

Апробация
Балаковский инженерно-технологический институт филиал
Федерального государственного автономного образовательного учреждения
Высшего профессионального образования
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
Кафедра «Процессы и аппараты химических технологий»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к выполнению контрольных работ
по дисциплине Дополнительные главы физическая химия
для студентов заочной формы обучения

Одобрено
редакционно-издательским Советом
Балаковского института техники,
технологии и управления

Балаково 2014

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ

Методические указания

Ознакомившись с сущностью физико-химического анализа, его значением, освоившись с понятиями «фаза», «компонент», и «степени свободы», обратите внимание на следующее.

Фаза не является понятием, адекватным понятию агрегатного состояния. В однокомпонентных системах могут находиться в равновесном состоянии две фазы одинакового агрегатного состояния, например моноклиническая, ромбическая серы.

В тех случаях, когда число компонентов в системе меньше числа веществ, выбор веществ в качестве компонентов произволен. Когда же в равновесной системе имеются две фазы с тождественным составом, то независимо от числа веществ система будет вести себя как однокомпонентная. Так, азеотропная смесь, состоящая из любого числа веществ, — система однокомпонентная, так как состав пара и жидкости одинаковый. Такой вывод является следствием из правила фаз Гиббса, а не эмпирическим правилом.

Число степеней свободы определяется числом компонентов и фаз, находящихся в равновесной системе. Оно может быть равным нулю, единице, двум, трем и т. д. Необходимо в каждом отдельном случае уметь сделать практические выводы в зависимости от числа степеней свободы, помня, что выбор параметра в качестве степени свободы произволен. Следует пользоваться правилом фаз при изучении однокомпонентных (диаграммы состояния воды, серы), двухкомпонентных и простейших трехкомпонентных систем (жидкие смеси, сплавы и растворы твердых веществ в жидких растворителях).

На изучении опытных данных диаграмм состав - давление, состав — температура кипения бинарных безгранично смешивающихся жидких смесей основаны два закона Коновалова и три закона Вревского, а на изучении двух- и трехкомпонентных систем — правило рычага.

Изучая перегонку смесей, уясните, что различные виды перегонки (перегонка в равновесии, простая перегонка и ректификация) основаны

на различии состава пара и жидкости.

Необходимо приобрести навыки чтения диаграмм состав — свойство различных бинарных жидких смесей, диаграмм плавкости и простейших диаграмм трехкомпонентных систем. Чтение диаграммы заключается в безошибочном определении в любой точке на диаграмме числа компонентов, степеней свободы, фаз, их состава и весового соотношения, а также в определении температур начала и конца кристаллизации, плавления, кипения и конденсации. Надо знать, на основании каких экспериментальных данных строятся различные диаграммы.

Чтобы лучше понять те допущения, которые делаются при приближенном и более точном интегрировании уравнения Клапейрона — Клаузиуса, просмотрите график зависимости плотности сосуществующего жидкого и парообразного вещества и график зависимости теплоты испарения жидкости от температуры.

В разделе «Свойства разбавленных растворов нелетучих веществ» изучаются: осмотическое давление, понижение давления пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора. Надо уметь показать взаимосвязь между этими свойствами, знать термодинамический вывод закона Рауля, уравнений для расчета понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения раствора, уравнений для расчета криоскопической и эбулиоскопической постоянных. Выводы уравнений будут более осмысленны, если вы поймете, что жидкость закипает, когда давление пара над раствором становится равным внешнему давлению, а замерзание, т. е. появление первых кристаллов твердой фазы, происходит, когда давление насыщенных паров над твердой фазой и жидкостью будет одинаковым.

Кроме того, необходимо знать вывод уравнения Шредера, определяющего зависимость растворимости твердого вещества от температуры при образовании идеального раствора.

Во всех уравнениях, выражающих связь между концентрацией идеального раствора и каждым его свойством, значение свойства не зависит от природы растворителя (осмотическое давление, относительное понижение давления пара) или не зависит от природы растворенного вещества (изменение температур замерзания и кипения растворов), а определяется только числом частиц растворенного вещества. Это обстоятельство послужило основанием для физической

теории растворов и позволило понять свойства разбавленных растворов электролитов, в уравнения расчета которых вводится коэффициент Вант-Гоффа, учитывающий увеличение числа частиц вследствие диссоциации.

Необходимо освоить химическую теорию растворов, в развитии которой большая роль принадлежит Д. И. Менделееву. На положении этой теории основаны современные представления о процессах растворения, при этом всегда учитывается влияние полярности молекул растворителя на растворимость данного вещества.

Следует знать различие в понятиях дифференциальной и интегральной теплот растворения и разбавления.

Вопросы для самопроверки

1. Что называется фазой, компонентом и степенью свободы?
2. Как определяется число компонентов системы?
3. Что определяет число степеней свободы?
4. Сколько фаз и степеней свободы на плоскости, на линиях и в тройных точках на диаграмме состояния воды и диаграмме состояния серы? При каких условиях система имеет минимум степеней свободы и чему он равен?
5. Как вывести уравнение Клаузиуса — Клапейрона исходя из равенства в момент равновесия (удельных или мольных) значений изобарно-изотермических потенциалов вещества в сосуществующих фазах?
6. Как и почему изменяется теплота испарения от температуры? Какого значения она достигает при критической температуре?
7. Почему мольный (удельный) объем ненасыщенного пара уменьшается, а объем жидкости увеличивается с ростом температуры, и когда их значения становятся равными?
8. В каких координатах зависимость между давлением насыщенного пара и температурой выражается на диаграмме прямой линией и как при этих условиях определяется среднее значение теплоты испарения (возгонки)?
9. Как, имея зависимость давления насыщенного пара от температуры $p = f(T)$, определить при заданной температуре теплоту испарения?

10. Какая зависимость между температурой плавления и давлением наиболее типична для большинства веществ? Почему у воды и некоторых других веществ эта зависимость имеет другой характер?
11. Выведите уравнение Клаузиуса — Клапейрона с учетом зависимости теплоты испарения от температуры и проинтегрируйте его,,
12. В чем заключается правило Труттона? Как, зная нормальную температуру кипения, дать приближенную зависимость давления пара от температуры в координатах $\lg p$ — $1/T$?
13. Какова связь между теплотой возгонки, испарения и плавления в тройной точке?
14. Чем обуславливаются различные углы, которые образуются между касательной и осью абсцисс (T), проведенной в тройной точке к кривой испарения и кривой возгонки в координатах «давление насыщенного пар — температура»?
15. Какая величина называется парциальной мольной (в частности, парциальный мольный объем, теплосодержание, теплоемкость, свободная энергия G и F)?
16. Каким закономерностям подчиняются парциальные мольные величины? Уравнения Гиббса — Дюгема — Маргулиса.
17. Какие методы расчета парциальных мольных величин вы знаете?
18. В чем сущность аналитического метода вычисления парциальных мольных величин, его недостатки?
19. В чем заключаются графические методы определения парциальных мольных величин?
20. Какое значение имеет уравнение Гиббса — Дюгема — Маргулиса для описания двухкомпонентных жидких систем (идеальные и регулярные растворы)?
21. Что такое интегральная и дифференциальная теплота растворения и как они определяются?
22. Пусть S_A и S_B — мольные энтропии индивидуальных веществ A и B , которые представляют собой идеальные газы. Чему равны парциальные мольные энтропии S_a и S_b в смеси из n_A молей A и n_B молей B , если получена

идеальная газовая смесь?

23. Что представляет собой химический потенциал? Написать все способы его выражения через термодинамические потенциалы.

24. Выведите уравнения для химического потенциала одного из компонент данного состава смеси идеальных и неидеальных газов.

25. Химический потенциал исследуемого компонента в насыщенном растворе равен μ_i' в ненасыщенном μ_i'' в пересыщенном μ_i''' . Каково соотношение между ними?

26. Что называется раствором?

27. В каких единицах можно выразить концентрацию раствора и какова взаимосвязь между различными единицами концентрации?

28. Что такое осмотическое давление, как его можно измерить и каким закономерностям оно подчиняется в разбавленных растворах неэлектролитов и электролитов?.

29. От чего зависит изотопический коэффициент Вант-Гоффа?

30. Как зависит давление насыщенного пара раствора от концентрации нелетучего растворенного вещества при данной температуре? Чему равно относительное изменение давления пара над раствором при любой температуре? Выведите уравнение закона Рауля.

31. Как пройдут кривые зависимости давления пара раствора нелетучего вещества различных концентраций, если их наносить на диаграмму состояния чистого растворителя? Можно ли на этих диаграммах показать, как изменяются температура кипения раствора и температура замерзания его в зависимости от концентрации раствора, а при постоянных концентрациях — в зависимости от значения коэффициента Вант-Гоффа различных растворов электролитов?

32. Как выводится уравнение зависимости изменения температуры кипения раствора нелетучего вещества от концентрации? Как выводится уравнение, позволяющее рассчитать эбулиоскопическую постоянную?

33. Как выводится уравнение зависимости изменения температуры замерзания раствора от концентрации растворенного нелетучего вещества (неэлектролита), если при замерзании выпадают кристаллы чистого растворителя?

Как выводится уравнение, позволяющее рассчитать величину криоскопической постоянной?

34. Как можно экспериментально определить и теоретически рассчитать эбулиоскопическую и криоскопическую постоянные?

35. Какие вам известны методы определения молекулярных весов неэлектролитов и степени диссоциации электролитов, основанные на изучении свойств разбавленных их растворов?

36. Какими соображениями необходимо руководствоваться при выборе растворителя для криоскопического и эбулиоскопического методов определения молекулярных весов?

37. Будут ли 5%-ный раствор сахара и 5%-ный раствор глюкозы изотоническими при одинаковой температуре?

38. Будут ли 0,1-моляльные растворы глюкозы, сахара, мочевины, NaCl и Na₂S₂O₃ замерзать при одинаковой температуре? Покажите это на графике.

39. Одинаковым или разным будет относительное изменение давления пара 0,1-моляльного раствора вещества A в бензоле и в воде?

40. Как зависит растворимость газов от давления и каким законом эта зависимость выражается? При каких условиях растворимость газов подчиняется закону Генри?

41. Как зависит растворимость газов от температуры и концентрации твердого растворенного вещества?

42. В чем заключается физико-химический метод анализа?

43. Какой жидкий раствор называют идеальным, каковы его основные признаки и при каких условиях он образуется?

44. Чем обуславливаются положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля? Приведите примеры различных типов бинарных жидких безгранично смешивающихся растворов.

45. В чем заключаются первый и второй законы Коновалова? Поясните эти законы на диаграммах: состав — температура кипения и состав — давление.

46. Какой закон Вревского определяет зависимость изменения состава равновесного пара над жидкостью одинакового состава от изменения температуры?

47. Можно ли исходя из правила фаз предвидеть изменение состава азеотропной смеси?

48. С помощью какого закона Вревского можно определить, как изменится состав азеотропной смеси от изменения ее температуры кипения? Сформулируйте этот закон.

49. В чем заключается перегонка в равновесии, простая перегонка и ректификация? Поясните различные виды перегонок на диаграммах: состав — температура кипения.

50. Какие возможны типы бинарных жидких растворов с ограниченной растворимостью? Приведите примеры.

51. На чем основана перегонка с водяным паром, когда ее применяют и как определяется расход водяного пара на каждый килограмм отгоняемого вещества?

52. В чем заключается правило прямолинейного диаметра Алексеева?

53. На чем основан термический анализ? Можно ли предвидеть характер кривых охлаждения?

54. Какой вид имеют диаграммы равновесия двух веществ: 1) с простой эвтектикой; 2) вещества образуют между собой устойчивое химическое соединение; 3) соединение разлагается, не достигнув температуры плавления (на диаграмме скрытый максимум); 4) вещества неограниченно растворяются как в твердом, так и в жидком виде; 5) вещества ограничено растворяются в твердом виде; 6) вещества ограничено растворяются в жидком виде?

На каждой из перечисленных диаграмм покажите: а) значение отдельных площадей, линий, точек, число компонентов, степеней свободы, фаз, их состав и весовое соотношение; б) начало и конец плавления любого сплава. Постройте кривые охлаждения сплавов различных составов, объясните при этом процессы, протекающие на отдельных участках кривых охлаждений. Какие сплавы каких составов будут иметь постоянную температуру плавления?

55. В каких случаях с помощью уравнения Шредера можно определить: 1) теплоты плавления компонентов А и В, если дана диаграмма плавкости; 2) эвтектическую точку, если известны температуры и теплоты плавления ком-

понентов А и В, образующих сплав?

56. В чем различие понятий: «эвтектическая точка», «эвтектическая температура» и «эвтектика»?

57. Как изображается состав трехкомпонентной системы по методу Гиббса и по методу Розебума? Какой вид имеет диаграмма состояния для простой трехкомпонентной системы?

58. В чем заключается закон распределения Нернста — Шилова?

59. В чем заключается процесс экстрагирования, какова его теоретическая основа?

60. Как следует вести процесс экстрагирования, чтобы достигнуть полноты извлечения экстрагируемого вещества с определенным объемом растворителя?

Решение типовых задач

Задача 1. Теплота плавления нафталина при температуре плавления нафталина $T = 353,3\text{К}$ равна $148,639 \cdot 10^3$ Дж/кг. Найти изменение точки плавления при изменении давления на $1,0133 \cdot 10^5$ Н/м², если разность удельных объемов $\Delta V = V(\text{ж}) - V(\text{тв}) = 0,146 \cdot 10^{-3}$ м³/кг.

Решение.

$$\frac{d_p}{d_T} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{пл}}{T \Delta V}; \quad \Delta T = \frac{\Delta p \cdot T \cdot \Delta V}{\Delta H_{пл}} = \frac{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 353,3 \cdot 0,146 \cdot 10^{-3}}{148,639 \cdot 10^3} = 0,0351$$

Задача 2. Удельная теплота испарения этилового спирта $\Delta H = 887,644 \cdot 10^3$ Дж/кг. Давление насыщенного пара при $T = 343\text{К}$ равно $0,721 \cdot 10^5$ Н/м². Определите давление пара при $T_2 = 353$ К.

Решение. Принимая в этом интервале температур $\Delta H_{исп}$ величиной постоянной, определяем p_2 по уравнению

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

Так как R отнесено к одному киломолю вещества, теплоту испарения следует также брать из расчета на один киломоль. Молекулярный вес спирта 46,0 кг, поэтому $\Delta H_{исп} = 887,644 \cdot 10^3 \cdot 46$, и тогда

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

Так как R отнесено к одному киломолю вещества, теплоту испарения

следует также брать из расчета на один киломоль. Молекулярный вес спирта 46,0 кг, поэтому $\Delta H_{исп} = 847,644 \cdot 10^3 \cdot 46$, и тогда

$$\lg p_2 = \frac{\Delta H_{исп}}{2,303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) + \lg p_1 = \frac{887.644 \cdot 10^3 \cdot 46.0 (353 - 343)}{2.303 \cdot 8.315 \cdot 10^3 \cdot 343 \cdot 353} + \lg 0.721 \cdot 10^5 = 4.8755$$

$$p_2 = 0.7509 \cdot 10^5 \text{ Н / м}^2$$

Задача 3. Зависимость давления насыщения паров толуола от температуры выражается уравнением

$$\lg p = -\frac{2866.53}{T} - 6.711 \lg T + 29.775$$

Определить величину мольной теплоты испарения при нормальной температуре кипения $t_{НТК} = 383,3\text{К}$.

Решение

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{2.303 \cdot 2866.53}{T^2} - \frac{6.7}{T};$$

$$\Delta H = 2,303R \cdot 2866.53 - 6.7RT = 2.303 \cdot 8.315 \cdot 10^3 \times 2866.53 - 6.7 \cdot 8.315 \cdot 10^3 \cdot 383.3 = 33.505 \cdot 10^6 \text{ Дж / кмоль}$$

Задача 4. На основании плотности водных растворов метилового спирта при $T = 293,2\text{ К}$, приведенной ниже, вычислите с помощью метода пересечений парциальные объемы воды и спирта V_{H_2O} и $V_{C_2H_5OH}$ для указанных концентраций:

Спирт, вес %	0	20	40	60	80	90	100
d , г/мл	0,9982	0,9666	0,9345	0,8946	0,8469	0,8202	0,7917

Решение. Пересчитывая плотности в удельные объемы, а затем по уравнению $V_{ср} = V_{уд} \sum N_i M_i$ — в средние мольные объемы, строим график в координатах $V_{ср} = \varphi(N_{C_2H_5OH})$ (рис. 3). Затем, проводя касательные к кривой в точках, отвечающих указанным концентрациям, находим V_{H_2O} и $V_{C_2H_5OH}$. На рис. 3 показано определение V_{H_2O} и $V_{C_2H_5OH}$ для $N_{C_2H_5OH} = 0,60$. Промежуточные и окончательные результаты сведены в табл. 14. Результат расчета показывает, что процесс смешения спирта с водой сопровождается уменьшением объема

Спирт, вес, %	V , мл/г	$M_{ср}$	$V_{ср}$ мл/моль	V Н ₂ О	V СН ₃ ОН
20	1,035	19,8	20,5	18,0	37,8
40	1,070	21,8	23,3	17,5	39,0
60	1,118	24,4	27,3	16,8	39,8
80	1,181	27,8	32,7	15,4	40,4
90	1,219	29,7	36,3	15,0	40,5

Задача 5. Определить парциальные молярные теплоемкости НС! и Н₂О в растворах, для которых молярные доли НС! и теплоемкости приведены в табл. 15.

Молярная доля N_{HCL}	Теплоемкость раствора, содержащего 1 моль воды	
	кал/град	Дж/град
0,000	18,0	75,3
0,091	16,93	70,9
0,130	16,65	69,5
0,200	17,36	72,7
0,259	18,75	82,6

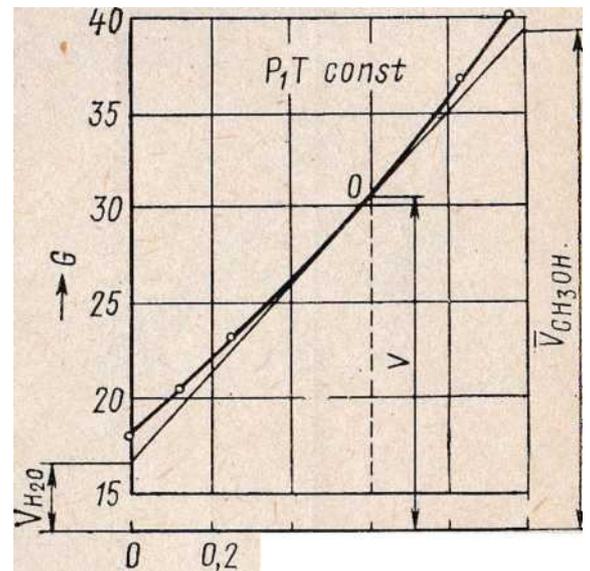


Рис.3

Решение. Условимся называть растворитель первым компонентом, а растворенное вещество — вторым.

По условию задачи удобнее начать с определения парциальных молярных теплоемкостей второго компонента (НС!), так как теплоемкости, приведенные в табл. 15, относятся к растворам, содержащим постоянное количество первого компонента (воды). Таким образом, искомыми будут производные $\left(\frac{\partial C}{\partial N_2}\right)$ для всех растворов.

Каждая из этих производных может быть найдена графически (рис. 4), как тангенс угла наклона касательной к кривой, изображающей зависимость C от n_2 .

Найдем необходимые для построения графика значения n_2 для всех растворов, вос-

пользовавшись выражением, определяющим молярную долю:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

По условию $n_1=1$, тогда

$$n_2 = \frac{N_2}{N_1}$$

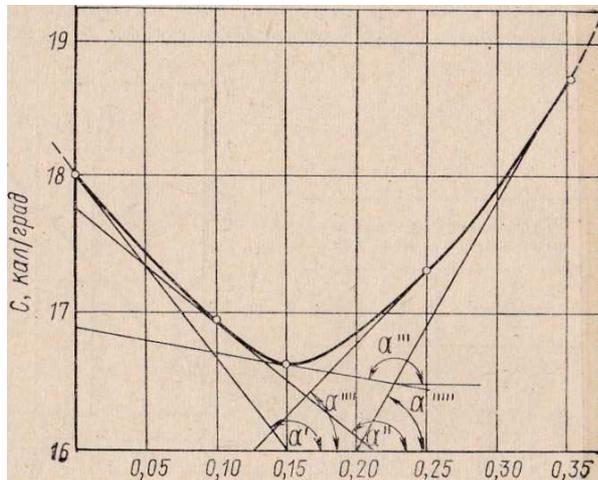


Рис.4

$$N_1 = \frac{1}{1+n_2}, \text{ а } N_2 = \frac{n_2}{1+n_2}; n'_2=0, 0; n''_2 = \frac{0.091}{0.909} = 0.1; n'''_2 = \frac{0.130}{0.870} = 0.149; n''''_2 = \frac{0.200}{0.800} = 0.250;$$

$$n''''_2 = \frac{0.259}{0.741} = 0.350;$$

Графически определяем парциальные молярные теплоемкости НСЛ по значениям производных, равным соответствующим составам растворов:

$$\overline{C}'_2 = 12,9; \overline{C}''_2 = -8,2; \overline{C}'''_2 = -1,5; \overline{C}''''_2 = 11,5; \overline{C}'_1 = 18,6$$

Парциальные молярные теплоемкости воды определяем по уравнению Гиббса-Дюгема: $C = n_1 C_1 + n_2 C_2$, или $C_1 = C - n_2 C_2$. Получаем:

$$C_1' = 18;$$

$$C_1'' = 16,93 + 0,182 = 17,75;$$

$$C_1''' = 16,65 - 0,149 \cdot 1,5 = 16,77$$

$$C_1'''' = 18,75 - 0,35 \cdot 18,6 = 12,24$$

Задача 6. Объем раствора NaCl как функция состава для системы определяется уравнением

$$V_{\text{общ}} = 55,51 \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} + 16,4m + 2,5m^2 - 1,2m^3$$

Где m - молярность NaCl

Определить парциальный и кажущийся мольные объемы хлористого натрия в его полумоляльном растворе.

Решение. Найдем уравнение для парциального мольного объема NaCl. Продифференцируем исходное уравнение задачи:

$$\frac{\partial V_{\text{общ}}}{\partial m} = \bar{V}_2 = 16.4 + 5m - 3,6m^2$$

Для $m=0.5$, $\bar{V}_2 = 18.0$

Определим кажущийся мольный объем при $m = 0,5$. Кажущееся мольное свойство растворенного вещества Φ_{X_2} —это величина, определяемая по уравнению

$$\Phi_{X_2} = \frac{x_{\text{общ}} - n_1 x_1}{m}$$

где $x_{\text{общ}}$ — значение свойства раствора, содержащего m молей растворенного вещества в 100 граммах растворителя. Следовательно,

$$n_1 = \frac{1000}{M_1}$$

x_1 — значение мольного свойства для чистого вещества. Для водного 0,5 моляльного раствора NaCl кажущийся мольный объем

$$\Phi_{X_2} = \frac{x_{\text{общ}} - 55,51x_1}{m}; \quad \Phi_{V_{\text{NaCl}}} = \frac{1008,675 - 1000}{0,5} = 17,85$$

$X_{\text{общ}} = V_{\text{общ}} = 1008,675$ по уравнению, приведенному в условии задачи:

$$X_1 = V_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ см}^3/\text{моль}$$

Задача 7. Зависимость атомной средней интегральной теплоты растворения от атомной доли кремния в растворе Si—Mn дается уравнением

$$\Delta H_{\text{CP}} = -104.7 N_{\text{Si}} + 104.7 N_{\text{Si}}^3 \text{ кДж / г - атом.}$$

Определить дифференциальную мольную теплоту растворения марганца ΔH_{Mn} в растворе, содержащем $N_{\text{Si}} = 0,25$.

Решение. Подобные задачи решаются методом пересечений, по которому можно определить парциальные мольные свойства одновременно для первого и второго компонентов X_1 и X_2 бинарного раствора. В точке, отвечающей заданному составу, проводят касательную к кривой $X_{\text{ср}} = \varphi(N_2)$ которая при пересечении с ординатами $N_1 = 1$ и $N_2 = 1$ дает отрезки, соответственно равные мольным величинам X_1 и X_2

Метод отрезков был использован в задаче 4 (см. рис.3) при определении парциальных мольных объемов растворителя V_1 и растворенного вещества V_2 .

При решении задачи 7 необходимо к тому же доказать, что ΔH_{Mn} есть дифференциальная теплота растворения марганца, а ΔH_{Si} — дифференциальная теплота растворения кремния в растворе заданного состава.

Построим график $\Delta H_{cp} = \varphi(N_2)$ проведем касательную в точке $N_{Si} = 0,25$. Отрезок, отсекаемый касательной при $N_{Mn} = 1$, будет равен ΔH_{Mn} , а при $N_{Si} = 1$ соответственно ΔH_{Si} .

$$\Delta H_{Mn} = \Delta H_{cp} - N_{Si} \frac{\partial \Delta H_{cp}}{\partial N_{Si}}$$

Где $\Delta H_{cp} = \frac{\Delta H_{общ}}{n_{Mn} + n_{Si}}$; $\Delta H_{общ}$ — теплота смешения n_{Mn} молей марганца с n_{Si} молями кремния. Эта теплота будет равна теплосодержанию раствора $H_{раств}$ минус теплосодержание отдельных компонентов до смешения:

$$\Delta H_{общ} = H_{раств} - (n_{Mn} H_{Mn} + n_{Si} H_{Si})^{**}$$

*В этом уравнении знак минус или плюс ставится в зависимости от того, будет ли ΔH_{Mn} больше или меньше ΔH_{cp} .

** ΔH_{Mn} и ΔH_{Si} — мольные теплосодержания одного моля марганца и кремния.

Так как свойства раствора не зависят от способа его приготовления, примем, что $n_{Si} = \text{const}$, тогда

$$\Delta H_{cp} = \frac{H_{раств} - (n_{Mn} H_{Mn} + n_{Si} H_{Si})}{n_{Mn} + n_{Si}}; \quad N_{Si} = \frac{n_{Si}}{n_{Mn} + n_{Si}}$$

Следовательно,

$$\partial \Delta H_{cp} = \partial \left(\frac{H_{раств}}{n_{Mn} + n_{Si}} - \frac{n_{Mn} H_{Mn}}{n_{Mn} + n_{Si}} - \frac{n_{Si} H_{Si}}{n_{Mn} + n_{Si}} \right) = \frac{(n_{Mn} + n_{Si}) dH_{раств} - H_{раств} dn_{Mn}}{(n_{Mn} + n_{Si})^2} - \left[\frac{H_{Mn} (n_{Mn} + n_{Si}) dn_{Mn} - H_{Mn} n_{Mn} dn_{Mn}}{(n_{Mn} + n_{Si})^2} \right] + \left[- \frac{n_{Si} H_{Si} dn_{Mn}}{(n_{Mn} + n_{Si})^2} \right]; \quad dN_{Si} = \frac{-n_{Si} dn_{Mn}}{(n_{Mn} + n_{Si})^2}$$

Полученные величины подставим в исходное уравнение:

$$\Delta H_{Mn} = \Delta H_{cp} - N_{Si} \frac{\partial \Delta H_{cp}}{\partial N_{Si}} = \Delta H_{cp} - \frac{n_{Si}}{n_{Mn} + n_{Si}} \times \left[\frac{dH_{раств}}{n_{Mn} + n_{Si}} - \frac{H_{раств} dn_{Mn}}{(n_{Mn} + n_{Si})^2} - \frac{H_{Mn} dn_{Mn}}{n_{Mn} + n_{Si}} + \frac{(n_{Mn} H_{Mn} + n_{Si} H_{Si}) dn_{Mn}}{(n_{Mn} + n_{Si})^2} - \frac{n_{Si} dn_{Mn}}{(n_{Mn} + n_{Si})^2} \right]$$

$$\begin{aligned}
&= \Delta H_{cp} + \frac{dH_{раств}}{dn_{Mn}} - \frac{H_{раств}}{n_{Mn} + n_{Si}} - H_{Mn} + \frac{n_{Mn}H_{Mn} + n_{Si}H_{Si}}{n_{Mn} + n_{Si}} = \\
&= \Delta H_{cp} + \left(\overline{H_{cp}} - H_{Mn} \right) - \frac{H_{раств} - (n_{Mn}H_{Mn} + n_{Si}H_{Si})}{n_{Mn} + n_{Si}} = \overline{H_{Mn}} - H_{Mn} = \Delta \overline{H}_{Mn}
\end{aligned}$$

а $(\overline{H}_{Mn} - H_{Mn})$ и есть дифференциальная теплота растворения марганца. Аналогичным способом можно доказать, что ΔH_{Si} — дифференциальная теплота растворения кремния в растворе данного состава. Следовательно,

$$\Delta H_{Mn} = \Delta H_{cp} - N_{Si} \frac{\partial \Delta H_{cp}}{\partial N_{Si}}$$

Из исходных данных находим

$$\frac{\partial \Delta H_{cp}}{\partial N_{Si}} = -104,7 + 314,1 N_{Si}^2$$

Тогда $\Delta H_{Mn} = -104,7 N_{Si} + 104,7 N_{Si}^3 - N_{Si}(-104,7 + 314,1 N_{Si}^2)$, так как $N_{Si} = 0,25$. $\Delta H_{Mn} = -209,4 (0,25)^3 = -3,3 \cdot 10^3$ кДж/кг-атом.

Задача 8. При $T = 295$ К и давлении $51\,987$ Н/м² растворимость H_2S в анилине равна $10,6$ кг/м³, а при давлении $154\,628$ Н/м² и той же температуре — $31,6$ кг/м³. Соблюдается ли при этих условиях закон Генри?

Решение. Найдем отношение давления к растворимости, которая является концентрацией раствора, находящегося в равновесии с газовой фазой. Это отношение есть коэффициент Генри, не зависящий от давления:

$$\frac{51987}{10,6} = 4904,4; \frac{154628}{31,6} = 4893,3$$

Сравнение полученных величин позволяет ответить положительно на вопрос, поставленный в задаче.

Задача 9. Давление пара водного раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, на 2% ниже давления пара чистой воды. Определите моляльность раствора.

Решение. Так как нелетучее растворенное вещество не дает паров, давление пара раствора совпадает с давлением пара растворителя над рас-

твором, поэтому можно воспользоваться уравнением

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = N_2$$

Приняв за 100 давление пара чистого растворителя p_1^0 и подставив 98 вместо p_1 получим

$$\frac{100 - 98}{100} = N_2 \text{ или } N_2 = 0.02$$

Для определения моляльности m найдем число молей растворенного вещества в 1 кг воды из уравнения

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

Где n_1 — число молей воды

В нашем случае $n_1 = 1000/18 = 55$

$$0.02 = \frac{n_2}{55.56 + n_2}, \text{ откуда } n_2 = m = 1.134$$

Задача 10. Удельная теплота испарения воды при температуре кипения равна $2,464 \cdot 10^6$ Дж/кг. Определите температуру кипения водного раствора, содержащего 0,05 кмоль нелетучего растворенного вещества в 200 кг воды.

Решение. Определим повышение температуры кипения по уравнению $\Delta T_{кин} = K_{эб} m$.

Сначала находим $K_{эб}$, а затем $\Delta T_{кин}$:

$$K_{эб} = \frac{RT^2}{1000l} = \frac{8.315 \cdot 10^3 \cdot 373^2}{1000 \cdot 2.464 \cdot 10^6} = 0.513 (\text{град} \cdot 1000 \text{кг} / \text{моль})$$

Моляльность раствора $m = 0,05 \cdot 5 = 0,25$.

$$\Delta T_{кин} = 0,513 \cdot 0,25 = 0,128.$$

Искомая температура кипения раствора

$$\Delta T_{кин} = 373^\circ + 0,128^\circ = 373,128^\circ.$$

Задача 11. Водный раствор, содержащий нелетучее растворенное вещество, замерзает при 271,5 К. Определите температуру кипения раствора и давление пара раствора при 298 К. Криоскопическая константа воды 1,86; эбулиоскопическая константа воды — 0,513; давление пара чистой воды при 298 К — 3167,2 Н/м².

Решение. Понижение температуры замерзания равно $1,5^\circ$. По понижению температуры замерзания, зная криоскопическую константу, найдем моляльность:

$$m = \frac{\Delta T_3}{K_{кр}} = \frac{1,5}{1,86} = 0,807$$

По уравнению, $\Delta T_{кун} = K_{эб} m$, $\Delta T_{кун} = 0,513 \cdot 0,807 = 0,414$, откуда температура кипения раствора

$$\Delta T_{кун} = 373,2 + 0,414 = 373,614 \text{ К.}$$

Давление пара раствора находим по уравнению $p_1 = p_1 N_1$; заменив N_1 отношением

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2}, \text{ получим}$$

$$n_1 = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ и } n_2 = m = 0,807;$$

следовательно

$$p_1 = 3167,2 \frac{55,56}{55,56 + 0,807} = 3121,6 \text{ Н / м}^2$$

Задача 12. Раствор, содержащий 0,8718 кмоль тростникового сахара в 1 м^3 , при 291 К изосмотичен с раствором хлористого натрия, содержащего 0,5 кмоль NaCl в 1 м^3 раствора. Определите кажущуюся степень диссоциации и коэффициент Вант-Гоффа для хлористого натрия.

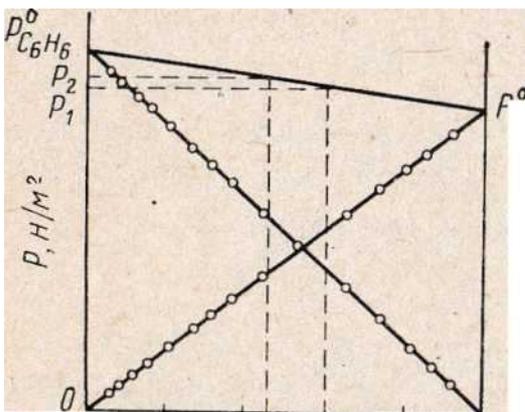


Рис.5

Решение. Для раствора сахара осмотическое давление определяем по уравнению $\pi = c_1 R T_1$, где c_1 — концентрация сахара в растворе. Для раствора поваренной соли осмотическое давление рассчитываем по уравнению $\pi = i c_2 R T$, где c_2 — концентрация поваренной соли в растворе, i — множитель Вант-Гоффа.

Так как по условию задачи осмотические давления для этих растворов равны, то $c_1RT = ic_2RT$, откуда

$$i = \frac{c_1}{c_2}, \text{ или } i = 0.8713 : 0.5 = 1.743$$

По уравнению $i = 1 + \omega(v - 1)$ определяем кажущуюся степень диссоциации. Так как молекула хлористого натрия в растворе распадается на два иона, то $v = 2$ и

$$\alpha = \frac{1.743 - 1}{2 - 1} = 0.743$$

Задача 13. Давление паров бензола и дихлорэтана при $T = 313$ К соответственно равно $20328,3$ и $20661,5$ Н/м². Принять, что раствор, полученный при смешении $0,3$ моля бензола и $0,9$ моля дихлорэтана, идеальный. Определите состав пара, находящегося в равновесии с раствором (рис. 5). Мольная доля бензола в растворе $N_{C_6H_6} = 0,25$.

Решение. По уравнению

$$\frac{P_{C_2H_4Cl_2}^0 (1 - N_{C_6H_6}^{ж})}{P_{C_6H_6}^0 N_{C_6H_6}^{ж}} = \frac{1 - N_{C_6H_6}^{газ}}{N_{C_6H_6}^{газ}}$$

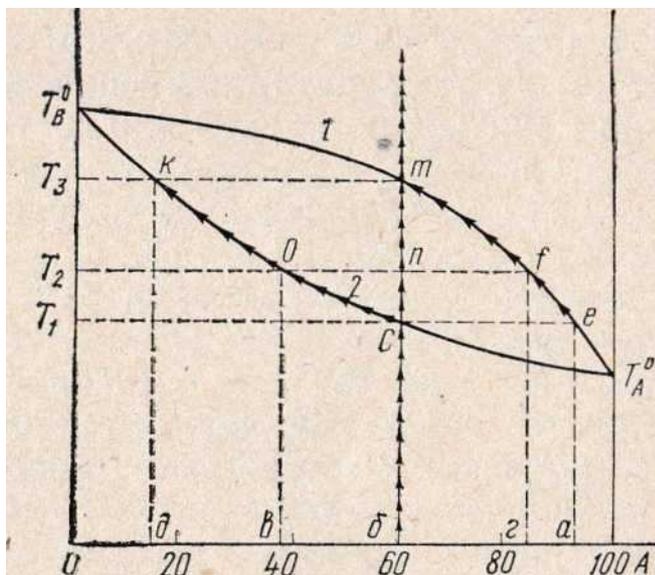


Рис.6

находим

$$\left(\frac{1}{N_{C_6H_6}^{газ}} \right) = 1 + 2,55 = 3,55; N_{C_6H_6}^{газ} = 0,282$$

т. е. в парах бензола больше, чем в жидкой фазе.

Задача 14. Проследите процесс охлаждения и нагревания системы, изображенной на диаграмме температура— состав (рис. 6), определите состав газовой и жидкой фаз для ряда температур, применив закон Коновалова и правило рычага.

Решение. Рассмотрим диаграмму температура кипения— состав (при $p = \text{const}$), на которой по оси абсцисс отложен состав, а по оси ординат — температура.

Более летучий компонент A имеет меньшую температуру кипения $T_A K$, менее летучий компонент B имеет большую температуру кипения — $T_B K$. Кривая 1 показывает состав пара, 2 — состав равновесной с ним жидкости при заданной температуре. Выше кривой 1 находится область пара, ниже кривой 2 — область жидкости, а между кривыми — область влажного пара.

Если жидкость состава b поместить в цилиндр под поршнем, который будет находиться под постоянным давлением p , и нагревать ее, то при температуре T_1 появится первый пузырек пара состава a , так как находящийся в равновесии с жидкостью пар имеет также температуру T_1 . Продолжая нагревать систему при том же давлении p до температуры T_2 , температура кипения жидкости будет непрерывно меняться по кривой жидкости от точки c до o , а температура пара — по кривой пара от v до f соответственно, как показано стрелками. Состав жидкости изменится от b до v , а пара — от a до g .

При дальнейшем нагревании температура кипения жидкости будет продолжать изменяться от o до k , а равновесного пара — от f до m . При температуре T_3 в пар перейдут последние следы жидкости, так как при этой температуре и давлении P состав равновесного пара станет равным исходному составу жидкости. Весовое соотношение между паром и жидкостью при любой температуре от T_1 до T_3 будет определяться по правилу рычага, согласно которому, если данная система распалась на две другие равновесные системы, то все три системы будут находиться на одной прямой, параллельной оси состава. Весовое соот-

ношение между полученными системами определя- состав ется с помощью рычага, длина которого равна прямой, соединяющей равновесные составы полученных фаз. Точка опоры рычага соответствует составу исходной системы, а плечи рычага будут обратно пропорциональны весовым количествам полученных фаз. Например, при температуре T_2 вес пара так относится к весу жидкости, как плечо рычага on к плечу nf . Общий вес всей системы жидкости и пара при этих условиях будет равен длине всего рычага of .

Если взять нар данного состава и его охлаждать, то будет наблюдаться обратная картина. Когда температура достигнет кривой пара, начнется его конденсация. Состав пара и жидкости будет непрерывно изменяться в соответствии с кривой пара и жидкости. Последние следы пара исчезнут при температуре, при которой жидкости станет равным исходному составу пара.

Задача 15. Для очистки от нелетучих примесей толуол перегоняется с водяным паром при $p=99308,5 \text{ Н/м}^2$ какой температуре будет происходить, перегонка? Для расчета пользуйтесь данными табл. 16.

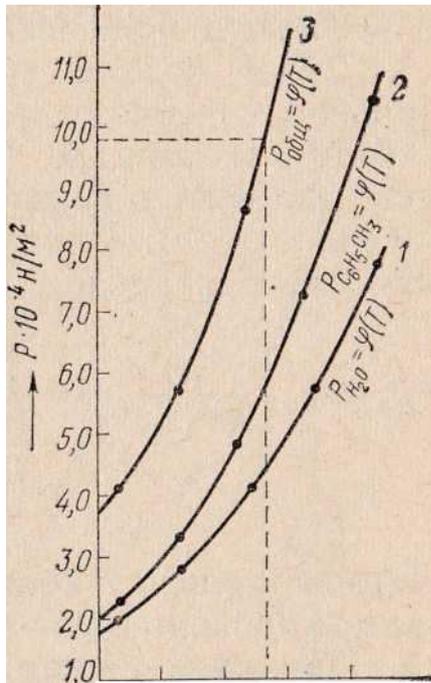


Рис.7

T	$\rho_{H_2O}, \text{ кг / см}^2$	$\rho_{C_6H_5CH_3}, \text{ Н / м}^2$
333	0,2031	18595
343	0,3177	26980
353	0,4829	38617
363	0,7149	53933
373	1,0332	74275

Задача 16. Водный 0,02 н. раствор пикриновой кислоты находится в равновесии с 0,07 н. раствором ее в бензоле. Вычислите коэффициент распределения пикриновой кислоты между бензолом и водой, если в бензольном растворе кислота имеет нормальную молекулярную массу, а в воде частично диссоциирована, причем ее константа диссоциации равна 0,164.

Решение. Для нахождения коэффициента распределения пикриновой кислоты между бензолом и водой надо величину концентрации кислоты в бензоле разделить на значение концентрации недиссоциированной ее части в воде, равное $0,02(1 - \alpha)$:

$$K = \frac{0,07}{0,02(1 - \alpha)}$$

Степень диссоциации можно найти, зная величину константы диссоциации:

$$0,164 = \frac{0,02\alpha^2}{(1 - \alpha)}; 0,02\alpha^2 + 0,164\alpha - 0,164 = 0; \alpha = 0,9$$

Зная величину α , находим константу распределения: $K = 35$.

Задача 17. Коэффициент распределения иода между водой и сероуглеродом равен 0,0017. Раствор иода, содержащий $1 \cdot 10^{-3}$ кг иода в $1 \cdot 10^{-3}$ м³ воды, взбалтывают с сероуглеродом. До какой величины уменьшится количество иода в водном растворе, если: 1) $1 \cdot 10^{-3}$ м³ водного раствора иода взболтать с $5 \cdot 10^{-5}$ м³ сероуглерода;

2) $1 \cdot 10^{-3}$ м³ водного раствора иода взболтать последовательно с пятью отдельными порциями сероуглерода, по $10 \cdot 10^{-6}$ м³ каждая (каждый раз после взбалтывания смесь разделять в делительной воронке).

Решение 1. Производилось всего одно экстрагирование, следовательно,

$$g_1 = g_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} = 1 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0,0017 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{(0,0017 + 0,05) \cdot 1 \cdot 10^{-3}} \right) = 0,022 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$$

Это оставшееся количество иода в водном растворе, а экстрагировано $0,967 \cdot 10^{-3}$ кг.

При пяти экстрагированиях следует применить уравнение

$$g_5 = g_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^5; V_2 = 0.01 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

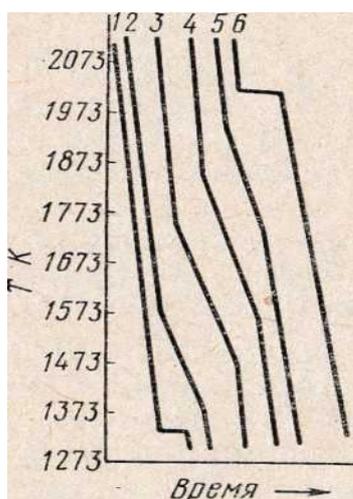
$$g_5 = 1 \cdot 10^{-3} \left(\frac{0.0017 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{(0.0017 \cdot 1 + 0.01) \cdot 1 \cdot 10^{-3}} \right)^5 = 0.00065 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$$

При этом экстрагировано $0,999935 \cdot 10^{-3}$ кг иода. При затрате одного и того же количества сероуглерода в первом случае было экстрагировано 96,7% иода, а во втором — по существу весь иод полностью.

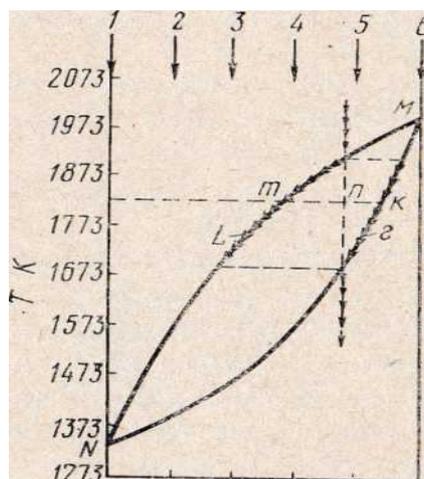
Задача 18. По кривым охлаждения для системы золото— платина (рис. 8) построить диаграмму состав — свойство и ответить на следующие вопросы: 1) при какой температуре начнет отвердевать жидкая система, содержащая 75% платины; 2) при какой температуре система затвердевает полностью (при очень медленном охлаждении); 3) каков состав первых выпавших кристаллов; 4) какое количество золота и платины будет в твердом и жидком состояниях при охлаждении 3 кг этого сплава до температуры 1830 К; 5) какого состава будет последняя капля жидкого расплава.

Решение. На основании кривых охлаждения строим диаграмму плавкости.

Кривая 1 (рис. 8, а) соответствует охлаждению чистого золота. При $T = 1337$ К на кривой наблюдается температурная остановка, соответствующая температуре плавления.



а)



б)

Рис.8

Чистые вещества кристаллизуются при постоянной температуре, пока вся жидкая фаза не превратится в твердую. На оси ординат (рис. 8, б), соответствующей чистому золоту, откладываем эту точку.

Кривая 2 (рис. 8, а) соответствует охлаждению системы, состоящей из 20% Pt и 80% Au. При $T = 1567$ К наблюдается уменьшение скорости охлаждения. Это объясняется выделением теплоты кристаллизации при образовании твердого раствора в кристаллическом состоянии. Однако на той же кривой охлаждения при $T = 1405$ К и ниже наблюдается вновь увеличение скорости охлаждения. При $T = 1405$ К заканчивается кристаллизация, и дальнейшее понижение температуры соответствует охлаждению твердого раствора.

На оси ординат, соответствующей составу 20% Pt и 80% Au, откладываем $T = 1567$ К, т. е. температура начала кристаллизации, и $T = 1405$ К — температуру конца кристаллизации. Аналогично находим точки, отвечающие другим составам. Соединив эти точки, получим две кривые, сходящиеся в точках плавления чистых веществ (рис. 8, б).

Из сказанного следует, что выше кривой NmM вся система находится в жидком состоянии, ниже кривой NkM — в твердом, между кривыми NmM и NkM часть системы перешла в твердое состояние, а часть осталась еще жидкой.

Количество веществ, находящихся в жидком и твердом состояниях, определяется так же, как и в случаях жидких двухкомпонентных систем, по правилу рычага.

1. Для нашего случая кристаллизация начнется при температуре 1909 К.
2. Кристаллизация закончится при температуре, когда состав твердой фазы будет равен составу исходной жидкой фазы, т. е. при температуре 1688 К.
3. Состав первого кристалла определяем по точке пересечения изотермы начала кристаллизации с кривой NkM . Первый кристаллик содержит 92% платины.
4. При охлаждении системы, содержащей 75% платины, до темпе-

ратуры 1833 К масса твердого вещества так относится к массе жидкого вещества, как плечо mn относится к плечу nk .

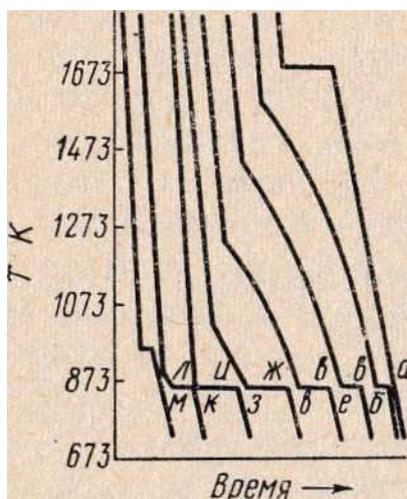
Так как общая масса системы 3 кг, то, обозначив вес твердого вещества x кг получим вес жидкого: $3-x$

$$\frac{x}{3-x} = \frac{5}{3};$$

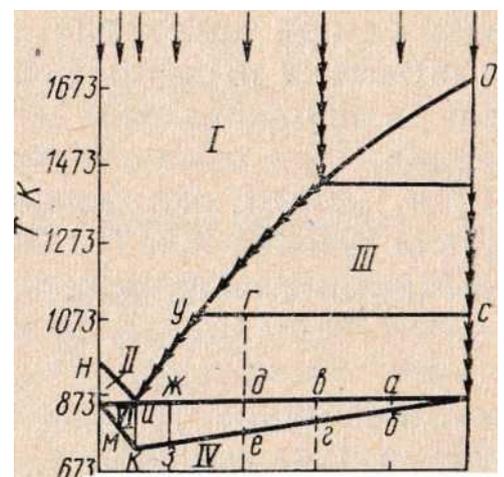
т. е. вес твердой фазы равен 1,87 кг. В состав твердой фазы входит 87% платины, следовательно, закристаллизуются $1,87 \cdot 0,87 = 1,63$ кг Pt и $1,87 \cdot 0,13 = 0,24$ кг Au. В жидком состоянии останутся $3 - 1,87 = 1,13$ кг сплава. В состав жидкой фазы входит 56% платины, следовательно, $1,13 \cdot 0,56 = 0,63$ кг Pt и 0,50 кг Au.

5. Состав последних следов жидкого расплава находим по пересечению изотермы конца кристаллизации с кривой NmM . Он содержит 34,5% платины. Весь процесс кристаллизации на рис. 8, б отмечен стрелками.

Задача 19. На основании кривых охлаждения системы алюминий — кремний (рис. 9) постройте диаграмму состав— температура плавления. По диаграмме определите: 1) при какой температуре начнется кристаллизация системы, содержащей 60% Si; 2) какое количество твердой фазы будет образовано при охлаждении 2 кг системы, содержащей 40% Si, до температуры 1073°; 3) что будет переходить в твердую фазу; 4) при какой температуре кристаллизация закончится; 5) каков состав последних следов жидкого расплава?



а)



б)

Рис. 9

Р е ш е н и е . На основании кривых охлаждения строим диаграмму состав — температура плавления (рис. 9, б). При кристаллизации чистого кремния (кривая охлаждения 1) наблюдается температурная остановка при $T=1693\text{ K}$ (температура плавления кремния). Эту температуру откладываем на оси ординат (рис. 9, б), отвечающей чистому кремнию. На кривой охлаждения, соответствующей системе, содержащей 80% кремния (кривая 2), при $T=1593\text{ K}$ обнаруживается уменьшение скорости охлаждения. При этом начинает выпадать из системы чистый кремний в виде кристаллов, а жидкая фаза обогащается алюминием. При увеличении содержания алюминия температура плавления системы уменьшается. При $T=845\text{ K}$ на этой же кривой (кривая 2) наблюдается температурная остановка (горизонтальная площадка ab), во время которой вся система переходит в твердые фазы в виде смеси кристаллов алюминия и кремния. Это кристаллизуется эвтектика. Оба вида кристаллов хорошо различимы под микроскопом. При охлаждении системы, содержащей 40% кремния (кривая 4), изменение скорости охлаждения наблюдается уже при $T=1219\text{ K}$, а горизонтальная площадка — при той же температуре, как и на кривой 2, т. е. при $T=845\text{ K}$. В этом случае из системы также кристаллизуется эвтектика. При прочих равных условиях длина горизонтальной площадки пропорциональна количеству тепла, выделяющегося при кристаллизации эвтектики, а так как состав эвтектики постоянен, то длина горизонтальной площадки пропорциональна количеству кристаллизующейся эвтектики. При охлаждении системы, содержащей 10% кремния (кривая охлаждения б), наблюдается температурная остановка при $T=845\text{ K}$, как и в предыдущих случаях. Максимальная длина площадки (рис. 9, а) на кривой б, так как система, содержащая 10% кремния, соответствует эвтектическому составу. При охлаждении чистого алюминия температурная остановка соответствует температуре плавления чистого алюминия $T=932\text{ K}$.

Продолжая построение диаграммы состав — температура плавления по всем кривым охлаждения, получим две кривые и горизонтальную прямую. Три линии пересекаются в одной так называемой эвтектической точке. Выше кривых в зоне I вся система находится в жидком состоя-

нии. В зоне II сосуществуют кристаллы алюминия и расплав, состав которого при каждой температуре определяется в соответствии с кривой *ни* на оси состава. В зоне III сосуществуют кристаллы кремния и расплава. В зоне IV вся система находится в твердом состоянии.

Так как длина горизонтальной площадки, соответствующей кристаллизации эвтектики, при прочих равных условиях пропорциональна количеству эвтектики, то это свойство можно использовать для определения концентрации компонентов в эвтектической точке. Для этого строится треугольник Таммана. Длины горизонтальных площадок *аб*, *вг*, *де*, *жз*, *ик* (рис. 9) откладывают вертикально вниз от эвтектической горизонтали в точках, отвечающих составам смеси (рис. 9, б). Пересечение линий, проведенных через их нижние концы (*б*, *г*, *е*, *з*, *лс*, *м*, *я*), дает состав эвтектики. Охлаждение смеси представлено на диаграмме стрелками.

1. Кристаллизация смеси, содержащей 60% кремния, начнется при $T = 1443 \text{ К}$.

В твердую фазу переходит кремний, расплав будет обогащаться алюминием.

2. При охлаждении системы, содержащей 40% кремния, до $T = 1073 \text{ К}$ некоторое количество кремния выделяется в виде кристаллов. Для определения количества твердой и жидкой фаз применяется правило рычага: вес кристаллов кремния так относится к весу жидкой фазы, как отрезок *уг* относится к отрезку *мс*.

Если вес системы 2 кг,

$$\frac{x}{2-x} = \frac{4}{19.5} = 0.205, x = 0.332 \text{ кг}$$

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Определите вариантность системы, состоящей из раствора K_2SO_4 и Na_2SO_4 в воде, в присутствии паров воды и кристаллов обеих солей.

Задача 2. Какое максимальное число фаз может иметь сплав, состоящий из свинца, олова и висмута?

Задача 3. Плотности жидкого и твердого Bi при температуре его плавления $T = 544,2 \text{ К}$ соответственно равны: $d(\text{ж}) = 10,005 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ и $d(\text{тв})$

$=9,637 \cdot 10^3$ кг/м³. Атомная теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}} = 108,862 \cdot 10^6$ Дж/к-атом. Найдите температуру плавления под давлением $5066,5 \cdot 10^5$ Н/м². (Ответ: $T = 544,0$ К).

Задача 4. Давление паров ртути в зависимости от температуры выражается уравнением

$$\lg p = -\frac{33,28}{T} - 0,848 \lg T + 12,6548$$

Определите теплоту испарения при $T = 630$ К. (Ответ: $\Delta H_{\text{исп}} = 59,297 \cdot 10^6$ Дж/кмоль.)

Задача 5. Температура кипения иода при $p = 1,0133 \times 10^5$ Н/м² равна $T = 456,2$ К. Теплота парообразования $L_{\text{Я исп}} = 163,293 \cdot 10^3$ Дж/кг. До какой температуры следует нагреть иод в аппарате, чтобы давление иода в нем $p_{\text{тл}}$ было равно $1,333 \cdot 10^4$ Н/м²? (Ответ: $T = 384,7$ К.)

Задача 6. Удельный объем водного раствора перекиси водорода связан с весовой долей H_2O_2 уравнением

$$V_{\text{уд}} = 1,003(1 - \omega) + 0,6935\omega - 0,036\omega(1 - \omega)^2,$$

где $V_{\text{уд}}$ — удельный объем раствора; ω — весовая доля H_2O_2 .

Задача 7. При 20°C плотность 60%-ного водного раствора метилового спирта равна $0,8946$ г/см³. Парциальный молярный объем воды в этом растворе равен $16,8$ см³/моль. Определить парциальный молярный объем спирта. (Ответ: $39,72$ см³/моль.)

Таблица 17

Число молей FeCl_3 в 100 г воды	Объем раствора, содержащего 100 г воды, см ³
0,0000	100,13
0,0126	109,58
0,0257	100,98
0,0394	101,38
0,0536	101,73

Задача 8. В 20%- ном водном растворе метилового спирта парциальными молярными объемами воды и спирта соответственно равны 18 и 37,8 см³/моль. Определить молярный объем раствора. (Ответ: 20,44 см³/моль.)

Таблица 18

Содержание CuSO ₄	Плотность рас- твора,
1,912	1,0190
3,187	1,0319
4,462	1,0450
5,737	1,0582

Задача 9. Определить графически парциальный молярный объем FeCl₃ в растворе, моляльность которого $n_2 = 0,4$ на основании данных табл. 17. (Ответ: 27,3 см³/моль.)

Задача 10. Определить графически парциальный молярный объем CuSO₄ в растворе, молярность которого $m = 0,3$, отложив на оси абсцисс число молей соли в 1000 г воды, а на оси ординат — объем раствора, содержащего 1000 г воды. Для решения воспользоваться табл. 18. (Ответ: 8,75 см³/моль)«

Задача 11. Определить парциальную молярную теплоемкость KOH в 10, 20 и 30%-ных растворах на основании данных табл. 19. (Ответ:— 0,421,—0,236,—0,148 кал/г-град или соответственно —1,760, —0,986, —0,619 Дж/г«град.)

Задача 12. Удельная теплоемкость раствора азотной кислоты дана в табл. 20

Определить парциальные молярные теплоемкости HNO₃ и H₂O в растворах, молярность которых c равна 0,5; 1,0; 2,0. (Ответ: —0,0765, — 0,052, —0,047 кал/г-град или соответственно —0,3198, 0,217, —0,196 Дж/г*град.)

Таблица 19

Число молей КОН в 100 г Н ₂ О	Удельная теплоемкость раствора		Число молей КОН в 100 г Н ₂ О	Удельная теплоемкость раствора	
	кал/г·град д	Дж/г·град д		кал/г·град д	Дж/г·град д
0,0000	0,999	4,176	0,5951	0,774	3,235
0,0940	0,932	3,896	0,7652	0,744	3,11
0,1985	0,885	3,699	0,9636	0,718	3,001
0,3152	0,843	3,524	1,1910	0,695	2,905
0,4465	0,808	3,377			

Таблица 20

Содержание ННО ₃ в растворе, %	Удельная теплоемкость раствора		Содержание ННО ₃ в растворе, %	Удельная теплоемкость раствора	
	кал/г·град	Дж/г·град		кал/г·град	Дж/г·град
0,0000	0,999	4,176	0,5951	0,774	3,235
0,0940	0,932	3,896	0,7652	0,744	3,11
0,1985	0,885	3,699	0,9636	0,718	3,001
0,3152	0,843	3,524	1,1910	0,695	2,905
0,4465	0,808	3,377			

Задача 13. Растворимость сероводорода в анилине при $T = 295 \text{ K}$ в зависимости от давления выражается следующими величинами:

Давление p , Н/м² 13 596 51 987 116 542 155427

Растворимость m , кг/м³ $3,74 \cdot 10^{-3}$ $10,6 \cdot 10^{-3}$ $24,0 \cdot 10^{-3}$ $31,6 \cdot 10^{-3}$

Постройте график зависимости m от p . Определите коэффициент пропорциональности в уравнении Генри. (Ответ: $0,02037 \cdot 10^{-5}$.)

Задача 14. Осмотическое давление водного раствора сахара при $T =$

278 К равно $2,066 \cdot 10^5$ Н/м². Определите весовое содержание сахара в 1 м³ раствора, если плотность раствора принять равной плотности чистой воды. (*Ответ:* 30,56 кг/м³.)

Задача 15. Если 0,0684 кг сахара (М-342) растворено в 0,100 кг воды, то чему равно давление пара этого раствора при 293°, если давление пара воды при этой температуре равно 2314,49 Н/м²? (*Ответ:* $p = 2233,94$ Н/м².)

Задача 16. Температура замерзания чистого бензола 278,440 К, а температура замерзания раствора, содержащего 0,002802 кг хинолина в 0,10 кг бензола, 277,340 К- Определите молекулярную массу хинолина в этом растворе. Криоскопическая постоянная бензола равна 5,12°. (*Ответ:* 130,42.)

Задача 17. Какова температура кипения раствора нафталина в хлороформе, содержащем 0,002105 кг нафталина в 0,0811 кг хлороформа? Температура кипения чистого хлороформа 334,2 К, а молекулярное повышение температуры кипения 3,46°. Молекулярная масса нафталина 128. (*Ответ:* 334,92°.)

Задача 18. Раствор, содержащий 0,015 кг КСl в 0,1 кг Н₂О, замерзает при 271,54 К. Определите коэффициент Вант-Гоффа, степень диссоциации и давление пара этого раствора при 298 К, если давление пара воды при этой температуре равно 3166,67 Н/м². Криоскопическая постоянная воды 1,86. Принять степень диссоциации КСl в указанном диапазоне температур, не зависящей от T . (*Ответ:* $i=1,57$; $p = 3144,5$ Н/м²; $a = 0,57$.)

Задача 19. По диаграмме температур кипения (Справочник, 1974, стр. 99, рис. 10) определите состав парообразной и жидкой фаз смеси эфира с 20% (мольными) четыреххлористого углерода при $T = 328$ К. (*Ответ:* пар — 10% (мольных) ССЦ, жидкость — 30% (мольных) ССЦ.)

Задача 20. Вода и этиловый спирт образуют азеотропную смесь с температурой кипения 351,33 К и состоящую из 95,57% спирта и 4,43% воды. Температура кипения воды 373 К, спирта 351,5 К. Что будет отгоняться и что будет находиться в кубовом остатке при ректификации

смесей, содержащих: а) 40% спирта и 60% воды: б) 98% спирта и 2% воды? (*Ответ:* а) отгоняется азеотропная смесь, остается часть воды; б) отгоняется азеотропная смесь, остается часть спирта.)

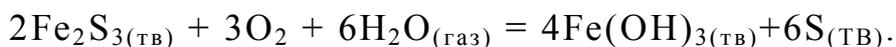
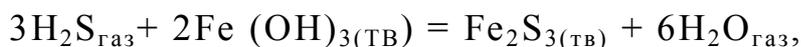
Задача 21. При перегонке бромбензола с водяным паром кипение наступает под давлением $1,01 \cdot 10^5$ Н/м² при 368,45 К. Так как бромбензол практически в воде не растворим, а парциальные давления паров воды и бромбензола при указанной температуре соответственно равны $8,52 \cdot 10^4$ Н/м² и $1,613 \cdot 10^4$ Н/м², вычислите, сколько килограммов бромбензола переходит в дистиллят совместно с 1 кг воды? (*Ответ:* 1,65 кг.)

Задача 22. Жидкость, не смешивающаяся с водой, перегоняется с водяным паром при $T = 343$ К и $p = 320,85$ Н/м². При этом полученный дистиллят содержит 19,42% (весовых) жидкости. Вычислите молекулярную массу этой жидкости, если вода при 343 К имеет давление паров 311,52 Н/м². (*Ответ:* 145,1.)

Задача 23. В момент равновесия концентрация янтарной кислоты в водном слое равна 2,2 кг/м³, а в эфирном — 1,21 кг/м³. Чему равен коэффициент распределения янтарной кислоты между водой и эфиром? Диссоциацией янтарной кислоты в воде пренебречь. (*Ответ:* $K = 1,81$.)

Задача 24. Коэффициент распределения иода между четырех хлористым углеродом и водой при заданной температуре равен 85,5. Какой объем четыреххлористого углерода необходим, чтобы при однократной экстракции из $0,1 \cdot 10^{-3}$ м³ раствора извлечь 50% иода, содержащегося в воде? (*Ответ:* $8,55 \cdot 10^{-3}$ м³.)

Задача 25. Методы очистки газов от сернистых соединений основаны на реакциях:



Определите в этой системе число фаз, число компонентов и число степеней свободы. (*Ответ:* $\Phi = 4$, $K = 4$, $C = 2$.)

Задача 26. Постройте кривые охлаждения сплавов алюминий —

кремний с содержанием кремния 0,5; 10; 60; 100%. Для построения кривых охлаждения воспользуйтесь диаграммой состояния этих сплавов (см. рис. 9, б) и вычислите весовое соотношение твердой и жидкой фаз в расплаве, содержащем 70% кремния при 1273 К. Какое количество твердого кремния выпадет при этой температуре из 10 кг расплава и каков при этом состав жидкой фазы? (*Ответ:* Перегибы на кривых и площадки: 923; 873; 873; 873; 1423; 1673°; 4,64 кг 44%.)

Задача 27. Медь и никель образуют непрерывный ряд твердых растворов (Справочник, 1974, стр. 99, рис. 6). Расплав, содержащий 60% никеля, охлаждали до 1573 К, после чего жидкую фазу сливали; выпавшие кристаллы твердого раствора расплавляли при 1773 К и жидкий расплав вновь охлаждали до 1623 К. Какого состава получились твердая и жидкая фазы и сколько выпадало твердой фазы при первичном и повторном охлаждениях, если количество исходного расплава составляло 20 кг? Воспользовавшись этой диаграммой состояния, постройте кривые охлаждения сплавов, содержащих 40; 60; 100% никеля. Сколько степеней свободы имеет система, содержащая 60% никеля при 1573 К? (*Ответ:* При первичном охлаждении твердая фаза 15 кг с 70% никеля, жидкая — 40% никеля; при вторичном охлаждении твердая фаза 7,5 кг с 80% никеля; жидкая — 60% никеля; кривые имеют перегибы при 1373, 1553, 1473, 1623, 1533, 1723 К; система многовариантная.)

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Методические указания

Учение о химическом равновесии является одним из основных разделов курса физической химии. В нем на основе первого и второго законов термодинамики, имеющих общий характер, а также тепловой теоремы Нернста и постулата Планка, называемых третьим законом термодинамики, решаются вопросы, связанные с расчетом химического равновесия, устойчивости веществ и направленности процесса, выяснением оптимальных условий режима в процессе химического превращения, позволяющим добиться максимального выхода желаемых веществ.

Необходимо знать, как можно, не прибегая к исследованию химическо-

го превращения, связанного с затратой больших средств, на основании термических и термохимических данных для исходных веществ и продуктов реакции теоретически предсказать возможность осуществления данного процесса и произвести расчет выходов при различных условиях его протекания.

Вот почему усвоить этот раздел — значит не только осмысленно вывести уравнения изотермы, изохоры, изобары химической реакции, понять сущность третьего закона термодинамики, но и уметь производить расчеты констант химического равновесия, выраженных различным образом, расчеты выходов продуктов реакций при различных начальных условиях опыта, тепловых эффектов реакции на основании экспериментальных данных по изучению равновесного состояния реакции. Только при этих условиях можно научиться решать кардинальные вопросы синтеза новых веществ и интенсификации существующих производств.

Вопросы для самопроверки

1. Через какие величины можно выразить константу химического равновесия? связь между константами равновесия, выраженными различными способами?
2. Почему при высоких давлениях K_p меняет свое значение? Что такое летучесть и коэффициент летучести? В каких случаях давления целесообразно заменить летучестями? В каких условиях K_p — K_f и в каких они отличаются?
3. Как выражается константа равновесия (K_p) через степень превращения и через мольные доли участников реакции? Привести примеры реакций, в которых более целесообразно пользоваться теми или иными характеристиками процесса (степень диссоциации, степень превращения, мольные доли, давление).
4. Определить условия равновесия для гетерогенных химических реакций. Написать константы равновесия реакций, в которой участвуют вещества, находящиеся в разных фазовых состояниях. Объяснить, почему при записи K_f мы используем характеристики только газообразных веществ?
5. Какие термодинамические и молекулярно-кинетические признаки

равновесного состояния?

6. От чего зависят K_p и K_c реакций?

7. Как исходя из принципа Ле Шателье предвидеть влияние температуры на константу равновесия?

8. В находящуюся в равновесии реакционную смесь добавляется инертный газ: а) при сохранении общего давления; б) при сохранении общего объема. Изменится ли константа равновесия? Изменится ли выход продуктов реакции, выраженный: а) в мольных долях, б) в числе молей?

9. Что называется максимальной и максимально полезной работой химической реакции? При каких условиях она могла бы быть получена?

10. Какая связь между максимальной полезной работой, константой равновесия, начальным давлением (концентрацией) исходных веществ и продуктов реакции при постоянной температуре? Дайте вывод изотермы химической реакции.

11. В чем заключается принцип Вертело — Томсена, предложенный для измерения химического сродства? Почему он неприменим для химических реакций при любой температуре?

12. В чем сущность теории Гиббса—Гельмгольца и Вапт-Гоффа о химическом сродстве?

13. От чего зависит сродство? Что называется нормальным сродством? Как зависит направление процесса от концентраций (парциальных давлений) реагирующих веществ?

14. Как влияет температура на химическое равновесие в случае экзотермических и эндотермических реакций. Может ли изменение температуры привести к изменению направления реакции?

15. Как рассчитать температуру, при которой произойдет изменение направления реакции?

16. Как термодинамически исходя из изотермы химической реакции обосновать закон действия масс? В чем сущность этого закона?

17. Выведите уравнение зависимости константы равновесия от температуры.

18. Как производится приближенное и уточненное интегрирование урав-

нения изохоры химической реакции?

19. Какие вам известны методы расчета ΔG^0 и, следовательно константы равновесия на основании термических и термохимических данных? Что называют третьим законом термодинамики?

20. В чем заключается тепловая теорема Нернста и какое практическое значение она имеет?

21. В чем заключается постулат Планка? На основании каких экспериментальных данных можно рассчитать абсолютное значение энтропии при любых условиях?

22. Как с помощью постулата Планка, используя закон Гесса и уравнение Кирхгофа, теоретически рассчитать изменение изобарно-изотермического потенциала химической реакции, константу равновесия и равновесный выход при различных температурах?

23. В чем заключается метод расчета ΔG^0 реакции по Темкину — Шварцману? Как это уравнение выводится?

24. Как можно сместить равновесие при постоянной температуре? Каково влияние давления, содержание инертного газа и концентрации исходных продуктов и продуктов реакции на равновесный выход?

25. Как на основании экспериментальных данных определить константы равновесия химической реакции при разных температурах? Как рассчитать тепловой эффект реакции, зная K_p или K_c при разных, температурах?

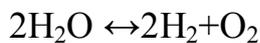
26. Почему синтез аммиака, несмотря на экзотермичность реакции, проводят при высоких температурах?

27. В каких координатах зависимость константы равновесия от температуры выражается прямой линией? Какой наклон эта прямая имеет в случае экзо- и эндотермической реакции?

Решение типовых задач

Задача 1. При температуре $T=2773$ К вода частично диссоциирует на кислород и водород. 1-м³ получившейся смеси при этих условиях весит 0,7757 кг; степень диссоциации равна 4,1 %. Определите K_c и K_p для реакции.

Р е ш е н и е



Концентрации до реакции $\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V} \quad 0 \quad 0$

В состоянии равновесия $\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}(1-\alpha)}{V}$; $\frac{n_{\text{H}_2}^\alpha}{V}$; $\frac{n_{\text{O}_2}^\alpha}{2V}$

где $n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{g_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0.7757}{18} = 0.0431$

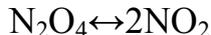
Подставляем значения равновесных концентраций в выражения константы равновесия:

$$K_c = \frac{c_{\text{H}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{\alpha^3 \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}}{2(1-\alpha)^2 V} = \frac{(0.041)^3 \cdot 0.7757}{2(1-0.041)^2 \cdot 18} = 1.614 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{м}^3$$

$$K_p = K_c RT = 1.614 \cdot 10^{-6} \cdot 8.315 \cdot 10^3 \cdot 2773 = 37.215 \text{ Н} / \text{м}^2$$

Задача 2. Константа равновесия K_p реакции $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ при $T = 336,2 \text{ К}$ равна $1,27 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$. Определите состав равновесной смеси в мольных процентах, если давление равновесной смеси при указанных условиях $p = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$.

Решение. Количество N_2O_4 , которое было до реакции, примем за единицу, тогда



До реакции $1 \quad 0$
 состоянии равновесия $1-\alpha \quad 2\alpha$

Из закона Дальтона следует, что

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = p N_{\text{N}_2\text{O}_4} = p \frac{1-\alpha}{1+\alpha};$$

$$P_{\text{NO}_2} = p N_{\text{NO}_2} = p \left(\frac{2\alpha}{1+\alpha} \right)$$

Или

$$P_{\text{NO}_2} = p - P_{\text{N}_2\text{O}_4}$$

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{4p\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

откуда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4p + K_p}} = \sqrt{\frac{1.27 \cdot 10^5}{4 \cdot 1.01 \cdot 10^5 + 1.27 \cdot 10^5}} = 0.488$$

Мольные проценты компонента смеси будут равны:

$$N_{N_2O_4} \% = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot 100 = \frac{0.512 \cdot 100}{1.488} = 34.40\%$$

$$N_{NO_2} \% = 100 - N_{N_2O_4} \% = 65.60\%$$

Задача 3. При $T=676$ К константа равновесия реакции $MgCO_3 \leftrightarrow MgO + CO_2$, равна 10^5 Н/м². Найдите уравнение зависимости K_p от температуры, если известно, что при $T=298^\circ$ тепловой эффект реакции $\Delta H_{298} = 8,031 \cdot 10^6$ Дж/кмоль, а

$$\Delta C_p = 11,22 \cdot 10^3 - 1,759T - \frac{14,32 \cdot 10^8}{T^2}$$

Решение

$$K_p' = \frac{P_{MgO} P_{CO_2}}{P_{MgCO_3}}$$

При каждой температуре давление насыщенного есть величина постоянная, потому

$\frac{P_{MgO}}{P_{MgCO_2}}$, так же как и K_p' , зависит только от температуры, тогда константу равнове-

сия данной реакции можно выразить так: $K_p = P_{CO_2}$. Согласно уравнению изобары Вант-Гоффа,

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H_0}{2.303RT} + \frac{\Delta \alpha}{R} \lg T + \frac{\Delta b}{4.606R} T + \frac{\Delta c}{13.818R} T^2 + \frac{\Delta c'}{4.606} T^{-2} + I$$

ΔH_0 находим по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta H_0 = \Delta H_0 + \Delta \omega T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 - \frac{\Delta c'}{T}$$

По известному тепловому эффекту при температуре 298^0 определяем

$$\Delta H_0 = 118,031 \cdot 10^6 - 11,220 \cdot 10^3 \cdot 298 + \frac{1,759 \cdot 298^2}{2} - \frac{14,32 \cdot 10^8}{298} = 109,960 \cdot 10^6 \text{ Дж / кмоль}$$

Постоянную I определяем по K_p реакции при $T=676$ К:

$$\lg 1.0133 \cdot 10^5 = -\frac{109,960 \cdot 10^6}{2 \cdot 303 \cdot 8,315 \cdot 10^3} - \frac{14,34 \cdot 10^8}{4,606 \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 676^2} + I$$

откуда $I=9,5959$

Таким образом, зависимость K_p от T будет выражена уравнением

$$\lg p_{CO_2} = -\frac{5742,2}{T} + 1,349 \cdot \lg T - 0,0459 \cdot 10^{-3} T - \frac{0,374}{T^2} + 9,5959$$

Задача 4. Определите при $T=600$ К и равновесном давлении $p = 0,5 \cdot 10^5$ Н/м² степень термической диссоциации SO_3 . Реакция протекает по урав-

нению $2\text{SO}_3 \leftrightarrow 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$. При указанной температуре $\Delta G^0_{600} = 82,274 \cdot 10^6$ Дж/кмоль.

Решение. Из уравнения $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p$ находим

K_p :

$$-\lg p_{\text{CO}_2} = -\frac{5742.2}{T} + 1.349 \cdot \lg T - 0.0459 \cdot 10^{-3} T - \frac{0.374}{T^2} + 9.5959$$

откуда $K_p = 6,902 \cdot 10^{-8}$.

Обозначим степень диссоциации через α и примем исходное количество SO_3 за единицу.

Находим константу равновесия K_p :

до реакции..... 1 0 0

в состоянии равновесия... $1 - \alpha$ α $\frac{\alpha}{2}$

Тогда исходя из закона Дальтона находим, парциальные давления:

$$p_i = pN_i; \quad p_{\text{SO}_3} = p \frac{(1-\alpha)}{\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)}; \quad p_{\text{SO}_2} = p \frac{\alpha}{\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)}; \quad p_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2\left(1+\frac{\alpha}{2}\right)}$$

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2} = \frac{p \alpha^3}{2(1-\alpha)^2 \left(1+\frac{\alpha}{2}\right)}$$

При малом значении K_p степень термической диссоциации также будет малой величиной, которой можно пренебречь в знаменателе. Тогда

$$K_p^* \approx \text{или } \alpha = \sqrt[3]{\frac{2K_p}{p}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 6,902 \cdot 10^{-8}}{0,5}} = 1,403 \cdot 10^{-4}$$

Задача 5. На основании стандартных данных для исходных веществ и продуктов реакции, приведенных в приложении (табл. 39) и сведенных в табл. 21 (стр. 104), рассчитайте константу равновесия K_p для реакции $\text{PbSO}_4 \leftrightarrow \text{PbO} + \text{SO}_3$ при $T=350$ К.

Решение. Задачу следует решать по уравнению Темкина и Шварцмана, согласно которому

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = \Delta H_{298} - T \Delta S_{298} - T(M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c'),$$

где $M_0 = \lg \frac{T}{298.2} - 1 + \frac{298.2}{T}$

$$Mn = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{(298.2)^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{(298.2)^n}{n} \text{ при } n \neq 0$$

Необходимые для решения задачи данные сведены в табл.21

$$\Delta H_{298} = (\Delta H_{298})_{SO_3} + (\Delta H_{298})_{PbO} - (\Delta H_{298})_{PbSO_4} = (-395.461 - 218.017 + 916.953) \cdot 10^6 = 304.236 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$$

$$\Delta S_{298} = (\Delta S_{298})_{SO_3} + (\Delta S_{298})_{PbO} - (\Delta S_{298})_{PbSO_4} = (256.416 + 69.504 - 147.382) \cdot 10^3 = 178.538 \cdot 10^3$$

$$\Delta \alpha = \alpha_{SO_3} + \alpha_{PbO} - \alpha_{PbSO_4} = (57.362 + 44.382 - 45.889) \cdot 10^3 = 49.365 \cdot 10^3$$

$$\Delta b = b_{SO_3} + b_{PbO} - b_{PbSO_4} = 26.880 + 26.748 - 129.797 = -76.169$$

$$\Delta c' = c'_{SO_3} + c'_{PbO} - c'_{PbSO_4} = (-13.062 - 16.790) \cdot 10^8 = -29.852 \cdot 10^8$$

$$\Delta G^0 = 304.236 \cdot 10^6 - 350 \cdot 178.358 \cdot 10^3 - 350(0.0196 \cdot 55.855 \cdot 10^3 - 0.0065 \cdot 10^3 \cdot 76.169 - 0.0184 \cdot 10^{-5} \cdot 29.852 \cdot 10^8)$$

$$241.561 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль};$$

$$\Delta G_T^0 = -2.303RT \lg Kp$$

откуда

$$\lg Kp = \frac{241.561 \cdot 10^6}{2.303 \cdot 8.315 \cdot 10^3 \cdot 350} = -36.041$$

$$Kp = p_{SO_3} = 1.099 \cdot 10^{-36} \text{ Н/м}^2$$

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1. Если HI нагреть до $T=717 \text{ К}$, то он подвергается термической диссоциации по уравнению $2HI \leftrightarrow I_2 + H_2$. Степень диссоциации будет равна 72,37%. Сколько молей водорода нужно взять на каждый моль иода, чтобы при указанной температуре заставить иод превратиться на 90% в HI? (Ответ: 1,548 моль.)

Задача 2. При $T = 767 \text{ К}$ и $p = 0,9897 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ двуокись азота диссоциирована на 56,6% по уравнению $2NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2$. Определите значение константы равновесия. (Ответ: $Kp = 0,4714 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$.)

Задача 3. Под общим давлением $p = 1,0133 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2$ и $T=1000 \text{ К}$ константа равновесия Kp реакции $C_{\text{графит}} + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ равна $1,1248 \cdot 10^4 \text{ Н/м}^2$. Определите состав газовой фазы в состоянии равновесия. (Ответ: 72,16 и 27,84 мольных процентов.)

Задача 4. Зависимость Kp от температуры для реакции гидрирования бензола в циклогексан $C_6H_6(\text{газ}) + 3H_2 = C_6H_{12}(\text{газ})$ дается уравнением

$$\lg K_p = \frac{9590}{T} - 9,91941 \lg T + 0,002285T - 6,603.$$

Определите тепловой эффект реакции при стандартных условиях.

(Ответ: $\Delta H_{298} = -169,365 \cdot 10^6$ Дж/кмоль.)

Задача 5. Рассчитайте по уравнению Темкина — Шварцмана константу равновесия для реакции $C_2H_4 + H_2O(g) = C_2H_5OH(g)$ при $T = 500$ К. Необходимые данные возьмите из соответствующей таблицы приложения.

(Ответ:

$$K_p = 8,233 \cdot 10^{-4} \text{ Н}^{-1}/\text{М}^{-2})$$

Задача 6. Степень диссоциации водяного пара по реакции $H_2O \leftrightarrow H_2 + 1/2 O_2$ и углекислоты по реакции $CO_2 \leftrightarrow CO + 1/2 O_2$ при $p = 1,0133 \cdot 10^5$ Н/м² и $T = 1500$ К соответственно равна $\alpha_1 = 2,21 \cdot 10^{-4}$; $\alpha_2 = 4,8 \cdot 10^{-4}$.

Найдите константу равновесия реакции $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ при $T = 1500$ К. (Ответ: $K = 0,31$.)

Таблица 21

Вещество	$\Delta H_{298} \cdot 10^{-6}$ Дж/кмоль	$S_{298} \cdot 10^{-3}$ Дж/кмоль·град	Дж/кмоль·град			T=350К		
			$a \cdot 10^{-3}$	b	$c' \cdot 10^{-8}$	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^5$
SO ₃ (г)	-395,461	256,41	55,362	26,880	-13,063	0,0196	0,0065	0,0184
PbO (тв. жел.)	-218,017	69,504	44,382	26,748	-			
PbSO ₄ (тв)	-916,953	147,382	45,889	129,797	16,790			

ВТОРАЯ КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА

Задача 1

По зависимости давления насыщенного пара от температуры и плотности данного вещества А в твердом и жидком состояниях ($d_{тв}$ и $d_{ж}$ в кг/м³) в тройной точке (тр. т.):

- 1) построить график зависимости $\lg p$ от $1/T$; 2) определить по графику координаты тройной точки; 3) рассчитать среднюю теплоту испарения и возгонки; 4) определить приближенно температуру кипения вещества при нормальном давлении и проверить применимость уравнения; 5) определить теплоту плавления вещества при температуре тройной точки; 6) вычислить dT/dp для процесса плавления при температуре тройной точки; 7) вычислить температуру плавления вещества при дав-

лении p Н/м²; 8) вычислить изменение энтропии, изобарно-изотермического потенциала, свободной энергии, энтальпии и внутренней энергии для процесса возгонки 1 кмоль вещества в тройной точке; 9) определить число термодинамических степеней свободы при следующих значениях температуры и давления: а) T тр.т, p тр.т; б) T н.т.к. p — 1 атм; в) T н.т.к. p тр.т.

Необходимые для расчета данные взять из табл. 22.

Таблица 22

Вариант	Твердое состояние		Жидкое состояние		Условия
	T , К	p , Н/м ²	T , К	p , Н/м ²	
1	268,2	401,2	269,2	505	$M = 18$ $p = 40,5 \cdot 10^5$ $d_{TB} = 918$ $d_{жс} = 1000$
	269,2	437,2	271,2	533	
	270,2	475,9	273,2	573	
	271,2	517,2	275,2	656	
	272,2	553,2	278,2	760	
			283,2	982	
			299,2	1600	
2	248	7 998	260	23 330	$M = 27$ $p = 800 \cdot 10^5$ $d_{TB} = 718$ $d_{жс} = 709$
	254,4	13 300	265	27 190	
	258	17 995	270	31 860	
	259	19 995	278	40 290	
	260	23 327	280	40 555	
			282	47 990	
3	55	1 333	60	12 663	$M = 28$ $p = 500 \cdot 10^5$ $d_{TB} = 1026$ $d_{жс} = 808$
	58	3 999	64	17 329	
	60	7 331,5	66	22 394	
	62	11997	67,8	27 993	
	63	14 663	69	31 992	
	64	17 329	71	39 990	
4	100	4 132	105	17 329	$M = 30$ $p = 900 \cdot 10^5$ $d_{ме} = 1272$ $d_{жс} = 1260$
	104	8 531	112	29 659	
	107	14 663	114	34738	
	109	19 995	115	38 657	
	110,5	25 367	116	46 435	
	112	29 653	117	53 053	
5	229,2	133,3	278,2	5 986	$M = 32$ $p = 300 \cdot 10^5$ $d_{ме} = 837$ $d_{жс} = 825$
	248,0	694,5	285,7	6 665	
	257,0	1 333	298,2	12 697	
	267,2	2 966	302,2	16 396	
	278,3	5 332	304,2	18 929	
			306,2	21 328	
6	173	7 330	186	27 000	$M = 34$ $p = 450 \cdot 10^5$ $d_{ме} = 1010$ $d_{жс} = 980$
	178	11 600	190	31 192	
	183	16 795	196	38 657	
	186	19 995	198	46 655	
			201,6	55 986	
			206	69 476	
			208	77 314	

7	196 203 213 220	101 325 190 491 402 360 648 480	212 220 223 239 241 242	592 751 648 480 674824 1 005 114 1 065 237 1 131 722	$M = 44$ $p = 750 \cdot 10^5$ $d_{m\epsilon} = 1542$ $d_{\mathcal{X}} = 1510$
8	276,6 278.2 279.2 280,2 281,2	1413 1706 1879 2 066 2 319	277.2 279,2 281,4 283.2 285,2 288,7	1826 2 052 2 372 2 626 2932 2279	$M = 46$ $p = 950 \cdot 10^5$ $d_{m\epsilon} = 1240$ $d_{\mathcal{X}} = 1230$
9	230 233 237 240 243 245	26 260 31 458 39 990 49 987 58 518 66 650	236 246 248 249 251 252	63 315 78 647 83 979 86 645 96 942 100 508	$M = 52$ $p = 350 \cdot 10^5$ $d_{m\epsilon} = 3010$ $d_{\mathcal{X}} = 2955$
10	1758.2 1788.2 1810.2 1835.2 1873.2	22,66 63,98 99,97 115,99 266,6	1832 1905 1938 1956 1991 2010	187 387 486 573 800 973	$M = 52,5$ $p = 500 \cdot 10^5$ $d_{m\epsilon} = 6800$ $d_{\mathcal{X}} = 1230$
11	242,1 252,4 263.8 271.2 280,9 293,0	1333 2 666 5 332 7 998 13 330 26 660	293 303 308 314 313 316	26 660 37 724 46 188 51 720 56 186 63 317	$M = 58$ $p = 700 \cdot 10^5$ $d_{m\epsilon} = 822$ $d_{\mathcal{X}} = 812$
12	183,2 188,0 196.2 199,2 203,7	333,3 586,5 1 850 3 000 5 305	201 204 214 219 230,2 233	4665,5 5305 7198 7998 13328 21728	$M = 64$ $p = 1000 \cdot 10^5$ $d_{m\epsilon} = 1600$ $d_{\mathcal{X}} = 1560$
13	131 136,5 137 139,2 141,5 144	1333 1999,5 2666 3999 5332 7998	137 141 144 146 149 151,4	6665 7331.5 8664.5 9997,5 12663 15996	$M = 68$ $p = 200 \cdot 10^5$ $d_{m\epsilon} = 1450$ $d_{\mathcal{X}} = 1434$
14	273.2 274.2 276.2 277.2 278.2	3265.8 3465,8 3932,3 4305,6 4465,5	274.2 275.2 276.2 278.2 283.2 290.2	3730 4000 4160 4530 6050 8930	$M = 78$ $p = 900 \cdot 10^5$ $d_{m\epsilon} = 893$ $d_{\mathcal{X}} = 890$
15	177,3 180 182 184 183,5	15 996 19 995 23 994 28 659 31 992	180 185,5 188 191 194 196,8	26 660 32 992 37 057 43 456 51987 59 985	$M = 81$ $p = 300 \cdot 10^5$ $d_{TB} = 1626$ $d_{\mathcal{X}} = 1610$

16	99 101,9 103 104,5 107,2 115,5	10 675 13 995 17 330 19 995 26 660 68 649	111 115,5 117 118 119 119,6	63 984 68 649 72 782 77 980 82 646 87711	$M=83,5$ $p=800 \cdot 10^5$ $d_{TB}=3330$ $d_{\text{жс}}=2150$
17	272,5 274,2 275,7 277,2 279,2 281,7	3332,5 3599,1 4065,6 4398,9 5065,4 5798,6	275,7 280,2 281,7 283,3 285,2 286,7	4878,8 5598,6 5798,6 6198,5 6931,6 7731,4	$M=84$ $p=120 \cdot 10^5$ $d_{TB}=796$ $d_{\text{жс}}=788$
18	353,2 363,2 373,2 383,2 393,2	39,99 79,98 186,6 393,2 679,8	363,2 393,2 395,2 400,7 403,7 408,7	186,6 679,8 733,1 973,1 1133 1399,6	$M=122$ $p=850405$ $d_{m\epsilon}=1105$ $d_{\text{жс}}=1095$
19	205,2 205,7 209,2 213,2 216,4 221,2	16 796 19 195 22 662 29 859 35 991 45 988	219,2 224,2 226,7 229,2 231,2 232,7	55319 59 985 66 650 75 981 83 979 87 975	$M=127,5$ $p=500 \cdot 10^5$ $d_{TB}=2970$ $d_{\text{жс}}=2850$
20	334,6 338,4 343,2 348,2 353,2 353,7	266,6 352,2 533,2 733,1 1039,7 1266,3	248,2 353,7 358,2 363,8 368,8 373,8	1 046 1 266 1 399 1 666 2 066 2 466	$M=128$ $p=180 \cdot 10^5$ $d_{TB}=1145$ $d_{\text{жс}}=982$
21	423,5 433,2 437,7 441,2 444,2 448,2	23 994 31325 35 324 39 323 43 322 47 454	446,4 448,2 451,2 457,2 462,2 468,2	47 000 47 555 49 987 55 986 63 317 71 345	$M=152$ $p=600 \cdot 10^5$ $d_{TB}=985$ $d_{\text{жс}}=977$
22	223,2 237,2 246,2 252,2 253,2	133,3 466,5 799,8 1213 1319	244,2 253,2 270,1 286,2 292,2 303,2	1299 1 319 2 465 3 865 4 398 7 664	$M=154$ $p=60,8 \cdot 10^5$ $d_{m\epsilon}=1680$ $d_{\text{жс}}=1650$
23	418,0 446,5 460,2 474,9 490,5	133,3 667,0 1333,0 2666,0 5332,0	490,5 504,8 523,0 552,0 583,2 612,0	5 332 8 020 13 330 26 660 53 320 101 308	$M=174$ $p=220 \cdot 10^5$ $d_{T\epsilon}=954$ $d_{\text{жс}}=948$
24	377,2 381,2 383,2 386,2 389,2 392,2	7 064 8 531 9 331 10 397 11997 13 997	373,2 388,2 392,2 393,2 397,2 401,2	10 662 12 397 13 997 14 796 16 929 19 462	$M=254$ $p=200 \cdot 10^5$ $d_{m\epsilon}=3960$ $d_{\text{жс}}=3900$

Задача 2

При температуре T давление пара раствора концентрации c , вес. % неизвестного нелетучего вещества в жидком растворителе равно p , Н/м², плотность этого раствора d (табл. 23). Зависимость давления насыщенного пара от температуры над жидким и твердым чистым растворителем приведена в табл. 22: 1) вычислить молекулярный вес растворенного вещества; 2) определить молярную и моляльную концентрации раствора; 3) вычислить осмотическое давление раствора; 4) построить кривую $p—f(T)$ для данного раствора и растворителя; 5) определить графически температуру, при которой давление пара над чистым растворителем будет равно p , Н/м²; 6) определить графически повышение температуры кипения при давлении p раствора данной концентрации c ; 7) вычислить эбулиоскопическую постоянную всеми возможными способами и сравнить эти величины между собой при нормальной температуре кипения (T н. т. к.); 8) определить понижение температуры замерзания раствора; 9) вычислить криоскопическую постоянную.

Таблица 23

Вариант	c , вес. %	Молекулярный вес растворителя	p , Н/м ²	m , к	$d-10^3$, кг/м ³
1	0,5	18	1547	298	1,000
2	8	27	34 058	274	0,750
3	5	28	31 740	69	0,850
4	8,5	30	33 841	114	1,300
5	5	32	16 108	302	1,590
6	9	34	56 000	203	1,985
7	8	44	650 000	223	1,500
8	7	46	2 375	282	1210
9	5	52	100 000	252	2,900
10	4,5	52,5	645	1973	6,800
11	5	58	39 982	306	3,560
12	6	64	7 328	218	1,590
13	3	68	12 420	149	1,780
14	3	78	4 627	280	0,750
15	6		51852	195	1,210
16	5	83,5	84 990	119,6	2,160
17	2,5	84	5962	283	0,790
18	5	122	1024	403,7	1,120
19	4	127,5	59 030	226	2,880
20	5	128	1 290	358	1,145
21	3	152	50 452	453	0,860

22	5	154	1 222	253	1,640
23	4,4	174	9 757	514	1,460
24	5	254	16 270	398	3,970

Задача 3

Дана зависимость составов жидкой (x) и газообразной (y) фаз от температуры (T) для бинарной жидкой системы А —Б при постоянном давлении p. Составы x и y выражены в мольных процентах вещества А (табл. 24а).

1. Постройте график зависимости состава пара (y) от состава жидкой фазы (x) при $p = \text{const}$.

2. Постройте график зависимости состав — температура кипения.

3. При какой температуре начнется кипение системы, содержащей a % (мольных) компонента А; каков состав первого пузырька пара, при какой температуре исчезнет последняя капля жидкости и каков ее состав?

Таблица 24

Вариант	<i>t, К</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>v</i>
1	383	65	67,4	32,6
2	388	55	81,0	19,0
3	394	60	61,2	38,8
4	372	50	15,8	84,2
5	368	50	19,6	80,4
6	367	25	6,4	93,6
7	317	25	30,4	69,6
8	333	25	27,1	72,9
9	331	80	62,2	37,8
10	335	10	44,4	' 55,6
11	345	75	64,0	36,0
12	329,2	60	73,0	27,0
13	334,5	55	37,2	62,8
14	336	55	37,2	62,8
15	365	80	93,0	7,0
16	325	65	54,2	45,8
17	350,5	75	65,5	34,5
18	390,2	65	54,2	45,8
19	330,5	25	55,5	44,5
20	343	25	52,7	47,3
21	377	80	85,4	16,6
22	320	25	50,5	49,5

4. Определите состав пара, находящегося в равновесии с жидкой бинарной системой, кипящей при температуре T.

5. Какой эксперимент необходимо поставить для установления состава жидкой бинарной азеотропной системы, если известно, что она начинает кипеть при темпера-

туре ту которой соответствуют две точки на диаграмме (при наличии диаграммы состав — температура кипения)?

6. Какой компонент и в каком количестве может быть выделен из системы, состоящей из b кг вещества А и c кг вещества Б?

7. Какого компонента и сколько надо добавить к указанной в п. 6 смеси, чтобы получилась азеотропная смесь?

8. Какое количество вещества А (в кг) будет в парах и в жидкой фазе, если Q кг смеси, содержащей a % вещества А, нагреть до температуры T (табл. 24)?

Задача 4

1. На основании данных о температуре начала кристаллизации двухкомпонентной системы постройте диаграмму фазового состояния (диаграмму плавкости системы А — Б).

2. Обозначьте точками: 1 — жидкий сплав, содержащий a % вещества А при температуре T ; 2 — сплав, содержащий a % вещества А и находящийся в равновесии с кристаллами химического соединения; 3 — систему, состоящую из твердого вещества А в равновесии с расплавом, содержащим b % вещества А; 4 — равновесие фаз одинакового состава; 5 — равновесие трех фаз.

3. Определите качественные и количественные составы эвтектик.

4. Начертите схематически все типы кривых охлаждения, возможных в данной системе; укажите, каким составом на диаграмме эти кривые соответствуют.

5. В каком физическом состоянии находятся системы, содержащие v , z , d % вещества А при температуре T_1 ? Что произойдет с этими системами, если их охладить до температуры T_2 ?

6. При какой температуре начнет отвердевать сплав, содержащий d % вещества А? При какой температуре он отвердевает полностью? Каков состав первых выпавших кристаллов?

7. При какой температуре начнет плавиться сплав, содержащий g % вещества А? При какой температуре он расплавится полностью? Каков состав первых капель сплава?

8. Всеми возможными методами вычислите теплоты плавления ве-

ществ A и B .

9. Какой компонент и в каком количестве выкристаллизуется, если 2 кг сплава, содержащего a % вещества L , охладить до температуры T , до температуры T_2 ?

Данные о температурах- начала кристаллизации систем приведены в табл. 25, о составах — в табл. 26.

Задача 5

Газообразные вещества A и B реагируют по заданному уравнению ‘ реакции с образованием газообразного вещества C (табл. 27).

Вариант	Система	$p, \text{Н} / \text{м}^2 \times 10^{-4}$	Параметры	Зависимость равновесного состава жидкой(х) и парообразной (у) фаз от температуры															
				0	8,4	12,3	22,1	30,8	38,3	40,2	46,5	53,0	61,5						
1	А-ННО ₃	10,133	x	0	8,4	12,3	22,1	30,8	38,3	40,2	46,5	53,0	61,5						
	Б-Н ₂ О		y	0	0,6	1,8	6,6	16,6	38,3	60,2	75,9	89,1	92,1						
	T		373,0	379,5	385,0	391,5	394,6	394,9	394,0	391,0	385,0	372,0							
2	А-ННО ₃	10,079	x	0	10,0	20,0	33,3	40,0	50,0	60,0	101,0								
	Б-С ₂ Н ₄ О ₂		y	0	3,0	8,0	34,0	47,0	82,0	96,0	100,0								
	T		391,1	395,1	399,5	401,6	400,3	393,3	378,0	358,3									
3	А-НF	10,133	x	49,5	9,2	18,9	22,8	33,8	34,4	35,8	39,7	44,4	50,3	56,0	58,2	61,7	79,8	87,9	100,0
	Б-Н ₂ О		y	0,8	1,8	6,4	10,6	30,5	32,1	35,8	47,5	63,3	81,0	92,2	95,8	98,9	99,2	99,5	100,0
	T		373,2	375,8	379,8	381,4	384,7	385,0	385,4	384,4	381,7	374,7	369,9	359,6	352,0	318,1	306,5	292,4	
4	А-Н ₂ О	10,133	x	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0	10,0	20,0	30,0	50,0	90,8	96,0	98,0	99,0	100,0		
	Б-С ₅ Н ₄ О ₂ фурфурол		y	0,0	10,0	19,0	36,0	68,0	81,0	89,0	90,5	90,8	90,8	91,0	92,0	94,5	100,0		
	T		435,5	431,0	427,8	419,0	395,5	382,5	373,6	371,7	370,9	370,9	370,9	371,1	371,6	373,0			
5	А-Н ₂ О	10,133	x	13,5	15,0	15,9	17,2	39,7	40,5	56,4	60,5	67,0	97,5	97,8	98,6	99,1	99,8		
	Б- С ₄ Н ₁₀ Оизобу тиловый спирт		y	40,1	42,0	43,7	44,6	62,6	63,3	66,0	66,7	67,0	67,2	67,3	71,4	78,2	95,7		
	T		370,8	370,1	369,6	369,0	363,3	363,2	362,5	362,4	362,2	362,2	363,1	364,5	366,4	371,9			
6	А-Н ₂ О	10,246	x	0,0	18,9	34,2	53,8	66,7	75,7	82,4	87,5	91,6	94,9	97,7	99,5	100,0			
	Б-С ₂ Н ₁₂ О ₂ метил- бутанол-3		y	0,0	42,7	55,3	63,4	65,7	66,9	67,5	68,1	69,1	70,3	75,7	91,0	100,0			
	T		377,5	367,8	365,3	364,3	364,1	364,2	364,25	364,3	364,4	364,8	366,4	369,0	373,2				
7	А-СS ₂	10,133	x	0,0	1,9	4,8	13,4	18,6	29,1	38,0	44,8	53,6	65,3	78,9	87,9	96,8	100,0		
	Б-СН ₃ СОСН ₃		y	0,0	8,3	18,5	35,1	44,3	52,8	57,4	59,8	62,7	66,1	70,5	76,0	88,6	100,0		
	T		332,2	327,0	324,4	319,6	317,0	314,4	313,3	312,8	312,3	312,3	312,1	312,3	313,5	316,5	319,3		
8	А-СН ₃ ОН	9,670	x	0,0	2,4	3,6	4,7	5,9	6,3	9,2	24,9	64,5	78,5	85,7	90,2	94,0	98,3	100,0	
	Б-С ₆ Н ₆		y	0,0	17,5	30,1	43,5	51,1	51,1	54,6	59,9	64,5	66,6	71,3	77,1	84,4	93,6	100,0	
	T		351,6	341,2	336,9	333,3	330,7	330,5	329,8	329,4	329,4	329,9	330,6	331,3	332,6	334,9	336,1		

9	A-CH ₃ OH	10,133	x	0,0	2,8	5,0	5,7	9,0	11,8	27,0	44,0	58,6	69,5	81,7	88,3	90,2	94,5	96,8	98,8
	Б-C ₆ H ₆		y	0,0	31,0	39,5	42,0	48,5	56,5	57,5	58,5	61,0	62,5	65,5	70,0	73,0	82,0	90,0	94,2
	T		363,2	342,4	339,8	338,6	334,4	332,0	331,0	330,8	330,7	330,6	331,1	331,9	332,2	333,2	335,4	336,4	
10	A-C ₂ H ₆ O	10,000	x	0,0	4,0	15,9	29,8	42,1	53,7	62,9	71,8	79,8	87,2	93,9	100				
	Б-C ₆ H ₆		y	0,0	15,1	35,3	40,5	43,6	46,6	50,5	54,9	60,6	68,3	78,7	100				
	T		352,8	348,2	342,5	341,2	340,8	341,0	341,4	342,0	343,3	344,8	347,	351,1					
11	A-C ₃ H ₆ O	10,133	x	0,0	4,8	17,6	28,0	40,0	60,0	80,0	95,0	98,2	100,0						
	Б-CH ₃ OH		y	0,0	14,0	31,7	42,0	51,6	65,6	80,0	94,0	97,6	100,0						
	T		337,7	335,9	333,1	331,3	330,2	329,1	328,6	327,6	329,1	329,5							
12	A-C ₃ H ₆ O	9,760	x	0,0	7,9	14,3	18,6	26,6	39,4	46,2	53,6	61,8	71,5	77,0	82,1	91,5	100,0		
	Б-CHCl ₃		y	0,0	6,0	11,6	16,0	23,5	39,4	52,0	59,8	69,9	79,2	84,8	90,1	95,4	100,0		
	T		332,9	333,3	334,2	334,8	335,2	335,4	335,0	334,3	333,3	331,9	331,2	330,2	329,0	328,2			
13	A-C ₃ H ₆ O	10,000	x	0,0	18,6	34,0	46,8	57,8	67,3	75,5	82,7	89,2	94,9	100,0					
	Б-CHCl ₃		y	0,0	10,3	31,8	51,5	65,2	75,7	83,2	89,0	93,6	97,3	100,0					
	T		334,3	336,0	336,8	336,4	335,2	334,0	332,9	331,8	330,8	330,0	329,0						
14	A-C ₃ H ₈ O	10,133	x	0,0	1,0	20,0	4,0	6,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	80,0	85,0	90,0	96,0	100,0
	Б-H ₂ O		y	0,0	11,0	21,6	32,0	35,1	37,2	39,2	40,4	42,4	45,2	49,2	64,1	70,4	77,8	90,0	100,0
	T		373,2	368,0	365,0	363,5	362,3	361,5	361,1	360,9	360,8	360,9	361,3	363,5	364,5	365,8	367,0	370,3	
15	A-C ₄ H ₁₀ O	0,668	x	0,0	18,0	28,2	35,5	37,0	43,5	59,1	76,5	86,8	92,1	100,0					
	Б-C ₆ H ₁₂ O ₂		y	0,0	22,5	32,2	36,3	37,0	41,6	50,4	64,5	75,2	83,3	100,0					
	T		325,6	324,5	324,1	323,8	323,7	323,8	324,2	325,3	326,5	327,7	329,1						
16	A-C ₄ H ₁₀ O	2,200	x	0,0	16,1	31,3	47,4	61,3	77,7	87,3	100,0								
	Б-C ₆ H ₁₀ O ₂		y	0,0	21,0	37,5	47,9	57,8	70,5	80,7	100,0								
	бутилацетат		T	353,5	351,2	349,9	349,4	349,5	350,2	351,3	353,3								
17	A-C ₆ H ₁₀ O	10,133	x	0,0	21,9	37,2	51,4	66,4	72,2	77,9	84,7	89,6	100,0						
	Б-C ₆ H ₁₂ O ₂		y	0,0	33,4	48,2	58,0	69,2	74,1	78,6	84,4	88,0	100,0						
	T		399,0	394,2	391,9	390,9	390,1	389,9	389,8	390,0	390,1	390,5							
18	A-CHCl ₃	10,100	x	0,0	2,9	6,3	10,3	15,2	21,2	28,7	38,5	51,8	70,7	84,7	100,0				
	Б-CH ₃ OH		y	0,0	8,3	16,1	24,0	32,	41,2	48,8	54,2	58,9	67,9	82,3	100,0				
	T		337,9	337,1	335,4	333,7	332,1	330,5	328,9	327,5	326,7	326,7	330,0	334,4					

19	А-ССl ₄	9,930	x	0,0	3,2	7,0	11,4	16,6	23,0	31,0	41,1	55,7	63,0	72,9	89,0	100,0			
	Б-С ₂ H ₆ O		y	0,0	16,6	26,5	35,4	48,5	49,8	53,6	56,9	59,7	63,0	66,9	84,0	100,0			
	Т		350,9	347,8	345,4	343,3	341,4	339,6	338,3	337,4	336,9	336,6	337,3	343,0	346,4				
20	А-ССl ₄	9,140	x	0,0	0,5	7,3	15,9	28,0	35,2	42,9	57,2	58,8	61,3	69,3	79,2	89,4	100,0		
	Б-С ₄ H ₈ O ₂		y	0,0	0,8	10,0	20,2	32,4	38,9	45,9	57,7	58,7	61,0	67,5	76,5	87,1	100,0		
	Т		347,6	347,0	346,3	345,8	345,2	344,9	344,3	34,6	344,6	344,6	345,8	345,1	345,6	346,4			
21	А-транс- С ₂ H ₂ Cl ₂	10,133	x	0,0	0,7	2,1	5,8	11,2	13,4	24,6	34,3	43,8	73,7	76,9	88,6	96,5	98,7	99,6	100,0
	Б-СН ₃ ОН		y	0,0	5,1	13,8	30,4	45,2	48,5	59,3	68,0	72,8	76,0	76,0	79,8	83,0	90,6	94,4	100,0
	Т		337,6	336,4	333,9	329,5	325,3	324,1	319,0	317,3	316,0	315,0	314,9	315,3	316,1	317,8	319,0	321,3	
22	А-цис- С ₂ H ₂ Cl ₂	10,133	x	0,0	2,9	4,8	13,6	19,6	25,9	36,5	42,6	51,3	57,1	65,1	70,5	85,0	91,6	98,6	100,0
	Б-СН ₃ ОН		y	0,0	8,9	13,7	33,1	39,1	45,4	53,9	57,6	60,9	63,4	65,1	6+5,5	70,8	74,0	84,0	100,0
	Т		337,6	336,3	334,8	331,0	329,0	327,5	326,1	325,4	325,0	324,8	324,5	324,8	325,3	325,9	328,4	333,3	

1. Выразите K_p и K_c через равновесное количество вещества C , равное x , если исходные вещества A и B взяты в стехиометрических количествах при равновесном давлении в системе p , Н/м^2 , и температуре T .

2. Рассчитайте величины K_p и K_c при температуре 500 К, если $p=97309,0 \text{ Н/м}^2$, а $x = 0,45$.

4. Определите изменение изобарно-изотермического потенциала, отнесенное к началу реакции, если исходные давления газообразных веществ B и C соответственно равны p_2 и p_3 , а реакция идет при температуре T .

5. Как влияет давление на равновесный выход продуктов реакции?

Задача 6

Гетерогенная реакция протекает при постоянной температуре T (табл. 28).

1. Определите нормальное сродство вещества A к B при температуре T , пользуясь данными приложения.

2. Вычислите константы K_p и K_c равновесия реакции при температуре T .

3. Определите количество прореагировавшего твердого вещества A (взятого в избытке), если объем системы равен $V \text{ м}^3$, а исходное давление газа B равно p_1 (объемом твердой фазы можно пренебречь).

Задача 7

Зависимость константы равновесия реакции (табл. 29) от температуры выражается

уравнением типа $\lg K = \frac{a}{T} + b \lg T + cT + d$

Коэффициенты a , b , c и d приведены в табл. 30.

1. Определите численное значение константы равновесия при температуре T .

2. Постройте график зависимости $\lg K = \varphi\left(\frac{1}{T}\right)$ в пределах температур от $(T-100)$ до $(T+100)$ градусов Кельвина.

3. Укажите, как изменяется константа равновесия с изменением температуры.

4. Определите тепловой эффект реакции ΔH при температуре T .

5. Укажите, как влияет давление на равновесный выход продуктов реакции.

6. Определите нормальное сродство реагирующих веществ и изменение энтропии ΔS^0 при температуре T .

Таблица 25

Вариант	Система	Параметры	Зависимость температуры Т начала кристаллизации от содержания компонента А в мольных процентах																
			0	8	15	25	34	36	38	40	50	60	65	66	75	85	10		
1	А- KCl Б- MnCl ₂	А Т	0 92 3	8 895	15 86 5	25 77 5	34 74 5	36 72 2	38 735	40 74 7	50 769	60 73 1	65 70 5	66 70 1	75 705	85 925	10 0 10 47		
2	А- KCl Б- SnCl ₂	А Т	0 51 2	5 507	10 49 6	15 47 9	20 47 7	25 48 1	30 478	35 47 3	40 460	45 48 1	50 49 7	52, 5 3	55 658	70 853	80 95 2	10 0 10 50	
3	А- KCl Б- PbCl ₂	А Т	0 76 9	10 748	20 71 3	25 70 1	30 71 0	33, 5 71 3	40 707	45 69 3	50 703	55 73 3	65 81 1	75 89 3	90 100 3	10 104 3			
4	А- Li ₂ C O ₃ Б- K ₂ CO ₃	А Т	0 11 33	9 105 0	20 95 5	33 76 5	39, 5 77 3	44, 2 77 8	50 788	54, 5 77 8	62 765	66, 6 79 8	83, 5 91 3	10 0 98 3					
5	А- MgS O ₄ Б- Cs ₂ S O ₄	А Т	0 12 92	10 124 1	20 11 93	30 11 16	40 10 13	45 95 3	47 969	50 99 9	55 104 8	60 10 83	63 10 98	65 11 13	70 116 3	80 123 3	90 13 23	10 0 13 97	
6	А-КI Б- CdI ₂	А Т	0 65 8	10 643	30 62 6	45 52 0	47 47 0	49 46 8	53 504	55 51 5	60 575	65 65 6	80 83 3	10 0 95 1					
7	А- CsCl Б- SrCl ₂	А Т	0 11 47	10 112 24	15 10 89	20 10 59	25 11 02	33 5 11 55	40 116 6	50 11 80	60 115 3	70 10 71	80 87 7	85 86 2	95 875 ,8	100 876 ,8			
8	А- RbCl Б-	А Т	0 11 89	10 114 7	20 10 04	30 90 6	40 96 4	45 97 5	50 978	55 96 9	65 896	70 82 7	75 85 3	80 87 9	90 960	100 999			

	SrCl ₂																	
9	A- KCL Б- CaCl ₂	A T	0 10 43	5 102 3	10 97 8	18, 5 91 1	20 82 8	25 78 0	35 102 2	40 10 27	45 101 5	55 96 1	67 87 3	70 89 9	90 102 1	100 104 9		
10	A- CuCl Б- CsCl	A T	0 91 2	10 868 4	20 81 4	35 64 5	45 57 1	50 54 9	60 533 2	65 54 2	66, 6 547	70 54 1	75 52 1	80 54 1	92 623 1	100 695		
11	A- CdCl ₂ Б- TiCl	A T	0 70 2	10 656 4	20 60 4	28 57 2	30 58 9	36, 5 64 5	47 994 9	50 69 9	57, 5 697	67, 5 67 3	80 75 4	85 77 7	95 823 8	100 841		
12	A- SrBr ₂ Б- KBr	A T	0 10 03	10 972 2	25 87 2	29 82 9	33, 3 83 2	40 82 6	50 807 2	57 83 2	66, 7 847	75 84 3	82 83 5	85 85 1	95 897 1	100 916		
13	A- InCl ₃ Б- NaCl	A T	0 10 73	13, 3 105 2	22, 2 10 33	35, 8 98 9	37, 6 97 5	40 98 3	47 999 3	50, 6 11 03	53 983 75 3	61, 6 8 75 3	66, 8 68 0	74, 6 64 1	80, 6 622 6	81, 6 642 6	84, 8 69 7	10 0 85 9
14	A- FeCl ₃ Б- TiCl	A T	0 70 8	10 658 8	22 59 8	26 53 5	29 54 9	33 56 3	35 525 6	37 50 6	45 533 3	52 55 2	62 57 2	10 0 57 5				
15	A-KI Б- PbI ₂	A T	0 68 5	10 668 5	20 64 0	25 62 2	30 57 9	31 59 4	35 603 0	40 61 0	45 618 2	50 62 2	55 65 1	60 69 5	70 777 5	80 858 4	90 91 4	10 0 95 9
16	A- SrBr ₂ Б- LiBr	A T	0 82 5	5 813 5	20 77 2	30 73 6	34 72 0	40 74 4	50 768 3	60 77 3	66, 6 803	85 86 5	10 0 91 6					
17	A- Li- NO ₃ Б- RbN O ₃	A T	0 58 5	10 535 5	20 46 9	22 47 9	32, 5 42 4	36 43 8	40 449 5	50 46 4	60 457 6	65 44 9	70 56 7	80 59 8	90 519 5	100 527		
18	A-	A	0	5	15	28	33,	50	66,	75	90	10						

	MgCl ₂ Б- TiCl	Т	70 8	65	68 2	36 35	3 68 5	76 7	6 796	85 8	950	0 99 1						
19	A- MnCl ₂ Б- RbCl	A Т	0 99 9	15 879	22 81 3	27 74 9	30 74 1	32 73 3	35 713	40 76 7	45 793	50 79 9	55 79 7	65 75 5	68 733	70 743	80 80 3	10 0 92 3
20	A- MnS O ₄ Б- K ₂ SO ₄	A Т	0 13 49	10 130 8	20 12 36	30 11 23	40 10 19	50 11 03	63, 9 120 0	66, 6 12 03	71 119 3	75, 3 11 77	82, 2 12 47	10 0 13 97				
21	A- PbCl ₂ Б- TiCl	A Т	0 70 8	10 679	15, 5 66 1	20 67 5	25 68 0	30 67 6	36, 5 650	40 65 8	50 680	60 70 5	66, 6 70 8	70 70 7	75 700	80 720	90 75 2	10 0 77 3
22	A- NaCl Б- ZnCl ₂	A Т	0 59 5	5 589	10 57 7	15 57 3	25 54 3	27 53 5	30 569	35 62 3	46 683	52, 5 76 9	58 81 3	67, 7 88 2	100 107 3			

Таблица 26

Вариант	Т,К	а	б	в	г	д	Т _{а,к}
1	873	40	80	10	40	80	733
2	493	45	75	5	25	75	463
3	753	30	75	5	25	72	703
4	923	40	75	10	40	86	768
5	1173	55	90	10	40	72	1023
6	723	55	75	10	40	70,5	503
7	1173	35	95	10	50	75	1093
8	1073	35	85	5	35	85	923
9	1023	25	75	5	25	8/5	923
10	773	55	80	10	25	60	533
11	773	42	80	10	40	90	643
12	973	60	90	10	50	75	833

13	1033	45	95	10	45	75	983
14	673	30	50	5	30	50	543
15	1273	15	-	5	20	40	1113
16	773	40	75	10	40	80	603
17	873	50	80	10	50	90	753
18	523	40	75	10	40	95	443
19	923	50	80	10	50	85	703
20	873	40	90	10	40	75	793
21	1273	50	90	10	50	85	1073
22	723	50	85	10	20	75	673

Таблица 27

Вариант	Уравнение реакции	Вариант	Уравнение реакции
1	$A+B=1/2C$	16	$1/2A+1/2B=3C$
2	$1/2A+B=2C$	17	$A+3B=3C$
3	$3A+B=C$	18	$3A+B=C$
4	$2A+3B=3C$	19	$A+2B=2C$
5	$2A+1/2B=2B$	20	$A+2B=3C$
6	$3A+1/2B=C$	21	$A+B=2C$
7	$A+2B=C$	22	$2A+2B=C$
8	$A+B=3C$	23	$2A+2B=3C$
9	$1/2A+B=2C$	24	$3A+3B=2C$
10	$1/2A+B=3C$	25	$1/2A+B=1/2C$
11	$2A+1/2B=3C$	26	$1/2A+1/2B=C$
12	$2A+3B=2C$	27	$A+B=2/3C$
13	$3A+1/2B=3C$	28	$2A+2B=3/2C$
14	$3A+1/2B=2C$	29	$3/2A+1/2B=C$
15	$1/2A+1/2B=2C$	30	$3/2A+B=3/2C$

Таблица 28

Вариант	Реакции	T, K	$p_1 \cdot 10^{-2}$, H/M ²	$p_2 \cdot 10^{-2}$, H/M ²	$p_3 \cdot 10^{-2}$, H/M ²	$V \cdot 10^{-3}$, M ³
1	C+2H ₂ =CH ₄	600	600	186	100	8
2	C+2H ₂ =CH ₄	700	700	84	50	10
3	C+2H ₂ =CH ₄	800	700	37	25	3
4	C+2H ₂ =CH ₄	500	600	250	200	5
5	2C+2H ₂ =C ₂ H ₄	1400	68400	480	300	7
6	2C+2H ₂ =C ₂ H ₄	1800	68400	1290	800	9
7	2C+2H ₂ =C ₂ H ₄	2000	68400	2050	1000	11
8	2C+O ₂ =2CO	773	10	705	800	2
9	2C+O ₂ =2CO	873	100	572	500	4
10	2C+O ₂ =2CO	973	300	293	300	6
11	2CuCl+H ₂ =2Cu+2HCl	673	500	361	500	4
12	2CuCl+H ₂ =2Cu+2HCl	773	500	215	400	6
13	Sn+2H ₂ O(r)=SnO ₂ +2H ₂ O	1073	50	690	800	3
14	SnO ₂ +2H ₂ =Sn+2H ₂ O(r)	1073	500	152	200	8
15	SnO ₂ +2H ₂ =Sn+2H ₂ O(r)	973	400	167	200	6
16	SnO ₂ +2H ₂ =Sn+2H ₂ O(r)	1173	700	680	100	2
17	Sn+H ₂ =Sn+H ₂ S	783	10	745	900	5
18	Sn+H ₂ =Sn+H ₂ S	1196	50	670	700	7
19	PbS+H ₂ =Pb+H ₂ S	783	5	755	900	8
20	PbS+H ₂ =Pb+H ₂ S	973	10	745	800	3
21	PbS+H ₂ =Pb+H ₂ S	1273	50	654	700	5
22	PbS+Co=Pb+COS	1081	2	758	800	7
23	PbS+Co=Pb+COS	1370	10	747	800	9
24	PbCl ₂ +H ₂ =Pb+2HCl	873	200	284	400	1
25	PbCl ₂ +H ₂ =Pb+2HCl	1073	300	350	500	2
26	PbCl ₂ +H ₂ =Pb+2HCl	1223	150	500	600	4

Таблица 30

Вариант	a	b	c	d
1	3 7 2 4	—9,1298	0,00308	3,408
2	5750	—2,136	-0,000857	—4,710
3	—9650	1,83	—0,00324	28,239
4	—66250	—1,75	0	— 10,206
5	—47500	— 1,75	0	—13,706
6	—5749	1,75	—0,0005	7,898
7	—2692	1,75	—0,00483	1,943
8	—4600	0,623	—0,00102	17,776
9	—9680	—1,385	0,000219	17,756
10	—5650	0,67	0,000414	9,616
11	—13810	—0,877	0,00267	8,386
12	—23000	4,34	—0,00162	2,256
13	10373	1,222	0	—18,806
14	2250	— 1,75	0,000455	2,806
15	9874	—7,14	0,00188	—1,372
16	23000	—4,34	0,0000002	—2,576
17	5020	1,75	0	3,848
18	—2203	0	— 0,0000516	2,300
19	7674	—6,23	0,000906	—1,292
20	—29500	1,75	—0,001215	8,295
21	11088	3,113	— 0,0028524	1,483
22	—6365	2,961	—0,000766	2,662
23	— 1485	7,54	—0,00425	7,006
24	1522	5,42	—0,00229	7,192
25	9590	—9,9194	0,002285	—6,452

Задача 8

Найти K_p и равновесный выход по методу Темкина — Шварцмана, если исходные вещества взяты в стехиометрических соотношениях (табл. 31). В момент равновесия температура T и давление p . Необходимые данные взять из приложения.

Таблица 31

Вариант	Реакция	T, K	$p \cdot 10^{-5} H/m^2$
1	$2C_2H_5OH (г) \leftrightarrow CH_3COCH_3 (г) + 3H_2 + CO$	400	0,5
2	$CH_4 + 2PCl_5 \leftrightarrow 2PCl_3 + CH_2Cl_2 + 2HCl$	500	0,7
3	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow CH_3COOH (г)$	400	3,0
4	$2H_2 + CO_2 \leftrightarrow CHOH (г) + H_2O (г)$	500	4,0
5	$CO_2 + H_2 \leftrightarrow HCOOH (г)$	400	3,0
6	$CO + H_2O (г) \leftrightarrow HCOOH (г)$	600	6,0
7	$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH (г) + H_2O (г)$	700	4,0
8	$C_2H_5 + CO \leftrightarrow CH_3COCH_3 (г)$	400	3,0
9	$C_2H_4 + H_2O (г) \leftrightarrow CH_3CH_2OH (г)$	600	5,0
10	$CH_4 + 4PCl_5 \leftrightarrow CCl_4 + 4PCl_3 + 4HCl$	300	1,0
11	$SO_2 + Cl_2 \leftrightarrow SO_2Cl_2$	300	3,0
12	$CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$	300	4,0
13	$SiO_2 (кварц) + 4HF \leftrightarrow SiF_4 (г) + 2H_2O (г)$	700	2,0
14	$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	800	0,5
15	$C_3H_3 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$	700	0,75

ОСНОВНАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг А.Г. Физическая химия: Учебник для химических специальностей вузов / А.Г.Стройберг, Д.П.Семченко -М.: Высшая школа, 2009, с.527.
2. Семиохин И.А. Физическая химия: Учебник.-Изд-во МГУ, 2001.
3. Эткинс П. Физическая химия. В 3-х частях.-М.: Мир, 2007.
4. Кругляков П.М. Физическая и коллоидная химия: Учебное пособие для вузов/ П.М. Кругляков, Т.Н. Хаскова -М.: Высшая школа, 2005.
5. Кузьменко Н.Е. Учебное пособие по физической химии / Л.Е. Китаев, Т.М. Рощина, Е.Б. Рудный, Л.А. Тифлова –М: МГУ,2001.
6. Ерёмен В.В.Задачи по физической химии: Учебное пособие / В.В. Ерёмен, С.И.Каргов, И.А. Успенская, Н.Е.Кузьменко, В.В.Лунин.-М.: Экзамен,2005.
7. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии: Учебное пособие для хим.-технол. спец. вузов –М.: ИД Альянс, 2008

Дополнительная:

8. В.В. Лунин Задачи по физической химии. Часть 2 Химическая кинетика. Электрохимия / В.В. Еремин, С.И. Каргов, Н.Е. Кузьменко – М.: МГУ,1999.
9. Герасимов Я.И. и др. Курс физической химии. Т.1-2 - М.: Химия, 1969.
10. Даниэль Ф., Олберти Р. Физическая химия.-М.: Мир, 1978.
11. Физическая химия: Учебное пособие для хим.-тех. спец. вузов / Под ред. К.С. Краснова.-М.: Высшая школа, 1982.
12. Ерёмин Е.Н. Основы химической термодинамики.-М.: Высшая школа, 1978.
13. Байрамов В.М. Основы электрохимии: Учебное пособие для вузов (под ред. Лунина В.В.)
14. Практические работы по физической химии. // Под ред. Мищенко К.П., Равделя А.А., Пономаревой А.М. – Л.: Химия,1982.
15. Практикум по физической химии. // Под ред. Воробьева Н.К., Буданова В.В. – М.: Химия, 1986.
16. Практикум по физической химии. // Под ред. Горбачева С.В. – М.: Высшая школа, 1974.

Базы данных, информационно-справочные и поисковые системы:

Библиотеки

Библиотека Санкт-Петербургского государственного горного университета	www.spmi.ru/node/891
Российская государственная библиотека	www.rsl.ru
Российская национальная библиотека	www.nlr.ru
Библиотека Академии наук	www.rasl.ru
Библиотека по естественным наукам РАН	www.benran.ru
Всероссийский институт научной и технической информации (ВИНИТИ)	www.viniti.ru
Государственная публичная научно-техническая библиотека	www.gpntb.ru
Научная библиотека Санкт-Петербургского государственного университета	www.geology.pu.ru/library/
Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU	elibrary.ru

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
к выполнению контрольных работ
по дисциплине **Дополнительные главы физическая химия**
для студентов заочной формы обучения

Составила: Таганова Виктория Александровна