42	7,98	9,69	10,7

В четыреххлористом углероде уксусная кислота находится частично в виде двойных молекул. Определите константу распределения и константу ассоциации уксусной кислоты в четыреххлористом углероде.

Решение. Для определения константы распределения и константы ассоциации воспользуемся выражением (4.28) [1]:

$$c_2 = \frac{1}{2K_{ac}K^2} \frac{c_1}{c_2} - \frac{1}{2K_{ac}K}.$$

Строим график в координатах $c_2 = f(c_1/c_2)$, где c_2 – концентрация распределяемого вещества в водной фазе, а c_1 – в органической фазе:

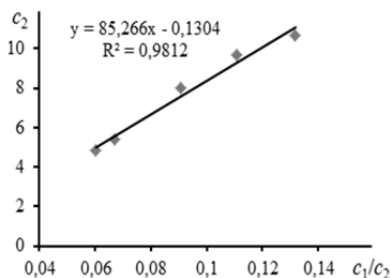
c_2	4,84	5,42	7,98	9,69	10,7
c_1/c_2	0,0603	0,0670	0,0909	0,1104	0,1318

Строим график в Microsoft Excel. Получается прямая с угловым коэффициентом $A = 1/(2K^2K_{ac})$ и свободным членом $B = 1/(2KK_{ac})$. Исходя из уравнения прямой, $A = 85,266$, а $B = 0,1304$. Отсюда вычисляем K и K_{ac} :

$$K = B/A = 0,1304/85,266 = 0,00153,$$

$$K_{ac} = 1/(2KB) =$$

$$= 1/(2 \cdot 0,00153 \cdot 0,1304) = 2507.$$



4.3. Однократная и многократная экстракции

Задача 36. Проанализируем формулы (4.33) и (4.35) [1].

1. Предположим, что $K = 100$, объем водного раствора равен 1 дм^3 и экстракция проводится в один прием $0,1 \text{ дм}^3$ органического растворителя, тогда

$$m_1 = m_0 \frac{V^B}{V^B + KV^O} = m_0 \frac{1}{1 + 100 \cdot 0,1} = m_0 \cdot 0,09.$$

В водном растворе осталось около 9 % вещества.

2. Разделим объем органического растворителя на пять порций по $0,02 \text{ дм}^3$ и проведем экстракцию последовательно пять раз. После пятой экстракции:

$$m_5 = m_0 \left(\frac{V^B}{V^B + KV^O} \right)^5 = m_0 \left(\frac{1}{1 + 100 \cdot 0,02} \right)^5 = m_0 \cdot 0,0041.$$

Таким образом, $m_5 < m_1$, т. е. экстракцию проводить выгоднее небольшими порциями многократно.

Задача 37. Йод из 4 л водного раствора с концентрацией $0,1 \text{ г/л}$ экстрагируют порциями по 100 мл сероуглерода при 25°C . Сколько йода останется неизвлечённым после первой экстракции? Сколько нужно провести экстракций, чтобы извлечь йод на 99 %? Величина коэффициента распределения йода между сероуглеродом и водой равна 590.

Решение. Находим исходное количество йода в водном растворе:

$$m_0 = Vc = 4 \cdot 0,1 = 0,4 \text{ г}.$$

При однократной экстракции массу экстрагируемого вещества, оставшуюся неизвлеченной, рассчитываем по уравнению (4.33) [1]

$$m_1 = m_0 \left(\frac{V^B}{V^B + KV^O} \right) = 0,4 \left(\frac{4000}{4000 + 590 \cdot 100} \right) = 2,54 \cdot 10^{-2} \text{ г}.$$

Важно отметить, что величину объемов при расчете по этому уравнению необходимо подставлять в одних и тех же единицах.

Для расчета необходимого числа экстракций воспользуемся формулой (4.32) [1]:

$$R = 1 - \left[\frac{1}{K \frac{V^O}{V^B} + 1} \right]^n.$$

Подставляем в формулу данные задачи:

$$0,99 = 1 - \left[\frac{1}{590 \cdot \frac{100}{4000} + 1} \right]^n,$$

преобразуем выражение, логарифмируем и находим n :

$$0,01 = \left(\frac{1}{15,75} \right)^n;$$

$$n = \frac{\lg 0,01}{\lg \frac{1}{15,75}} = 1,7 \approx 2.$$

Ответ: $2,54 \cdot 10^{-2}$ г йода останется после первой экстракции; две экстракции нужно провести, чтобы извлечь йод на 99 %.

4.4. Расчеты с использованием закона Рауля

Задача 38. При $T = 35^\circ\text{C}$ плотность раствора нелетучего вещества составляет $\rho_p = 1,012 \text{ г/см}^3$. Молярная масса растворенного вещества $M = 70 \text{ г/моль}$. Вычислите осмотическое давление раствора π , если известно, что при 18°C давление пара воды над чистой водой $p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = 2338 \text{ Па}$, над раствором $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2295 \text{ Па}$.

Решение. По закону Рауля (4.37) [1] молярная доля растворенного вещества равна

$$x_2 = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ - p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ} = \frac{2338 - 2295}{2338} = 0,0184.$$

Отсюда молярная доля воды $x_1 = 1 - 0,0184 = 0,9816$.

Молярная масса раствора M_p :

$$M_p = x_2 M_2 + x_1 M_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0184 \cdot 70 + 0,9816 \cdot 18 = 18,957 \text{ г/моль}.$$

Масса одного литра раствора $m_p = \rho_p V = 1,012 \cdot 1000 = 1012 \text{ г/л}$.

При $x_2 \ll x_1$ $c \approx x_2 m_1 / M_1 \approx x_2 m_p / M_p$. Число молей вещества в 1 л раствора

$$c = x_2 m_p / M_p = 0,0184 \cdot 1012 / 18,957 = 0,982 \text{ моль/л} = 982 \text{ моль/м}^3.$$

Вычислим осмотическое давление при $R = 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ и $R = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм/(моль} \cdot \text{К)}$ по формуле (4.49) [1]

$$\begin{aligned} \pi &= cRT = 982 \cdot 8,314 \cdot 308 = 2,515 \cdot 10^6 \text{ Па} = \\ &= 0,982 \cdot 0,082 \cdot 308 = 24,8 \text{ атм}. \end{aligned}$$

Ответ: $2,515 \cdot 10^6 \text{ Па}$ или $24,8 \text{ атм}$.

4.5. Расчеты с использованием криоскопических данных

Задача 39. Вычислите моляльность c_m примесей в технической кислоте, если $K_{\text{кр}} = 3,9$, $T_3 = -16,7^\circ\text{C}$, для чистой кислоты $T_3^\circ = -16,4^\circ\text{C}$.

Решение. Понижение температуры замерзания кислоты:

$$\Delta T_3 = T_3^\circ - T_3 = 16,7 - 16,4 = 0,3^\circ.$$

Содержание примесей в 1 кг кислоты:

$$c_m = \frac{\Delta T_3}{K_{\text{кр}}} = \frac{0,3}{3,9} = 0,077 \text{ моль/кг.}$$

Ответ: 0,077 моль/кг.

Задача 40. Определите T_3 и T_k 4 %-го водного раствора глюкозы. Криоскопическая и эбуллиоскопическая константы для воды соответственно равны 1,86 и 0,52 (К·кг)/моль.

Решение. В 100 г раствора содержится 4 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ и 96 г воды. $M_2(C_6H_{12}O_6) = 180$ г/моль. Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора находим по уравнениям (4.41) и (4.45) [1]. Выразив моляльность раствора через известные величины, получим

$$\Delta T_k = K_3 \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 m_1} = 0,52 \frac{4 \cdot 1000}{180 \cdot 96} = 0,118 \text{ } ^\circ\text{C},$$

$$\Delta T_3 = K_{\text{кр}} \frac{m_2 \cdot 1000}{M_2 m_1} = 1,86 \frac{4 \cdot 1000}{180 \cdot 96} = 0,43 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Температура кипения раствора $100 + 0,118 = 100,118 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Температура кристаллизации раствора $0 - 0,43 = -0,43 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Ответ: 100,118 $^\circ\text{C}$; $-0,43 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Задача 41. Вычислите мольную массу глицерина, если кристаллизация раствора совершается при $-0,279 \text{ } ^\circ\text{C}$. Раствор содержит 11,04 г глицерина и 800 г воды.

Решение. По условию задачи понижение температуры кристаллизации

$$\Delta T_3 = 0 - (-0,279) = 0,279 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Масса глицерина m_2 , приходящаяся на 1000 г воды,

$$m_2 = \frac{11,04 \cdot 1000}{800} = 13,8 \text{ г}.$$

Вычислим молярную массу (4.48) [1]:

$$M_2 = K_{\text{кр}} m_2 / \Delta T_3 = 1,86 \cdot 13,8 / 0,279 = 92 \text{ г/моль.}$$

Ответ: 92 г/моль.

Задача 42. Изменение температуры замерзания для 1,5 %-го раствора KCl по сравнению с чистой водой составляет $\Delta T_3 = 0,73$ °C. Рассчитать изотонический коэффициент i . Какое максимальное значение может иметь коэффициент i ?

Решение. Вычислим моляльность раствора. В 100 г раствора содержится 1,5 г KCl и 98,5 г H₂O. Молярная масса KCl равна 74,54 г/моль.

Моляльность раствора:

$$c_m = \frac{m(\text{KCl}) \cdot 1000}{M(\text{KCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1,5 \cdot 1000}{74,54 \cdot 98,5} = 0,204 \text{ моль/кг.}$$

Расчет изотонического коэффициента согласно (4.46) [1]:

$$i = \Delta T_3 / (K_{\text{кр}} c_m) = 0,73 / (1,86 \cdot 0,204) = 1,92.$$

При полной диссоциации KCl $i \rightarrow 2$.

4.6. Расчет молярной массы, осмотического давления и криоскопических параметров

Задача 43. Концентрация неизвестного нелетучего вещества в жидком растворителе равна $\omega = 3$ мас.%; плотность раствора $\rho_p = 1200$ кг/м³. При температуре $T = 150$ К давление насыщенного пара растворителя над раствором $p_1 = 1100$ Па; давление пара над чистым растворителем $p_1^\circ = 1133$ Па. Молярная масса растворителя $M_1 = 120$ г/моль; температура замерзания чистого растворителя $T_3^\circ = 140$ К.

Определите молярную массу растворенного вещества, молярную и моляльную концентрацию раствора. Рассчитайте осмотическое давление раствора. Вычислите криоскопический коэффициент, принимая условно теплоту плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 5500$ Дж/моль. Определите понижение температуры замерзания раствора.

Решение. В 1 м^3 раствора масса вещества $m_2 = 1200 \cdot 0,03 = 36 \text{ кг}$, масса раствора $m_p = 1200 \text{ кг}$. Молярную массу растворенного вещества M_2 вычислим по изменению давления насыщенного пара (4.38) [1]:

$$M_2 = \frac{m_2 M_1 p_1^\circ}{m_1 (p_1^\circ - p_1)} = \frac{36 \cdot 10^3 \cdot 120 \cdot 1133}{1,164 \cdot 10^6 (1133 - 1100)} = 127,4 \text{ г/моль}.$$

Молярная концентрация равна (см. табл. 4.1 [1]):

$$c = m_2/M_2 = 36000/127,4 = 283 \text{ моль/м}^3 = 0,283 \text{ моль/л}.$$

Моляльность раствора: $c_m = 0,283 \cdot 1000/(1200 - 36) = 0,243 \text{ моль/кг}$.

Осмотическое давление раствора равно (4.49) [1]:

$$\pi = cRT = 283 \cdot 8,314 \cdot 150 = 3,53 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Преобразуем формулу (4.47) [1] для нахождения криоскопического коэффициента, используя молярную энтальпию плавления:

$$K_{\text{кр}} = \frac{RT_3^2 M_1}{1000 \cdot \Delta H_{\text{пл}}} = \frac{8,314 \cdot 140^2 \cdot 120}{1000 \cdot 5500} = 3,55 \text{ (К} \cdot \text{кг)/моль}.$$

Понижение температуры замерзания составляет (4.45) [1]:

$$\Delta T_3 = K_{\text{кр}} c_m = 3,55 \cdot 0,43 = 0,863 \text{ К}.$$

4.7. Расчеты с использованием эбулиоскопических данных

Задача 44. Растворение $0,4 \text{ г}$ неэлектролита в 26 г бензола сопровождается повышением $T_{\text{к}}$ на $0,68^\circ\text{C}$, а растворение этой же массы вещества в 17 г воды – на $0,2^\circ\text{C}$. Для воды $K_3 = 0,512$. Вычислите для бензола K_3 бенз.

Решение. Расчет молярной массы неэлектролита в водном растворе (4.44) [1]:

$$M_2 = \frac{1000 K_3 m_2}{m_1 \Delta T_{\text{к}}} = \frac{0,512 \cdot 0,4 \cdot 1000}{0,2 \cdot 17} = 60,2 \text{ г/моль}.$$

Расчет эбуллиоскопического коэффициента бензола (4.44) [1]:

$$K_{э \text{ бенз}} = \frac{m_1 \Delta T_k M_2}{1000 m_2} = \frac{0,68 \cdot 60,2 \cdot 26}{0,4 \cdot 1000} = 2,66 \text{ (К} \cdot \text{кг)/моль.}$$

Ответ: 2,66 (К · кг)/моль.

Задача 45. Проба нелетучей жирной кислоты общей формулы $C_n H_{2n-3} COOH$ массой 1,263 г растворена в 500 г CCl_4 . Температура кипения раствора составила 76,804 °С. Определите, какая кислота была исследована, если $T_k(CCl_4) = 76,76$ °С, а моляльная эбуллиоскопическая постоянная равна 4,88.

Решение. Находим молярную массу кислоты (4.44) [1]:

$$M_2 = \frac{1000 K_э m_2}{m_1 \Delta T_k} = \frac{4,88 \cdot 1,263 \cdot 1000}{(349,954 - 349,91) \cdot 500} = 280,1 \text{ г/моль.}$$

Индекс n находим, решая уравнение $12n + 1(2n - 3) + 12 + 2 \cdot 16 + 1 = 280$, откуда $n = 17$. Была исследована линолевая кислота $C_{17} H_{31} COOH$ (витамин F).

Задача 46. Температура кипения водного раствора $BaCl_2$ при нормальном атмосферном давлении равна 104,5 °С. Рассчитайте содержание соли в кипящем растворе (г/100 г H_2O).

Решение. Так как $BaCl_2$ относится к сильным электролитам и диссоциирует в растворе согласно уравнению $BaCl_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2Cl^-$, то согласно уравнению (4.40) [1] изотонический коэффициент i равен 3.

Эбуллиоскопическая постоянная воды равна 0,52 (К·кг)/моль.

$T_k(H_2O) = 100$ °С, следовательно, $\Delta T_k = 104,5 - 100 = 4,5$ °С.

Выражаем моляльность раствора $BaCl_2$:

$$c_m = \frac{\Delta T_k}{i K_э (H_2O)} = \frac{4,5}{3 \cdot 0,52} = 2,88 \text{ моль/кг.}$$

Находим массу $BaCl_2$ в 1 кг воды и пересчитываем содержание соли на 100 г воды, зная, что $M(BaCl_2) = 208,24$ г/моль:

$$m(BaCl_2) = \frac{c_m M(BaCl_2)}{10} = \frac{2,88 \cdot 208,24}{10} = 58,30 \text{ г/100 г } H_2O.$$

Таким образом, содержание $BaCl_2$ при температуре кипения раствора 104,5 °С составляет 58,30 г/100 г H_2O .

4.8. Расчеты с использованием закона Вант-Гоффа

Задача 47. Осмотическое давление в смеси 12 г уксусной кислоты и 988 г воды при 298 К равно 503,6 кПа. Вычислите степень электролитической диссоциации кислоты в растворе и сравните с ее теоретическим значением.

Решение. По закону Вант-Гоффа осмотическое давление π равно (4.50) [1] $\pi = icRT$.

Молярная концентрация уксусной кислоты в растворе равна

$$c(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{m(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot 1000}{V_{\text{р-ра}} M(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{12 \cdot 1000}{1000 \cdot 60} = \\ = 0,2 \text{ моль/л} = 200 \text{ моль/м}^3.$$

Молярная масса уксусной кислоты равна 60 г/моль.

Объем раствора равен (плотность раствора примем равной плотности воды $\rho = 1,0$ г/мл):

$$V_{\text{р-ра}} = \frac{m_{\text{р-ра}}}{\rho} = \frac{m(\text{CH}_3\text{COOH}) + m(\text{H}_2\text{O})}{\rho} = \frac{12 + 988}{1,0} = 1000 \text{ мл}.$$

Значение изотонического коэффициента рассчитываем по закону Вант-Гоффа:

$$i = \frac{\pi}{cRT} = \frac{503,6 \cdot 10^3}{200 \cdot 8,314 \cdot 298} = 1,01.$$

Изотонический коэффициент для слабых электролитов связан со степенью диссоциации выражением $i = 1 + \alpha(v - 1)$, откуда

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1}.$$

Для уксусной кислоты, диссоциирующей по уравнению



$$v = 2, \text{ тогда } \alpha = \frac{1,01 - 1}{2 - 1} = 0,01.$$

По закону разбавления Оствальда степень диссоциации рассчитывается:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}} = \sqrt{\frac{2,0 \cdot 10^{-5}}{0,2}} = 0,01.$$

В данном случае теоретическая и опытная величины α совпали.

Задача 48. Три раствора содержат одинаковую массу растворенного вещества в 1 кг растворителя. Сравнивая их попарно, укажите, какие растворы среди них являются изотоническими, гипертоническим и гипотоническим, если в воде растворены глицерин, фенол и гидроксид калия. В какую сторону будет прогибаться мембрана, разделяющая каждую пару растворов.

Решение. Так как глицерин и фенол неэлектролиты, то изотонический коэффициент i для них равен 1. Гидроксид калия – сильный электролит, диссоциирующий полностью по уравнению $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$, тогда согласно выражению (4.40) [1] $i = 2$.

Так как по закону Вант-Гоффа $\pi = iRTc(\text{B})$, в нашем случае оно будет различным только вследствие разнице произведения $ic(\text{B})$ или $in(\text{B})$. Находим $in(\text{B})$ растворенных веществ:

$$\text{– для глицерина: } in(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = i \frac{m(\text{B})}{M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)} = 1 \frac{m(\text{B})}{92,09};$$

$$\text{– для фенола: } in(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}) = i \frac{m(\text{B})}{M(\text{C}_6\text{H}_6\text{O})} = 1 \frac{m(\text{B})}{94,12};$$

$$\text{– для гидроксида калия: } in(\text{KOH}) = i \frac{m(\text{B})}{M(\text{KOH})} = 2 \frac{m(\text{B})}{56,1}.$$

Сравниваем значения $in(\text{B})$ для растворов глицерина и фенола:

$$\frac{m(\text{B})}{92,09} : \frac{m(\text{B})}{94,12} \approx 1:1,$$

следовательно, эти растворы являются изотоническими, и мембрана между ними не будет прогибаться.

Сравниваем значения $in(\text{B})$ для растворов глицерина и гидроксида калия:

$$\frac{m(\text{B})}{92,09} : 2 \frac{m(\text{B})}{56,1} \approx 1:1,2,$$

следовательно, раствор КОН является гипертоническим по отношению к раствору глицерина. Раствор глицерина будет в этой паре гипотоническим, и мембрана между ними будет прогибаться в сторону гипертонического раствора КОН.

Сравниваем значения $\pi(B)$ для растворов фенола и гидроксида калия:

$$\frac{m(B)}{94,12} : 2 \frac{m(B)}{56,1} \approx 1 : 1,2 ,$$

следовательно, раствор КОН является гипертоническим по отношению к раствору фенола. Раствор фенола будет в этой паре гипотоническим, и мембрана между ними будет прогибаться в сторону гипертонического раствора КОН.

5. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ И ПРОЦЕССОВ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

5.1. Расчет парциального мольного объема растворенного вещества и растворителя

Задача 49. Зависимость общего объема водного раствора хлорида натрия от состава может быть аппроксимирована выражением

$$V(\text{см}^3) = 55,55V_m(\text{H}_2\text{O}) + 16,4c_{m\text{NaCl}} + 2,5c_{m\text{NaCl}}^2 - 1,2c_{m\text{NaCl}}^3 ,$$

где $V_m(\text{H}_2\text{O})$ – мольный объем воды; $c_{m\text{NaCl}}$ – моляльность раствора.

Рассчитайте парциальный мольный объем и кажущийся молярный объем соли в растворе, содержащем 3 моль NaCl на 1 кг воды.

Решение. Парциальный мольный объем соли рассчитываем по формуле (5.1) [1]:

$$\bar{V}_{\text{NaCl}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{\text{NaCl}}} \right)_{p,T,n_{\text{H}_2\text{O}}} = \left(\frac{\partial V}{\partial c_m} \right)_{p,T,n_{\text{H}_2\text{O}}} = 16,4 + 5c_{m\text{NaCl}} - 3,6c_{m\text{NaCl}}^2 ;$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000}{18} = 55,55 = \text{const}; \quad n_{\text{NaCl}} = c_m.$$

Моляльность раствора, содержащего 3 моль соли и 1 кг воды, равна $3 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$. Соответственно

$$\bar{V}_{\text{NaCl}} = \left(\frac{\partial V}{\partial c_m} \right)_{p, T, n_{\text{H}_2\text{O}}} = 16,4 + 5 \cdot 3 - 3,6 \cdot 3^2 = -1,0 \text{ (см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}.$$

Кажущийся молярный объем рассчитываем следующим образом (5.20) [1]:

$$V_{\text{NaCl}}^{\text{каж}} = \frac{V_{\text{общ}} - n_{\text{H}_2\text{O}} V_m(\text{H}_2\text{O})}{n_{\text{NaCl}}}.$$

Из уравнения условия задачи вычисляем $V_{\text{общ}} = 1039,3$. Тогда

$$V_{\text{NaCl}}^{\text{каж}} = \frac{1039,3 - 55,55 \cdot 18}{3} = 13,1 \text{ (см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}.$$

Ответ: $-1,0 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$; $13,1 \text{ (см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}$.

Задача 50. Плотность 50 %-го (по массе) водного раствора этанола при 25°C равна $0,914 \text{ г/моль}$. Рассчитайте парциальный мольный объем этанола в этом растворе, если парциальный мольный объем воды равен $17,4 \text{ мл/моль}$.

Решение

1. Найдем мольные доли компонентов: $x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ и $x(\text{H}_2\text{O})$, для этого допустим, что $m(\text{р-ра}) = 100 \text{ г}$, тогда

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{50 \text{ г}}{46 \text{ г/моль}} = 1,087 \text{ моль}; \quad n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{50 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 2,78 \text{ моль};$$

$$x(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{1,087}{(1,087 + 2,78)} = 0,28; \quad x(\text{H}_2\text{O}) = 1 - 0,28 = 0,72.$$

2. Определим молярный объем ($\bar{V}_m(p-pa)$) данного раствора, исходя из его плотности ($\rho(p-pa)$) и средней молярной массы раствора ($M_{cp}(p-pa)$) по уравнению

$$\rho(p-pa) = \frac{M_{cp}(p-pa)}{\bar{V}_m(p-pa)}, \text{ откуда } \bar{V}_m(p-pa) = \frac{M_{cp}(p-pa)}{\rho(p-pa)}.$$

$$\begin{aligned} M_{cp}(p-pa) &= M(C_2H_5OH) \cdot x(C_2H_5OH) + M(H_2O) \cdot x(H_2O) = \\ &= 46 \cdot 0,28 + 18 \cdot 0,72 = 25,84 \text{ г/моль.} \end{aligned}$$

$$\bar{V}_m(p-pa) = \frac{25,84 \text{ г/моль}}{0,914 \text{ г/мл}} = 28,27 \text{ мл/моль.}$$

3. Рассчитаем парциальный молярный объем этанола $\bar{V}(C_2H_5OH)$

$$\bar{V}_m(p-pa) = \bar{V}(C_2H_5OH) \cdot x(C_2H_5OH) + \bar{V}(H_2O) \cdot x(H_2O),$$

отсюда

$$\begin{aligned} \bar{V}(C_2H_5OH) &= \frac{\bar{V}_m(p-pa) - \bar{V}(H_2O) \cdot x(H_2O)}{x(C_2H_5OH)} = \\ &= \frac{28,27 - 0,72 \cdot 17,4}{0,28} = 58,35 \text{ мл/моль.} \end{aligned}$$

Ответ: $\bar{V}(C_2H_5OH) = 58,35 \text{ мл/моль.}$

Задача 51. Парциальный молярный объем растворенного вещества (2) в разбавленном растворе дается выражением $\bar{V}_2 = a + bm$, где m – моляльность растворенного вещества, a и b – константы. Выразите парциальный молярный объем растворителя (1) $\bar{V}_1$ через a , b , m и количественные характеристики растворителя.

Решение. $\bar{V}_2 = a + bm$, тогда $d\bar{V}_2 = b \cdot dm$.

Исходя из второго уравнения Гиббса–Дюгема (5.6) [1], имеем $n_1 d\bar{V}_1 + n_2 d\bar{V}_2 = 0$, где $n_1 = 1000 / M_1$ (M_1 – молярная масса растворителя); $n_2 = m$.

$$d\bar{V}_1 = - \left(\frac{n_2}{n_1} \right) d\bar{V}_2 = - \frac{(mM_1b)}{1000} dm,$$

тогда

$$\bar{V}_1 = - \frac{(m^2 M_1 b)}{2000} + \text{const}.$$

При $m = 0$, $\bar{V}_1 = V_1^\circ = \text{const}$ (V_1° – мольный объем чистого растворителя).

Следовательно,

$$\bar{V}_1 = V_1^\circ - \frac{(m^2 M_1 b)}{2000}.$$

5.2. Расчет парциальных мольных величин термодинамических функций

Задача 52. В системе ртуть (1) – таллий (2) с молярной долей таллия $x_2 = 0,45$ при $T = 298$ К парциальные молярные энергии Гиббса имеют значение $\bar{G}_1 = -2130$ Дж/моль и $\bar{G}_2 = -163,3$ Дж/моль, парциальные молярные энтропии равны $\bar{S}_1 = 5,4$ Дж/(моль · К) и $\bar{S}_2 = 3,48$ Дж/(моль · К). Определите изменение энергии Гиббса $\Delta G_{\text{уд}}$, энтропии $\Delta S_{\text{уд}}$ и энтальпии $\Delta H_{\text{уд}}$, если образуется 1 кг раствора ртути и таллия данной концентрации. Вычислите парциальную молярную энтальпию ртути и таллия.

Решение. Для одного моля раствора:

$$\Delta G = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 = 0,55(-2130) + 0,45(-163,3) = -1245 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta S = x_1 \bar{S}_1 + x_2 \bar{S}_2 = 0,55 \cdot 5,4 + 0,45 \cdot 3,48 = 4,54 \text{ Дж/(моль · К)}.$$

Молярная масса одного моля раствора

$$M_{\text{р-р}} = x_1 M_1 + x_2 M_2 = 0,55 \cdot 200,6 + 0,45 \cdot 204,4 = 202,3 \text{ г/моль}.$$

Для 1 кг раствора

$$\Delta G_{\text{уд}} = -1245 \cdot 1000/202,3 = -6150 \text{ Дж/кг},$$

$$\Delta S_{\text{уд}} = 4,54 \cdot 1000/202,3 = 22,4 \text{ Дж/(кг K)}.$$

Вычисляем $\Delta H_{\text{уд}}$ для 1 кг раствора:

$$\Delta H_{\text{уд}} = \Delta G_{\text{уд}} + T\Delta S_{\text{уд}} = -6150 + 298 \cdot 22,4 = 525 \text{ Дж/кг}.$$

Парциальные молярные энтальпии ртути и таллия:

$$\bar{H}_1 = \bar{G}_1 + T\bar{S}_1 = -2130 + 298 \cdot 5,4 = -521 \text{ Дж/моль},$$

$$\bar{H}_2 = \bar{G}_2 + T\bar{S}_2 = -163,3 + 298 \cdot 3,48 = 874 \text{ Дж/моль}.$$

5.3. Расчет объема раствора и его изменения

Задача 53. Молярные объемы CCl_4 и C_6H_6 равны $0,09719$ и $0,08927 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно, а их парциальные молярные объемы в эквимольном растворе равны $0,10010$ и $0,10640 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте молярный объем эквимольного раствора и изменение объема при смешении.

Решение. Молярный объем раствора равен (5.5) [1]:

$$\begin{aligned} V_m &= x_1 \cdot \bar{V}_1 + x_2 \cdot \bar{V}_2 = 0,5 \cdot 0,10010 + 0,5 \cdot 0,10640 = \\ &= 0,10325 \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1}) \end{aligned}$$

Общий объем до смешения равен:

$$V_0 = 0,5 \cdot 0,09719 + 0,5 \cdot 0,08927 = 0,09323 \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1});$$

Согласно (5.7) и (5.8) [1], изменение объема при смешении:

$$\Delta V^m = V_m - V_0 = 0,10325 - 0,09323 = 0,01002 \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1}).$$

Ответ: $0,10325 \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1}); 0,01002 \text{ (л} \cdot \text{моль}^{-1})$.

Задача 54. Как изменится объем раствора, содержащего 40 % (мас.) этанола (компонент 2), при добавлении 100 г этанола к большому объему раствора, если изменение объема раствора при добавлении 1 моль воды $-0,4 \text{ см}^3/\text{моль}$? Плотности раствора $0,936 \text{ г/см}^3$, воды $1,000 \text{ г/см}^3$ и этанола $0,790 \text{ г/см}^3$.

Решение. Изменение объема раствора при добавлении 100 г этанола вычисляем по уравнению (5.7) [1]:

$$\Delta V = \frac{100}{M_2} \Delta V_2 = \frac{100}{M_2} (\bar{V}_2 - V_2^0).$$

Учитывая, что $V_2^0 = M_2 / \rho_2$, получаем

$$\Delta V = \frac{100}{M_2} \bar{V}_2 - \frac{100}{\rho_2},$$

где M_2 – молекулярная масса спирта; ρ_2 – плотность этанола; $\bar{V}_2$ – парциальный мольный объем этанола.

Общий объем раствора: $V_{\text{общ}} = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$, отсюда

$$\bar{V}_2 = (V_{\text{общ}} - n_1 \bar{V}_1) / n_2.$$

Учитывая, что $V_{\text{общ}} = 100 / \rho$; $n_1 = m_1 / M_1$; $n_2 = m_2 / M_2$; $\bar{V}_1 = V_1^0 + \Delta V_1$; $V_1^0 = M_1 / \rho_1$ получаем

$$\bar{V}_2 = \frac{100 M_2}{\rho m_2} - \frac{M_2 m_1}{\rho_1 m_2} - \frac{M_2 m_1}{M_1 m_2} \Delta V_1.$$

Окончательно

$$\begin{aligned} \Delta V &= \frac{10^4}{\rho m_2} - \frac{100 m_1}{\rho_1 m_2} - \frac{100 m_1}{M_1 m_2} \Delta V_1 - \frac{100}{\rho_2} = \\ &= \frac{10^4}{0,936 \cdot 40} - \frac{100 \cdot 60}{1 \cdot 40} - \frac{100 \cdot 60}{18 \cdot 40} (-0,4) - \frac{100}{0,87} = \\ &= 257 - 150 + 3 - 115 = -5 \text{ см}^3 \end{aligned}$$

Ответ: $\Delta V = -5 \text{ см}^3$.

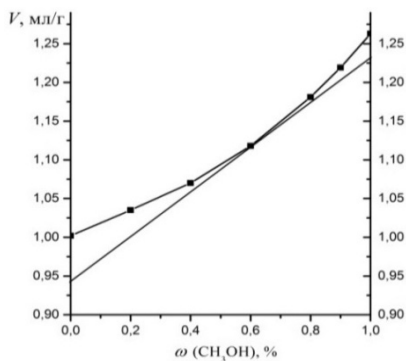
5.4. Расчет парциальных молярных величин с использованием графических методов

Задача 55. Вычислите методом пересечения парциальные молярные объемы воды и метилового спирта для 60 %-го раствора метанола при 293,2 К. Вычислите относительный $\Delta V_{\text{CH}_3\text{COOH}}^m$ и кажущийся парциальные молярные объемы метанола в этом растворе. Для расчета используйте данные о зависимости плотности растворов метанола от концентрации:

CH ₃ OH, %	0	20	40	60	80	90	100
ρ , г/мл	0,9982	0,9666	0,9345	0,8946	0,8469	0,8202	0,7917

Решение. Пересчитываем массовые доли, выраженные в процентах, в массовые соотношения, а плотности – в удельные объемы и получаем

CH ₃ OH, %	0	20	40	60	80	90	100
$\omega_{\text{CH}_3\text{OH}}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0
V , мл/г	1,002	1,035	1,070	1,118	1,181	1,219	1,263



Строим график зависимости $V = f(\omega_{\text{CH}_3\text{OH}})$. Проводим касательную к кривой в точке, соответствующей $\omega_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,6$. Отрезки на осях дают парциальные удельные объемы $\bar{V}_i$:

$$\bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,230 \text{ мл/г;}$$

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,940 \text{ мл/г.}$$

Парциальные молярные объемы находим по уравнению

$$\bar{V}_i \text{ (мл/моль)} = \bar{V}_i \text{ (мл/г)} \cdot M_i \text{ (г/моль)};$$

$$\bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,230 \cdot 32 = 39,36 \text{ мл/моль};$$

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 0,940 \cdot 18 = 16,92 \text{ мл/моль}.$$

Относительный парциальный молярный объем $\Delta V_{\text{CH}_3\text{COOH}}^m$ вычисляем по уравнению (5.7) [1]:

$$\Delta V_{\text{CH}_3\text{OH}}^m = \bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} - V_{\text{CH}_3\text{OH}}^\circ M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 39,36 - 1,263 \cdot 32 = -1,056 \text{ мл/моль}.$$

Кажушийся молярный объем $V_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{каж}}$ вычисляем по уравнению (5.20) [1]:

$$V_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{каж}} = \frac{V_{\text{общ}} - n_{\text{H}_2\text{O}} V_m(\text{H}_2\text{O})}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}},$$

где

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}; \quad n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\omega_{\text{CH}_3\text{OH}}}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}}; \quad V_m(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ мл/моль};$$

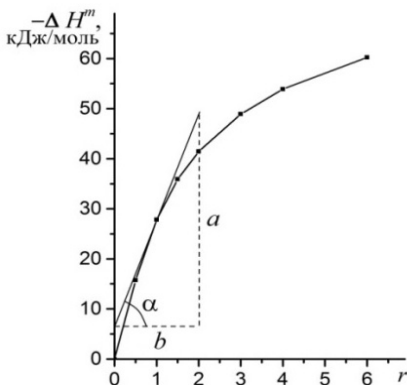
$$V_{\text{общ}} = \bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot n_{\text{CH}_3\text{OH}} + \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}.$$

После подстановки окончательно получаем

$$V_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{каж}} = \bar{V}_{\text{CH}_3\text{OH}} + \left(\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} - V_m(\text{H}_2\text{O}) \right) \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CH}_3\text{OH}}} = 38,08 \text{ мл/моль}.$$

Задача 56. Вычислите дифференциальные теплоты растворения серной кислоты $\Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}^m$ и воды $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^m$ для 84,5 %-го раствора. Используйте данные о зависимости интегральной теплоты растворения от концентрации при 298 К:

$r = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$	0	0,5	1	1,5	2	3	4	6
$-\Delta H^m$, кДж/моль	0	15,73	27,8	35,90	41,45	48,92	53,89	60,23



Решение. Концентрации выражены таким образом, что число молей растворенного вещества H_2SO_4 остается постоянным, а число молей растворителя H_2O изменяется. Значение ΔH^m соответствует теплоте образования раствора, содержащего 1 моль H_2SO_4 и r моль воды. Поэтому целесообразно без дополнительных пересчетов, построив график $-\Delta H^m = f(r)$, найти $\Delta H^m_{(\text{H}_2\text{O})}$ методом

касательных, а $\Delta H^m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ вычислить по уравнению Гиббса–Дюгема. Выражаем концентрацию 84,5 %-го раствора как молярное соотношение

$$r = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \omega_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = \frac{15,5 \cdot 98}{18 \cdot 84,5} = 1.$$

Построив график $-\Delta H^m = f(r)$, в точке кривой, соответствующей $r = 1$, проводим касательную. Тангенс угла наклона равен $-\Delta H^m_{\text{H}_2\text{O}}$ в растворе данного состава:

$$\Delta H^m_{\text{H}_2\text{O}} = -\text{tg } \alpha = -\frac{a}{b} = -\frac{(49 - 7)}{2} = -21,0 \text{ кДж/моль}$$

Значение $\Delta H^m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ рассчитываем по уравнению (5.5) [1]:

$$\Delta H^m = n_{\text{H}_2\text{O}} \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^m + n_{\text{H}_2\text{SO}_4} \Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}^m ,$$

или

$$\Delta H^m = r \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^m + 1 \cdot \Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}^m ,$$

откуда

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}^m = \Delta H^m - r \Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^m = -27,8 - 1 \cdot (21,0) = -6,8 \text{ кДж/моль.}$$

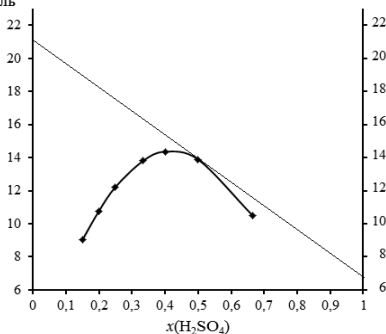
Задача 57. Вычислите дифференциальные теплоты растворения серной кислоты и воды для 84,5 %-го раствора методом пересечений, используя значения интегральных теплот растворения (см. задачу 56).

Решение. При использовании метода пересечений концентрации выражают или в молярных долях x , или в процентах ω . Интегральную теплоту растворения относят к 1 моль раствора, поэтому значения r и ΔH^m пересчитывают на $x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1/(r+1)$ и $\Delta H^m / (n_1 + n_2) = \Delta H^m \cdot x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$. Исходные данные и результаты расчета запишем в виде таблицы.

$r = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{SO}_4}}$	0	0,5	1	1,5	2	3	4	6
$x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$	0	0,666	0,5	0,4	0,33	0,25	0,20	0,15
$-\Delta H^m$, кДж/моль	0	15,73	27,8	35,90	41,45	48,92	53,89	60,23
$-\Delta H^m \cdot x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, кДж/моль	0	10,48	13,89	14,36	13,80	12,23	10,78	9,03

Строим график в координатах $-\Delta H^m / (n_1 + n_2) - x_{\text{H}_2\text{SO}_4}$. Молярное отношение 84,5 %-го раствора $r = 1$ (см. задачу 56); молярная доля

$-\Delta H^m / (n_1 + n_2)$,
кДж/моль



$x_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,5$. В точке кривой, соответствующей абсциссе 0,5, проводим касательную. Точки пересечения касательной с осями ординат дают значения дифференциальных теплот растворения:

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}^m = -6,85 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_{(\text{H}_2\text{O})}^m = -20,9 \text{ кДж/моль}.$$

5.5. Расчет относительной парциальной молярной энтропии компонента раствора

Задача 58. Вычислите относительную парциальную молярную энтропию воды $\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^m$ для 84,5 %-го раствора серной кислоты при 25 °С. Давления насыщенных паров над водой и над раствором равны $3,167 \cdot 10^3$ и 5,198 Па соответственно.

Решение. Относительную парциальную молярную энтропию рассчитываем по уравнению (5.13) с учетом (5.14) [1]:

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^m = \frac{\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^m}{T} - R \ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^m}{T} - R \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^\circ},$$

где $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^m = -20,9 \text{ кДж/моль}$ (см. задачу 57).

$$\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^m = -\frac{20,9}{298} - 8,314 \ln \frac{5,198}{3,167 \cdot 10^3} = 53,24 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Ответ: $\Delta S_{\text{H}_2\text{O}}^m = 53,24 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

5.6. Расчеты с использованием химического потенциала компонента раствора

Задача 59. Вычислите химический потенциал и изменение химического потенциала при растворении ацетона в воде, если $x_{\text{ацетон}} = 0,318$, $p_{\text{ацетон}} = 152$ мм рт. ст., $p_{\text{ацетон}}^{\circ} = 229$ мм рт. ст. Остальные данные возьмите из справочника.

Решение. Запишем выражение для химического потенциала (2.92) с учетом (5.14) [1]:

$$\mu_{\text{ацетон}} = \mu_{\text{ацетон}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{ацетон}} = \mu_{\text{ацетон}}^{\circ} + RT \ln \frac{p_{\text{ацетон}}}{p_{\text{ацетон}}^{\circ}},$$

где $\mu_{\text{ацетон}}^{\circ} = \Delta_f G_{\text{ацетон}}^{\circ} = -153,05$ кДж/моль, тогда

$$\mu_{\text{ацетон}} = -153,05 + 8,314 \cdot 298 \ln \frac{152}{229} = -154,07 \text{ кДж/моль.}$$

Тогда для изменения химического потенциала получаем

$$\begin{aligned} \Delta\mu &= \mu_{\text{ацетон}} - \mu_{\text{ацетон}}^{\circ} = RT \ln \frac{p_{\text{ацетон}}}{p_{\text{ацетон}}^{\circ}} = \\ &= 8,314 \cdot 298 \ln \frac{152}{229} = -1,015 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Задача 60. Вычислите относительную парциальную молярную энтропию серебра ΔS_{Ag}^m для раствора Ag – Au с молярной долей серебра 30 %, если зависимость давления (Па) насыщенного пара чистого серебра над твердым раствором от температуры выражается уравнениями

$$\lg p_{\text{Ag}}^{\circ} = -\frac{16350}{T} + 12,805,$$

$$\lg p_{\text{Ag}} = -\frac{15250}{T} + 11,118.$$

Решение. Относительную парциальную молярную энтропию серебра определяем по уравнению (5.10) [1]:

$$\Delta S_{\text{Ag}}^m = - \left(\frac{\partial \Delta \mu_{\text{Ag}}}{\partial T} \right)_{p, x_{\text{Ag}}}.$$

Для решения задачи необходимо вывести уравнение зависимости относительного химического потенциала от температуры для заданного раствора (см. задачу 59):

$$\begin{aligned} \Delta \mu_{\text{Ag}} &= \mu_{\text{Ag}} - \mu_{\text{Ag}}^{\circ} = RT \ln \frac{p_{\text{Ag}}}{p_{\text{Ag}}^{\circ}} = 2,3RT \lg \frac{p_{\text{Ag}}}{p_{\text{Ag}}^{\circ}} = \\ &= 2,3RT (\lg p_{\text{Ag}} - \lg p_{\text{Ag}}^{\circ}) = \\ &= 2,3 \cdot 8,314T \left(-\frac{15250}{T} + 11,118 + \frac{16350}{T} - 12,805 \right) = 21034 - 32,26T. \end{aligned}$$

Находим производную $\left(\frac{\partial \Delta \mu_{\text{Ag}}}{\partial T} \right)_{p, x_{\text{Ag}}}$, продифференцировав уравнение $\Delta \mu_{\text{Ag}} = f(T)$:

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu_{\text{Ag}}}{\partial T} \right)_{p, x_{\text{Ag}}} = -32,26 \text{ Дж/моль}, \quad \Delta S_{\text{Ag}}^m = -32,26 \text{ Дж/моль}.$$

6. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

6.1. Определение числа компонентов, независимых реакций и числа степеней свободы в системе

Задача 61. Определите число компонентов и число независимых реакций для системы, состоящей из O_2 , H_2 , NO , N_2O_4 и $H_2O_{(г)}$.

Решение. В случае гомогенной системы число компонентов равно рангу *формульной матрицы* – матрицы, каждый столбец которой выражает элементный состав одного составляющего вещества, а количество независимых реакций – разности между количеством составляющих и числом компонентов.

Число составляющих равно 5. Для определения числа компонентов и независимых реакций составляем формульную матрицу

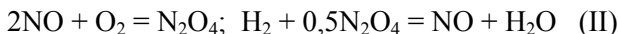
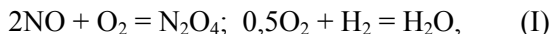
	O_2	H_2	NO	N_2O_4	H_2O
O	2	0	1	4	1
H	0	2	0	0	2
N	0	0	1	2	0

$$, [D] = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 & 4 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \end{bmatrix}$$

и определяем ее ранг. Определитель 3-го порядка

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

отличен от нуля, следовательно, ранг матрицы равен 3. Компонентами не может служить набор O_2 , NO и N_2O_4 , так как исключение из формульной матрицы 1-го и 3-го (1-го и 4-го или 3-го и 4-го столбцов) не изменяет ранга оставшейся матрицы. Поэтому в качестве компонентов можно взять, например, O_2 , H_2 , NO . Тогда независимыми реакциями будут две ($2 = 5 - 3$) реакции:

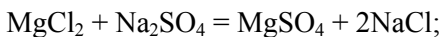


или любые линейные комбинации указанных четырех реакций.

Ответ: число компонентов – 3, число независимых реакций – 2.

Задача 62. Определить число степеней свободы в системе, содержащей смесь хлорида магния, сульфата натрия и воду.

Решение. Сначала определим число составляющих. Поскольку в растворе между MgCl_2 и Na_2SO_4 возможно обратимое взаимодействие, приводящее к образованию MgSO_4 и NaCl , то к самостоятельному существованию способны пять веществ: H_2O , MgCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , NaCl . Следовательно, составляющих 5. Для определения числа независимых компонентов K из числа составляющих нужно вычесть число химических реакций:



$$K = 5 - 1 = 4.$$

Число фаз подсчитываем так: 1 – газовая фаза (пары воды); 2 – раствор, содержащий ионы Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} ; 3 – кристаллы NaCl ; 4 – кристаллы MgCl_2 ; 5 – кристаллы Na_2SO_4 ; 6 – кристаллы MgSO_4 . Итак, $\Phi = 6$ (при стандартных условиях $\text{H}_2\text{O}_{(\text{т})}$ не существует).

Расчет степеней свободы проводим по уравнению (6.5) [1]:

$$C = 2 + K - \Phi = 2 + 4 - 6 = 0.$$

6.2. Расчеты с использованием уравнения Клаузиуса

Задача 63. Дана температурная зависимость давления насыщенного пара p над веществом в жидком и твердом состоянии.

Параметры	Границы раздела фаз						
	Ж Г			Т Ж	Т Г		
T, K	363,8	358,2	353,7	358,3	353,7	350,7	348,2
$p \cdot 10^{-6}, \text{Па}$	1,66	1,39	1,26	1,46	1,26	1,14	0,73

На графике зависимости p от T определите координаты тройной точки. Определите число термодинамических степеней свободы: а) в тройной точке; б) в области твёрдого, жидкого и газообразного состояния вещества; в) на линиях, разделяющих фазы: тв/ж, тв/газ, ж/газ.

Вычислите теплоту плавления вблизи тройной точки, если изменение объёма $\Delta V = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$ ($\text{м}^3 \cdot \text{Па} = \text{Дж}$).

Решение. В тройной точке сходятся все три границы раздела фаз: Т|Г, Т|Ж и Ж|Г. По данным таблицы, это точка с координатами $p_{\text{тр}} = 1,26 \cdot 10^6 \text{ Па}$, $T_{\text{тр}} = 353,7 \text{ К}$. Число независимых компонентов $K = 1$ (однокомпонентная система), число фаз $\Phi = 3$ (Т, Ж и Г), число внешних факторов $n = 2$. Вариантность системы $C = K - \Phi + n = 1 - 3 + 2 = 0$. Для данных условий тройная точка имеет единственное значение.

В областях твёрдого Т, жидкого Ж и газообразного Г состояний вещества $K = 1$, $\Phi = 1$, $n = 2$, $C = K - \Phi + n = 1 - 1 + 2 = 2$. Можно произвольно изменять T и p , не нарушая числа и природы фаз.

На линиях, разделяющих фазы (тв/ж, тв/газ, ж/газ) $K = 1$, $\Phi = 2$, $n = 2$, $C = K - \Phi + n = 1 - 2 + 2 = 1$. Можно произвольно изменять только одну переменную, а именно p или T .

Для вычисления теплоты плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ вблизи тройной точки возьмём температуру и давление для тройной точки и близлежащей точки на линии Т|Ж. Расчёт $\Delta H_{\text{пл}}$ проводим по уравнению Клаузиуса (6.13) [1]:

$$\Delta H_{\text{пл}} = \frac{T_{\text{пл}} \Delta V \Delta p}{\Delta T} = \frac{353,7 \cdot 1 \cdot 10^{-3} (1,46 - 1,26) \cdot 10^6}{358,3 - 353,7} = 15378 \text{ Дж/моль}.$$

Задача 64. При плавлении 1 кг дифениламина объем вещества увеличивается на $9,58 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{кг}$. Известно, что $T_{\text{пл}} = 327 \text{ К}$, молярная масса $M = 169 \text{ г/моль}$, $dT/dp = 2,67 \cdot 10^{-7} \text{ К/Па}$. Определите молярную теплоту плавления дифениламина.

Решение. Проводим расчет по уравнению Клаузиуса (6.13) [1]:

$$\Delta H_{\text{пл}} = \frac{T_{\text{пл}} \Delta V M}{(dT / dp)} = \frac{327 \cdot 9,58 \cdot 10^{-5} \cdot 169 \cdot 10^{-3}}{2,67 \cdot 10^{-7}} = 19840 \text{ Дж/моль}.$$

Ответ: 19 840 Дж/моль.

Задача 65. Плотность твердого фенола 1072 кг/м^3 , жидкого 1056 кг/м^3 , теплота его плавления $1,044 \cdot 10^5 \text{ Дж/кг}$, температура замерзания $314,2 \text{ К}$ при давлении $1,0132 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Вычислите dp/dT и температуру плавления фенола при $5,065 \cdot 10^7 \text{ Па}$.

Решение. По уравнению Клаузиуса (6.13) [1] рассчитываем dp/dT :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}})}; \Delta V = \frac{1}{\rho_{\text{ж}}} - \frac{1}{\rho_{\text{тв}}} = \frac{1}{1056} - \frac{1}{1072} = 1,41 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}^3}{\text{кг}}.$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{1,044 \cdot 10^5}{314,2 \cdot 1,41 \cdot 10^{-5}} = 2,356 \cdot 10^7 \frac{\text{Па}}{\text{К}}.$$

$$\frac{dT}{dp} = 4,244 \cdot 10^{-8} \frac{\text{К}}{\text{Па}}.$$

Чтобы вычислить температуру плавления при заданном внешнем давлении, принимаем, что dT/dp в интервале давлений $1,0132 \cdot 10^5 \dots 5,065 \cdot 10^7$ Па – величина постоянная, равная $4,244 \cdot 10^{-8}$ К/Па. Тогда

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = 4,244 \cdot 10^{-8} \int_{p_1}^{p_2} dp$$

$$T_2 = 314,2 + 4,244 \cdot 10^{-8} (5,065 \cdot 10^7 - 1,0132 \cdot 10^5) = 316,34 \text{ К}.$$

Ответ: $4,244 \cdot 10^{-8}$ К/Па; 316,34 К.

6.3. Расчеты с использованием уравнения Клаузиуса–Клапейрона

Задача 66. По данным задачи 63 вычислите теплоту испарения и сублимации (возгонки) вблизи тройной точки. Проверьте, выполняется ли правило (6.22) [1]? Значения p_1 и T_1 – на линии Ж|Г, p_2 и T_2 – на линии Т|Г.

Решение. Для расчета теплоты возгонки преобразуем выражение (6.20) [1]:

$$\Delta H_{\text{исп}} = \frac{RT_{\text{т}} T_1}{(T_1 - T_{\text{т}})} \ln \frac{p_1}{p_{\text{т}}} = \frac{8,31 \cdot 353,7 \cdot 358,2}{(358,2 - 353,7)} \ln \frac{1,39}{1,26} = 22973 \text{ Дж/моль}.$$

Теплота возгонки равна:

$$\Delta H_{\text{возг}} = \frac{RT_{\text{тт}}T_2}{(T_2 - T_{\text{тт}})} \ln \frac{p_2}{p_{\text{тт}}} = \frac{8,31 \cdot 353,7 \cdot 350,7}{(350,7 - 353,7)} \ln \frac{1,14}{1,26} = 37415 \text{ Дж/моль.}$$

Согласно (6.22) [1] вблизи тройной точки:

$$\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}}.$$

По нашим результатам $\Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}} = 22973 + 15378 = 38351 \text{ Дж/моль}$, $\Delta H_{\text{возг}} = 37415 \text{ Дж/моль}$. Правило (6.22) [1] выполняется.

Задача 67. Получены следующие данные для давления паров жидкого и твердого SnBr_4 при различных температурах [J. Phys. Chem 64(1960) 737].

Твердый SnBr_4											
$t, ^\circ\text{C}$	7,4	9,8	11,4	13,4	15,5	17,2	18,6	21,0	22,2	24,6	25,3
p , мм рт. ст.	0,098	0,116	0,133	0,149	0,199	0,223	0,254	0,321	0,359	0,424	0,467
Жидкий SnBr_4											
$t, ^\circ\text{C}$	30,7	31,0	34,9	35,8	37,4	41,4					
p , мм рт. ст.	0,746	0,753	0,985	1,031	1,160	1,493					

Рассчитайте для SnBr_4 : а) тройную точку; б) мольную энтальпию возгонки и в) мольную энтальпию плавления. В случаях (б) и (в) найдите энтальпии алгебраическим и графическим методами.

Решение.

а) Построим график зависимости $\lg p$ от $1/T$ для твердого SnBr_4 и такой же график для жидкости, для этого пересчитываем исходные данные.

Твердый SnBr ₄				
$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$1/T \cdot 10^3$	$p, \text{мм рт. ст.}$	$\lg p$
7,4	280,55	3,564	0,098	-1,0088
9,8	282,95	3,534	0,116	-0,9355
11,4	284,55	3,514	0,133	-0,8761
13,4	286,55	3,490	0,149	-0,8268
15,5	288,65	3,464	0,199	-0,7011
17,2	290,35	3,444	0,223	-0,6517
18,6	291,75	3,428	0,254	-0,5952
21,0	294,15	3,400	0,321	-0,4935
22,2	295,35	3,386	0,359	-0,4449
24,6	297,75	3,359	0,424	-0,3726
25,3	298,45	3,351	0,467	-0,3307
28,0	301,15	3,321	0,577	-0,2388
Жидкий SnBr ₄				
$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$1/T \cdot 10^3$	$p, \text{мм рт. ст.}$	$\lg p$
30,7	303,85	3,291	0,746	-0,1273
31,0	304,15	3,288	0,753	-0,1232
34,9	308,05	3,246	0,985	-0,006564
35,8	308,95	3,237	1,031	0,01326
37,4	310,55	3,220	1,160	0,06446
41,4	314,55	3,179	1,493	0,1741

Правильнее строить зависимость $\lg p$ от $1/T$, а не p от T , потому что зависимость $\lg p$ от $1/T$ является прямолинейной и может быть экстраполирована, тогда как зависимость p от T выражается кривой, и малое количество исходных данных недостаточно для построения графика этой функции.

Строим график в Microsoft Excel. Для нахождения тройной точки необходимо найти точку пересечения прямых либо решить уравнение,

приравняв функции, выражающие зависимости давления насыщенного пара от обратной температуры. Учитывая, что $\lg p = y$, а $1/T \cdot 10^3 = x$, имеем

$$\begin{aligned} -2,709x + 8,7864 &= \\ &= -3,2601x + 10,585, \end{aligned}$$

$$x = 3,2637, \text{ или } T = 306,4 \text{ К.}$$

б) *Алгебраический метод.*

Интегрируя уравнение Клаузиуса–Клапейрона (6.15), имеем (6.20) [1]:

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta H_{\text{субл}}}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Для нахождения средней теплоты сублимации подставляем значения температуры и давления для двух крайних точек:

$$\lg \frac{0,577}{0,098} = -\frac{\Delta H_{\text{субл}}}{2,303 \cdot 8,314} \left(\frac{1}{301,15} - \frac{1}{280,55} \right),$$

откуда

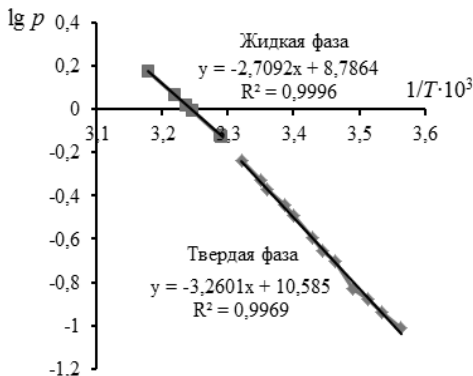
$$\Delta H_{\text{субл}} = 60,463 \text{ кДж/моль.}$$

Графический метод. Из уравнения Клаузиуса–Клапейрона при неопределенном интегрировании получаем (6.19) [1] или при переходе к десятичным логарифмам:

$$\lg p = -\frac{\Delta H}{2,303R} \frac{1}{T} + \text{const}.$$

Это значит, что зависимость $\lg p$ от $1/T$ должна выражаться прямой с тангенсом угла наклона, равным $-\Delta H/(2,303R)$. Таким образом, исходя из уравнения линейной зависимости для процесса сублимации (твердая фаза) имеем

$$-\frac{\Delta H_{\text{субл}}}{2,303R} = -3,2601 \cdot 10^3,$$



откуда

$$\Delta H_{\text{субл}} = 3,2601 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \cdot 8,314 = 62,422 \text{ кДж/моль.}$$

Для процесса испарения (жидкая фаза) имеем

$$-\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{2,303R} = -2,7092 \cdot 10^3,$$

откуда

$$\Delta H_{\text{исп}} = 2,2601 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \cdot 8,314 = 51,873 \text{ кДж/моль.}$$

в) Найдем энтальпию плавления из соотношения (6.22) [1]:

$$\Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{субл}} - \Delta H_{\text{исп}} = 62,422 - 51,873 = 10,549 \text{ кДж/моль.}$$

Задача 68. Зависимость давления пара (мм рт. ст.) от температуры для жидкого металлического цинка выражается уравнением

$$\lg p = -\frac{6697}{T} - 1,2 \lg T + 12,247.$$

Вычислите теплоту испарения цинка при температуре плавления 692,7 К.

Решение. Теплоту испарения цинка при 692,7 К рассчитаем по уравнению (6.18) [1], преобразовав его к виду

$$\Delta H_{\text{исп}} = \left(\frac{d \ln p}{dT} \right) RT^2.$$

Дифференцируя уравнение зависимости давления пара жидкого металлического цинка от температуры

$$\ln p = -\frac{6697 \cdot 2,3}{T} - 1,2 \ln T + 12,247 \cdot 2,3,$$

получаем

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{6697 \cdot 2,3}{T^2} - \frac{1,2}{T}.$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = 6997 \cdot 2,3 \cdot 8,31 - 1,2 \cdot 8,31 \cdot 692,7 = 126,826 \text{ кДж/моль.}$$

Ответ: 126,826 кДж/моль.

Задача 69. Для процесса испарения CH_4 с помощью графика получили $d \lg p = -0,96$, $d(1/T) = 2,22 \cdot 10^{-3}$. Определить теплоту испарения.

Решение. Расчет теплоты испарения метана проводим по (6.18) [1], преобразовав его к виду

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{исп}} &= -2,3R(d \lg p / d(1/T)) = \\ &= 2,3 \cdot 8,31(-0,96) / 2,22 \cdot 10^{-3} = 8270 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

Ответ: 8270 Дж/моль.

6.4. Расчеты с использованием правила Трутона

Задача 70. По правилу Трутона (6.23) [1] рассчитайте теплоту испарения диэтилового эфира при нормальной температуре кипения $T_{\text{н.т.к}} = 307,9 \text{ К}$.

Решение. $\Delta H_{\text{исп}} = 88,66 \cdot T_{\text{н.т.к}} = 88,66 \cdot 307,9 = 27298 \text{ Дж/моль.}$

Ответ: 2798 Дж/моль.

6.5. Равновесие полиморфных фаз

Задача 71. Вычислите теплоту фазового превращения $\alpha\text{-FeS} \rightarrow \beta\text{-FeS}$ при 298 К. Считайте, что $\Delta C_p = \text{const}$ в интервале температур $T_{\text{пр}} + 298 \text{ К}$. Средние теплоемкости $\alpha\text{-FeS}$ и $\beta\text{-FeS}$ равны 54,85 и 53,845 Дж/моль соответственно; $T_{\text{пр}} = 411 \text{ К}$; энтальпия фазового перехода 4396,35 Дж/моль.

Решение. Согласно уравнению (1.26) [1]:

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{ф.п}} H(298) &= \Delta_{\text{ф.п}} H(T_{\text{пр}}) + \Delta_{\text{ф.п}} \bar{C}_p (298 - T_{\text{пр}}), \\ \Delta_{\text{ф.п}} \bar{C}_p &= \bar{C}_p(\beta - \text{FeS}) - \bar{C}_p(\alpha - \text{FeS}) = 53,845 - 54,85 = \\ &= -1,005 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}, \end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{ф.п}} H(298) = 4396,35 - 1,01(298 - 411) = 4510,78 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Ответ: 4510,78 Дж/моль.

Задача 72. Рассчитайте давление, при котором графит и алмаз находятся в равновесии при 25 °С. $\Delta_f G^\circ$ алмаза равно 2,900 кДж/моль. Примите плотности графита и алмаза, равными 2,25 и 3,51 г/см³ соответственно и не зависящими от давления.

Решение. Изменение объема при переходе от графита к алмазу равно

$$\Delta V = 12 \left(\frac{1}{3,51} - \frac{1}{2,25} \right) 10^{-6} = -1,91 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

При начальном давлении p_1 разность мольных энергий Гиббса ΔG_1 равна 2900 Дж/моль, а при конечном давлении p_2 разность $\Delta G_2 = 0$.

Поскольку согласно (2.65) [1]:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \Delta V, \text{ то } \int_1^{p_2} d\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \Delta V dp = \Delta G_2 - \Delta G_1 = \Delta V(p_2 - p_1),$$

отсюда

$$p_2 = \frac{\Delta G_2 - \Delta G_1}{\Delta V} + p_1 = \frac{0 - 2900}{-1,91 \cdot 10^{-6}} + 101325 =$$

$$= 1,52 \cdot 10^9 \text{ Па} = 1,5 \cdot 10^4 \text{ атм.}$$

Ответ: $1,5 \cdot 10^4$ атм.

6.6. Расчет температуры плавления при различных давлениях

Задача 73. Лёд плавится при $T_1 = 273$ К, если давление $p_1 = 101325$ Па. При этом теплота плавления $\Delta_{пл} H_m = 6010$ Дж/моль, удельные объемы льда и воды равны 991,1 и 916,6 см³/кг соответственно. Какое давление p_2 нужно приложить, чтобы температура плавления стала $T_2 = 271$ К?

Решение. Переведем мольную теплоту плавления в удельную:

$$\Delta_{пл} H_{уд} = 6010/0,018 = 333888 \text{ Дж/кг.}$$

Изменение объема при плавлении льда:

$$\Delta V = V_{ж} - V_{л} = 916,6 - 991,1 = -74,5 \text{ см}^3/\text{кг} = -74,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{кг.}$$

Вычислим значение производной dT/dp из уравнения (6.13) [1]:

$$dT/dp = T_1 \Delta V / \Delta_{\text{пл}} H_{\text{уд}} = 273(-74,5 \cdot 10^{-6}) / 333888 = -6,1 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па};$$

$dT/dp < 0$, при увеличении давления температура плавления льда снижается.

Найдем давление p_2 :

$$\Delta T / \Delta p = -6,1 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па, где } \Delta T = 271 - 273 = -2 \text{ К,}$$

$$\Delta p = (-2) / (-6,1 \cdot 10^{-8}) = 3,28 \cdot 10^7 \text{ Па,}$$

$$p_2 = p_1 + \Delta p = (0,01 + 3,28)10^7 = 3,29 \cdot 10^7 \text{ Па.}$$

Ответ: $3,29 \cdot 10^7 \text{ Па.}$

7. РАВНОВЕСИЕ «ЖИДКОСТЬ – ПАР» В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

7.1. Перегонка с водяным паром

Задача 74. Определите расходный коэффициент водяного пара при перегонке нитробензола с водяным паром, если смесь нитробензола и воды при атмосферном давлении кипит при 99°C . При этой температуре давление насыщенного пара нитробензола $36,0 \text{ гПа}$, а давление насыщенного пара воды $976,8 \text{ гПа}$.

Перегонка с водяным паром. Многие вещества при нагревании разлагаются при температурах более низких, чем их температуры кипения. Перегонку таких веществ проводят в вакууме или совместно с жидкостью, с которой они не смешиваются. На практике широко применяется **перегонка с водяным паром** – перегонка совместно с водой практически нерастворимых в ней различных веществ, особенно органических соединений. Этот метод основан на том, что системы, состоящие из взаимно нерастворимых компонентов, кипят при температурах более низких, чем температуры кипения чистых компонентов (см. 7.1) [1]. При перегонке двух взаимно нерастворимых жидкостей их относительные массовые количества (g_1/g_2) в конденсате определяются давлениями насыщенных паров (p_1° и p_2°) при данной температу-

ре и молекулярными массами (M_1 и M_2). Поскольку в паре, равновесном с двумя взаимно нерастворимыми жидкостями,

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{p_1^\circ}{p_2^\circ} = \frac{n_1}{n_2},$$

где x_1 и x_2 – мольные доли веществ, а их количества вещества определяются соотношениями $n_1 = g_1/M_1$ и $n_2 = g_2/M_2$, тогда

$$\frac{g_1}{g_2} = \left(\frac{p_1^\circ}{p_2^\circ} \right) \left(\frac{M_1}{M_2} \right).$$

В приведенных формулах индекс 1 относится к воде. Соотношение g_1/g_2 характеризует количество водяного пара, необходимое для перегонки единицы массы перегоняемого вещества, и называется **расходным коэффициентом водяного пара**. Этот коэффициент тем меньше, чем выше давление насыщенного пара перегоняемого вещества и чем больше его молекулярная масса.

Перегонку с водяным паром можно проводить и под вакуумом, если необходимо снизить температуру перегонки для предохранения жидкости от разложения.

Решение. Для определения расходного коэффициента водяного пара имеем:

$$\frac{g_1}{g_2} = \left(\frac{p_1^\circ}{p_2^\circ} \right) \left(\frac{M_1}{M_2} \right) = \frac{976,8}{36,0} \frac{18}{123} = 4 \text{ кг}.$$

Ответ: 4 кг.

7.2. Расчеты с использованием закона Рауля и Дальтона

Задача 75. Давление насыщенного пара бромбензола (1) и хлорбензола (2) при 132,3 °С соответственно равно 533 и 1016 гПа. Эти компоненты взаимно растворимы и образуют идеальную смесь. Определите: 1) состав смеси, кипящей при 132,3 °С под давлением 1013 гПа; 2) отношение числа молей хлорбензола к числу молей бромбензола в парах над смесью, содержащей: а) 1 % (мол.) C_6H_5Cl и б) 1 % (мол.) C_6H_5Br ; 3) направление изменения состава смеси при изотермной перегонке.

Решение

1. Определяем состав смеси, кипящей при $132,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 1013 гПа , для этого воспользуемся соотношением (4.5) [1] для идеального бинарного раствора:

$$p = p_1 + p_2 = p_1^{\circ} x_1 + p_2^{\circ} x_2 = p_1^{\circ} + (p_2^{\circ} - p_1^{\circ}) x_2,$$

где p_i – давление насыщенного пара компонента над раствором; p_i° – давление насыщенного пара над чистым компонентом; x_i – мольная доля i -го компонента в растворе. Преобразуем формулу относительно x_2 :

$$x_2 = \frac{p - p_1^{\circ}}{p_2^{\circ} - p_1^{\circ}} = \frac{1013 - 533}{1016 - 533} = 0,994 \text{ или } 99,4\% \text{ (мол.)},$$

тогда

$$x_1 = 100 - 99,4 = 0,6\%.$$

2. Находим отношение числа молей хлорбензола к числу молей бромбензола для 1% (мол.) $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$. Парциальное давление каждого из компонентов определяем согласно закону Рауля по формуле (4.3) [1]:

$$p_1 = p_1^{\circ} x_1 = 533 \cdot 0,99 = 527,7\text{ гПа};$$

$$p_2 = p_2^{\circ} x_2 = 1016 \cdot 0,01 = 10,16\text{ гПа}.$$

Парциальное давление компонента также можем найти по соотношению

$$p_i = p x'_i,$$

где p_i – давление насыщенного пара компонента над раствором (парциальное давление); p – общее давление насыщенного пара над идеальным раствором смеси; x'_i – мольная доля i -го компонента в паре. Тогда по закону Дальтона для отношения числа молей в парах имеем:

$$\frac{n'_1}{n'_2} = \frac{x'_1}{x'_2} = \frac{p_1}{p_2}.$$

Для нашего случая получаем

$$\frac{n'_2}{n'_1} = \frac{10,16}{527,7} = 0,019.$$

Определяем отношение числа молей хлорбензола к числу молей бромбензола для 1 % (мол.) C_6H_5Br :

$$p_1 = p_1^\circ x_1 = 533 \cdot 0,01 = 5,33 \text{ гПа};$$

$$p_2 = p_2^\circ x_2 = 1016 \cdot 0,99 = 1006 \text{ гПа}.$$

$$\frac{n'_2}{n'_1} = \frac{1006}{5,32} = 188,6.$$

3. Направление изменения состава смеси при изотермной перегонке определяем также по написанным выше соотношениям:

$$\frac{n'_2}{n'_1} = \frac{p_2}{p_1} = \frac{p_2^\circ x_2}{p_1^\circ x_1} = \frac{1016 x_2}{533 x_1} = 1,906 \frac{x_2}{x_1},$$

т.е. соотношение числа молей C_6H_5Cl к числу молей C_6H_5Br n'_2 / n'_1 в парах в 1,906 раз больше, чем отношение x_2 / x_1 в растворе. Поэтому в процессе перегонки состав жидкости будет обогащаться бромбензолом.

7.3. Построение диаграммы кипения смеси идеальных растворов

Задача 76. При температуре 100 °С давления насыщенных паров $SnCl_4$ 662 гПа и CCl_4 1932 гПа. При давлении 1013 гПа температура кипения $SnCl_4$ 114 °С и CCl_4 77 °С. Жидкая смесь $SnCl_4$ (1) – CCl_4 (2) подчиняется законам идеальных растворов.

Постройте: **1)** график в координатах давление пара (p, p_1, p_2) – состав жидкой смеси при 100 °С; **2)** график в координатах температура кипения – состав жидкой смеси и пара при 1013 гПа. Рассчитайте состав точек *C* и *D*, представленных на рис. 1, б. Определите температу-

ру кипения жидкой смеси 20 % (мол.) CCl_4 и состав равновесного с ней пара; состав жидкой смеси, закипающей при 85°C , и состав равновесного с ней пара; массу равновесных жидкости и пара, если 10 моль исходной жидкой смеси состава 80 % (мол.) CCl_4 кипит при 85°C (рис. 1, б).

Решение

1. Для построения графика в координатах давление пара – состав жидкой смеси при 100°C (рис. 1, а) откладываем на осях ординат $p_1^0 = 662$ гПа при 0,00 % (мол.) CCl_4 (точка А) и $p_2^0 = 1933$ гПа при 100 % (мол.) CCl_4 (точка В). Зависимость парциальных давлений обоих компонентов и общего давления пара от состава смеси в случае идеальных растворов изобразим на графике $(p, p_1, p_2) = f(x_2)$ прямыми линиями, соответствующими уравнениям законов Рауля (4.3) и Дальтона (4.5) [1].

2. Для построения графика в координатах температура кипения – состав жидкой смеси при 1013 гПа (рис. 1, б) откладываем на осях ординат $t_{\text{кип}}(1) = 114^\circ\text{C}$ при 0 % (мол.) CCl_4 (точка А) и $t_{\text{кип}}(2) = 77^\circ\text{C}$ при 100% (мол.) CCl_4 (точка В).

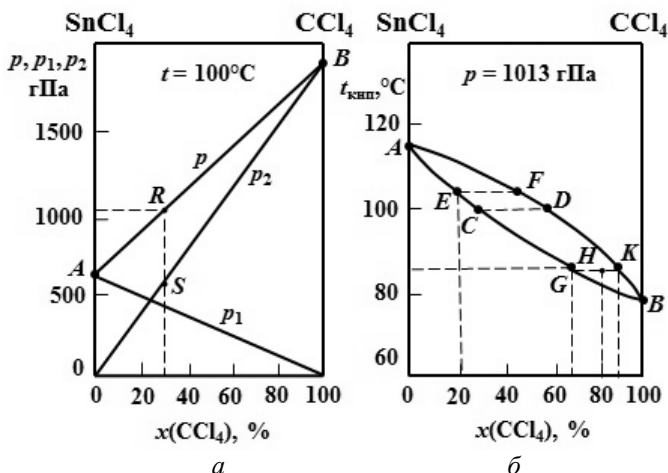


Рис. 1. Зависимость общего давления и парциальных давлений компонентов (а) и температуры кипения смеси от состава (б) системы $\text{SnCl}_4 - \text{CCl}_4$

Состав жидкой смеси, кипящей при 100 °С и 1013 гПа (точка *C*), определяем по рис. 1, *a*. Как видно, при 100 °С смесь около 28 % (мол.) CCl_4 имеет общее давление пара 1013 гПа (точка *R*, рис. 1, *a*).

Состав пара (точка *D*, рис. 1, *b*), равновесного с жидкой смесью $\text{SnCl}_4 - \text{CCl}_4$, кипящей при 100 °С, также находим по рис. 1, *a*. Как видно, парциальное давление CCl_4 в жидкой смеси, содержащей 28 % (мол.) CCl_4 , равно 533 гПа (точка *S*, рис. 1, *a*).

Искомый состав пара (мольную долю CCl_4 в паре) рассчитываем по закону Дальтона:

$$p_2 = px'_2,$$

тогда

$$x'_2 = \frac{p_2}{p} = \frac{533}{1013} = 0,53, \text{ или } 53 \% \text{ (мол.) } \text{CCl}_4$$

Откладываем точки *C* (100 °С, 28 % (мол.) CCl_4) и *D* (100 °С, 53 % (мол.) CCl_4) на графике (рис. 1, *b*). По точкам *ABC* проводим кривую температура кипения – состав жидкой смеси (линия жидкости); по точкам *ADB* кривую температура кипения – состав равновесного пара (линия пара).

3. Состав точки *C* (мольную долю CCl_4 в кипящей жидкости) (рис. 1, *b*) точно рассчитываем по уравнению (4.5) [1]:

$$x_2 = \frac{p - p_1^\circ}{p_2^\circ - p_1^\circ} = \frac{1013 - 662}{1932 - 662} = 0,276, \text{ или } 27,6 \% \text{ (мол.) } \text{CCl}_4.$$

Парциальное давление p_2 для CCl_4 при его содержании в жидкости равном 27,6 % (мол.) рассчитываем по закону Рауля (4.3) [1]:

$$p_2 = p_2^\circ x_2 = 1932 \cdot 0,276 = 533,2 \text{ гПа}.$$

Состав точки *D* (рис. 1, *b*) мы уже рассчитали выше по закону Дальтона.

4. Из графика (рис. 1, *b*) находим, что смесь 20 % (мол.) CCl_4 кипит около 104 °С (точка *E*) и состав равновесного с ней пара – около 45 % (мол.) CCl_4 (точка *F*).

5. Из графика (рис. 1, *b*) находим, что при 85 °С кипит жидкая смесь, содержащая ~66 % (мол.) CCl_4 (точка *G*), а равновесный с ней пар содержит ~86 % (мол.) CCl_4 (точка *K*).

6. Определяем число молей пара и жидкости, которые находятся в равновесии при 85 °С (при условии, что состав системы в количестве 10 моль характеризуется фигуративной точкой H), по правилу рычага отношение числа молей пара к числу молей жидкости по точкам G , H и K согласно (7.2) [1] равно:

$$\frac{n_{\text{п}}}{n_{\text{ж}}} = \frac{\overline{GH}}{\overline{HK}} = \frac{80 - 66}{86 - 80} = \frac{14}{6} = 2,3.$$

Учитывая, что $n_{\text{п}} + n_{\text{ж}} = 10$ моль, решаем далее систему из двух уравнений и находим, что $n_{\text{п}} = 7,0$ моль, а $n_{\text{ж}} = 3,0$ моль. Находим массу равновесных жидкости и пара по соотношениям:

$$m_{\text{п}} = n_{\text{п}} M_{\text{п}}, \quad m_{\text{ж}} = n_{\text{ж}} M_{\text{ж}},$$

$$M_{\text{п}} = x'_1 M_1 + x'_2 M_2, \quad M_{\text{ж}} = x_1 M_1 + x_2 M_2,$$

где x'_1, x'_2 – мольные доли компонентов в паре; x_1, x_2 – мольные доли компонентов в жидкой фазе; M_1, M_2 – молярные массы компонентов, соответственно SnCl_4 (261 г/моль) и CCl_4 (154 г/моль). Тогда, подставив известные значения, получаем:

$$m_{\text{п}} = 7,0(0,14 \cdot 261 + 0,86 \cdot 154) = 1182,86 \text{ г};$$

$$m_{\text{ж}} = 3,0(0,34 \cdot 261 + 0,66 \cdot 154) = 571,14 \text{ г}.$$

Сделаем проверку. 10 моль системы, содержащей 80 % (мол.) CCl_4 , имеет массу

$$m_{\text{системы}} = 10,0(0,20 \cdot 261 + 0,80 \cdot 154) = 1754,0 \text{ г},$$

также $m_{\text{системы}} = m_{\text{п}} + m_{\text{ж}} = 1182,86 + 571,14 = 1754,0 \text{ г}.$

Как видим, расчет проведен верно.

7.4. Диаграммы кипения растворов, образующих азеотропные смеси

Задача 77. По диаграмме состояния компонентов A и B (рис. 2) определите:

1) к какому типу относится данная система;
 2) что представляет собой система состава 80 % (масс.) A и 20 % (масс.) B при температуре 30 °С, какими степенями свободы она обладает;

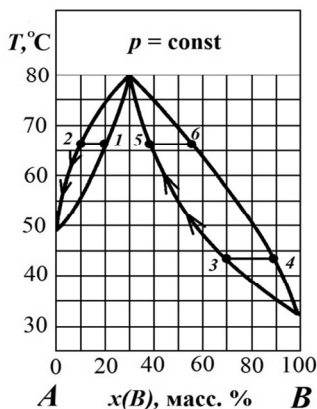


Рис. 2. Диаграмма кипения системы $A - B$

3) при какой температуре начинается кипение системы указанного состава; каким компонентом будет обогащаться пар, образующийся при ее кипении;

4) как будет изменяться состав жидкой фазы при дальнейшем нагревании;

5) как называют смесь состава 70 % (масс.) A и 30 % (масс.) B , какими свойствами она обладает; определите число степеней свободы в этой точке;

6) на какие составляющие можно разделить исходную систему ректификацией;

7) суммарный состав дистиллята, полученного при перегонке смеси, состоящей из 70 % (масс.) B и 30 % (масс.) A , если в результате перегонки температура кипения смеси повысилась на 25 °С.

Решение

1. Изображенная на рис. 2 диаграмма характерна для неограниченно смешивающихся жидкостей.

2. Система состава 80 % (масс.) A и 20 % (масс.) B при 30 °С представляет собой гомогенную жидкость (раствор). Так как диаграмма кипения смеси строится при постоянном давлении, то правило фаз Гиббса (6.5) [1] преобразуется к виду

$$C = K - \Phi + 1.$$

В нашем случае $C = 2 - 1 + 1 = 2$, т.е. произвольно можно задавать температуру и состав без изменения фазового равновесия.

3. Кипение системы начнется при 66 °С (точка 1). Пар будет обогащаться компонентом A . Состав пара: 90 % (масс.) A и 10 % (масс.) B (точка 2).

4. Жидкая фаза будет обогащаться компонентом B , и ее температура кипения будет непрерывно расти.

5. Смесь состава 70 % (масс.) A и 30 % (масс.) B называют **азеотропной** (или нераздельнокипящей). Такая смесь имеет экстремальную температуру кипения (в данном примере – максимальную). При кипении этой смеси образуется пар такого же состава, как и состав жидкой фазы. Поэтому азеотропную смесь нельзя разделить на чистые компоненты ректификацией при постоянном давлении. Азеотропные смеси – условно инвариантные системы (число степеней свободы в точке равно 0). Поскольку при их испарении получается пар того же состава, что и исходная жидкая смесь (как в однокомпонентных системах), то условно принимается, что число компонентов в азеотропной точке $K = 1$, при кипении $\Phi = 2$, тогда $C = 1 - 2 + 1 = 0$.

6. Так как исходная система состава 80 % (масс.) A и 20 % (масс.) B по сравнению с азеотропной точкой обогащена компонентом A , то при ректификации этой смеси пар (или дистиллят) обогащается компонентом A (так как температура кипения компонентов ниже, чем у азеотропной смеси), а жидкость (кубовый остаток) компонентом B . По мере кипения и достижения системой азеотропного состава далее он будет также переходить в пар. Таким образом, рассматриваемую нами систему можно разделить на чистый компонент A , который будет находиться в дистилляте, и азеотропную смесь (70 % (масс.) A и 30 % (масс.) B), остающуюся в кубовом остатке.

7. Обозначим состав системы 70 % (масс.) B и 30 % (масс.) A точкой 3. Найдем состав паровой фазы, образующейся в момент закипания этого раствора. Для этого через точку 3 проведем изотерму и найдем, что равновесная паровая фаза содержит 88 % B и 12 % A (точка 4).

По мере перегонки жидкая фаза будет обогащаться компонентом A , а ее температура кипения повышаться по линии жидкости (указано стрелками от точки 3 до точки 5). В точке 5 температура кипения жидкости будет выше температуры кипения исходного раствора на 25 °С. Далее точно так же найдем состав паровой фазы, соответствующий новой температуре кипения: 56 % (масс.) компонента B и 44 % (масс.) компонента A (точка 6). Суммарный состав дистиллята будет соответствовать среднему значению:

$$\text{содержание компонента } A = \frac{12 + 44}{2} = 28 \%;$$

$$\text{содержание компонента } B = \frac{88 + 56}{2} = 72 \%.$$

Задача 78. Исходя из диаграммы кипения системы ацетон – сероуглерод (рис. 3), определите:

1) составы равновесных фаз, соответствующих фигуративным точкам O и Q ;

2) какой компонент и в каком количестве можно выделить из системы, содержащей 70 кг ацетона и 30 кг сероуглерода;

3) какой компонент и в каком количестве надо добавить к системе, содержащей 70 кг ацетона и 30 кг сероуглерода, чтобы перевести её в азеотропную смесь;

4) какой компонент и в каком количестве надо добавить при 325 К к 2 кг смеси, содержащей 15 % сероуглерода, чтобы система стала гомогенной;

5) массу сероуглерода (кг) в жидкой и парообразной фазах, если 5 кг смеси, содержащей 40 % сероуглерода, нагреть до 317 К.

Решение

1. На диаграмме состояния состав всей системы в целом и составы равновесных фаз изображаются точками, лежащими на линии состава. Например, для определения состава гомогенной системы (фигуративная точка Q) необходимо из

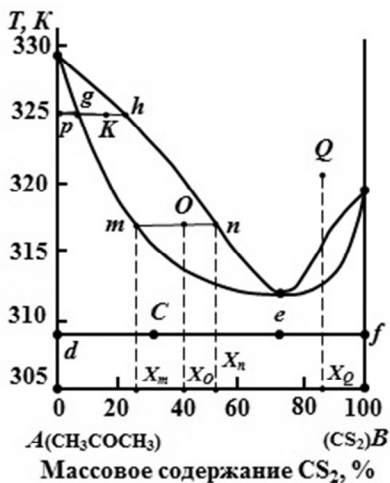


Рис. 3. Диаграмма кипения системы ацетон – сероуглерод при $p = 1,0133 \cdot 10^5$ Па

точки Q опустить перпендикуляр на линию состава (точка X_Q). Отрезок AX_Q определяет массовый процент компонента B в рассматриваемой системе, отрезок BX_Q – массовый процент компонента A . Если система гетерогенная (фигуративная точка O), то ее состав при $T = 317$ К изображается точкой X_O . Эта система состоит из жидкой и парообразной фаз. Чтобы указать составы равновесных фаз, надо через точку O провести изотерму до пересечения с линиями жидкости и пара и из точек пересечения (фигуративные точки m и n) опустить перпендикуляры на линию состава. Точка X_m характеризует состав жидкой фазы, точка X_n – состав пара.

2. Поскольку общая масса системы равна 100 кг, то в начальном состоянии система содержит 70 % (масс.) ацетона и 30 % (масс.) сероуглерода. На диаграмме кипения (рис. 3) начальное состояние системы изображается фигуративной точкой *C*. Такую систему методом фракционной перегонки можно разделить на чистый компонент *A* (ацетон останется в кубовом остатке) и азеотропную смесь (она пойдет в дистиллят, так как у нее температура кипения ниже, чем у чистых компонентов смеси). Азеотропная смесь содержит 28,5 % (масс.) ацетона и 71,5 % (масс.) сероуглерода. Конечное состояние системы изображается на диаграмме кипения фигуративными точками *d* (чистый ацетон) и *e* (азеотропная смесь).

а) *Расчет по правилу рычага.* Обозначим массу выделенного ацетона через x кг. Тогда масса азеотропной смеси будет $(100 - x)$ кг. По правилу рычага:

$$\frac{m_{\text{ацетона}}}{m_{\text{азеотропа}}} = \frac{x}{100 - x} = \frac{\overline{Ce}}{\overline{Cd}} = \frac{70 - 28,5}{100 - 70} = \frac{41,5}{30},$$

если проценты взяты по компоненту *A*, если взять проценты по компоненту *B*, то

$$\frac{m_{\text{ацетона}}}{m_{\text{азеотропа}}} = \frac{x}{100 - x} = \frac{\overline{Ce}}{\overline{Cd}} = \frac{71,5 - 30}{30 - 0} = \frac{41,5}{30},$$

отсюда $m_{\text{ацетона}} = x = 58,04$ кг.

б) *Расчет по методу неизменного компонента.* Исходная система содержит 70 кг ацетона и 30 кг сероуглерода. При разделении этой системы методом фракционной перегонки весь сероуглерод перейдет в азеотропную смесь. Масса сероуглерода останется неизменной, но в азеотропной смеси 30 кг сероуглерода будут соответствовать 71,5 % CS_2 . Общая масса азеотропной смеси равна

$$m_{\text{азеотропа}} = \frac{30 \cdot 100}{71,5} = 41,96 \text{ кг.}$$

Следовательно, из 100 кг исходной системы можно выделить ацетон массой

$$m_{\text{ацетона}} = x = 100 - 41,96 = 58,04 \text{ кг.}$$

3. На диаграмме кипения (рис. 3) начальное состояние системы изображено фигуративной точкой C , конечное состояние – точкой e . Чтобы систему из начального состояния перевести в конечное, надо добавить компонент B в количестве, которое можно найти по правилу рычага или по методу неизменного компонента.

а) *Расчет по правилу рычага.* Обозначим массу добавляемого компонента B (сероуглерода) через x кг, масса исходной системы 100 кг. По правилу рычага (возьмем проценты по компоненту B):

$$\frac{m_{\text{сероуглерода}}}{m_{\text{системы}}} = \frac{x}{100} = \frac{\overline{Ce}}{\overline{ef}} = \frac{71,5 - 30}{100 - 71,5} = \frac{41,5}{28,5},$$

отсюда $m_{\text{сероуглерода}} = x = 145,61$ кг.

б) *Расчет по методу неизменного компонента.* При переводе исходной системы в азеотропную смесь масса ацетона остается неизменной. В азеотропной смеси 70 кг ацетона составляют 28,5 %. Общая масса азеотропной смеси равна

$$m_{\text{азеотропа}} = \frac{70 \cdot 100}{28,5} = 245,61 \text{ кг.}$$

Так как масса исходной системы составляет 100 кг, то масса добавляемого сероуглерода будет равна $m_{\text{сероуглерода}} = x = 245,61 - 100 = 145,61$ кг.

4. Исходная система (фигуративная точка K , рис. 3) состоит из жидкости (фигуративная точка g) и пара (фигуративная точка h). При заданной температуре система станет гомогенной при переходе в состояние, изображенное фигуративной точкой g , или при переходе в состояние, изображенное фигуративной точкой h . Следовательно, данная задача имеет два решения.

При переходе системы из начального состояния в конечное, определяемое точкой g , к системе необходимо добавить компонент A (ацетон), а при переходе в конечное состояние, определяемое точкой h , компонент B (сероуглерод).

Обозначим массу добавляемого ацетона через x кг.

а) Расчет по правилу рычага.

$$\frac{x}{2} = \frac{\overline{gK}}{gP} = \frac{15-5}{5-0} = 2, \quad x = 4 \text{ кг.}$$

Чтобы исходная система стала гомогенной, к 2 кг смеси надо добавить 4 кг ацетона.

б) Расчет по методу неизменного компонента. При переходе системы из начального состояния в конечное (фигуративная точка g) количество сероуглерода остается неизменным. Так как исходная смесь содержит 15 % (масс.) сероуглерода, то из 2 кг смеси на долю сероуглерода приходится 0,3 кг, которые в конечном состоянии (фигуративная точка g) составят 5 %. Общая масса системы в конечном состоянии равна

$$m_{\text{системы}} = \frac{0,3 \cdot 100}{5} = 6 \text{ кг.}$$

Следовательно, к 2 кг исходной смеси нужно добавить $6 - 2 = 4$ кг ацетона.

Аналогично находим значения для точки h .

5. При 317 К исходная система (фигуративная точка O , рис. 3) состоит из жидкости (фигуративная точка m) и пара (фигуративная точка n). Обозначим массу жидкости через x кг, массу пара – $(5 - x)$ кг. По правилу рычага (проценты взяты по компоненту B):

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{п}}} = \frac{\overline{On}}{\overline{Om}} = \frac{x}{5-x} = \frac{51-40}{40-23} = \frac{11}{17}.$$

Отсюда масса жидкости $x = 1,96$ кг, масса пара $(5 - 1,96) = 3,04$ кг. Жидкость содержит сероуглерода 23 % (масс.), а его содержание в паре – 51 % (масс.). Масса сероуглерода в жидкости равна $1,96 \cdot 0,23 = 0,45$ кг, а в паре $3,04 \cdot 0,51 = 1,55$ кг.

8. РАВНОВЕСИЕ «ТВЕРДОЕ – ЖИДКОСТЬ» В ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

8.1. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием неограниченных твердых растворов

Задача 79. По кривым охлаждения системы золото – платина (рис. 4, а) для систем заданных составов постройте диаграмму состав – свойство (диаграмму плавкости); по диаграмме плавкости Au – Pt определите:

- 1) при какой температуре начнет отвердевать расплав с массовой долей Pt, равной 75 %;
- 2) при какой температуре расплав затвердеет полностью;
- 3) состав первых выпавших в твердую фазу кристаллов;
- 4) массу золота и платины в твердом и жидком состояниях при охлаждении 3 кг системы с массовой долей Pt 75 % до 1833 К;

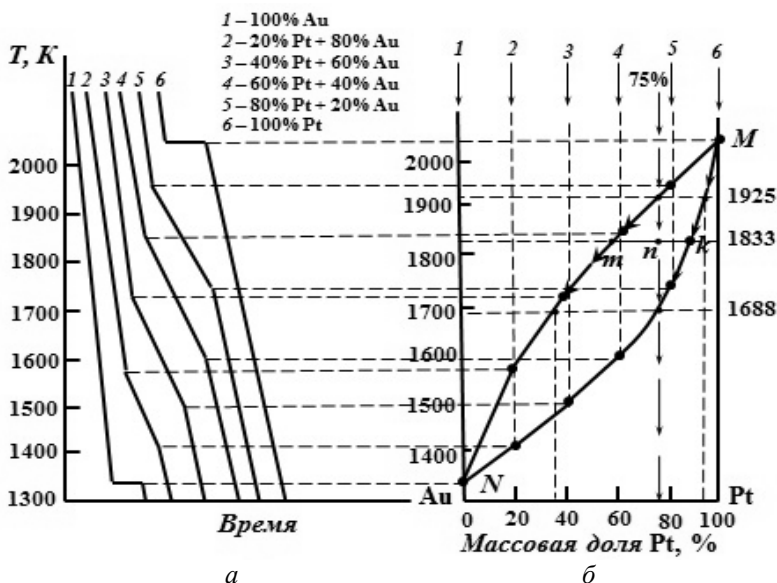


Рис. 4. Кривые охлаждения (а) и диаграмма плавкости (б) системы золото – платина

5) состав последней капли расплава;

6) теплоту плавления платины.

Решение

Построение диаграммы плавкости Au – Pt. На основании кривых охлаждения (рис. 4, а) строим диаграмму плавкости (рис. 4, б).

Кривая 1 соответствует охлаждению чистого золота. При 1337 К на кривой охлаждения наблюдается температурная остановка, которая соответствует температуре плавления золота. Чистые вещества кристаллизуются при постоянной температуре. Используем правило фаз Гиббса. Диаграммы плавкости, как и диаграммы кипения, строятся при постоянном давлении, поэтому правило фаз в применении к ним имеет вид $C = K - \Phi + 1$. Для рассматриваемого случая (чистое золото) $K = 1$, $\Phi = 2$ (твердое вещество и его расплав), $C = 1 - 2 + 1 = 0$. Система инвариантна.

Кривая 2 соответствует охлаждению системы, содержащей 20 % (масс.) Pt. При 1567 К наблюдается уменьшение скорости охлаждения. Это объясняется тем, что происходит процесс, сопровождающийся выделением теплоты. Таким процессом является кристаллизация твердого раствора. При кристаллизации теплота выделяется, что и снижает скорость охлаждения системы. На этой же кривой при 1405 К наблюдается вновь увеличение скорости охлаждения. При этой же температуре закончилась кристаллизация твердого раствора, и дальнейшее охлаждение системы не сопровождается выделением теплоты. Происходит охлаждение твердого раствора. На оси ординат, соответствующей составу 20 % (масс.) Pt, откладываем температуру начала и конца кристаллизации 1567 и 1405 К. Аналогично находим точки начала и конца кристаллизации расплавов с концентрациями 40, 60 и 80 % (масс.) Pt.

Соединив все точки начала кристаллизации, получим **кривую ликвидуса**; соединив точки конца кристаллизации, получим **кривую солидуса**. Обе кривые сходятся в точках кристаллизации чистых компонентов Pt и Ag. В итоге мы построили диаграмму плавкости бинарной системы, в которой компоненты неограниченно растворимы друг в друге как в жидком, так и в твердом состоянии, такие системы также называют **изоморфными**.

Таким образом, выше **кривой ликвидуса** (NmM) все системы находятся в жидком состоянии: $K = 2$, $\Phi = 1$, $C = 2 - 1 + 1 = 2$. Можно менять и состав, и температуру в ограниченных пределах, и при этом не будут меняться ни число, ни вид фаз.

Ниже *кривой солидуса* (NkM) все системы находятся в состоянии твердого раствора, состав которого может меняться непрерывно: $K = 2$, $\Phi = 1$, $C = 2 - 1 + 1 = 2$.

Между кривыми NmM и NkM все системы гетерогенные. В равновесии находятся две фазы – твердый раствор, состав которого определяется по кривой NkM , и расплав, состав которого определяется по кривой NmM . $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Система моновариантна. Можно менять состав.

1, 2. Проведем вертикальную линию (показана стрелками на рис. 4, б), соответствующую процессу кристаллизации расплава состава 75 % (масс.) Pt. Точка ее пересечения с кривой ликвидуса (NmM) дает температуру начала кристаллизации системы при 1925 К, а точка пересечения с кривой солидуса (NkM) – температуру конца кристаллизации при 1688 К.

3. Составы сосуществующих фаз определим по точкам пересечения изотермы (1925 К, начала кристаллизации системы 75 % (масс.) Pt) с кривыми NmM и NkM . Перпендикуляр, опущенный на ось состава из точки пересечения с кривой ликвидуса (NmM), показывает состав жидкой фазы, а из точки пересечения изотермы с кривой солидуса (NkM) – состав твердой фазы. Тогда состав первого кристалла будет 93 % (масс.) Pt.

4. При 1833 К в равновесии находятся твердый раствор и расплав. Состав расплава определяется точкой m (57 % Pt), а твердого раствора – точкой k (88 % Pt), валовый состав системы соответствует точке n (75 % Pt). Если общая масса системы 3 кг, то массу твердого раствора обозначим x кг, тогда масса жидкого расплава равна $(3 - x)$ кг. Согласно правилу рычага:

$$\frac{m_{\text{тв.раствора}}}{m_{\text{расплава}}} = \frac{\overline{nm}}{\overline{nk}} = \frac{x}{3 - x} = \frac{75 - 57}{88 - 75} = 0,14; \text{ откуда } x = 1,75 \text{ кг.}$$

Масса твердого раствора 1,75 кг, масса жидкого расплава 1,25 кг.
В твердом растворе: $m(\text{Pt}) = 1,75 \cdot 0,88 = 1,535$ кг;

$$m(\text{Au}) = 1,75 \cdot 0,12 = 0,215 \text{ кг.}$$

В расплаве: $m(\text{Pt}) = 1,25 \cdot 0,57 = 0,712$ кг;

$$m(\text{Au}) = 1,25 \cdot 0,43 = 0,538 \text{ кг.}$$

Для проверки полученных значений сложим массы Pt и Ag:

$$m(\text{Pt}) = 0,215 + 0,538 = 0,753 \text{ кг};$$

$$m(\text{Au}) = 1,538 + 0,712 = 2,247 \text{ кг}.$$

Всего: 3,000 кг.

$$\omega(\text{Pt}) = \frac{2,247}{3,000} = 0,75, \text{ или } 75 \%; \quad \omega(\text{Au}) = \frac{0,753}{3,000} = 0,25, \text{ или } 25 \%.$$

5. Состав последней капли расплава найдем по пересечению изотермы конца кристаллизации (1688 К) с кривой NmM . Последняя капля расплава будет содержать 35 % (масс.) Pt.

6. Для расчета теплоты плавления платины воспользуемся уравнением Шредера для предельно разбавленных растворов (8.4) [1]:

$$x_2^{\text{ж}} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_1 \Delta T}{RT_{\text{пл},1}^2 (1 - K_2)}, \text{ откуда } \Delta_{\text{пл}} H_1 = \frac{x_2^{\text{ж}} \cdot RT_{\text{пл},1}^2 (1 - K_2)}{\Delta T}.$$

Индекс 1 относится к растворителю, в нашем случае к Pt, а индекс 2 – к растворенному веществу Au. Рассматриваем систему, содержащую 25 % (масс.) Au. Данная система начинает кристаллизоваться при 1925 К, тогда понижение температуры кристаллизации по сравнению с чистой платиной (2054 К) равно

$$\Delta T = T_{\text{пл},1} - T = 2054 - 1925 = 129 \text{ К}.$$

$K_2 = x_2^{\text{ТВ}} / x_2^{\text{ж}}$; $x_2^{\text{ТВ}}$ – концентрация растворенного вещества в твердом растворе; $x_2^{\text{ж}}$ – концентрация растворенного вещества в жидком растворе (расплаве).

Определяем мольные доли золота в твердом растворе и расплаве:

$$x_2^{\text{ж}} = \frac{25 / 197}{(25 / 197) + (75 / 195)} = 0,248;$$

$$x_2^{\text{ТВ}} = \frac{8 / 197}{(8 / 197) + (92 / 195)} = 0,079;$$

$$K_2 = x_2^{\text{ТВ}} / x_2^{\text{ж}} = \frac{0,079}{0,248} = 0,319;$$

$$\Delta_{\text{пл}} H_{\text{Pt}} = \frac{0,248 \cdot 8,31 \cdot 2054^2 (1 - 0,319)}{129} = 45,9 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Полученная величина приближенная, так как раствор взят не предельно разбавленным.

8.2. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы, не образующей твердые растворы

Задача 80. На основании кривых охлаждения системы алюминий – кремний (рис. 5, а) для систем заданных составов постройте диаграмму плавкости. По диаграмме плавкости Al – Si определите:

1) при какой температуре начнется кристаллизация системы, содержащей 60 % (масс.) кремния;

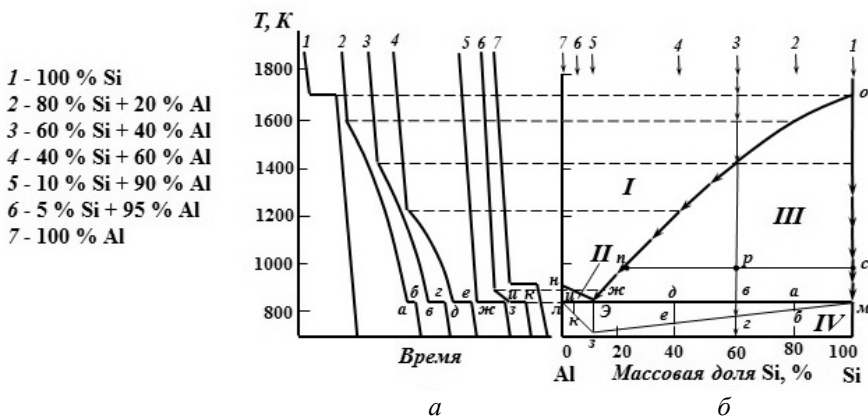


Рис. 5. Кривые охлаждения (а) и диаграмма плавкости (б) системы алюминий – кремний

2) какое вещество будет кристаллизироваться из расплава, содержащего 60 % (масс.) кремния;

3) какое количество твердой фазы будет при 1000 К, если общая масса системы, содержащей 60 % (масс.) кремния, равна 2 кг;

- 4) при какой температуре закончится кристаллизация системы;
- 5) состав последней капли жидкого расплава;
- 6) теплоту плавления кремния.

Решение

Построение диаграммы плавкости Al – Si. На основании кривых охлаждения (рис. 5, а) строим диаграмму плавкости в координатах состав – температура плавления (рис. 5, б). При охлаждении чистого кремния (кривая охлаждения 1) наблюдается температурная остановка при 1693 К, которая связана с выделением скрытой теплоты кристаллизации кремния при его температуре плавления. Эту температуру откладываем на оси ординат (рис. 5, б), отвечающей чистому кремнию.

На кривой охлаждения системы, содержащей 80 % (масс.) кремния (кривая 2), при 1593 К наблюдается уменьшение скорости охлаждения. При этой температуре из расплава начинает кристаллизоваться чистый кремний: растворимость компонентов в твердом состоянии равна нулю (скорее, она не равна нулю, но пренебрежимо мала), такие системы также называют **неизоморфными**. При выделении в твердую фазу кремния жидкая фаза обогащается алюминием, что приводит к снижению температуры плавления системы. На кривой охлаждения 2 наблюдается температурная остановка при 845 К (горизонтальная площадка *аб*). При данной температуре вся система переходит в твердое состояние. Температурная остановка связана с тем, что из расплава кристаллизуется алюминий и кремний одновременно. Составы жидкой и твердой фаз при этом не изменяются. По этой причине остаются неизменными температуры плавления и кристаллизации. Аналогичен ход кривых охлаждения 3 и 4.

При охлаждении системы, содержащей 40 % (масс.) кремния (кривая 4), изменение скорости охлаждения наблюдается уже при 1219 К, а горизонтальная площадка наблюдается при той же температуре, что и при охлаждении расплавов, содержащих 80 и 60 % (масс.) кремния, при 845 К. При 1219 К начинается кристаллизация кремния из расплава, расплав обогащается алюминием, температура кристаллизации снижается. Остановка температуры при 845 К связана с кристаллизацией **эвтектики** (смеси компонентов, имеющей наименьшую температуру плавления). Длина горизонтального участка на кривой охлаждения пропорциональна теплоте, выделяющейся при кристаллизации эвтектики. Так как состав эвтектики постоянный, то длина горизонтальной площадки пропорциональна массе кристалли-

зующейся эвтектики. Если проводить охлаждение одной и той же массы расплава различных составов, то масса эвтектики будет различна, что и проявляется в разной длине горизонтального участка на кривых охлаждения.

Если охлаждать систему, содержащую 10 % (масс.) кремния (кривая 5), то изменения скорости охлаждения на кривой не происходит, а наблюдается лишь температурная остановка при 845 К. Следовательно, состав, содержащий 10 % кремния и 90 % алюминия, эвтектический. Длина горизонтальной площадки на кривой охлаждения 5 максимальная. При охлаждении чистого алюминия наблюдается температурная остановка при 932 К, соответствующая температуре плавления алюминия (кривая 7).

Продолжая построение диаграммы плавкости по всем кривым охлаждения, соединив все точки начала кристаллизации, получим две кривые $nЭ$ и $oЭ$ – **линии ликвидуса**, кристаллизация бинарных систем различных составов заканчивается при одной и той же температуре, соответствующей горизонтальной прямой $лм$, – **линии солидуса**. Три линии пересекаются в эвтектической точке Э. В этой точке расплав насыщен как кремнием, так и алюминием и отличается от состава каждой из равновесных с ним твердых фаз. В точке Э система условно инвариантна: $K = 2$, $\Phi = 3$ (расплав, кристаллы алюминия и кремния), $C = 2 - 3 + 1 = 0$.

Выше кривых $nЭ$ и $oЭ$ в области I все системы гомогенные – одна жидкая фаза: $K = 2$, $\Phi = 1$, $C = 2 - 1 + 1 = 2$. В области II системы гетерогенные, в равновесии находятся кристаллы алюминия и расплав, состав которого определяется по кривой $nЭ$. В области III все системы также гетерогенные: в равновесии находятся кристаллы кремния и расплав, состав которого определяется по кривой $oЭ$. Для систем в областях II и III: $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 2 - 2 + 1 = 1$. В области IV все системы находятся в твердом состоянии, системы гетерогенные, две твердые фазы – кристаллы алюминия и кремния: $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$.

Так как на кривых охлаждения длина горизонтальной площадки, соответствующей кристаллизации эвтектики, пропорциональна количеству эвтектики, то это можно использовать для определения концентрации компонентов в эвтектической точке. Для этого строится **треугольник Таммана**. Длины горизонтальных площадок ab , $вг$, $де$, $жз$ и $ик$ (рис. 5, а) откладывают вертикально вниз от изотермы эвтектики в точках, отвечающих составам систем (рис. 5, б), и пересечение линий, проведенных через точки $м$, $б$, $г$, $е$, $з$ и $к$, $л$, дает состав эвтектики.

1, 2. Процесс охлаждения системы, состав которой 60 % (масс.) кремния, показан на диаграмме плавкости стрелками (кривая охлаждения 3). Кристаллизация системы начинается при 1408 К. В твердую фазу переходит кремний, расплав при этом обогащается алюминием.

3. При охлаждении системы до 1000 К некоторое количество кремния выделилось в виде кристаллов. Для определения содержания жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии, применяем правило рычага. Состав расплава определяется точкой n (24 % Si), состав твердой фазы – точкой c (100 % Si), валовый состав системы соответствует точке p (60 % Si). Если общая масса системы 2 кг, то массу твердого кремния обозначим x кг, тогда масса жидкого расплава равна $(2 - x)$ кг. Согласно правилу рычага:

$$\frac{m_{\text{Si}}}{m_{\text{расплава}}} = \frac{\overline{np}}{\overline{pc}} = \frac{x}{2 - x} = \frac{60 - 24}{100 - 60} = 0,9.$$

Откуда масса кристаллов кремния $x = 0,95$ кг, масса жидкого расплава 1,05 кг, состав которого 24 % (масс.) кремния.

4, 5. Кристаллизация системы, содержащей 60 % (масс.) кремния, закончится при температуре эвтектики 845 К. Состав последней капли расплава соответствует эвтектическому, 10% (масс.) кремния.

6. Для расчета теплоты плавления кремния воспользуемся формулой

$$\Delta_{\text{пл}} H_1 = \frac{x_2^{\text{ж}} R T_{\text{пл}, 1}^2 (1 - K_2)}{\Delta T}.$$

Индекс 1 относится к кремнию, а индекс 2 – к растворенному веществу алюминию. Рассматриваем систему, содержащую 20 % (масс.) Al (кривая охлаждения 2). Данная система начинает кристаллизоваться при 1593 К, тогда понижение температуры кристаллизации по сравнению с чистым кремнием (1693 К) равно

$$\Delta T = T_{\text{пл}, 1} - T = 1693 - 1593 = 100 \text{ К}.$$

Поскольку рассматриваемая система неизоморфная, состав твердой фазы представлен только кристаллами кремния, то $x_2^{\text{ТВ}} = 0$ и $K_2 = x_2^{\text{ТВ}} / x_2^{\text{ж}} = 0$.

Определяем мольную долю алюминия в системе (расплаве):

$$x_2^{\text{ж}} = \frac{20 / 27}{(20 / 27) + (80 / 28)} = 0,206;$$

$$\Delta_{\text{пл}} H_{\text{Si}} = \frac{0,206 \cdot 8,31 \cdot 1693^2}{100} = 49,1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Полученная теплота плавления приближенная, так как концентрация алюминия достаточно высокая.

8.3. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием ограниченных твердых растворов

Задача 81. Проанализируйте диаграмму плавкости системы с ограниченной растворимостью компонентов $A - B$ в твердом состоянии (рис. 6). Проследите за изменением фазового состояния при охлаждении системы, содержащей 90 % (масс.) компонента B .

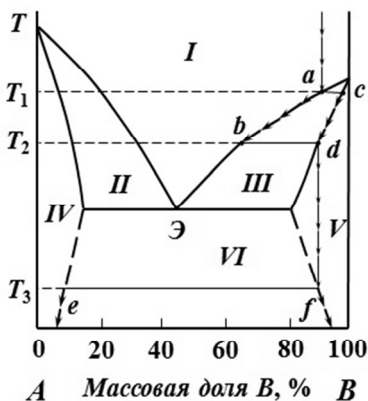


Рис. 6. Диаграмма плавкости бинарной системы с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

Решение. Рассмотрим фазовое состояние систем, характеризующихся точками в разных областях диаграммы. В области I все системы гомогенные, одна жидкая фаза: $K = 2$, $\Phi = 1$, $C = 2 - 1 + 1 = 2$. Можно менять как состав, так и температуру. В областях II и III системы гетерогенные. В равновесии находятся две фазы – твердый раствор и расплав. Состав жидкого раствора определяется по верхней кривой ликвидуса, состав твердого раствора – по нижней кривой солидуса. В этих областях: $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 2 - 2 + 1 = 1$. Можно менять только состав системы (в известных пределах).

В областях IV и V – системы гомогенные представляют собой

твердые растворы. В области IV – раствор B в A , в области V – раствор A в B . $K = 2$, $\Phi = 1$, $C = 2$.

В области VI система гетерогенная, две твердые фазы (твердые растворы) находятся в равновесии: $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$. Однако следует учитывать, что равновесие в твердых фазах устанавливается медленно, поэтому обычно кривые составов твердых растворов на диаграммах плавкости вычерчивают пунктиром.

В точке эвтектики $\mathcal{E}$ в равновесии находятся две твердые фазы (два твердых раствора) и жидкий расплав: $K = 2$, $\Phi = 3$, $C = 2 - 3 + 1 = 0$.

Проследим процесс охлаждения системы, содержащей 90 % (масс.) компонента B , и изменение фазового состояния системы в процессе охлаждения. При охлаждении системы до температуры T_1 фаза одна – жидкий расплав. При температуре T_1 появляется первый кристалл твердого раствора, состав которого определяется точкой c . Из расплава в твердую фазу преимущественно уходит компонент B , состав твердого раствора богаче компонентом B , чем расплав. Отсюда состав расплава меняется по кривой ab . Вместе с изменением состава жидкого расплава меняется и температура кристаллизации, и состав твердого раствора. Состав твердого раствора меняется по кривой cd . Кристаллизация закончится, когда состав твердого раствора будет соответствовать составу жидкого расплава исходного состава системы при температуре T_2 . Состав последней капли жидкого расплава определяется составом точки b . Далее происходит охлаждение твердого раствора. При температуре T_3 появляется вторая твердая фаза, состав которой определяется точкой e . При дальнейшем охлаждении системы происходит изменение составов твердых растворов, как это показано стрелками на диаграмме. Изменение составов твердых растворов происходит чрезвычайно медленно. Кривые на диаграмме плавкости соответствуют равновесным концентрациям.

8.4. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием устойчивого химического соединения

Задача 82

1. Проанализируйте фазовое состояние неизоморфной системы, компоненты которой образуют устойчивое химическое соединение (плавящееся конгруэнтно). Диаграмма плавкости изображена на рис. 7. Проведите анализ процесса нагревания двух бинарных систем: $A - A_xB_y$ и $A_xB_y - B$.

2. Какой компонент и в каком количестве выкристаллизуется, если 5 кг расплава, содержащего 80 % (мол.) CaCl_2 , охладить от 1000 до 900 К?

Решение

1. Фигуративная точка C на диаграмме плавкости отвечает температуре плавления (кристаллизации) химического соединения. Положение этого максимума строго соответствует составу образующегося химического соединения. Состав системы дан в мольных процентах, поэтому для определения состава химического соединения A_xB_y воспользуемся формулой (8.6) [1]:

$$\frac{x}{y} = \frac{x_A}{x_B} = \frac{60}{40} = \frac{3}{2}.$$

Таким образом, состав химического соединения можно представить как A_3B_2 .

Диаграмму плавкости (рис. 7) можно рассматривать как две независимые диаграммы плавкости двух бинарных систем: $A - A_3B_2$ и $A_3B_2 - B$. Закроем сначала полоской бумаги часть диаграммы плавкости от A_3B_2 до B и мысленно сопоставим ее с диаграммой плавкости неизоморфной системы с простой эвтектикой (см. рис. 5). Повторим операцию, закрыв полоской бумаги часть диаграммы от A до A_3B_2 .

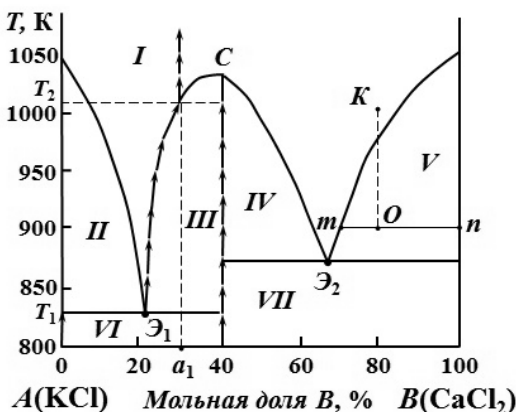


Рис. 7. Диаграмма плавкости $\text{KCl} - \text{CaCl}_2$ при $p = 1013$ гПа

В области *I* (рис. 7) все системы гомогенные: фаза одна – жидкий расплав; $K = 2$, $\Phi = 1$, $C = 2$. В области *II* – системы гетерогенные: в равновесии находятся две фазы – расплав и кристаллы компонента *A*; $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$. В области *III* и *IV* системы гетерогенные: в равновесии находятся две фазы – жидкий расплав и кристаллы химического соединения A_3B_2 ; $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$. В области *V* системы гетерогенные: в равновесии находятся две фазы – жидкий расплав и кристаллы *B*; $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$. В области *VI* системы гетерогенные: в равновесии находятся две фазы – кристаллы *A* и химического соединения A_3B_2 ; $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$. В области *VII* системы гетерогенные: в равновесии находятся две твердые фазы – кристаллы химического соединения A_3B_2 и кристаллы *B*; $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$. В точках эвтектик $\mathcal{E}_1$ и $\mathcal{E}_2$ системы гетерогенные: в равновесии находятся три фазы. В точке $\mathcal{E}_1$: жидкий расплав, кристаллы *A* и кристаллы химического соединения A_3B_2 . В точке $\mathcal{E}_2$: жидкий расплав, кристаллы *B* и кристаллы химического соединения A_3B_2 ; $K = 2$, $\Phi = 3$, $C = 0$.

Проанализируем процесс нагревания системы состава a_1 . При нагревании системы до температуры T_1 изменение фазового состояния не наблюдается. Нагревание кристаллов *A* и A_3B_2 отражено на диаграмме плавкости стрелками на ординатах *A* и A_3B_2 . При температуре T_1 начинается плавление системы. На кривой нагревания должна наблюдаться температурная остановка, так как плавится эвтектика. Состав твердой и жидкой фаз не меняется, температура остается постоянной, пока не расплавится вся эвтектика. Далее происходит плавление кристаллов химического соединения A_3B_2 . При этом происходит изменение состава жидкой фазы. Состав твердой фазы остается неизменным: A_3B_2 . В связи с изменением состава жидкой фазы меняется температура плавления. При температуре T_2 состав жидкой фазы становится равным a_1 , т. е. равным составу исходной системы. При этой температуре расплавится последний кристалл A_3B_2 . Далее будет происходить нагревание жидкого расплава без изменения фазового состояния системы.

По характеру максимума C , отвечающего температуре плавления химического соединения, можно судить о его устойчивости при температуре плавления. Смещение равновесия реакции $A_3B_2 \rightleftharpoons 3A + 2B$ вправо ведет к снижению температуры плавления, и максимум на диаграмме плавкости становится менее острым, что и наблюдается в нашем случае. Наоборот при условии, когда равновесие смещено в сторону образования химического соединения, максимум на диаграмме плавкости получится острым.

2. Исходное состояние системы изображено на диаграмме плавкости (рис. 7) фигуративной точкой K , конечное – точкой O . При 900 К система состоит из расплава (фигуративная точка m) и кристаллов CaCl_2 (фигуративная точка n).

Так как состав системы $\text{KCl} - \text{CaCl}_2$ выражен в молярных процентах, то имеет смысл массу исходного раствора выразить в киломолях, используя следующую формулу:

$$n = \frac{m}{M_{\text{ср}}} = \frac{m}{x_A M_A + x_B M_B},$$

где x_A и x_B – мольные доли KCl и CaCl_2 соответственно (для расплава, содержащего 80 % (мол.) CaCl_2 , $x_A = 0,2$, $x_B = 0,8$); M_A и M_B – молярные массы KCl и CaCl_2 ($M_A = 74,555$ кг/кмоль, $M_B = 110,986$ кг/кмоль). Следовательно,

$$n = \frac{5}{74,555 \cdot 0,2 + 110,986 \cdot 0,8} = 0,0482 \text{ кмоль.}$$

а) *Расчет по правилу рычага.* Обозначим количество выпавших кристаллов CaCl_2 при охлаждении исходной системы от 1000 до 900 К через x кмоль, а количество расплава – $(0,0482 - x)$ кмоль. По правилу рычага:

$$\frac{n_{\text{CaCl}_2}}{n_{\text{расплава}}} = \frac{\overline{Om}}{\overline{On}} = \frac{x}{0,0482 - x} = \frac{80 - 71}{100 - 80} = \frac{9}{20}.$$

Отсюда $x = 0,015$ кмоль или $m(\text{CaCl}_2) = 0,015 \cdot 110,986 = 1,665$ кг.

б) *Расчет по методу неизменного компонента.* При переходе системы из начального состояния в конечное весь KCl будет в расплаве. Количество KCl остается неизменным и равно $0,0482 \cdot 0,2 = 0,00964$ кмоль, которые составляют в расплаве 29 % (мол.). Общее количество расплава в конечном состоянии равно

$$n_{\text{расплава}} = \frac{0,00964 \cdot 100}{29} = 0,0332 \text{ кмоль.}$$

Количество выпавших кристаллов CaCl_2 равно

$$0,0482 - 0,0332 = 0,015 \text{ кмоль или } 1,665 \text{ кг.}$$

8.5. Диаграмма плавкости двухкомпонентной системы с образованием неустойчивого химического соединения

Задача 83. CaF_2 и CaCl_2 полностью смешиваются в жидком состоянии. Следующие данные получены при охлаждении различных жидких растворов CaF_2 и CaCl_2 .

CaCl_2 , мол. %	Температура начала затвердевания, °C	Температура при завершении затвердевания, °C
0	1300	1300
30	1050	737
40	950	737
50	820	737
58	737	644
60	735	644
70	700	644
80	644	644
90	710	644
100	774	774

1. Постройте для этой системы фазовую диаграмму «температура – мол. %». Обозначьте каждую область, указав фазу (фазы) в системе, представленной точкой в этой области.

2. Проследите процесс нагревания системы, содержащей 55 мол. % CaCl_2 и 45 мол. % CaF_2 , от 500 до 1000°C.

3. Опишите с помощью кривой охлаждения изменение температуры со временем, когда смесь, состоящая из 55 мол. % CaCl_2 и 45 мол. % CaF_2 , охлаждается от 1000 до 600 °C. Свяжите каждую характерную особенность кривой с фазовой диаграммой.

Решение

1. Строим диаграмму плавкости в координатах «температура – мол. %». После того как нанесли все значения, соединяем точки начала затвердевания и температуры завершения затвердевания. В итоге получилась диаграмма плавкости неизоморфной двухкомпонентной системы, в которой вещества образуют неустойчивое химическое соеди-

нение (плавящееся с разложением или инконгруэнтно) (рис. 8). По диаграмме можно определить состав химического соединения A_xB_y :

$$\frac{x}{y} = \frac{x_A}{x_B} = \frac{50}{50} = \frac{1}{1}.$$

Таким образом, состав химического соединения можно представить как AB или $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$.

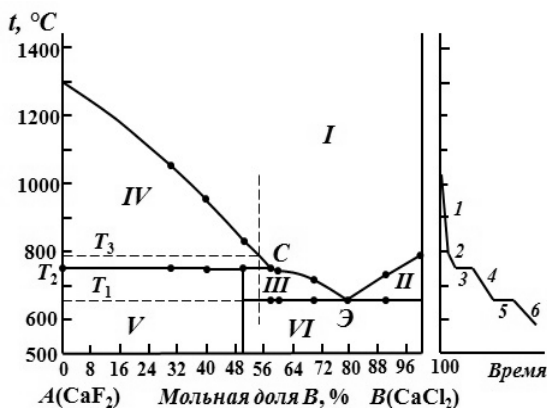


Рис. 8. Диаграмма плавкости системы $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2$

Определим фазовые состояния систем в различных областях диаграммы. В области I (рис. 8) все системы гомогенные: фаза одна – жидкий расплав; $K=2$, $\Phi=1$, $C=2$. В области II – системы гетерогенные: в равновесии находятся две фазы – расплав и кристаллы компонента B; $K=2$, $\Phi=2$, $C=1$. В области III системы гетерогенные: в равновесии находятся две фазы – жидкий расплав и кристаллы неустойчивого химического соединения AB ; $K=2$, $\Phi=2$, $C=1$. В области IV системы гетерогенные: в равновесии находятся две фазы – жидкий расплав и кристаллы компонента A; $K=2$, $\Phi=2$, $C=1$. В области V все системы гетерогенные: в равновесии находятся две твердые фазы – кристаллы компонента A и кристаллы химического соединения AB , при температурах ниже T_2 химическое соединение становится устойчивым; $K=2$, $\Phi=2$, $C=1$. В области VI все системы гетерогенные: в равновесии находятся две фазы – кристаллы B

и кристаллы химического соединения AB ; $K = 2$, $\Phi = 2$, $C = 1$. В точке эвтектики $\mathcal{E}$ сосуществуют три фазы: жидкий расплав, кристаллы B и кристаллы химического соединения AB ; $K = 2$, $\Phi = 3$, $C = 0$.

2. Проследим процесс нагревания от 600 до 1000 °C системы, содержащей 55 мол. % CaCl_2 и 45 мол. % CaF_2 . До температуры T_1 система находится в кристаллическом состоянии: в равновесии находятся кристаллы B и химического соединения AB . При температуре T_1 происходит плавление эвтектики состава $\mathcal{E}$. Составы жидкой и твердой фаз остаются неизменными, пока не расплавится вся эвтектика. Отсюда температура на кривой охлаждения не меняется. Далее начинается плавление кристаллов AB . При этом состав жидкого расплава меняется (от точки $\mathcal{E}$ до точки C по линии ликвидуса). Состав твердой фазы остается неизменным. При температуре T_2 химическое соединение становится неустойчивым: оно разлагается на кристаллы A и расплав (фигуративная точка C на линии ликвидуса). Точка C называется **переходной** или **перитектической** точкой. Так как система при температуре T_2 становится безвариантной, поскольку в процессе распада химического соединения расплав находится в равновесии с двумя твердыми фазами (химическое соединение и компонент A); $K = 2$, $\Phi = 3$, $C = 0$, то на кривой нагревания наблюдается температурная остановка. После исчезновения последнего кристалла химического соединения AB начинается плавление кристаллов компонента A . Состав расплава вновь начинает меняться, меняется и температура плавления системы. При температуре T_3 состав расплава становится таким же, как и состав исходной системы: 55 мол. % CaCl_2 и 45 мол. % CaF_2 . При этой температуре исчезает последний кристалл компонента A , система становится однородной и при дальнейшем нагревании ее фазовое состояние не меняется.

3. Отрезки кривой охлаждения соответствуют следующим процессам: 1 – охлаждение жидкого расплава; 2 – выпадение кристаллов CaF_2 из расплава; 3 – точка перитектики: CaF_2 , $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ и расплав находятся в равновесии; 4 – кристаллизация $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ из расплава; 5 – точка эвтектики: $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$, CaCl_2 и расплав находятся в равновесии; 6 – охлаждение твердой смеси $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ и CaCl_2 .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Физическая химия. Химическая термодинамика: учебное пособие / Е.В. Тимакова, Е.М. Турло, Н.Ф. Уваров. – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2015. – 166 с.
2. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 10-е, исправ. и доп. / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – СПб.: «Иван Федоров», 2003. – 240 с.
3. Основы физической химии: учебное пособие. В 2 ч. Ч. 1 : Теория / В.В. Еремин [и др.] – М.: Бином, 2013. – 320 с. – Рекомендовано УМО.
4. Основы физической химии: учебное пособие. В 2 ч. Ч. 2 : Задачи / В.В. Еремин [и др.] – М.: Бином, 2013. – 263 с. – Рекомендовано УМО.
5. Физическая химия: сборник вопросов и задач / Н.И. Савиткин [и др.] – Ростов-н/Д.: «Феникс», 2014. – 319 с. – Рекомендовано УМО.
6. Физическая и коллоидная химия. Задачник: учеб. пособие для вузов / А.П. Беляев [и др.]; под ред. А.П. Беляева. – М.: «ГЭОТАР-Медиа», 2014. – 288 с.

Тимакова Евгения Владимировна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Учебное пособие

Редактор *Л.Н. Ветчакова*
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Дизайн обложки *А.В. Ладыжская*
Компьютерная верстка *С.И. Ткачева*

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Подписано в печать 26.05.2016. Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная. Тираж 100 экз.
Уч.-изд. л. 6,97. Печ. л. 7,5. Изд. № 54. Заказ № 822. Цена договорная

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20