

## Химическая термодинамика

### Задача 1.

Два одинаковых баллона объемом 40 литров заполнены эквимолярной смесью  $\text{Ar} + \text{CH}_4$ . Давление в каждом баллоне составляет 150 атм. Какую минимальную работу нужно совершить, чтобы разделить эти газы по двум отдельным баллонам?

### Задача 2.

Жидкая переохлажденная капля воды массой 1 г находится в тепловом контакте с куском железа массой 3000 кг при температуре  $-10^\circ\text{C}$ . Железо + вода вместе представляют собой изолированную систему. Найти изменение энтропии этой системы при самопроизвольной кристаллизации воды. Необходимые параметры взять из таблицы:

Вещество	Энтальпия плавления, кДж/кг	Теплоемкость Дж/(кг град)
Вода (ж)		4183
лед	333	2050
Железо (тв)	277	450

### Задача 3.

Вычислить  $\Delta_r G_{973}^0$  для реакции:  $2\text{CO}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$ , если стандартные значения  $\Delta_f H^0$ ,  $S^0$  и  $C_p$  равны:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$S_{298}^0$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$C_{p,298}$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
$\text{CO}_2(\text{г})$	-393,52	213,67	37,14
$\text{CO}(\text{г})$	-110,53	197,55	29,14
$\text{O}_2(\text{г})$	—	205,04	29,38

#### Задача 4.

Изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 95°C и 1 атм равно 546 Дж·моль<sup>-1</sup>. Рассчитайте энтропию паров воды при 100°C, если энтропия жидкой воды равна 87.0 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Считать пар идеальным газом. Теплоемкость жидкой воды считать независимой от температуры и равной 4.21 Дж·кг<sup>-1</sup>.

#### Задача 5.

Константа равновесия реакции  $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$  может быть выражена уравнением

$$\lg K_c = \frac{24900}{T} - 1.335 \times \lg T + 9.65 \times 10^{-5} T - 1.37 \times 10^{-7} T^2 + 1.08$$

а для реакции образования хлороводорода  $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$

$$\lg K_c = \frac{9586}{T} - 0.44 \times \lg T + 2.16$$

Для реакции  $4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + 2Cl_2$  рассчитайте, во сколько раз изменится  $K_C$  при увеличении температуры с 700 до 800 К, а также  $\Delta U$  при 800 К?

#### Задача 6.

В системе протекают две параллельные реакции:



Оценить равновесный состав системы при 600 К и общем давлении 1 бар, если в систему изначально был введен только пропан в количестве 1 моль.

При решении использовать следующие данные

	$\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж/моль	$S_{298}^\circ$ , Дж/моль·К	$C_{p,298}^\circ$ , Дж/моль·К	$\Delta_{исп} H$ , кДж/моль	$t_{кип}$ , °С
H <sub>2</sub> (г)	0	130,52	28,0	0,916	-252,9
CH <sub>4</sub> (г)	-74,85	186,27	35,71	8,2	-161,49
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (г)	52,30	219,45	43,6	13,4	-103,8
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (г)	20,41	266,94	63,9	20,0	-47,75
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (г)	-103,85	269,91	73,5	21,0	-42,07
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (г)	-84,67	229,49	52,6	20,0	-47,8

#### Задача 7.

Плотность хлорбензола при нормальной точке кипения (132 °С) равна 0.9814 г·см<sup>-3</sup> для жидкого и 0.00359 г·см<sup>-3</sup> для насыщенного пара. Вычислите теплоту испарения при температуре кипения, если при ней  $dP/dT = 20.5$  мм рт. ст.·К<sup>-1</sup>. Сравните полученную величину с таковой же, если принять, что пар следует законам идеального газа.

### Задача 8.

В закрытой с одного конца металлической трубке диаметром  $d = 7,62$  мм и длиной  $1$  м в  $5$  мм от закрытого конца находится свинцовый грузик массой  $m = 9$  г. В пространстве между грузиком и замкнутым концом находится  $0,1$  моль газа под давлением  $10^4$  атм и с температурой  $300$  К. Газ начинает адиабатически расширяться, выталкивает грузик из трубки и дальше расширяется в атмосферу. Найти температуру выходящих из трубки газов и полную совершенную газом работу. Какая часть из этой работы приходится на выталкивание грузика из трубки? Газ считать идеальным с  $c_V = 16,62$  Дж (моль  $\cdot$  К).

### Задача 9.

Определить температуру кипения раствора, содержащего  $4$  вес. %  $C_6H_5NH_2$  и  $2,6$  вес. %  $C_6H_5NO_2$  в этиловом спирте, если температура кипения чистого этанола равна  $78,3$  °С, а его эбулиоскопическая константа равна  $1,2$  К $\cdot$ кг $\cdot$ моль $^{-1}$ .

### Задача 10.

Давление HCl над  $4\%$  (вес) водным раствором HCl при  $25$  °С равно  $4,4 \cdot 10^{-4}$  Торр. Пользуясь законом Дебая-Хюккеля для сильных электролитов, оценить давление HCl над  $2\%$  (вес) раствором HCl. Газ считать идеальным.

### Задача 11.

Оценить теплоту адсорбции криптона на древесном угле, используя следующие величины количества адсорбированного газа (в единицах  $10^{12}$  молекул/см $^2$ ) при различных давлениях криптона над поверхностью и температурах.

T / К	5 Торр	15 Торр
273.2	0.7	2.0
193.5	3.9	7.6

### Задача 12.

Какое давление  $CO$  надо создать в реакторе с металлической платиной, чтобы при  $T = 500\text{ К}$  степень заполнения поверхности  $Pt$  по  $CO$  составила  $\theta = 0,3$ ? Принять, что концентрация адсорбционных центров на поверхности платины равна  $10^{15}$  центров/ $\text{см}^2$ ,  $\Delta H_{\text{ads}}(CO) = -143\text{ кДж/моль}$ , коэффициент прилипания  $CO$  равен 1.

### Задача 13.

Необратимая монослойная адсорбция молекул водорода на поверхность платины происходит диссоциативно. Рассчитайте, за какое время степень покрытия достигнет величины  $\theta = 0,9$  при давлении  $10^{-6}$  торр и  $T = 300\text{ К}$ , если плотность адсорбционных центров на поверхности платины  $N_0 = 10^{15}\text{ см}^{-2}$ , коэффициент прилипания при ударе о поверхность  $\varepsilon = 0,001$ .

### Задача 14.

При  $57,2^\circ\text{C}$  и давлении пара 1.00 атм мольная доля ацетона в паре над раствором ацетон-метанол с мольной долей ацетона в растворе  $x_A = 0.400$  равна  $y_A = 0.516$ . Рассчитайте активности и коэффициенты активности обоих компонентов в этом растворе. Давления пара чистых ацетона и метанола при этой температуре равны 786 и 551 Торр, соответственно. Считать пар идеальным газом.

**Задача 15.**

Давление пара жидкого брома изменяется с температурой по уравнению

$$\lg P(\text{Torr}) = -\frac{2210}{T} - 4.08 \times \lg T + 19.82.$$

Выведите уравнение зависимости теплоты испарения брома от температуры и рассчитайте изменение энтропии при испарении 1 моль брома при температуре кипения (331.3 К).

**Задача 16.**

Сосуд разделен перегородкой на два объема. В первом объеме находится 2 моль кислорода при  $T = 600$  К и  $P = 1.0 \times 10^5$  Па, во втором объеме находится 1 моль азота при  $T = 300$  К и  $P = 3.0 \times 10^5$  Па. Затем перегородку убрали. Вычислите  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta U$  и  $\Delta H$  смешения. Считать газы идеальными. Стандартная мольная энтропия кислорода и азота  $S_{298}^0$ , равна 205.0 и 199.9 Дж/(моль·К) соответственно.

**Задача 17.**

В рамках классической теории поверхностного натяжения найдите минимальную работу образования критического зародыша воды из пересыщенного пара при температуре 293 К и парциальном давлении пара 10000 Па. Температурная зависимость давления насыщенного пара воды описывается уравнением  $P_0(\text{Па}) = 1.86 \cdot 10^{11} \exp(-5330/T)$ . Поверхностное натяжение воды  $\sigma = 70$  мН/м. Найдите также Лапласово давление.