



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Белорусский национальный
технический университет

Кафедра «Микро- и нанотехника»

Т. В. Колонтаева

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Учебно-методическое пособие
по выполнению практических и курсовых работ*



Минск
БНТУ
2013

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Белорусский национальный технический университет

Кафедра «Микро- и нанотехника»

Т. В. Колонтаева

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Учебно-методическое пособие
по выполнению практических и курсовых работ
для студентов специальностей
1-38 01 04 «Микро- и наносистемная техника»
и 1-41 01 01 «Технология материалов и компонентов
электронной техники»*

*Рекомендовано учебно-методическим объединением
высших учебных заведений Республики Беларусь по образованию
в области приборостроения*

Минск
БНТУ
2013

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я7

К61

Рецензенты:

доцент кафедры технической физики
Белорусского национального технического университета,
кандидат физико-математических наук *И. К. Султанова*;

доцент кафедры технологии стекла и керамики
Белорусского государственного технологического университета,
кандидат технических наук *Е. М. Дятлова*

Колонтаева, Т. В.

К61 Физическая химия : учебно-методическое пособие по выполнению практических и курсовых работ для студентов специальностей 1-38 01 04 «Микро- и наносистемная техника» и 1-41 01 01 «Технология материалов и компонентов электронной техники» / Т. В. Колонтаева. – Минск : БНТУ, 2013. – 89 с.

ISBN 978-985-550-230-3.

В пособии представлены методические указания по выполнению практических и курсовых работ по дисциплине «Физическая химия» в соответствии с учебной программой для студентов специальностей 1-41 01 01 «Технология материалов и компонентов электронной техники» и 1-38 01 04 «Микро- и наносистемная техника». В каждом разделе приведены теоретические основы по каждому практическому занятию, основные формулы для расчета задач. В издании также приведены требования к выполнению курсовых работ.

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я7

ISBN 978-985-550-230-3

© Колонтаева Т. В., 2013

© Белорусский национальный
технический университет, 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ	6
1.1. Единицы международной системы СИ	6
1.2. Значения фундаментальных физических постоянных	8
1.3. Газовые законы	8
1.4. Первый закон термодинамики. Расчет процессов при различных условиях. Круговые процессы	14
1.5. Термохимия. Закон Гесса. Расчет тепловых эффектов	17
1.6. Вычисление теплового эффекта реакций при любой температуре по известной зависимости теплоемкостей	20
1.7. Второй закон термодинамики. Вычисление изменения энтропии в различных процессах	21
1.8. Фазовое равновесие в системах. Применение уравнения Клапейрона–Клаузиуса к процессам фазовых переходов	25
1.9. Вычисление изменения термодинамических потенциалов в различных процессах	27
1.10. Фазовое равновесие. Диаграммы состояния двухкомпонентных равновесных систем	30
1.11. Расчетные методы построения кривых ликвидуса	40
1.12. Химическое равновесие. Расчет химических равновесий ..	46
1.13. Химическая кинетика. Скорость химических реакций и ее зависимость от различных факторов	54
1.14. Твердофазовые реакции. Расчет термодинамической вероятности образования химических соединений	60
1.15. Поверхностные явления. Свойства дисперсных частиц	65
1.16. Адсорбция. Изотерма адсорбции. Расчет адсорбционных процессов	67
1.17. Теория растворов электролитов. Характеристики растворов. Активность электролитов	73
2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КУРСОВЫХ РАБОТ	77
2.1. Основные положения	77
2.2. Ответственность руководителя и исполнителя	78

2.3. Требования к организации курсового проектирования	78
2.4. Требования к заданию на курсовую работу	79
2.5. Состав, содержание и объем курсовой работы	79
2.6. Оформление курсовых работ	80
2.7. Порядок защиты курсовой работы	83
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	85
ПРИЛОЖЕНИЯ	86
Приложение А	86
Приложение Б	87

ВВЕДЕНИЕ

В процессе изучения дисциплины «Физическая химия» наряду с лекциями и лабораторными занятиями большую роль играют практические занятия. Теория и практика синтеза и применения различных материалов должна базироваться на тщательном количественном и качественном анализе фазовых превращений в системах при различных температурах, определении вероятности и предпочтительности тех или иных реакций, теоретическом расчете свойств материалов по заданному составу. Без владения навыками использования анализа поведения материалов в различных условиях невозможен направленный синтез новых материалов и обоснованное использование их на практике. Выполнение практических заданий позволит закрепить теоретические положения основных разделов физической химии, ознакомиться с современными методиками расчета и проанализировать полученные результаты.

В учебном пособии приведены методики выполнения практических заданий, отражающие наиболее важные разделы курса физической химии (химическая термодинамика, химическая кинетика, фазовые равновесия, поверхностные явления, твердофазовое взаимодействие, электрохимия и т.д.).

Особенностью изложенного материала по каждому из разделов является наличие достаточно обширной теоретической части, что позволяет студентам самостоятельно подготовиться к занятиям. В пособии приводится список дополнительной литературы, который будет способствовать более детальному изучению дисциплины. Целью пособия является приобретение студентами четких, основанных на достижениях современной науки, навыков решения практических задач различных уровней сложности и способности анализировать полученные результаты. В пособии также приведены основные требования по выполнению курсовых работ по дисциплине «Физическая химия».

Методическое пособие предназначено для студентов специальностей 1-38 01 04 «Микро- и наносистемная техника» и 1-41 01 01 «Технология материалов и компонентов электронной техники».

1. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ПРАКТИЧЕСКИХ РАБОТ

1.1. Единицы международной системы СИ

Качественное выполнение практических задач предполагает знание размерностей всех физических величин, которые используются в условии задачи.

Международная система единиц (СИ) (фр. *Le Système International d'Unités (SI)*) – система единиц физических величин, современный вариант метрической системы. СИ является наиболее широко используемой системой единиц в мире, как в повседневной жизни, так и в науке и технике.

СИ определяет семь основных и производные единицы физических величин (далее – единицы), а также набор приставок. Установлены стандартные сокращённые обозначения для единиц и правила записи производных единиц.

Основные единицы: килограмм, метр, секунда, ампер, кельвин, моль и кандела. В рамках СИ считается, что эти единицы имеют независимую размерность, то есть ни одна из основных единиц не может быть получена из других. Основные единицы представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные единицы физических величин

Величина		Единица			
Наименование	Размерность	Наименование		Обозначение	
		русское	английское	русское	международное
Длина	L	метр	metre	м	m
Масса	M	килограмм	kilogram	кг	kg
Время	T	секунда	second	с	s
Сила электрического тока	I	ампер	ampere	А	A
Термодинамическая температура	Θ	кельвин	kelvin	К	K
Количество вещества	n	моль	mole	моль	mol
Сила света	J	кандела	candela	кд	cd

Производные единицы (таблица 2) получаются из основных с помощью алгебраических действий, таких как умножение и деление. Некоторым из производных единиц в СИ присвоены собственные названия.

Таблица 2 – Примеры производных единиц физических величин

Величина	Единица		Обозначение		Выражение
	русское название	английское название	русское	международное	
Температура по шкале Цельсия	градус Цельсия	degree Celsius	°C	°C	К
Сила	ньютон	newton	Н	N	$\text{кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2}$
Энергия	джоуль	joule	Дж	J	$\text{Н} \cdot \text{м} =$ $= \text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$
Мощность	ватт	watt	Вт	W	$\text{Дж}/\text{с} =$ $= \text{кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-3}$
Давление	паскаль	pascal	Па	Pa	$\text{Н}/\text{м}^2 =$ $= \text{кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-2}$

Приставки можно использовать перед названиями единиц. Они означают, что единицу нужно умножить или разделить на определенное целое число, степень числа 10. Приставки СИ называют также десятичными приставками. Наиболее часто используемые положительные десятичные приставки представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Положительные десятичные приставки

Наименование приставки и ее обозначение	Множитель для перевода	Пример
Дека (дал)	10^1	Дал – декалитр
Гекто (г)	10^2	гПа – гектопаскаль
Кило (к)	10^3	кН – килоньютон
Мега (М)	10^6	МПа – мегапаскаль
Гига (Г)	10^9	ГГц – гигагерц
Тера (Т)	10^{12}	ТВ – теравольт
Пега	10^{15}	Пфлос – петафлос
Экса	10^{18}	ЭБ – эксабайт
Зетта	10^{21}	ЗэВ – зеттаэлектронвольт
Йотта	10^{24}	ИБ – йоттабайт

Наиболее часто используемые отрицательные десятичные приставки представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Отрицательные десятичные приставки

Наименование приставки и ее обозначение	Множитель для перевода	Пример
деци	10^{-1}	дм – дециметр
санти	10^{-2}	см – сантиметр
милли	10^{-3}	мН – миллиньютон
микро	10^{-6}	мкм – микрометр, микрон
нано	10^{-9}	нм – нанометр
пико	10^{-12}	пФ – пикофарад
фемто	10^{-15}	фс – фемтосекунда
атто	10^{-18}	ас – аттосекунда
zepto	10^{-21}	зКл – зептокулон
йокто	10^{-24}	иг – йоктограмм

1.2. Значения фундаментальных физических постоянных

В процессе выполнения практических заданий необходимо знание следующих основных фундаментальных физических постоянных:

- 1) Универсальная газовая постоянная $R = 8,31$ Дж/(моль·К);
- 2) Постоянная Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹;
- 3) нормальные условия: $T = 0$ °С, $P = 101,3$ кПа = 1 атм;
- 4) стандартные условия: $T = 25$ °С, $P = 101,3$ кПа = 760 мм рт. ст.

1.3. Газовые законы

Состояние газа характеризуется его температурой, давлением и объемом. Если температура газа равна 0 °С, а давление 101325 Па или 760 мм рт. ст., то условия, при которых находится газ, называются нормальными.

Объем, занимаемый газом при нормальных условиях, обозначается V_0 , давление – P_0 , а температура T_0 .

Идеальный газ – это система совершенно не взаимодействующих частиц. Идеальные газы подчиняются основным газовым законам.

Закон Бойля–Мариотта

При постоянной температуре для данной массы газа произведение давления газа на его объем есть величина постоянная:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2} \text{ или } PV = \text{const.}$$

Закон Гей Люссака–Шарля

При постоянном давлении объем данной массы газа прямо пропорционален его абсолютной температуре:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \text{ или } \frac{V}{T} = \text{const.}$$

При постоянном объеме (например, газ находится в баллоне) давление данной массы газа прямо пропорционально абсолютной температуре:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Объединение двух приведенных законов находит свое выражение в уравнении Менделеева–Клапейрона:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2};$$

$$PV = nRT;$$

$$PV = \frac{m}{M} RT.$$

Приведенное уравнение позволяет находить любую из указанных величин, если известны остальные. Этим же уравнением пользуются для приведения объемов газов от одних условий (температуры и давления) к другим.

Закон Авогадро

В равных объемах различных газов при одинаковых условиях (температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул.

Наряду с массой и объемом в химических расчетах часто используется количество вещества, пропорциональное числу содержащихся в веществе структурных единиц. Единицей количества вещества является моль.

Число структурных единиц, содержащихся в одном моле вещества, определено и равняется $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ (постоянная Авогадро).

Масса 1 моля вещества, выраженная в граммах, численно равна молекулярной массе этого вещества.

Массы различных газов, равные или пропорциональные их молекулярным массам, при одинаковых условиях занимают одинаковые или пропорциональные объемы. Применительно к одному молю такой объем называется мольным и составляет 22,4 л при нормальных условиях.

Закон Дальтона

Общее давление смеси газов, не вступающих друг с другом в химическое взаимодействие, равно сумме парциальных давлений газов, составляющих смесь.

$$P_{\text{общ}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_n.$$

Парциальным давлением газа в смеси называется давление, которое производил бы это газ, занимая при тех же условиях объем всей газовой смеси.

Если газ собран над жидкостью, то при расчетах следует учитывать, что его давление является парциальным и равно разности общего давления газовой смеси и парциального давления пара жидкости.

Задачи для самостоятельного решения

1. При некоторой температуре давление газа, занимающего 3 л, равно 93,3 кПа. Каким станет давление, если не изменяя температуры, уменьшить объем газа до 2,8 л.

2. При 17 °С некоторое количество газа занимает объем 580 мл. Какой объем займет это же количество газа при 100 °С, если давление его останется неизменным.

3. При 27 °С объем газа равен 600 мл. Какой объем займет этот газ при 57 °С, если давление будет оставаться постоянным?

4. Давление газа, занимающего объем 2,5 л, равно 121,6 кПа. Чему будет равно давление, если, не изменяя температуры, сжать газ до объема в 1 л.

5. На сколько градусов надо нагреть газ, находящийся в закрытом сосуде при 0 °С, чтобы давление его увеличилось вдвое.

6. При 37 °С объем газа равен 0,5 м³. Какой объем займет газ при 100 °С, если давление останется постоянным.

7. При 15 °С давление в баллоне с кислородом равно 9120 кПа. При какой температуре оно будет 10130 кПа.

8. При 27 °С и давлении 720 мм рт. ст. объем газа равен 5 л. Какой объем займет это же количество газа при 39 °С и давлении 104 кПа.

9. При 25 °С и давлении 99,3 кПа некоторое количество газа занимает объем 152 мл. Найти, какой объем займет это же количество газа при 0 °С и давлении 101,3 кПа.

10. При 7 °С давление газа в закрытом сосуде равно 96 кПа. Каким станет давление, если охладить сосуд до (-33 °С).

11. При нормальных условиях 1 г воздуха занимает объем 773 мл. Какой объем займет та же масса воздуха при 0 °С и давлении, равном 93,3 кПа.

12. Сжатый воздух в баллоне имеет температуру 15 °С. Во время пожара температура в баллоне поднялась до 450 °С. Взорвется ли баллон, если при этой температуре он может выдержать давление не более 9,8 МПа. Начальное давление 4,8 МПа.

13. Давление газа в баллоне при 17 °С равно 15,2 МПа. При какой температуре оно будет составлять 60 % от начального давления. Объем постоянный.

14. Температура азота, находящегося в стальном баллоне под давлением 12,5 МПа, равна 17 °С. Предельное давление для баллона составляет 20,3 МПа. При какой температуре давление азота достигнет предельного значения?

15. При давлении 98,7 кПа и температуре 91 °С некоторое количество газа занимает объем 680 мл. Найти объем газа при нормальных условиях.

16. Привести к нормальным условиям следующие объемы газов, измеренные при указанных условиях: а) 375 мл при (-23 °С) и

97,3 кПа; б) 900 л при 37 °С и 104 кПа; в) 320 м³ при (-3 °С) и 103,3 кПа. Даны 8 л газа при температуре (-23 °С).

17. В закрытом баллоне находится газ под некоторым давлением. До какой температуры должен быть нагрет газ, чтобы давление внутри баллона возросло на 20 %?

18. Даны 40 мл газа при 7 °С и 96 кПа. При каком давлении объем газа достигнет 60 мл, если температура возросла до 17 °С?

19. Смешивают 0,04 м³ азота, находящегося под давлением 96 кПа с 0,02 м³ кислорода. Общий объем смеси 0,06 м³, а общее давление 97,6 кПа. Каким было давление взятого кислорода?

20. Смешивают 3 л СО₂, 4 л О₂, 6 л N₂. До смешивания их давления были соответственно 96 кПа, 108 кПа, 90,6 кПа. Общий объем смеси составил 10 л. Определить общее давление смеси.

21. Газовая смесь приготовлена из 2 л Н₂ ($P = 93,3$ кПа) и 5 л СН₄ ($P = 112$ кПа). Объем смеси равен 7 л. Найти парциальные давления газов и общее давление смеси.

22. В закрытом сосуде вместимостью 0,6 м³ находится при 0 °С смесь, состоящая из 0,2 кг СО₂, 0,4 кг О₂ и 0,15 кг СН₄. Вычислить общее давление смеси, парциальное давление каждого из газов, процентный состав по объему.

23. Какой объем займут при нормальных условиях 120 мл азота, собранного над водой при 20 °С и давлении 100 кПа. Давление насыщенного пара воды при 20 °С равно 2,43 кПа.

24. Вычислить массу 75 мл азота, собранного над водой при 29 °С и 104 кПа. Давление паров воды при той же температуре составляет 4 кПа.

25. Какой объем при нормальных условиях занимают $27 \cdot 10^{21}$ молекул газа?

26. Вычислить в мг массу 1 мл следующих газов при нормальных условиях: метана СН₄, ацетилен С₂Н₂; хлорида водорода НСl; оксида хлора Cl₂O.

27. Какой объем в литрах займут при нормальных условиях: а) 3,5 г азота; б) 640 г кислорода; в) 110 г СО₂; г) 70 г СО?

28. 0,111 г некоторого газа заняли 26 мл при 17 °С и 104 кПа. Вычислить мольную массу газа.

29. В закрытом баллоне находится 160 г кислорода под давлением 121,6 кПа при 12 °С. Вычислить массу СО₂ в объеме баллона, если газ находится под давлением 202,6 кПа и при 37 °С.

30. Сколько молей воздуха находится в аудитории размером 6 м на 8 м и высотой 5 м при 22 °С и давлении 100 кПа.

31. Определить объем, занимаемый 5,25 г азота при 26 °С и давлении 98,9 кПа.

32. Вычислить массу 2 м³ N₂ при температуре 10 °С и давлении 102,9 кПа.

33. Пузырек газа диаметром 1 см, находящийся у дна озера при температуре 5 °С и давлении 303,3 кПа, поднимается на поверхность, где температура 25 °С и давление 101,3 кПа. Каким будет диаметр пузырька, когда он достигнет поверхности?

34. Определить начальный объем и начальное давление газа, исходя из следующих данных: при увеличении давления на 0,2 МПа объем газа изменяется на 3 литра, а при изменении давления на 0,5 МПа – изменяется объем на 5 л. Температура постоянная.

35. Пузырек воздуха поднимается со дна водоема, имеющего глубину H . Найти зависимость радиуса пузырька r от глубины h его местоположения в данный момент времени, если его объем на дне водоема равен V . Силы поверхностного натяжения не учитывать.

36. Два сосуда, наполненных воздухом при давлениях соответственно 0,8 МПа и 0,6 МПа, имеют объемы 3 л и 5 л. Сосуды соединяют трубкой, объемом которой можно пренебречь по сравнению с объемами сосудов. Найти установившееся давление в сосудах. Температура постоянная.

37. Определенная масса идеального газа испытывает изобарное расширение, а затем изотермическое сжатие. Изобразить эти процессы в осях: $(P-V)$, $(V-T)$, $(P-T)$.

38. За изотермическим сжатием определенная масса идеального газа испытывает изобарное расширение, и в результате обоих процессов газ приобретает первоначальный объем. Изобразить процессы в осях $(P-V)$, $(V-T)$, $(V-P)$.

39. После изобарного нагревания, изотермического сжатия и изохорного охлаждения система возвращается в исходное состояние. Изобразить процесс в координатах $(P-V)$, $(V-T)$, $(P-T)$.

1.4. Первый закон термодинамики.

Расчет процессов при различных условиях. Круговые процессы

Математическое выражение первого начала термодинамики имеет вид:

$$Q = \Delta E + A,$$

где Q – теплота;

ΔE – внутренняя энергия;

A – работа.

Функции, которые определяются начальным и конечным состоянием системы, но не зависят от пути процесса, называются функциями состояния. Внутренняя энергия ΔE и энтальпия ΔH являются **функциями состояния**.

Теплота Q и работа A таким свойством не обладают, они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы.

Теплота считается положительной, если она подводится к системе. Работа считается положительной, если она совершается системой.

Выражения для зависимости теплоты и работы от термодинамических параметров в конечном и начальном состоянии системы в четырех основных процессах с идеальным газом приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Выражения для работы и теплоты

№	Процесс	Работа	Теплота	Уравнение состояния газа
1	Изотермический	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$; $nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$		$PV = \text{const}$
2	Изохорный	0	$nC_V(T_2 - T_1)$	$\frac{P}{V} = \text{const}$
3	Изобарный	$p(V_2 - V_1)$	$nC_p(T_2 - T_1)$	$\frac{V}{T} = \text{const}$
4	Адиабатный	$nC_V(T_1 - T_2)$	0	$PV^\gamma = \text{const};$ $TV^{\gamma-1} = \text{const};$ $\frac{1-\gamma}{T_p^\gamma} = \text{const}$

Молярная теплоемкость – количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моля вещества на 1 °С.

Выражение для взаимосвязи молярной теплоемкости идеальных газов при постоянном давлении C_p и при постоянном объеме C_v имеет вид:

$$C_p = C_v + R;$$

$$C_{\text{мол}} = C_{\text{удел}} M,$$

где M – молекулярная масса;

$C_{\text{мол}}$ – молярная теплоемкость;

$C_{\text{удел}}$ – удельная теплоемкость.

Для одноатомных молекул $C_v = 3/2R$, для двухатомных $C_v = 5/2R$.

Если после ряда превращений система возвращается в первоначальное состояние, то такой процесс называется круговым или циклом. Во всяком круговом процессе внешняя работа совершается исключительно за счет подведенной извне теплоты, так что энергия системы остается неизменной.

Экономический коэффициент или коэффициент полезного действия цикла (КПД) вычисляется по формуле

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

где Q_1 – теплота, взятая от нагревателя с температурой T_1 ;

Q_2 – теплота, отданная холодильнику с температурой T_2 .

Работа цикла $A = Q_1 - Q_2$.

Задачи для самостоятельного решения

1. Диоксид углерода в количестве 100 г находится при температуре 0 °С и давлении 101,3 кПа. $C_p = 37,1$ Дж/(моль·К). Определить теплоту, работу, внутреннюю энергию и энтальпию при следующих условиях:

- при $T = \text{const}$ при расширении до объема 0,2 м³;
- при $P = \text{const}$ при расширении до объема 0,2 м³;

в) при $V = \text{const}$ при нагревании до давления 0,202 МПа;

г) при $Q = 0$, сжатие до давления 0,101 МПа.

2. Под давлением 1,325 МПа 200 г воздуха занимают объем 80 л. Определить произведенную воздухом работу, если объем его при постоянном давлении увеличивается в 2 раза.

3. При давлении 0,214 МПа и 25 °С 10 кг воздуха подвергаются изотермическому сжатию до 1/3 первоначального объема. Какое при этом установится давление, какую работу необходимо произвести и сколько теплоты при этом отводится? Молекулярная масса воздуха равна 29 г/моль.

4. При изотермическом процессе к азоту, занимающему объем 500 л и находящемуся под давлением 4,182 МПа, подводится 2514 кДж теплоты. Определить объем и давление азота к концу процесса.

5. В вертикальном цилиндре под тяжелым поршнем ($P = \text{const}$) находится кислород массой 2 кг. Для повышения температуры кислорода на 5 К ему было сообщено количество теплоты 9160 Дж. Найти удельную теплоемкость кислорода C_p , работу, совершаемую им при расширении и увеличение его внутренней энергии.

6. При изохорном нагревании на ΔT одноатомному газу было сообщено количество теплоты Q . Найти количество газа (моль).

7. Идеальная тепловая машина совершает за один цикл работу 73,5 кДж. Температура нагревателя 373 К, а температура холодильника 273 К. Найти КПД, Q_1 , Q_2 .

8. Определить КПД цикла тепловой машины, если известно, что за один цикл была совершена работа 3 кДж, и холодильнику было передано 13,4 кДж теплоты.

9. Смешано 4,03 г водорода и 32 г кислорода. Их удельные теплоемкости C_p соответственно равны 14,3 и 0,912 Дж/(г·К). Определить потерю теплоты при охлаждении этой смеси на 20 °С при постоянном объеме.

10. В резервуаре вместимостью 0,05 м³ при 10 °С и избыточном давлении 5065 гПа содержится азот. Определить максимальное количество теплоты, которое можно сообщить газу, если стенки резервуара выдерживают давление, не превышающее 20260 гПа.

11. В цилиндре при 18 °С 1013 гПа находится гремучая смесь. При изменении объема от 0,000377 м³ до 0,0000302 м³ произошел

взрыв. Определить температуру и давление в момент взрыва, если сжатие происходит без обмена с окружающей средой.

12. При 17 °С 20 г кислорода сжимаются адиабатно от 0,008 до 0,005 м³. Определить конечную температуру, затраченную работу.

13. Определить работу адиабатного сжатия 1 моль двухатомного идеального газа при повышении температуры от 15 до 25 °С.

14. Какое количество теплоты выделится при изотермном сжатии 0,015 м³ идеального газа при 36,8 °С и начальном давлении 1013 гПа, если его объем уменьшится в 5 раз.

1.5. Термохимия. Закон Гесса. Расчет тепловых эффектов

Закон Гесса является химическим выражением 1-го закона термодинамики:

Каким бы путем не совершалось соединение – шло ли оно непосредственно или происходило косвенным путем в несколько этапов – количество выделившейся при его образовании теплоты всегда постоянно.

Тепловые эффекты при постоянном объеме и постоянном давлении приобретают при указанных условиях свойства функций состояния.

$$Q_V = -\Delta E; \quad Q_P = -\Delta H.$$

Взаимосвязь изобарного и изохорного тепловых процессов для идеальных газов при постоянной температуре описывается уравнением

$$Q_P = Q_V + \Delta nRT,$$

где Δn – изменение числа молей (разница между суммой молей конечных продуктов и суммой молей исходных веществ).

Закон Гесса позволяет обращаться с термохимическими уравнениями как с алгебраическими, т.е. почленно умножать и складывать, вычитать, если тепловые эффекты относятся к одинаковым условиям. Из этого закона можно вывести ряд следствий, которые имеют практическое значение для термохимических вычислений.

1 следствие. Тепловой эффект разложения какого-либо химического соединения точно равен и противоположен по знаку тепловому эффекту его образования (закон Лавуазье–Лапласа). Это утвер-

ждение непосредственно следует из того, что тепловой эффект кругового процесса должен равняться нулю.

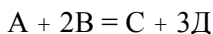
2 следствие. Если совершаются 2 реакции, приводящие из различных начальных состояний к одинаковым конечным состояниям, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного начального состояния в другое.

3 следствие. Если совершаются две реакции, приводящие из одинаковых начальных состояний к различным конечным состояниям, то разница между их тепловыми эффектами представляет собой тепловой эффект перехода из одного конечного состояния в другое.

4 следствие. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования конечных продуктов и суммой теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении.

Теплотой образования называют тепловой эффект реакции образования 1 моля какого-либо соединения из составляющих его простых веществ (при постоянном давлении).

Тепловой эффект по теплотам образования для реакции



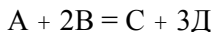
вычисляется по формуле

$$\Delta H = (\Delta H_{\text{обр.С}} + 3\Delta H_{\text{обр.Д}}) - (\Delta H_{\text{обр.А}} + 2\Delta H_{\text{обр.В}}).$$

5 следствие. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания конечных продуктов с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Теплотой сгорания называется тепловой эффект реакции полного сгорания 1 моля данного соединения до образования высших оксидов (до диоксида углерода, водяных паров или жидкой воды).

Тепловой эффект по теплотам сгорания для реакции

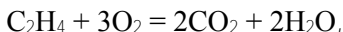


вычисляется по формуле

$$\Delta H = (\Delta H_{\text{ср.А}} + 2 \Delta H_{\text{ср.В}}) - (\Delta H_{\text{ср.С}} + 3 \Delta H_{\text{ср.Д}})$$

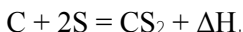
Задачи для самостоятельного решения

1. Определить тепловой эффект реакции по теплотам образования:

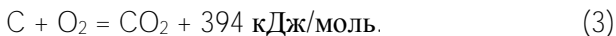
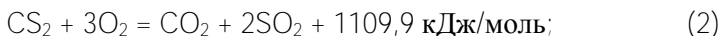
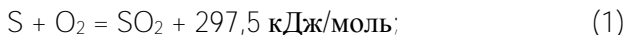


$$\Delta H_{\text{обр. C}_2\text{H}_4} = -62,01 \text{ кДж/моль}; \Delta H_{\text{обр. CO}_2} = 393,9 \text{ кДж/моль}; \Delta H_{\text{обр. H}_2\text{O}} = 284,9 \text{ кДж/моль}.$$

2. Определить тепловой эффект реакции

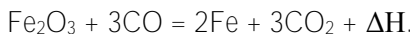


Даны три уравнения с указанными тепловыми эффектами образования веществ (из трех уравнений путем математических преобразований получить исходное):



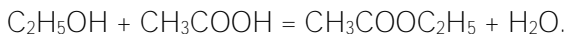
3. Тепловой эффект реакции $1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 = \text{NH}_3$ при постоянном давлении $Q_p = 46,26 \text{ кДж/моль}$. Определить Q_v этой же реакции при той же стандартной температуре.

4. Пользуясь стандартными теплотами образования соединений вычислить тепловой эффект реакции



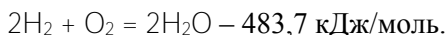
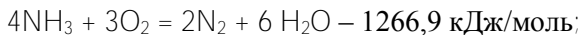
Теплоты образования Fe_2O_3 $\Delta H = -821 \text{ кДж/моль}$; CO $\Delta H = -110,5 \text{ кДж/моль}$; CO_2 $\Delta H = -393,51 \text{ кДж/моль}$.

5. Вычислить тепловой эффект реакции по теплотам сгорания



Теплоты сгорания C_2H_5OH $\Delta H = -1366,9$ кДж/моль; CH_3COOH $\Delta H = -873,8$ кДж/моль; $CH_3COOC_2H_5$ $\Delta H = -2254,2$ кДж/моль.

6. Рассчитать теплоту образования газообразного аммиака на основании следующих данных:



1.6. Вычисление теплового эффекта реакций при любой температуре по известной зависимости теплоемкостей

Температурные зависимости теплоемкости

$$C_p = a + bT + cT^2 \text{ или } C_p = a + bT + c'T^2.$$

Изменение теплоемкости при протекании реакции

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta c'T^2 + \Delta c''T^2.$$

Знак Δ – изменение всех коэффициентов при протекании реакции (сумма коэффициентов продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов минус сумма соответствующих коэффициентов исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов). Коэффициенты a, b, c, c' – справочные величины.

$$\Delta a = \sum n a_{\text{продуктов}} - \sum n a_{\text{исходных}};$$

$$\Delta b = \sum n b_{\text{продуктов}} - \sum n b_{\text{исходных}};$$

$$\Delta c = \sum n c_{\text{продуктов}} - \sum n c_{\text{исходных}};$$

$$\Delta c' = \sum n c'_{\text{продуктов}} - \sum n c'_{\text{исходных}};$$

где n – коэффициент из уравнения реакции для соответствующего исходного вещества и продукта реакции.

Тепловой эффект реакции при температуре T вычисляется по

формуле

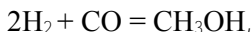
$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a(T - 298) + \Delta b/2(T^2 - 298^2) + \\ + \Delta c/3(T^3 - 298^3) + \Delta c'(T^{-1} + 298^{-1}).$$

Если в формуле теплоемкости отсутствуют коэффициенты c или c' , они из формулы исключаются.

Если не дано ΔH_{298} , то применяют закон Гесса, используя теплоты образования веществ из справочника.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определить тепловой эффект реакции при 500 К:



$\Delta H_{\text{обр}} \text{CO} = -110,5$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{обр}} \text{CH}_3\text{OH} = -201,2$ кДж/моль (при 298 К);

Для H_2 : $C_p = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,5 \cdot 10^{-5} T^{-2}$ (c');

Для CO : $C_p = 28,4 + 4,1 \cdot 10^{-3} T + 0,465 \cdot 10^{-5} T^{-2}$ (c');

Для CH_3OH : $C_p = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-2} T + 3,1 \cdot 10^{-5} T^2$ (c).

Коэффициенты b , c и c' берутся из уравнений с десятичной степенью!

1.7. Второй закон термодинамики.

Вычисление изменения энтропии в различных процессах

Энтропия является функцией состояния, ее изменение при протекании как обратимого, так и необратимого процесса одинаково. Изменение энтропии в сложном процессе равно сумме изменений энтропии в отдельных стадиях процесса.

Энтропия – мера беспорядка системы. Энтропия используется для изолированных систем. Любой самопроизвольный процесс сопровождается всегда возрастанием энтропии.

Изменения энтропии вычисляют по следующим уравнениям:

1. Изменение энтропии при нагревании n молей любого вещества от температуры T_1 до T_2 при $P = \text{const}$ рассчитывается по формуле:

для изобарного процесса:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1};$$

для изохорного процесса:

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Если $C_p = a + bT + cT^2$, то

$$\Delta S = na \ln \frac{T_2}{T_1} + nb(T_2 - T_1) + n\frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2).$$

2. Изменение энтропии при фазовом переходе рассчитывается по формуле

$$\Delta S = \frac{n\Delta H}{T},$$

где ΔH – теплота фазового перехода 1 моль вещества;

T – абсолютная температура фазового перехода;

n – количество молей.

3. Изменение энтропии при переходе n молей идеального газа из одного состояния в другое вычисляется по формулам:

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1};$$

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

4. Изменение энтропии в процессе диффузии при смешении идеальных газов (при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$), т.е. в изотермно-изобарном процессе, вычисляется по уравнению

$$\Delta S = R(n_1 \ln \frac{V}{V_1} + n_2 \ln \frac{V}{V_2}),$$

где n_1 и n_2 – число молей первого и второго газов;

V_1 и V_2 – начальные объемы газов;

V – конечный объем смеси газов, т.е. $V = V_1 + V_2$.

5. При протекании химической реакции изменение энтропии вычисляется по формуле с использованием справочных данных:

$$\Delta S = \sum n_i S_{\text{конечных}} - \sum n_i S_{\text{исходных}}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Определить изменение энтропии при превращении 2 г воды в пар при изменении температуры от 0 °С до 150 °С и давлении 101,3 кПа. Удельная скрытая теплота парообразования 2,255 кДж/г. Изобарная теплоемкость жидкой воды 75,3 Дж/(моль·К). Изобарная теплоемкость для паров воды имеет вид:

$$C_p = 30,13 + 0,0113T \text{ Дж/(моль·К)}.$$

2. В одном из сосудов вместимостью 0,1 м³ находится кислород, в другом вместимостью 0,4 м³ – азот. В обоих сосудах температура 17 °С и давление 101,3 кПа. Найти изменение энтропии при взаимной диффузии газов из одного сосуда в другой (при постоянных давлении и температуре). Оба газа считать идеальными.

3. Найти изменение энтропии при изотермическом сжатии 2 моль паров бензола при 80 °С от 0,0405 МПа до 0,101 МПа с последующей конденсацией и охлаждением жидкого бензола до 60 °С. Температура кипения бензола 80 °С. Молярная теплота испарения 30,88 кДж/моль. Удельная изобарная теплоемкость бензола 1,799 Дж/(г·К).

4. В адиабатной оболочке смешали 1 г льда, взятого при 0 °С и 10 г воды при 100 °С. Известно, что для льда молярная теплота плавления равна 6,01 кДж/моль. Изобарная теплоемкость 75,3 Дж/(моль·К). Найти температуру системы после установления равновесия. Найти изменение энтропии, связанное с достижением системой равновесия.

5. Вычислить изменение энтропии при нагревании 1 моля Br_2 от температуры плавления (–7,32 °С) до 100 °С. Удельная теплота плавления 67,78 Дж/г. Удельная теплота испарения 188,5 Дж/г.

Температура кипения $59\text{ }^{\circ}\text{C}$. Молярная изобарная теплоемкость жидкого брома $75,71\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$. Для пара уравнение теплоемкости $C_p = 37,2 + 0,00071T - 119000T^{-2}\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

6. 1 л азота при давлении 2 атм смешали с 2 л кислорода под давлением 2 атм при температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Затем объем увеличили так, чтобы давление и температура в конечном состоянии стали соответственно 1 атм и $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Найти изменение энтропии в этом процессе.

7. 2 моля азота перевели из состояния с температурой $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлением 0,101 МПа в состояние с температурой $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и объемом 100 л. Изобарная теплоемкость $3,5R$. Найти изменение энтропии в этом процессе.

8. Какому конечному объему отвечает изменение энтропии, равное $38,28\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$, если 1 моль идеального газа, занимающий в данных условиях $0,02\text{ м}^3$, изотермически расширяется?

9. Рассчитать изменение энтропии в процессе смешения 5 кг воды при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 10 кг воды при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Удельную теплоемкость воды считать постоянной и равной $4,184\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

10. Вычислить изменение энтропии при смешении $0,001\text{ м}^3$ водорода с $0,0005\text{ м}^3$ метана, если исходные газы и образующаяся смесь газов находится при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 0,0912 МПа.

11. Каково изменение энтропии в системе, если $0,002\text{ м}^3$ аргона при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 1962 гПа нагреваются, причем объем увеличивается до $0,008\text{ м}^3$, а давление – до 1,216 МПа.

12. Какой вывод можно сделать о протекающем процессе при нагревании воды до кипения, если $S_{\text{H}_2\text{O}}(\text{ж}) = 69,9\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$, $S_{\text{H}_2\text{O}}(\text{пар}) = 188,7\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$?

13. Найти изменение энтропии при возгонке 3 моль вещества, если теплота плавления равна $208\text{ Дж}/\text{г}$, теплота испарения $120\text{ Дж}/\text{г}$, а температура возгонки 280 К .

14. Как изменится энтропия при нагревании 1 моль хлорида натрия от 298 до 1094 К. Молярная изобарная теплоемкость жидкого хлорида натрия равна $66,53\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

15. Вычислить изменение энтропии при нагревании до 323 К одного моля аргона (газ считать идеальным), занимающего при $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ объем 23,64 л, если конечный объем 26,51 л.

16. Найти изменение энтропии при нагревании от 150 до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 моля водорода (газ считать идеальным) с давлением 5 атм, если при постоянном объеме конечное давление достигнет 5,59 атм.

1.8. Фазовое равновесие в системах. Применение уравнения Клапейрона–Клаузиуса к процессам фазовых переходов

Уравнение Клапейрона–Клаузиуса описывает переход чистых веществ из одного агрегатного состояния в другое, например плавление, испарение, возгонка, кипение, переход твердого тела из одной полиморфной модификации в другую:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V},$$

где $\frac{dp}{dT}$ – изменение давления пара в зависимости от изменения температуры при равновесии сосуществующих фаз для процессов возгонки и испарения;

ΔH – изменение энтальпии, или теплота фазового перехода;

T – абсолютная температура фазового перехода;

$\Delta V = V_2 - V_1$ – изменение объема при фазовом переходе.

Для процессов плавления и полиморфных переходов уравнение Клапейрона–Клаузиуса можно представить в виде:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V}{\Delta H},$$

где коэффициент $\frac{dT}{dp}$ характеризует изменение температуры фазового перехода с изменением давления.

В приближенной форме уравнение можно записать:

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}.$$

Часто применяют следующее уравнение, в котором давления паров p_1 и p_2 соответствуют температурам T_1 и T_2 , а ΔH – молярная теплота фазового перехода в заданном интервале температур:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Задачи для самостоятельного решения

1. При нагревании ромбическая сера переходит в моноклинную (полиморфизм), при этом изменение объема составляет $0,00044 \text{ м}^3$. Температура перехода при $101,3 \text{ кПа}$ $96,7 \text{ }^\circ\text{C}$, а ее изменение с давлением определяется коэффициентом $\frac{dT}{dp} = 3,25 \cdot 10^{-7} \text{ К/Па}$. Определить теплоту полиморфного перехода.

2. Давление пара вещества при $10 \text{ }^\circ\text{C}$ и $20 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно равно 750 и 1076 гПа . Какова молярная теплота испарения?

3. Молярная теплота испарения CCl_4 при 350 К равна 31200 Дж/моль . Разность удельных объемов при этой температуре $\Delta V = 0,25 \text{ м}^3/\text{кг}$. Найти $\frac{dp}{dT}$. Молекулярная масса CCl_4 154 г/моль .

4. Плотность твердого фенола 1073 кг/м^3 , жидкого 1056 кг/м^3 . Теплота плавления 104400 Дж/кг . Температура замерзания $314,2 \text{ К}$. Вычислить $\frac{dp}{dT}$.

5. Давление паров при $97 \text{ }^\circ\text{C}$ равно $90919,8 \text{ Па}$, а при $103 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет $112651,8 \text{ Па}$. Определить давление паров при $110 \text{ }^\circ\text{C}$.

6. Определить нормальную температуру кипения (при нормальном давлении) этилового эфира, если давление его паров при $30 \text{ }^\circ\text{C}$ равно 846 гПа , а молярная теплота испарения 28367 кДж/моль .

7. Какое количество сероуглерода будет извлечено, если через него пропустить $0,005 \text{ м}^3$ воздуха при давлении 960 кПа и $40 \text{ }^\circ\text{C}$? Теплота парообразования сероуглерода при нормальной температуре кипения $46,5 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет $355,8 \text{ Дж/г}$. Давление $101,3 \text{ кПа}$.

8. Давление пара теллура при $671 \text{ }^\circ\text{C}$ и $578 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно равно $18,85 \text{ гПа}$ и $4,46 \text{ гПа}$. Определить значение молярной теплоты испарения в этом температурном интервале.

9. Температура испарения эфира $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ $360,2 \text{ кДж/кг}$ при температуре кипения $34,66 \text{ }^\circ\text{C}$ под давлением 1013 гПа . Вычислить температуру кипения при 986 гПа . Молекулярная масса эфира 74 г/моль .

10. Для процесса испарения хлороформа $\frac{dp}{dT} = 11600 \text{ Па/К}$.

Скрытая теплота испарения его при $40 \text{ }^\circ\text{C}$ равна 31300 Дж/моль . Найти ΔV при этой температуре.

11. Теплота испарения воды при температуре кипения под нормальным атмосферным давлением равна $2258,4 \text{ Дж/г}$. Определить изменение давления пара воды при изменении температуры на $1 \text{ }^\circ\text{C}$ вблизи температуры кипения.

12. Давления паров расплавленного железа при $2777 \text{ }^\circ\text{C}$ и $2376 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно равны 6666 Па и 13332 Па . Определить среднюю теплоту испарения (кДж/кг) в указанном интервале температур.

13. Температура плавления бензола $5,49 \text{ }^\circ\text{C}$. Разность молярных объемов бензола в жидком и твердом состоянии $10,28 \text{ см}^3/\text{моль}$. При какой температуре будет плавиться бензол под давлением $1,013 \cdot 10^7 \text{ Па}$? Скрытая теплота плавления бензола $125,7 \text{ Дж/г}$.

14. Определить удельный объем жидкого олова при температуре плавления $232 \text{ }^\circ\text{C}$ (при нормальном давлении), если удельная теплота плавления его равна $59,413 \text{ Дж/г}$, плотность твердого олова

$$7,18 \text{ г/см}^3; \quad \frac{dT}{dp} = 3,256 \cdot 10^{-8} \text{ К/кПа}.$$

1.9. Вычисление изменения термодинамических потенциалов в различных процессах

Характеристической функцией называется функция состояния системы, посредством которой или ее производных могут быть выражены в явной форме термодинамические свойства системы. Наиболее широко в термодинамике используется 5 характеристических функций:

- 1) изохорно-изотермический потенциал (энергия Гельмгольца);
- 2) изобарно-изотермический потенциал (энергия Гиббса);
- 3) внутренняя энергия;
- 4) энтальпия;
- 5) энтропия.

Первые четыре объединяются общим названием термодинамических потенциалов.

Функция F играет большую роль при изучении равновесия в изотермических процессах. Ее называют изохорно-изотермическим потенциалом или энергией Гельмгольца.

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S.$$

Близкой к изохорному потенциалу является функция, определяющая направление и предел самопроизвольного протекания процессов для систем, находящихся при постоянных температуре и давлении. Эта функция называется изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса G :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Термодинамические функции S , E , H , F и G являются критериями направления самопроизвольного процесса и равновесия.

В зависимости от конкретных условий существования термодинамической системы в качестве критерия используется одна из функций:

- при постоянных V и S – внутренняя энергия;
- при постоянных p и S – энтальпия;
- при постоянных V и T – энергия Гельмгольца;
- при постоянных p и T – энергия Гиббса.

Все эти функции в ходе самопроизвольного процесса в соответствующих условиях уменьшаются и достигают минимума при равновесии.

В изолированной системе критерием направленности процесса и равновесия служит энтропия. При самопроизвольном течении процесса энтропия увеличивается.

При расширении или сжатии n молей идеального газа при постоянной температуре изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца:

$$\Delta G = \Delta F = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}.$$

При обратимом протекании процесса или в момент равновесного состояния $\Delta G = \Delta F = 0$.

Задачи для самостоятельного решения

1. 1 моль идеального газа изотермически сжимают от давления 0,5065 МПа до давления 1,013 МПа при температуре 500 °С. Определить работу, теплоту, изменение внутренней энергии, энтальпии, энергии Гиббса, энергии Гельмгольца и энтропии.

2. Вычислить изменение энергии Гиббса при сжатии 0,007 кг азота при 300 К и давлении от $5,05 \cdot 10^4$ до $3,03 \cdot 10^5$ Па.

3. При температуре кипения 329,7 К и давлении 101,3 кПа обратимо испаряется 1 моль ацетона, а затем изотермически расширяется до давления 10,13 кПа. Рассчитать изменение энергии Гиббса.

4. Определить температуру кипения хлорбензола при давлении 266,6 Па, если его нормальная температура кипения (при нормальном давлении) 405,4 К. При давлении $5,33 \cdot 10^4$ Па он кипит при 382,2 К. Вычислить молярную теплоту испарения, изменение энтропии, энергии Гиббса, энергии Гельмгольца при испарении 1 моля хлорбензола при нормальной температуре кипения.

5. Выяснить, осуществима ли реакция при постоянном давлении 101,3 кПа и температуре 298 К:



Значения энтропий: для Ag 42,65 Дж/(моль·К); для Cl₂ 222,98 Дж/(моль·К); для AgCl 96,23 Дж/(моль·К).

Энтальпия реакции $\Delta H = -126,78$ Дж/(моль·К).

6. Вычислить изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии 10 м³ кислорода от давления 101300 Па до 1013000 Па при 25 °С.

7. Вычислить стандартное изменение энергии Гиббса при 25 °С для реакции $\text{Cd} + 2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{CdCl}_2$ по стандартным значениям изменения энтальпий и абсолютных энтропий химических соединений. $S_{\text{Cd}} = 51,76$ Дж/(моль·К); $S_{\text{AgCl}} = 96,07$ Дж/(моль·К); $S_{\text{Ag}} = 42,69$ Дж/(моль·К); $S_{\text{CdCl}_2} = 115,3$ Дж/(моль·К).

$\Delta H_{\text{AgCl}} = -126,8$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{CdCl}_2} = -389$ кДж/моль. Сделать заключение о возможности протекания реакции.

8. Теплота плавления льда при 0 °С равна 335 Дж/г. Удельная теплоемкость воды равна 4,184 Дж/(г·К). Удельная теплоемкость льда равна 2,01 Дж/(г·К). Найти изменение энергии Гиббса, энталь-

пии и энтропии для процесса превращения 1 моль переохлажденной воды при ($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) в лед.

9. Вычислить изменение энергии Гиббса для процесса перехода 1 моль жидкого бензола при температуре кипения $80,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении P_1 в газообразный при P_2 и обратно для трех случаев:

- 1) $P_1 = 101,3\text{ кПа}$ и $P_2 = 91,1\text{ кПа}$;
- 2) $P_1 = 101,3\text{ кПа}$ и $P_2 = 101,3\text{ кПа}$;
- 3) $P_1 = 101,3\text{ кПа}$ и $P_2 = 111,4\text{ кПа}$.

1.10. Фазовое равновесие. Диаграммы состояния двухкомпонентных равновесных систем

Фазу определяют как однородную часть (однородность по составу и физическому состоянию) гетерогенной системы, отделенную от других частей поверхностью раздела.

Система характеризуется термодинамической степенью свободы или **вариантностью** – это число параметров, которые можно независимо менять, не меняя при этом числа и вида фаз данной системы, т.е. не нарушая равновесное состояние системы.

Одним из самых общих законов физической химии является закон равновесия фаз или правило фаз Гиббса. Правило фаз основано на 2 законе термодинамики и относится к системам, находящимся в равновесии.

Число степеней свободы равновесной термодинамической системы, на которую из внешних факторов влияют только температура и давление, равно числу независимых компонентов минус число фаз плюс 2:

$$C = K - \Phi + 2.$$

Цифра 2 обозначает, что на систему действует два внешних параметра – давление и температура. Если один из параметров постоянный, число уменьшается на единицу.

Системы классифицируются:

по числу фаз: однофазные, двухфазные, трехфазные и т.д.;

по числу независимых компонентов: однокомпонентные, двухкомпонентные (двойные), тройные и т.д.;

по числу степеней свободы: инвариантные (нонвариантные, безвариантные $C = 0$), моновариантные (одновариантные $C = 1$), дивариантные ($C = 2$), тривариантные ($C = 3$) и т.д.

Термодинамические системы можно разделить на 2 группы:

- 1) системы, в которых не протекают обратимые химические реакции;
- 2) системы, в которых протекают обратимые химические реакции.

В первом случае равновесие (фазовое) устанавливается за счет перераспределения масс компонентов между отдельными фазами. Во втором случае достижение равновесия (химического), помимо указанного, связано с течением химической реакции. Равновесия в гетерогенных системах, в которых не происходит химического взаимодействия между компонентами, а имеют место лишь фазовые переходы (процесс перехода компонентов из одной фазы в другую), называются фазовыми равновесиями.

Диаграммой фазового равновесия (диаграмма состояния) называется графическое изображение соотношений между параметрами состояния.

Фигуративная точка – каждая точка на диаграмме состояния, которая определяет численные значения параметров, характеризующих данное состояние системы.

Используя диаграмму состояния, можно установить:

- 1) виды фазовых превращений в системе при повышении или понижении температуры и изменении концентрации компонентов;
- 2) температуры начала и окончания процессов плавления и кристаллизации (температура солидуса и ликвидуса) для смеси любого химического состава;
- 3) количество возможных химических соединений между компонентами системы и условия их существования;
- 4) температуры и количество полиморфных превращений;
- 5) количество сосуществующих фаз в системе при различных температурах и составах смесей;
- 6) последовательность кристаллизационных процессов при охлаждении расплавленных смесей;
- 7) количественное соотношение между фазами при различных температурах в процессе нагревания и охлаждения.

В двухкомпонентной системе в твердом виде могут образоваться три вида фаз.

Твердый раствор – это фаза, в которой один из компонентов (растворитель) сохраняет свою кристаллическую решетку, а атомы другого растворяемого компонента располагаются в решетке растворителя и искажают ее. Химический анализ показывает наличие двух элементов, рентгенофазовый анализ покажет один тип решетки – растворителя, по структуре твердый раствор представляет собой однородные зерна.

Химическое соединение – это фаза, которая образуется, если элементы, составляющие сплав, взаимодействуют друг с другом. По структуре они представляют собой однородные твердые тела. Свойства химических соединений отличаются от свойств образующих их элементов. Они имеют постоянную температуру плавления. Кристаллическая решетка химического соединения отличается от решеток исходных компонентов. В химическом соединении сохраняется определенное соотношение атомов элементов, т.е. имеется химическая формула соединения.

Химические соединения могут иметь строго стехиометрический состав A_mB_n . В этом случае они называются стехиометрическими или дальтонидами. Тогда на диаграмме состояния они изображаются максимумом с вертикальной линией. У других соединений химический состав в определенных пределах непрерывно меняется. Такие соединения называются нестехиометрическими или бертоллидами. Тогда от максимума на кривой ликвидуса идет несколько вертикальных линий или присутствует поле, ограничивающее область переменного состава.

Механические смеси образуются, если элементы, входящие в состав сплава, при затвердевании из жидкого состояния не растворяются друг в друге и не взаимодействуют. По структуре смесь представляет собой неоднородное тело. На шлифе видны кристаллиты разных компонентов, образующих механическую смесь. Химический анализ определяет также разные компоненты. Различимы два типа кристаллических решеток.

На рис. 1 представлена диаграмма состояния двухкомпонентной системы с эвтектикой (компоненты A и B образуют механическую смесь).

Линия, выше которой находится поле однофазного расплава, называется **ликвидус**.

Линия, ниже которой находится только твердая фаза, называется **солидус**.

Точка E – **эвтектика**, т.е. тройная точка. В ней в равновесии находится три фазы: две твердых фазы и одна жидкая фаза.

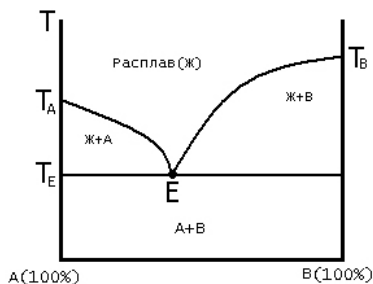


Рис. 1. Диаграмма состояния с эвтектикой

На рис. 2 представлена диаграмма состояния двухкомпонентной системы, в которой компоненты A и B образуют химическое соединение, плавящееся конгруэнтно.

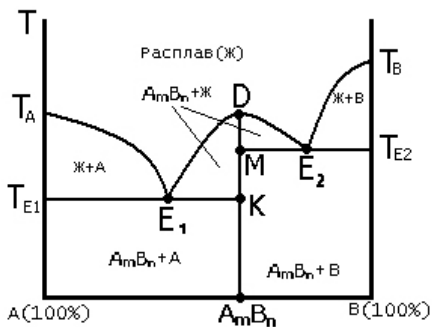


Рис. 2. Диаграмма состояния с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

Вертикаль, проведенная от точки состава химического соединения A_mB_n до линии ликвидуса, характеризует плавление смеси, отвечающей составу A_mB_n . Смесь будет плавиться при определенной температуре, соответствующей максимуму на кривой ликвидуса. При этом расплав будет иметь тот же химический состав, что и исходное химическое соединение (конгруэнтное плавление).

При подсчете варианты следует помнить, что число компонентов равно 2 (двухкомпонентная система – компоненты A и B), а химическое соединение не является независимым компонентом, т.к. его концентрация зависит от концентрации A и B .

На диаграмме состояния присутствуют 2 эвтектики: эвтектика E_1 между A и A_mB_n и эвтектика E_2 между B и A_mB_n .

На рис. 3 представлена диаграмма состояния двухкомпонентной системы, в которой компоненты A и B образуют химическое соединение, плавящееся incongruently (с разложением). При таком плавлении соединение выделяет жидкую фазу и твердое вещество, отличающееся по составу от исходного соединения, т.е. распадается на две фазы. Диаграмма состояния характеризуется одной эвтектикой E между компонентами A и A_mB_n и наличием слабо выраженного перегиба U на кривой ликвидуса. При температуре T_U химическое соединение разлагается на жидкость состава U и твердое вещество B .

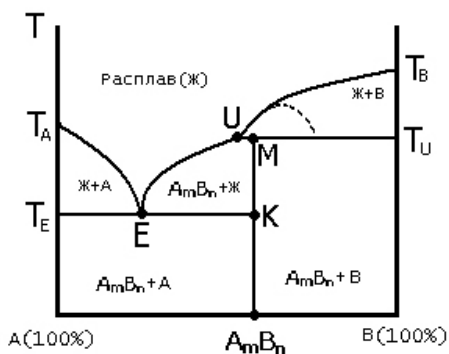


Рис. 3. Диаграмма состояния с химическим соединением, плавящимся конгруэнтно

Точка «U» называется **перитектика** (переходная точка), выше которой химическое соединение A_mB_n существовать не может.

На рис. 4 представлена диаграмма состояния двухкомпонентной системы, в которой компоненты A и B образуют неограниченный твердый раствор.

Изоморфные смеси – вещества, имеющие одинаковый тип и близкие параметры кристаллической решетки и обладающие неограниченной растворимостью в твердом состоянии.

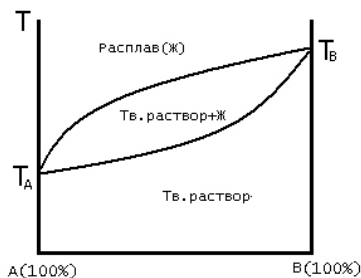


Рис. 4. Диаграмма состояния с неограниченным твердым раствором

При кристаллизации изоморфных смесей образуется лишь одна кристаллическая фаза, состоящая из смешанных кристаллов, содержащих оба компонента. Верхняя кривая – линия ликвидуса, выше нее – однофазное поле расплава. Нижняя кривая – солидус, ниже него жидкая фаза отсутствует. Подсолидусная область представляет однофазное поле гомогенного твердого раствора. Смеси плавятся в интервале температур между солидусом и ликвидусом системы.

На рис. 5 представлена диаграмма состояния двухкомпонентной системы, в которой компоненты A и B образуют ограниченный твердый раствор.

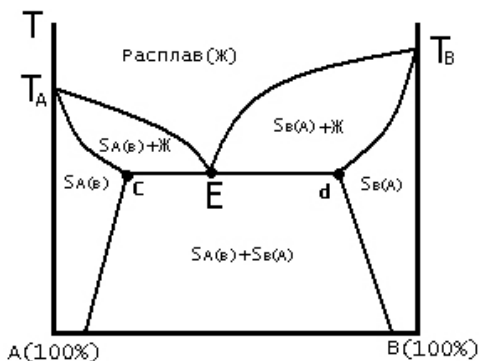


Рис. 5. Диаграмма состояния с ограниченным твердым раствором

Существуют такие системы, компоненты которых хотя и растворяются друг в друге, но в ограниченных количествах, т.е. какое-то

предельной количество одного компонента может растворяться в другом и наоборот.

Обозначения: $S_{A(B)}$ – раствор компонента B в компоненте A , т.е. твердый раствор с преобладанием компонента A . $S_{B(A)}$ – раствор компонента A в компоненте B , т.е. твердый раствор с преобладанием компонента B .

Компоненты в этой системе не выпадают в чистом виде.

В области $acdb$ сосуществуют два насыщенных твердых раствора, составы которых при понижении температуры перемещаются по линиям ac и db .

Правило рычага. Если одна фаза распадается на две фазы, то соотношение между ними обратно пропорционально отрезкам, соединяющим состав исходной фазы с составами полученных фаз:

$$\frac{\text{количество твердой фазы}}{\text{количество жидкой фазы}} = \frac{[ab]}{[bc]}.$$

Левая часть представляет собой соотношение между количеством твердой и жидкой фаз при температуре T_1 , а в правой части – $[ab]$ – отрезок от состава исходной до состава полученной жидкой фазы (пересечение конноды с ликвидусом), $[bc]$ – отрезок от состояния исходной до состояния полученной твердой фазы (пересечение конноды с солидусом). Используя в качестве второго уравнения $x + (M - x) = 100\%$, производят количественные расчеты полученных фаз.

При построении кривых охлаждения необходимо учитывать следующие правила:

- на кривой охлаждения чистого вещества (A , B и химическое соединение) присутствует горизонтальная площадка, соответствующая температуре плавления этого вещества;
- на кривой охлаждения эвтектического или перитектического сплава присутствует горизонтальная площадка, соответствующая температуре эвтектики или температуре перитектики соответственно;
- на кривой охлаждения сплава A с B наблюдается перегиб, соответствующий точке пересечения пути кристаллизации с линией ликвидуса и горизонтальная площадка, соответствующая температуре эвтектики;

- на кривых охлаждения будут присутствовать только перегибы, соответствующие пересечению с линиями на пути кристаллизации, если путь не проходит через эвтектическую линию или эвтектика на диаграмме отсутствует.

Наклон линий свидетельствует о скорости набора или падения температуры.

Задачи для самостоятельного решения

Построить диаграмму состояния двухкомпонентной системы по приведенным в таблице экспериментальным данным. Обозначить все поля, линии и точки на диаграмме. Указать ликвидус, солидус. Описать смысл всех полей, линий и точек. Определить число степеней свободы. Указать составы, температуры затвердевания и фазы, находящиеся в равновесии в эвтектических точках, а также в максимумах и минимумах. Определить количество химических соединений, образующихся в системе, вид их плавления (конгруэнтно или инконгруэнтно), состав в процентах, температуры плавления или разложения, структурные формулы. Выбрать 5 точек разного состава выше ликвидуса, описать путь кристаллизации построить кривые охлаждения. Продемонстрировать правило рычага для выбранного между ликвидусом и солидусом состава.

1. Выполнить задание для двухкомпонентной системы $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$. Экспериментальные данные приведены ниже. Указано содержание HNO_3 . Температура указана в К.

%	0	10	30	35	40	55	60	70	75	80	90	100
T	273	266	238	234	242	254	251	231	234	233	206	232

2. Выполнить задание для двухкомпонентной системы CuCl--CsCl . Экспериментальные данные приведены ниже. Указано содержание CuCl . Температура указана в К.

%	0	20	35	45	50	60	65	67	70	75	80	90	100
T	912	814	645	571	549	533	542	547	541	521	541	623	695

3. Выполнить задание для двухкомпонентной системы Ni–Al. Экспериментальные данные приведены ниже. Указано содержание Al. Температура указана в °С.

%	0	16	32	40	58	65	73	80	100
<i>T</i>	1450	1370	1640	1600	1130	1070	835	630	655

4. Выполнить задание для двухкомпонентной системы Mg–Sn. Экспериментальные данные приведены ниже. Указано содержание Sn. Температура указана в °С.

%	0	20	39	55	72	85	98	100
<i>T</i>	651	600	565	700	785	500	210	232

5. Выполнить задание для двухкомпонентной системы Ni–Mg. Экспериментальные данные приведены ниже. Указано содержание Ni. Температура указана в °С.

%	0	20	34	45	82	85	95	100
<i>T</i>	651	620	512	770	1145	1082	1399	1452

6. Выполнить задание для двухкомпонентной системы Al–Mg. Экспериментальные данные приведены ниже. Указано содержание Mg. Температура указана в °С.

%	0	20	35	55	67	84	100
<i>T</i>	660	535	455	463	441	550	651

7. Выполнить задание для двухкомпонентной системы BaSiO₃–CaSiO₃. Экспериментальные данные приведены ниже. Указано содержание BaSiO₃. Температура указана в °С.

%	0	20	48	52	60	70	72	80	90	100
<i>T</i>	1540	1575	1350	1320	1310	1275	1265	1350	1500	1605

8. Выполнить задание для двухкомпонентной системы SiO₂–Al₂O₃. Экспериментальные данные приведены ниже. Указано содержание SiO₂. Температура указана в °С.

%	0	25	35	50	70	85	94	96	100
<i>T</i>	2050	1950	1850	1800	1750	1700	1545	1650	1710

9. Выполнить задание для двухкомпонентной системы Si–Mg. Экспериментальные данные приведены ниже. Указано содержание Mg. Температура указана в °С.

%	0	27	42	55	63	85	96	100
T	1408	1200	950	1050	1100	900	645	660

10. Выполнить задание для двухкомпонентной системы $\text{CaSiO}_3\text{--CaAl}_2\text{O}_4$. Компоненты образуют химическое соединение геленит $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ с температурой плавления 1590 °С при содержании 58,3 % CaAl_2O_4 . В системе имеются две эвтектики: при 21,7 % CaAl_2O_4 с температурой 1316 °С и при 80,8 % CaAl_2O_4 с температурой 1500 °С. Температура плавления CaSiO_3 составляет 1540 °С. Температура плавления CaAl_2O_4 1600 °С.

11. Выполнить задание для двухкомпонентной системы Cu–Ni. Температура плавления меди 1083 °С, температура плавления никеля 1452 °С. При температуре 1200 °С из расплава состава 22 % никеля выпадают первые кристаллы, содержащие 41 % никеля, а при температуре 1300 °С из расплава, содержащего 44 % никеля, выпадают первые кристаллы, содержащие 68 % никеля.

12. Выполнить задание для двухкомпонентной системы Au–Pb. Температура плавления золота 1063 °С, Температура плавления свинца 327 °С. В системе образуются два инконгруэнтных соединения: Au_2Pb и AuPb_2 . Температура первой перитектики 418 °С при содержании 44 % Pb, а для второй перитектики при содержании 71 % Pb температура разложения 254 °С. Эвтектическая точка между AuPb_2 и Pb имеет температуру 215 °С при содержании 84 % Pb.

13. Компоненты A и B образуют два химических соединения. Первое соединение A_2B плавится конгруэнтно при 800 °С. Второе химическое соединение AB_2 плавится инконгруэнтно и разлагается при 700 °С на твердые кристаллы B и жидкую фазу. Температура плавления A составляет 500 °С. Температура плавления B составляет 1000 °С. В системе образуются две эвтектики: первая между A и A_2B : ее температура 475 °С при содержании 5 % B ; вторая между двумя соединениями: температура 600 °С при содержании 45 % B . Точка перитектики имеет состав 55 % B .

1.11. Расчетные методы построения кривых ликвидуса

Относительно простым расчетным методом можно определить температуру ликвидуса оксидных систем и построить их диаграммы состояния, используя законы термодинамики. Для двухкомпонентных диаграмм состояния можно рассчитать температуры ликвидуса, а также температуру и состав эвтектики.

Расчетный метод применим только для систем, в которых между компонентами не образуются химические соединения.

Чем больше рассчитано точек, тем точнее будет построена диаграмма. По рассчитанным данным строятся линии ликвидуса. Эвтектика определяется по пересечению линий ликвидуса.

Расчет кривых ликвидуса по уравнению Шредера–Ле-Шателье. В основу расчета кривых ликвидуса двухкомпонентных систем положено уравнение Шредера–Ле-Шателье:

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_A}{R} \frac{T_A - T_{xA}}{T_A T_{xA}};$$

$$\ln x_j = \frac{\Delta H_B}{R} \frac{T_B - T_{xB}}{T_B T_{xB}}$$

или

$$T_{xA} = \frac{T_A \Delta H_A}{\ln x_A R T_A + \Delta H_A};$$

$$T_{xB} = \frac{T_B \Delta H_B}{\ln x_B R T_B + \Delta H_B};$$

где T_A и T_B – температуры плавления компонентов A и B , К;

ΔH_A и ΔH_B – теплоты плавления компонентов A и B , кДж/(моль·К);

x_A и x_B – молярная доля компонентов A и B ;

T_{xA} и T_{xB} – температуры ликвидуса соответственно при добавлении к компоненту A компонента B и наоборот.

Расчет кривых ликвидуса по уравнению Эпштейна–Хоуланда. При отсутствии значений ΔH используется допущение Эпштейна–

Хоуланда, выражающее зависимость между энтропией плавления соединения и числом атомов в молекуле.

Используются следующие уравнения для расчета:

$$\ln x_A = \frac{T_{xA} - T_A}{T_{xA}} n_A;$$

$$\ln x_B = \frac{T_{xB} - T_B}{T_{xB}} n_B.$$

где n_A и n_B – число атомов в молекулярной формуле компонентов A и B соответственно.

Расчет по методу С.А. Суворова. Приближенный расчет температуры ликвидуса, состава и температуры эвтектики двухкомпонентной системы можно выполнить, используя эмпирические уравнения Суворова, в основе которых лежит учет соотношений между числом атомов в молекулярной формуле компонентов.

Исходными данными для расчета являются температуры плавления чистых компонентов A и B , число атомов в молекулярной формуле компонентов A и B и сумма числа атомов N , равная сумме n_A и n_B .

Достаточно надежные данные по составу эвтектики можно получить, используя для расчетов следующие формулы:

1) при $T_A > T_B$ и $n_A < n_B$ (например, в системе $MgO-MgAl_2O_4$)

$$\frac{x_{BE}}{x_{AE}} = \frac{T_A^2 n_A}{T_B^2 \left(\frac{n_B}{N} - \frac{n_A}{2N} \right)};$$

где x_{BE} и x_{AE} – молярные доли компонентов B и A в эвтектической точке;

2) при $T_A > T_B$ и $n_A > n_B$ (например, в системе $NiAl_2O_4-NiO$)

$$\frac{x_{BE}}{x_{AE}} = \frac{T_A^2 n_B}{T_B^2 \left(\frac{n_B}{N} - \frac{n_A}{2N} \right)};$$

3) при $n_A = n_B$ в системах из простых оксидов (например, в системе MgO–CaO)

$$\frac{x_{BE}}{x_{AE}} = \frac{T_A^2}{T_B^2};$$

4) при $n_A = n_B$ в системах из более сложных соединений (например, в системе $MgAl_2O_4$ – Mg_2SiO_4)

$$\frac{x_{BE}}{x_{AE}} = \frac{T_A^2 n_A}{T_B^2 n_B \left(\frac{n_A}{N} + \frac{n_B}{2N} \right)}.$$

Для ориентировочных расчетов температуры эвтектики можно использовать уравнение

$$T_E = \frac{T_A + T_B}{2} - \frac{T_B(T_A n_B + T_B n_A)}{T_A n_B^2 K},$$

где K – отношение молярных концентраций компонентов системы в эвтектике, т.е. $K = x_B/x_A$.

С большим приближением температуру плавления эвтектики можно вычислить по формуле:

$$T_E = \sqrt{T_A T_B} - x_{AE} 1000.$$

Вычислив x_{BE} и x_{AE} и T_E и подставив эти значения в уравнение Шредера–Ле-Шателье, находят для обоих компонентов ΔH . Далее определяют по тем же уравнениям температуры ликвидуса для построения кривых ликвидуса.

Расчет проводят по трем приведенным методам и проводят сравнительный анализ. Исходные данные для расчета берутся из справочника.

Задачи для самостоятельного решения

Рассчитать кривые ликвидуса по данным температур и теплот плавления соединений для нижеприведенных систем.

1. Система $\text{BeO}-\text{CaO}$. Теплота плавления для BeO $-71,17$ кДж/моль, температура плавления 2803 К; теплота плавления для CaO $-79,55$ кДж/моль, температура плавления 2873 К.

2. Система $\text{MgO}-\text{CaO}$. Теплота плавления для MgO $-77,56$ кДж/моль, температура плавления 3073 К; теплота плавления для CaO $-79,55$ кДж/моль, температура плавления 2873 К.

3. Система $\text{SrO}-\text{CaO}$. Теплота плавления для SrO $-69,92$ кДж/моль, температура плавления 2733 К; теплота плавления для CaO $-79,55$ кДж/моль, температура плавления 2873 К.

4. Система $\text{ZnO}-\text{CaO}$. Теплота плавления для ZnO $-58,3$ кДж/моль, температура плавления 2248 К; теплота плавления для CaO $-79,55$ кДж/моль, температура плавления 2873 К.

5. Система UO_2-MgO . Теплота плавления для UO_2 $-58,3$ кДж/моль, температура плавления 2248 К; теплота плавления для MgO $-77,56$ кДж/моль, температура плавления 3073 К.

6. Система $\text{BeO}-\text{SrO}$. Теплота плавления для BeO $-71,17$ кДж/моль, температура плавления 2803 К; теплота плавления для SrO $-69,92$ кДж/моль, температура плавления 2733 К.

7. Система $\text{SrO}-\text{BaO}$. Теплота плавления для SrO $-69,92$ кДж/моль, температура плавления 2733 К; теплота плавления для BaO $-57,78$ кДж/моль, температура плавления 2198 К.

8. Система $\text{BeO}-\text{VO}_2$. Теплота плавления для BeO $-71,17$ кДж/моль, температура плавления 2803 К; теплота плавления для VO_2 $-78,0$ кДж/моль, температура плавления 3123 К.

9. Система $\text{VO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$. Теплота плавления для VO_2 $-78,0$ кДж/моль, температура плавления 3123 К. Теплота плавления для Al_2O_3 $-108,86$ кДж/моль, температура плавления 2303 К.

10. Система $\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$. Теплота плавления для Y_2O_3 $-81,0$ кДж/моль, температура плавления 2735 К. Теплота плавления для Al_2O_3 $-108,86$ кДж/моль, температура плавления 2303 К.

11. Система $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3$. Теплота плавления для MgO $-77,56$ кДж/моль, температура плавления 3073 К. Теплота плавления для Y_2O_3 $-81,0$ кДж/моль, температура плавления 2735 К.

12. Система $\text{BeO}-\text{Y}_2\text{O}_3$. Теплота плавления для BeO $-71,17$ кДж/моль, температура плавления 2803 К. Теплота плавления для Y_2O_3 $-81,0$ кДж/моль, температура плавления 2735 К.

13. Система $\text{ZrO}_2-\text{ThO}_2$. Теплота плавления для ZrO_2 $-87,09$ кДж/моль), температура плавления 2988 К. Теплота плавления для ThO_2 $-90,0$ кДж/моль, температура плавления 3623 К.

14. Система $\text{BeO}-\text{ZnO}$. Теплота плавления для BeO $-71,17$ кДж/моль, температура плавления 2803 К. Теплота плавления для ZnO $-58,3$ кДж/моль, температура плавления 2248 К.

15. Система $\text{MgO}-\text{ZnO}$. Теплота плавления для MgO $-77,56$ кДж/моль, температура плавления 3073 К. Теплота плавления для ZnO $-58,3$ кДж/моль, температура плавления 2248 К.

16. Система $\text{MgO}-\text{SrO}$. Теплота плавления для MgO $-77,56$ кДж/моль, температура плавления 3073 К. Теплота плавления для SrO $-69,92$ кДж/моль, температура плавления 2733 К.

17. Система $\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. Теплота плавления для SiO_2 $-9,21$ кДж/моль, температура плавления 2001 К. Теплота плавления для P_2O_5 $-27,2$ кДж/моль, температура плавления 860 К.

18. Система $\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2$. Теплота плавления для ZrO_2 $-87,09$ кДж/моль, температура плавления 2988 К. Теплота плавления для TiO_2 $-68,0$ кДж/моль, температура плавления 2185 К.

19. Система $\text{TiO}_2-\text{ThO}_2$. Теплота плавления для TiO_2 $-68,0$ кДж/моль, температура плавления 2185 К. Теплота плавления для ThO_2 $-90,0$ кДж/моль, температура плавления 3623 К.

20. Система SiO_2-VO_2 . Теплота плавления для SiO_2 $-9,21$ кДж/моль, температура плавления 2001 К. Теплота плавления для VO_2 $-78,0$ кДж/моль, температура плавления 3123 К.

21. Система TiO_2-VO_2 . Теплота плавления для TiO_2 $-68,0$ кДж/моль, температура плавления 2185 К. Теплота плавления для VO_2 $-78,0$ кДж/моль, температура плавления 3123 К.

22. Система ZrO_2-VO_2 . Теплота плавления для ZrO_2 $-87,09$ кДж/моль, температура плавления 2988 К. Теплота плавления для VO_2 $-78,0$ кДж/моль, температура плавления 3123 К.

23. Система $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$. Теплота плавления для SiO_2 $-9,21$ кДж/моль, температура плавления 2001 К. Теплота плавления для B_2O_3 $-23,03$ кДж/моль, температура плавления 723 К.

24. Система LiF-KF . Теплота плавления для LiF $-27,1$ кДж/моль, температура плавления 1122 К. Теплота плавления для KF $-28,26$ кДж/моль, температура плавления 1130 К.

25. Система LiF-NaF . Теплота плавления для LiF $-27,1$ кДж/моль, температура плавления 1122 К. Теплота плавления для NaF $-33,62$ кДж/моль, температура плавления 1268 К.

26. Система $\text{BeF}_2\text{-CaF}_2$. Теплота плавления для BeF_2 $-17,8$ кДж/моль, температура плавления 1631 К. Теплота плавления для CaF_2 $-30,0$ кДж/моль, температура плавления 1691 К.

27. Система KF-BeF_2 . Теплота плавления для KF $-28,26$ кДж/моль, температура плавления 1130 К. Теплота плавления для BeF_2 ($-17,8$ кДж/моль), температура плавления 1631 К.

28. Система KF-CaF_2 . Теплота плавления для KF $-28,26$ кДж/моль, температура плавления 1130 К. Теплота плавления для CaF_2 $-30,0$ кДж/моль, температура плавления 1691 К.

29. Система KF-NaF . Теплота плавления для KF $-28,26$ кДж/моль, температура плавления 1130 К. Теплота плавления для NaF $-33,62$ кДж/моль, температура плавления 1268 К.

30. Система LiF-BeF_2 . Теплота плавления для LiF $-27,1$ кДж/моль, температура плавления 1122 К. Теплота плавления для BeF_2 $-17,8$ кДж/моль, температура плавления 1631 К.

31. Система LiF-CaF_2 . Теплота плавления для LiF $-27,1$ кДж/моль, температура плавления 1122 К. Теплота плавления для CaF_2 $-30,0$ кДж/моль, температура плавления 1691 К.

32. Система NaF-BeF_2 . Теплота плавления для NaF $-33,62$ кДж/моль, температура плавления 1268 К. Теплота плавления для BeF_2 $-17,8$ кДж/моль, температура плавления 1631 К.

33. Система NaF-CaF_2 . Теплота плавления для NaF $-33,62$ кДж/моль, температура плавления 1268 К. Теплота плавления для CaF_2 $-30,0$ кДж/моль, температура плавления 1691 К.

34. Система $\text{CaO-CaMgSi}_2\text{O}_6$. Теплота плавления для CaO $-79,55$ кДж/моль, температура плавления 2873 К; теплота плавления для $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ $-96,3$ кДж/моль, температура плавления 1665 К.

35. Система $\text{MgO-CaMgSi}_2\text{O}_6$. Теплота плавления для MgO $-77,56$ кДж/моль, температура плавления 3073 К; теплота плавления для $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ $-96,3$ кДж/моль, температура плавления 1665 К.

36. Система $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{--Mg}_2\text{SiO}_4$. Теплота плавления для MgAl_2O_4 $-77,56$ кДж/моль, температура плавления 3073 К; теплота плавления для Mg_2SiO_4 $-96,3$ кДж/моль, температура плавления 1665 К.

37. Система $\text{MgO--Mg}_2\text{SiO}_4$. Теплота плавления для MgO $-77,56$ кДж/моль, температура плавления 3073 К; теплота плавления для Mg_2SiO_4 $-105,51$ кДж/моль, температура плавления 2163 К.

38. Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--MgAl}_2\text{O}_4$. Теплота плавления для Al_2O_3 $-108,86$ кДж/моль, температура плавления 2303 К. Теплота плавления для Mg_2SiO_4 $-96,3$ кДж/моль, температура плавления 1665 К.

39. Система CaO--CaZrO_3 . Теплота плавления для CaO $-79,55$ кДж/моль), температура плавления 2873 К; теплота плавления для CaZrO_3 $-138,77$ кДж/моль, температура плавления 2610 К.

40. Система $\text{MnO--Mn}_2\text{SiO}_4$. Теплота плавления для MnO $-54,43$ кДж/моль, температура плавления 2058 К; теплота плавления для Mn_2SiO_4 $-109,49$ кДж/моль, температура плавления 1618 К.

41. Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$. Теплота плавления для Al_2O_3 $-108,86$ кДж/моль, температура плавления 2303 К. Теплота плавления для $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ $-113,05$ кДж/моль, температура плавления 2123 К.

1.12. Химическое равновесие. Расчет химических равновесий

Химические реакции обратимы: наряду с химическим взаимодействием между исходными веществами (прямая реакция) протекает химическое взаимодействие между продуктами реакции (обратная реакция), в результате которого снова образуются исходные вещества.

Химическим равновесием называется такое состояние обратимого процесса, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, и вследствие этого состав системы со временем не изменяется.

Равновесным состоянием называется такое термодинамическое состояние системы, которое не изменяется во времени, причем эта неизменяемость не обусловлена протеканием какого-либо внешнего процесса.

Устойчивое химическое равновесие подразумевает следующие условия:

1) возможность достижения равновесия с двух сторон (при прямой и обратной реакции);

2) равновесие является динамичным (устанавливается вследствие равенства скоростей прямого и обратного процессов);

3) равновесие подвижно (если прекратить внешнее воздействие, то равновесие восстановится и будет неизменным при сохранении внешних условий);

4) характеризуется минимальным значением характеристической функции.

Связь между равновесными концентрациями или парциальными давлениями веществ, участвующих в химической реакции, выражается законом действия масс.

Для реакции вида $aA + bB = cC + dD$ константа химического равновесия

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}.$$

Константой химического равновесия называется отношение произведения равновесных парциальных давлений продуктов реакции к аналогичному произведению для исходных веществ. Давления этих веществ взяты в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.

Закон действующих масс можно представить в виде отношений концентраций участвующих веществ:

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}.$$

Химические реакции могут протекать как термодинамически равновесные процессы, т.е. к ним можно применять общие условия термодинамического равновесия.

Самопроизвольное протекание химических реакций связано с уменьшением изохорного и изобарного термодинамического потенциала. При исследовании химических процессов чаще пользуются величиной ΔG , которая показывает изменение изобарного потенциала системы при химическом превращении. ΔG является индикатором реакционной способности веществ в процессах при $P = \text{const}$. Если в системе наступило истинное химическое равнове-

сие, то дальнейшее изменение изобарного потенциала происходить не будет, т.е. $\Delta G = 0$.

Если все реагирующие вещества подчиняются законам идеального газа, то величина изменения изобарного потенциала может быть подсчитана по уравнению изотермы химической реакции:

$$\Delta G = -RT \ln K_p + RT \frac{(P_C^c)'(P_D^d)'}{(P_A^a)'(P_B^b)'}$$

где K_p – константа равновесия, символы со штрихами – начальные парциальные давления, при которых газы вступили в реакцию (неравновесные величины). При равновесии $\Delta G = 0$.

Расчеты химических равновесий имеют большое практическое значение, т.к. экспериментальное определение константы равновесия может быть сопряжено с большими трудностями (высокие температуры, давления и т.д.).

Методы расчета. Расчет констант равновесия реакции при любой температуре может быть произведен на основании термодинамических данных.

1. Расчет константы равновесия по закону действующих масс.

Для этого необходимо определить парциальные давления всех веществ в равновесной смеси. Парциальные давления связаны с молярной долей i -го компонента в смеси и общим давлением P :

$$p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P.$$

Далее следует воспользоваться законом действующих масс.

2. Расчет константы равновесия может быть произведен из уравнения

$$\Delta G = -RT \ln K_p.$$

Изменение изобарно-изотермического потенциала можно рассчитывать, пользуясь термодинамическими данными из справочника:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Изменение энтальпии и энтропии, как и всякой функции состояния равно разности их значений в конечном и начальном состоянии с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении химической реакции.

3. Расчет константы равновесия методом комбинирования равновесий. Для всех реакций и всех условий существования производить расчет нецелесообразно. Поэтому в термодинамике пользуются известными значениями термодинамических функций для данной реакции при стандартных условиях. Энергия Гиббса – функция состояния, значит она определяется начальным и конечным состоянием системы и вычисляется как сумма отдельных стадий процесса.

Путем комбинирования равновесий известных реакций можно определить условия равновесия неизвестной реакции. Для этого необходимо с уравнениями известных реакций произвести математические действия (сложение, вычитание, умножение и деление), которые приведут к получению уравнения искомой реакции. Если это удалось, то необходимо осуществить такие же действия с изменением энергии Гиббса каждой реакции и получить выражение для энергии Гиббса искомой реакции. Далее необходимо перейти к константе равновесия. В связи с тем, что ΔG и K_p связаны между собой логарифмической зависимостью, то сложение соответствует умножению, вычитание – делению, умножение – возведению в степень, деление – извлечению корня.

4. Расчет константы равновесия по уравнениям изобары и изохоры. Уравнения изобары и изохоры соответственно:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2};$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}.$$

При изменении температуры изменяется константа равновесия, поэтому для расчета можно использовать следующее уравнение:

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right).$$

Константы равновесия K_p и K_c связаны между собой соотношением

$$K_p = K_c (RT)^{\sum n},$$

где $\sum n$ – алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов веществ, участвующих в химической реакции (разность между суммой конечных и суммой начальных). Если $\sum n = 0$, то

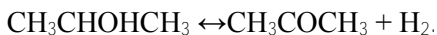
$$K_p = K_c.$$

По знаку ΔG можно определить направление протекания двухсторонней реакции. Если изменение энергии Гиббса меньше нуля, то протекает преимущественно прямая реакция слева направо, если больше нуля – преимущественно протекает обратная реакция справа налево.

Задачи для самостоятельного решения

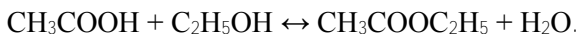
1. При 1000 °С и давлении 101,3 кПа из исходной смеси, содержащей 1 моль SO_2 и 0,6 моль O_2 при достижении равновесия образовалось 0,22 моль SO_3 . Определить константу равновесия реакции.

2. При 200 °С константа равновесия $K_p = 6,92 \cdot 10^4$ Па для реакции



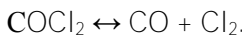
Вычислить степень превращения спирта при 200 °С и давлении $9,7 \cdot 10^4$ Па, считая, что смесь газов подчиняется законам идеальных газов.

3. Константа равновесия реакции при некоторой температуре равна 4.



Определить состав реакционной смеси при равновесии, если в реакцию введены 1 моль кислоты и 2 моль спирта.

4. Степень диссоциации фосгена COCl_2 при $600\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $1,38 \cdot 10^5$ Па равна $\alpha = 0,9$.



Даны следующие неравновесные парциальные давления компонентов:

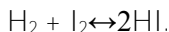
а) для всех компонентов – 101,3 кПа;

б) для COCl_2 – 104,8 кПа; для CO – 202,5 кПа; для Cl_2 – 303,9 кПа.

Определить в каком направлении будет протекать реакция при следующих значениях парциальных давлений компонентов.

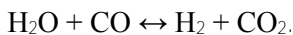
5. Рассчитать константу равновесия реакции при 800 К если тепловой эффект реакции равен -103700 Дж. Константа равновесия при температуре 298 К равна $4,13 \cdot 10^{-10}$ Па $^{-2}$.

6. При нагревании водорода и йода в закрытом сосуде до $444\text{ }^\circ\text{C}$ обратимо протекает реакция



Равновесная смесь при этой температуре содержит 5,64 моль HI, 0,12 моль I_2 и 5,28 моль H_2 . Вычислить константу равновесия указанной реакции и исходные концентрации водорода и йода.

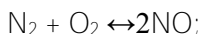
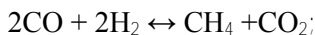
7. Определить состав равновесной смеси в паровоздушном генераторе при $986\text{ }^\circ\text{C}$, если константа равновесия реакции равна 0,623.

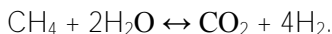


Начальный состав смеси (объемные %): CO_2 – 12; H_2 – 1; CO – 10; H_2O – 15. Остальное приходится на азот, который в реакции не участвует.

8. Выразить соотношение между K_p и K_c для следующих химических реакций:

9.

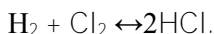




10. Вычислить константу равновесия реакции (3), пользуясь методом комбинирования, если известны следующие данные: для реакции (1) K_{p1} и ΔG_1 и реакции (2) K_{p2} и ΔG_2 .



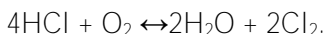
11. При температуре 900 К константа равновесия $K_c = 3,24 \cdot 10^{11}$ для реакции



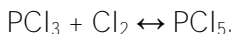
При температуре 900 К и нормальном давлении степень диссоциации паров воды $\alpha = 2,66 \cdot 10^{-8}$ для реакции



Определить константу равновесия K_p для реакции



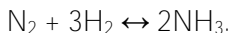
12. При 525 К константа равновесия $K_p = 1,78$ для реакции



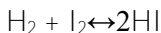
Определить, под каким общим давлением нужно взять эквимолекулярную смесь (смесь, состоящую из равных количества исходных веществ), чтобы давление PCl_5 в состоянии равновесия равнялось 0,89 атм.

13. Из смеси, содержащей 1 моль азота и 3 моль водорода, в состоянии равновесия при давлении 10 МПа образуется 0,5 моль ам-

миака. Вычислить константу равновесия K_p для реакции



14. При изучении реакции

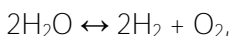


при 440 °С нагревалось разное число молей водорода и йода и определялось число молей йодида водорода в состоянии равновесии:

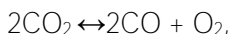
- 1) при смешивании 2,94 моль H_2 и 8,1 моль I_2 получили 5,64 моль HI ;
- 2) при смешивании 5,2 моль H_2 и 7,94 моль I_2 получили 9,4 моль HI ;
- 3) при смешивании 14,44 моль H_2 и 8,12 моль I_2 получили 14,93 моль HI .

По приведенным данным рассчитать константы равновесия, а по среднему значению константы найти, сколько молей HI должно образоваться при нагревании 27,58 моль H_2 и 8,02 моль I_2 .

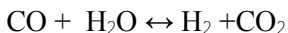
15. При 1000 К и 0,01 МПа водяной пар диссоциирует:



и степень диссоциации $\alpha_1 = 5,56 \cdot 10^{-7}$. В тех же условиях CO_2 диссоциирует:

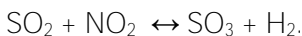


и $\alpha_2 = 5,31 \cdot 10^{-7}$. Рассчитать по этим данным константу равновесия для реакции

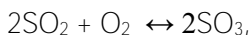


и состав равновесной смеси при смешении равных объемов CO и H_2O .

16. Рассчитать константу равновесия K_p для реакции

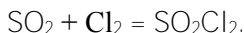


Если при данной температуре $K_p = 3,417 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$ для реакции



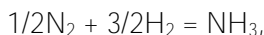
а для реакции $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \leftrightarrow \text{SO}_3 + \text{H}_2$ $K_p = 5,926 \cdot 10^{-7} \text{ Па}^{-1}$.

17. В газовой системе, близкой к идеальной, при 303 К и постоянном объеме протекает одна химическая реакция



Константа равновесия ее при выражении давления в атмосферах равна 14,52. Начальные концентрации каждого из исходных веществ равны 50,0 моль/м³. Продукта реакции в начальный момент нет. Найти равновесные концентрации компонентов и равновесное давление.

18. Найти константу равновесия реакции синтеза аммиака



если равновесная мольная доля аммиака равна 0,4 при давлении 1 атм и 600 К. Исходная смесь – стехиометрическая, продукта в исходной смеси нет.

19. Вычислить состав равновесной смеси, образующейся в результате протекания в газовой фазе при 799 К и 10 атм следующей реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{16}$. Исходные вещества взяты в стехиометрических количествах, $\lg K_r^p = -4,613$, газы близки к идеальным.

1.13. Химическая кинетика. Скорость химических реакций и ее зависимость от различных факторов

Химическая кинетика – раздел физической химии, изучающий механизм химических реакций и влияние различных факторов на скорость реакции.

Скорость химической реакции определяется изменением концентрации реагирующих веществ в единицу времени. Скорость может быть найдена не только по убыли концентрации одного из реагирующих веществ, но по увеличению концентрации продукта реакции.

Истинная скорость реакции в данный момент времени выражается производной от концентрации по времени:

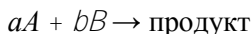
$$v = \pm \frac{dc}{dt}.$$

Производная берется со знаком «минус», если c – концентрация исходного вещества и со знаком «плюс», если c – концентрация продукта реакции.

Скорость химической реакции зависит от природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, присутствия катализатора или ингибитора.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации определяется законом действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.

Для реакции типа



закон действия масс будет выглядеть следующим образом:

$$v = kC_A^a C_B^b,$$

где k – фактор пропорциональности, называемый константой скорости реакции. Она постоянна для данной химической реакции, зависит от химической природы реагирующих веществ, температуры и катализатора, но не зависит от концентрации реагирующих веществ. Константа скорости реакции – величина, равная скорости реакции в условиях, когда произведение концентраций равно 1.

Зависимость скорости химической реакции от температуры определяется эмпирическим **правилом Вант-Гоффа**: *при повышении температуры на 10° скорость реакции возрастает примерно в 2–4 раза*:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Число, показывающее, во сколько раз увеличивается скорость химической реакции, а следовательно и константа скорости ее при повышении температуры, получило название температурного коэффициента скорости реакции γ .

Молекулярность реакции определяется числом молекул, одновременно взаимодействием между которыми осуществляется акт химического превращения. По этому признаку различают реакции мономолекулярные, бимолекулярные, и тримолекулярные.

Порядок реакции определяется по более формальному признаку, чем ее молекулярность – по виду уравнения, выражающего зависимость скорости от концентраций реагирующих веществ:

$$V_1 = K_1 C_1^{n_1} C_2^{n_2},$$

где n_1 и n_2 – частные порядки соответственно по веществу A_1 и A_2 .

Сумма показателей ($n_1 + n_2$) в кинетическом уравнении определяет **порядок реакции** n в целом. Значения n_1 и n_2 совпадают со стехиометрическими коэффициентами, если реакция протекает в одну стадию.

Реакции могут быть нулевого, первого, второго, третьего порядков. Возможен дробный порядок.

Реакциями нулевого порядка называют процессы, в которых скорость процесса сохраняется постоянной во времени (не зависит от концентрации исходного вещества). Это встречается в некоторых гетерогенных системах, если:

- концентрация реагента автоматически поддерживается постоянной (например, в насыщенном растворе, находящемся в контакте с избытком нерастворенного вещества);
- реакция протекает не совсем обычным путем (фотохимические или каталитические реакции) и скорость реакции определяется не концентрацией реагирующего вещества (оно мало меняется в ходе процесса), а некоторыми другими ограничивающими факторами (количеством поглощенного света или количеством катализатора).

Дробный порядок свидетельствует о сложном (ступенчатом) механизме протекания реакции.

Время полупревращения $t_{1/2}$ (период полураспада) – промежуток времени, в течение которого реагирует половина взятого количества вещества.

Реакции различных порядков описываются различными уравнениями.

1. Реакция нулевого порядка. Линейная зависимость концентрации от времени наблюдается в координатах $(c - t)$. Константа равновесия выражается уравнением

$$k = \frac{c_0}{2\tau_{1/2}}.$$

Зависимость скорости от времени выражается линейным уравнением

$$c = c_0 - kt.$$

2. Реакция первого порядка. Линейная зависимость наблюдается в координатах $(\ln c - t)$. Константа равновесия выражается уравнением

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}.$$

Зависимость скорости от времени выражается линейным уравнением

$$\ln c = \ln c_0 - kt.$$

3. Реакция второго порядка. Линейная зависимость наблюдается в координатах $(\ln c - t)$. Константа равновесия выражается уравнением

$$k = \frac{1}{c_0\tau_{1/2}}.$$

Зависимость скорости от времени выражается линейным уравнением

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + kt.$$

4. Реакция третьего порядка. Линейная зависимость наблюдается в координатах $(1/c^2 - t)$. Константа равновесия выражается уравнением

$$k = \frac{3}{2c_0^2 \tau_{1/2}}.$$

Зависимость скорости от времени выражается линейным уравнением

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{c_0^2} + 2kt.$$

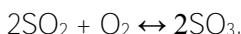
Зависимость изменения константы равновесия при изменении температуры можно рассчитать следующим образом:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right).$$

Энергия активации E – избыток энергии, по сравнению со средней энергией молекул при данной температуре, которым должны обладать молекулы, чтобы они могли вступить в реакцию.

Задачи для самостоятельного решения

1. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе, если объем газовой смеси уменьшить в 3 раза? В какую сторону сместится равновесие?

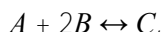


2. Вычислить во сколько раз увеличится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, при повышении температуры от 30 °С до 70 °С, если температурный коэффициент $\gamma = 2$.

3. Вычислить, на сколько нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 80 раз. Температурный коэффициент $\gamma = 2$.

4. Вычислить температурный коэффициент реакции γ , если константа скорости этой реакции при 120 °С равна $5,88 \cdot 10^{-4}$, а при 170 °С соответственно $6,7 \cdot 10^{-2}$.

5. Реакция между веществами A и B выражается уравнением



Начальная концентрация A равна 0,3 моль/л. Начальная концентрация B равна 0,5 моль/л. Константа скорости равна 0,4 л/(моль·с). Найти начальную скорость реакции и скорость реакции по истечении некоторого времени, когда концентрация A уменьшится на 0,1 моль/л.

6. Превращение вещества при реакции первого порядка прошло за 10 минут на 75,2 %. Вычислить константу скорости.

7. Во сколько раз уменьшится скорость реакции при уменьшении парциального давления всех веществ в системе в 3 раза и одновременно понижении температуры системы на 30 °С. Температурный коэффициент равен 2.

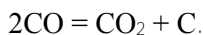
8. Определить энергию активации реакции, если при увеличении температуры от 330 К до 400 К константа скорости реакции увеличилась в 10^5 раз.

9. Реакция первого порядка протекает на 30 % при температуре 25 °С за 30 минут, а при температуре 40 °С за 5 минут. Найти энергию активации.

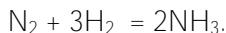
10. Разложение некоторого вещества является реакцией первого порядка с энергией активации 55000 кал. При 300 К разложение этого вещества проходит со скоростью 95 % в час. Вычислить температуру, при которой это вещество разлагается со скоростью 0,1 % в минуту.

11. Вещество A смешано с B и C в равных концентрациях ($c_0 = 1$ моль/л). Через 1000 с осталось 50 % A . Сколько вещества A останется через 2000 с, если реакция имеет нулевой, первый, второй, третий порядок?

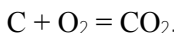
12. Во сколько раз следует увеличить концентрацию оксида углерода в системе, чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза?



13. Во сколько раз следует увеличить концентрацию водорода в системе, чтобы скорость реакции возросла в 100 раз?



14. Написать уравнение скорости реакции и определить, во сколько раз увеличится скорость реакции при увеличении концентрации кислорода в 3 раза.



15. Во сколько раз увеличится константа скорости химической реакции при повышении температуры на 40 °С, если $\gamma = 3,2$.

16. На сколько градусов следует повысить температуру системы, чтобы скорость протекающей в ней реакции возросла в 30 раз? $\gamma = 2,5$.

17. При повышении температуры на 50 °С скорость реакции возросла в 1200 раз. Вычислить γ .

18. Вычислить γ реакции, если константа скорости ее при 120 °С составляет $5,88 \cdot 10^{-4}$, а при 170 °С равна $6,7 \cdot 10^{-2}$.

19. Константа скорости реакции 2 порядка $2\text{N}_2\text{O} = 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ при температурах 986 К и 1165 К равна соответственно 6,72 л/(моль·с) и 977 л/(моль·с). Определить энергию активации, константу скорости при температуре 1053 К и степень разложения N_2O при этой температуре через 10 мин после начала реакции, если исходная концентрация N_2O равна 2 моль/л.

1.14. Твердофазовые реакции. Расчет термодинамической вероятности образования химических соединений

Твердофазовые реакции протекают очень медленно и никогда практически не доходят до конца. Химическое взаимодействие в смеси кристаллических реагентов обладает некоторыми существенными особенностями: оно протекает на поверхности раздела сосуществующих фаз, т.е. имеет гетерогенный характер.

Под твердофазовой в строгом смысле этого слова понимают реакцию, осуществляющуюся за счет непосредственного взаимодействия

между зернами кристаллических реагентов (т.е. протекающую в твердых фазах) без какого-либо участия жидких или газовых фаз.

Термодинамика позволяет установить степень устойчивости системы и принципиальную возможность осуществления в ней того или иного процесса, а также сопоставить термодинамическую вероятность протекания в системе различных реакций.

Как известно, процесс идет самопроизвольно в направлении уменьшения термодинамического потенциала системы до некоторого минимального для данных условий значения. Из ряда процессов, которые могут протекать в системе, термодинамически наиболее вероятным является тот, который сопровождается наибольшей убылью потенциала.

Уменьшение термодинамического потенциала выражает максимальную работу при постоянном давлении и характеризует так называемое химическое сродство между веществами, т.е. склонность к химическому взаимодействию между собой.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S;$$

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S.$$

Можно оперировать и энергией Гиббса и энергией Гельмгольца, т.к. во всех случаях практически имеет место несущественное изменение объема, когда $\Delta G \cong \Delta F$. Такое положение мы наблюдаем при протекании очень многих реакций в кристаллических смесях. Однако, если процесс сопровождается значительным изменением объема, как например, при некоторых полиморфных превращениях, то его термодинамическая характеристика требует вычисления ΔG .

В случае полиморфного превращения термодинамическим условием устойчивости той или иной модификации при данной температуре является достижение минимума ΔG .

Термодинамический метод является статистическим и применяется только к исследованию макросистем с большой массой. Этот метод дает возможность ответить на следующие вопросы:

- 1) энергетическая возможность и направление протекания реакций;
- 2) тепловые изменения в ходе реакции, позволяющие рассчитать тепловые балансы реакций;

3) предпочтительность тех или иных реакций и устойчивость образующихся соединений;

4) максимальные равновесные концентрации продуктов реакции и их предельный выход;

5) пути подавления нежелательных реакций и устранения побочных продуктов;

6) выбор оптимального режима протекания реакций (температура, давление и концентрация реагирующих веществ).

С помощью термодинамического метода эти вопросы решаются теоретически, путем использования сравнительно небольшого числа термических констант соединений. В качестве исходных величин для термодинамических расчетов используют теплоты образования, теплоемкости, энтропии и некоторые данные по характеристике равновесия.

Термодинамический метод имеет особое значение в тех случаях, когда в основе синтеза материалов лежат твердофазовые реакции.

Порядок термодинамического расчета.

1. Определить изменение энтальпии реакции при температуре 298 К с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении химической реакции:

$$\Delta H_{298} = \sum n_j \Delta H_{298}(\text{продуктов}) - \sum n_j \Delta H_{298}(\text{исходных}).$$

2. Определить изменение энтропии при температуре 298 К с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении химической реакции:

$$\Delta S_{298} = \sum n_j S_{298}(\text{продуктов}) - \sum n_j S_{298}(\text{исходных}).$$

3. Определить коэффициенты для уравнения теплоемкости.

Температурная зависимость теплоемкости имеет вид:

$$C_p = a + bT + cT^2.$$

Изменение теплоемкости при протекании реакции:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2.$$

Знак Δ – изменение всех коэффициентов при протекании реакции. Коэффициенты a, b, c – справочные величины:

$$\Delta a = \sum n a_{\text{продуктов}} - \sum n a_{\text{исходных}};$$

$$\Delta b = \sum n b_{\text{продуктов}} - \sum n b_{\text{исходных}};$$

$$\Delta c = \sum n c_{\text{продуктов}} - \sum n c_{\text{исходных}},$$

где n – коэффициент из уравнения реакции для соответствующего исходного вещества и продукта реакции.

4. Определить тепловой эффект при искомой температуре T :

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{3}(T^2 - 298^2) + \Delta c(298^{-1} - T^{-1}).$$

5. Определить энтропию при искомой температуре T по формуле

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \Delta a \ln \frac{T_2}{T_1} + \Delta b(T_2 - T_1) + \frac{\Delta c}{2}(298^{-2} - T^{-2}).$$

6. Определить ΔG_T для заданных температур:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T.$$

Приведенный расчет провести для двух химических соединений, используя уравнения химических реакций.

По результатам расчета построить графики зависимости ΔG_T от температуры для двух соединений в одних координатах для сравнительного анализа.

Сделать вывод о предпочтительности образования и более высокой термодинамической устойчивости одного соединения по сравнению с другим. Вывод основан на сравнении значений ΔG_T для всех температур. Более устойчивой является та система, у которой ΔG_T меньше.

Задачи для самостоятельного решения

Определить термодинамическую возможность протекания реакций образования первого и второго химического соединения в системе в интервале температур 400–1200 °С. Построить график. формулировать вывод. Исходные данные предоставляются преподавателем.

1. Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Соединения: $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ и $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$.
2. Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Соединения: $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$.
3. Система $\text{BeO--Al}_2\text{O}_3$. Соединения: $\text{BeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{BeO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$.
4. Система BaO--SiO_2 . Соединения: $\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$.
5. Система BaO--SiO_2 . Соединения: $\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и $2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$.
6. Система BaO--SiO_2 . Соединения: $\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $3\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2$.
7. Система BeO--SiO_2 . Соединения: $\text{BeO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{BeO}\cdot\text{SiO}_2$.
8. Система $\text{K}_2\text{O--SiO}_2$. Соединения: $\text{K}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$.
9. Система $\text{K}_2\text{O--SiO}_2$. Соединения: $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ и $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$.
10. Система $\text{Li}_2\text{O--SiO}_2$. Соединения: $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ и $2\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$.
11. Система $\text{Li}_2\text{O--SiO}_2$. Соединения: $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$.
12. Система $\text{Cs}_2\text{O--SiO}_2$. Соединения: $\text{Cs}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ и $\text{Cs}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$.
13. Система $\text{Cs}_2\text{O--SiO}_2$. Соединения: $\text{Cs}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ и $\text{Cs}_2\text{O}\cdot 4\text{SiO}_2$.
14. Система MgO--SiO_2 . Соединения: $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$.
15. Система MgO--TiO_2 . Соединения: $\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$ и $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$.
16. Система MgO--TiO_2 . Соединения: $\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$ и $\text{MgO}\cdot 2\text{TiO}_2$.
17. Система MnO--SiO_2 . Соединения: $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$.
18. Система MnO--TiO_2 . Соединения: $\text{MnO}\cdot\text{TiO}_2$ и $2\text{MnO}\cdot\text{TiO}_2$.
19. Система $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$. Соединения: $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$.
20. Система $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$. Соединения: $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$.
21. Система $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$. Соединения: $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$.
22. Система $\text{Na}_2\text{O--SiO}_2$. Соединения: $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$.
23. Система PbO--SiO_2 . Соединения: $\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$.
24. Система PbO--SiO_2 . Соединения: $\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$ и $4\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2$.
25. Система $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$. Соединения: $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.
26. Система $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$. Соединения: $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ и $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.
27. Система $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$. Соединения: $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$.
28. Система $\text{CaO--B}_2\text{O}_3$. Соединения: $\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$.
29. Система $\text{CaO--B}_2\text{O}_3$. Соединения: $2\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ и $3\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$.
30. Система $\text{CaO--B}_2\text{O}_3$. Соединения: $2\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ и $3\text{CaO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$.
31. Система CaO--SiO_2 . Соединения: $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$.

32. Система CaO–SiO₂. Соединения: CaO·SiO₂ и 3CaO·SiO₂.
33. Система CaO–SiO₂. Соединения: 3CaO·2SiO₂ и 3CaO·SiO₂.
34. Система CaO–Fe₂O₃. Соединения: CaO·Fe₂O₃ и 2CaO·Fe₂O₃.
35. Система CaO–TiO₂. Соединения: CaO·TiO₂ и 3CaO·2TiO₂.
36. Система FeO–SiO₂. Соединения: FeO·SiO₂ и 2FeO·SiO₂.
37. Система SrO–SiO₂. Соединения: SrO·SiO₂ и 2SrO·SiO₂.
38. Система SrO–SiO₂. Соединения: SrO·SiO₂ и 3SrO·SiO₂.
39. Система SrO–SiO₂. Соединения: 2SrO·SiO₂ и 3SrO·SiO₂.
40. Система SrO–TiO₂. Соединения: SrO·TiO₂ и 2SrO·TiO₂.

1.15. Поверхностные явления. Свойства дисперсных частиц

Коллоидная химия изучает свойства дисперсных частиц. Дисперсные системы гетерогенны и обладают сильно развитой поверхностью. Степень раздробленности вещества характеризуется величиной удельной поверхности S_o , которая равна отношению общей поверхности частиц S к объему вещества V , подвергнутого дроблению:

$$S_o = \frac{S}{V}.$$

Если принять форму частицы в виде куба с ребром l см, то удельная поверхность

$$S_o = \frac{S}{V} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}.$$

Для частиц шарообразной формы радиуса r

$$S_o = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}.$$

По мере раздробления вещества быстро возрастает число частиц, одновременно растет общая и удельная поверхность, а также запас свободной поверхностной энергии в системе. Поэтому в дисперсных системах самопроизвольно протекают адсорбционные процессы, понижающие свободную энергию системы.

Задачи для самостоятельного решения

1. Определить суммарную площадь поверхности частиц, если при дроблении 1 г серы получают частицы:

- кубической формы с длиной ребра 10^{-5} см;
- частицы шарообразной формы с поперечником $2 \cdot 10^{-6}$.

Плотность серы $2,07$ г/см³.

2. Определить число частиц, образующихся при раздроблении $0,2$ см³ ртути на правильные кубики с длиной ребра $8 \cdot 10^{-6}$ см. Плотность ртути $13,546$ г/см³.

3. Допуская, что в коллоидном растворе серебра каждая частица представляет собой куб с длиной ребра $4 \cdot 10^{-6}$ см и плотностью $10,5$ г/см³, рассчитать:

- сколько коллоидных частиц получится из $0,2$ г серебра;
- чему равна общая площадь поверхности всех частиц.

4. Вычислить суммарную площадь поверхности 2 г платины, раздробленной на правильные кубики с длиной ребра 10^{-6} см. Плотность платины равна $21,4$ г/см³.

5. Золь ртути состоит из частиц шарообразной формы диаметром $6 \cdot 10^{-6}$ см. Чему равна суммарная площадь поверхности частиц, образовавшихся из $0,5$ см³ ртути.

6. Раствор коллоидной камфоры содержит в 1 см³ 200 миллионов шариков камфоры диаметром 10^{-4} см. Подсчитать общую площадь поверхности частиц камфоры в 200 см³ такого раствора.

7. Площадь поверхности 1 см³ активированного угля равна 1000 м². Какой объем аммиака при нормальных условиях может адсорбировать 123 мм³ активированного угля, если вся поверхность полностью покрыта мономолекулярным слоем аммиака? Поперечное сечение молекулы аммиака представляет собой квадрат с длиной стороны $2 \cdot 10^{-8}$ см. При полном заполнении поверхности соседние молекулы касаются друг друга.

8. Площадь поверхности древесного угля достигает 1000 м² на 1 г. Рассчитать, сколько фосгена COCl_2 (м²) поглотится 10 м² угля, если 1 г угля адсорбирует 440 см³ газа при нормальных условиях.

9. Золь ртути состоит из шариков диаметром $2 \cdot 10^{-7}$ м. Рассчитать суммарную поверхность частиц и их общее число, если масса дисперсной фазы $2 \cdot 10^{-4}$ кг, а плотность $13,5 \cdot 10^3$ кг/м³.

10. Рассчитать удельную и общую поверхность $2 \cdot 10^{-3}$ кг металла, раздробленного на маленькие кубики с длиной ребра $2 \cdot 10^{-8}$ м. Плотность металла 1300 кг/м^3 .

11. Сколько частиц находится в гидрозолье, если масса дисперсной фазы $0,002$ кг, ее плотность 1300 кг/м^3 , а средний диаметр частиц $5 \cdot 10^{-8}$ м.

12. Удельная поверхность золя силикагеля $3 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{кг}$. Плотность силикагеля 2200 кг/м^3 . Рассчитать средний диаметр частиц золя.

13. Допуская, что дисперсная частица куб с ребром, равным $2 \cdot 10^{-8}$ м и плотностью 8000 кг/м^3 , рассчитать:

а) сколько частиц может получиться из $0,2 \cdot 10^{-4}$ кг вещества;

б) чему равна удельная и общая поверхность дисперсной фазы.

14. Какова удельная площадь поверхности 1 кг мучной пыли с диаметром частиц, равным $0,08 \cdot 10^{-3}$ м. Плотность пыли $0,01 \text{ кг/м}^3$.

1.16. Адсорбция. Изотерма адсорбции.

Расчет адсорбционных процессов

Адсорбция – самопроизвольный изотермический процесс поглощения одного вещества поверхностью другого вещества, вызванный избытком свободной энергии и сопровождающийся уменьшением поверхностного натяжения.

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется **адсорбентом**. Вещество, которое поглощается из окружающей фазы, называется **адсорбатом**.

Увеличение концентрации компонента в поверхностном слое по сравнению с объемом называется положительной адсорбцией (или сокращенно «адсорбцией»), а сам компонент – поверхностно-активным веществом (ПАВ); уменьшение концентрации – отрицательной адсорбцией, а компонент поверхностно-инактивным.

Классическое **уравнение Гиббса** показывает количественное соотношение между адсорбцией Γ и изменением поверхностного натяжения с концентрацией разбавленного раствора ПАВ:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC},$$

где Γ – адсорбция;

C – равновесная концентрация ПАВ в растворе;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

В уравнении Гиббса отношение $-\frac{d\sigma}{dC}$ называется поверхностной

активностью.

Различают физическую и химическую адсорбцию. Физическая адсорбция (молекулярная) вызывается силами Ван-дер-Ваальса, она обратима и является экзотермическим процессом (энергия выделяется). При химической адсорбции (хемосорбции) имеют место адсорбционные силы химической природы (ионные, ковалентные, водородные связи). Этот процесс необратим, при этом адсорбат прочно связан с адсорбентом.

Адсорбционное равновесие является динамическим и характеризуется равенством скоростей прямого (адсорбции) и обратного (десорбции) процессов.

Поверхностное натяжение твердых тел непосредственно измерить нельзя, поэтому для изотерм адсорбции используют электрическое уравнение Фрейндлиха:

$$\frac{x}{m} = \beta C^n,$$

где x – количество адсорбированного вещества;

m – масса адсорбента;

$\frac{x}{m}$ – поверхностный избыток, отнесенный к единице массы ад-

сорбента;

C – равновесная концентрация адсорбента;

n, β – эмпирические константы.

Константа β представляет собой количество адсорбированного вещества (поверхностный избыток $\frac{x}{m}$) при равновесной концентрации адсорбата, равной 1. Величина β может принимать значения в широких пределах. Константу n можно рассматривать как степень

приближения криволинейной зависимости к прямой. Величина этой константы может колебаться в пределах от 0 до 1.

Для нахождения констант β и n уравнение Фрейндлиха логарифмируют:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg \beta + n \lg C.$$

Построив график в координатах $\lg \frac{x}{m} - \lg C$, получают прямую, отсекающую на оси ординат отрезок, равный $\lg \beta$, с углом наклона к оси абсцисс, тангенс которого соответствует n . Из равенства $\operatorname{tg} \alpha = n$ и $\lg \beta$ рассчитывают β и n .

Теория мономолекулярной адсорбции Лэнгмюра. Согласно этой теории, поверхность адсорбента однородна, на ней имеются активные центры, которые равномерно распределены по поверхности. Каждый активный центр может адсорбировать только одну молекулу. Адсорбированные молекулы не взаимодействуют между собой. При заполнении всех активных центров адсорбция достигает максимального значения. Наступает динамическое адсорбционное равновесие, характеризующееся равенством скоростей адсорбции и десорбции.

Уравнение изотермы Лэнгмюра имеет вид:

$$a = a_m \frac{K_p}{1 + K_p}.$$

Для удобства решения графических задач его приводят к линейному виду:

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{a_m K} + \frac{1}{a_m} p.$$

Построив график (прямая линия) в координатах $\frac{p}{a} - p$ определяют коэффициенты a_m и K .

Теория полимолекулярной адсорбции БЭТ (Брунауера, Эмметта, Теллера). В теории БЭТ отказались от монослойной адсорбции. Исходили из того, что при адсорбции пара молекулы, попадая на уже занятые места, не покидают их немедленно, а образуют адсорбционные комплексы. По мере приближения значения давления к насыщенному сокращается число свободных мест; растет, а затем сокращается число мест, занятых единичными комплексами, затем двойными, тройными и т.д. Принимается, что адсорбированные молекулы взаимодействуют между собой по вертикали, что и удерживает их на поверхности адсорбента, но не взаимодействуют между собой по горизонтали (в пределах одного и того же слоя).

Уравнение изотермы БЭТ имеет вид:

$$a = a_m \frac{K}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) + \left(1 + (K-1) \frac{p}{p_s}\right)} \frac{p}{p_s}.$$

Для удобства решения графических задач его приводят к линейному виду:

$$\frac{\frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) a} = \frac{1}{a_m K} + \frac{K-1}{K} \frac{K-1}{K} \frac{1}{a_m} \frac{p}{p_s}.$$

Построив график (прямая линия) в координатах $\frac{\frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right) a}$ –

$\frac{p}{p_s}$, определяют коэффициенты a_m и K .

Задачи для самостоятельного решения

1. В результате изучения адсорбции на активированном угле при $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ были получены следующие экспериментальные данные:

p , мм рт. ст.	14	46	135	253	518
a , $\text{см}^3/\text{г}$	5,06	14,27	23,61	32,56	40,83

Рассчитать постоянные изотермы Лэнгмюра.

2. К уксусной кислоте различной концентрации добавили по 3 г активированного угля. Количество кислоты до и после адсорбции определяли титрованием 0,1 н NaOH. Определить количество адсорбированного вещества x/m . Экспериментальные данные представлены ниже:

V_{NaOH} до адсорбции	5,5	10,6	23,0
V_{NaOH} после адсорбции	1,2	3,65	10,2

3. По опытным данным, полученным при изучении адсорбции углем бензойной кислоты из раствора ее в бензоле при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, определить константы Фрейндлиха.

C , $\text{ммоль}/\text{см}^3$	0,006	0,025	0,053	0,118
x/m , моль/г	0,44	0,78	1,04	1,44

4. Двухатомный газ адсорбируется в виде атомов. Вывести уравнение для изотермы адсорбции в рамках теории Лэнгмюра.

5. Определить постоянные в уравнении БЭТ по следующим экспериментальным данным:

p/p_s	0,024	0,08	0,14	0,2	0,27	0,35	0,46
$a \cdot 10^3$	14,9	34,8	47,2	56,8	66,3	79,3	101,0

6. При $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ поверхностное натяжение ртути равно $458\text{ эрг}/\text{см}^2$, поверхностное натяжение амальгамы калия равно $392,6\text{ эрг}/\text{см}^2$. Концентрация амальгамы калия $0,11\text{ г-атом}/\text{л}$. Определить величину адсорбции калия на поверхности ртути.

7. Рассчитать теплоту адсорбции CO_2 на угле, если известно, что при температуре 273 К давление составляет $1,2\text{ мм рт. ст.}$, а при температуре 303 К давление $5,3\text{ мм рт. ст.}$

8. При 20 °С поверхностное натяжение 0,2 М водного раствора ПАВ равно $55 \cdot 20^{-3}$ Дж/м². Вычислить величину адсорбции ПАВ. Поверхностное натяжение воды при 20 °С равно $72,75 \cdot 20^{-3}$ Дж/м².

9. Определите величину адсорбции кислоты на поверхности водного раствора при 10 °С, если массовая доля кислоты в растворе 0,005 %. Поверхностное натяжение чистой воды и раствора при этой температуре равны $74,22 \cdot 20^{-3}$ Дж/м² и $57 \cdot 20^{-3}$ Дж/м².

10. Экспериментально установлено, что максимальная величина адсорбции ПАВ ($M = 60$ г/моль) некоторым адсорбентом составляет $5,0 \cdot 10^3$. Величина K (в уравнении изотермы Лэнгмюра) равна 0,06 моль/л. Сколько граммов вещества адсорбировалось двумя граммами данного адсорбента из раствора, если равновесная концентрация ПАВ стала равна 0,2 моль/л?

11. К 60 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л добавили 2 г адсорбента и взболтали. После достижения равновесия пробу раствора объемом 10 мл оттитровали раствором гидроксида натрия с концентрацией 0,05 моль/л. На титрование затрачено 15 мл титранта. Рассчитать величину адсорбции уксусной кислоты.

12. Используя экспериментальные данные, построить графически изотерму адсорбции Фрейндлиха. Найти константы в уравнении Фрейндлиха.

C , моль/м ³	0,0128	0,031	0,062	0,126
Адсорбция, моль/кг	0,467	0,624	0,801	1,11

13. Используя экспериментальные данные, построить графически изотерму адсорбции Фрейндлиха. Найти константы в уравнении Фрейндлиха.

C , моль/м ³	0,006	0,025	0,053	0,111
Адсорбция, моль/кг	0,44	0,78	1,04	1,44

14. Рассчитать по уравнению Лэнгмюра величину адсорбции уксусной кислоты на активированном угле, если концентрация кислоты в растворе 0,5 кмоль/м³, максимальная адсорбция составляет $5 \cdot 10^{-8}$ кмоль/м², а параметр a равен 21.

1.17. Теория растворов электролитов. Характеристики растворов. Активность электролитов

Теория растворов электролитов занимается изучением как равновесных, так и неравновесных свойств этих однофазных систем. Электролиты – это химические соединения, которые в растворе диссоциируют (полностью или частично) на ионы.

Различают сильные и слабые электролиты. Сильные электролиты диссоциируют в растворе на ионы практически полностью. Слабые электролиты диссоциируют в растворе только частично. Доля продиссоциировавших молекул из числа первоначально взятых называется степенью диссоциации и обозначается α .

Большую роль в развитии теории электролитической диссоциации сыграл Оствальд, который установил закономерность, связывающую константу и степень диссоциации с концентрацией электролита в растворе (закон разведения Оствальда).

Диссоциация представляет своего рода обратимую химическую реакцию и подчиняется закону действующих масс.

Закон разведения Оствальда справедлив для бинарного электролита, распадающегося на 2 иона. Он показывает, что $\alpha = f(C)$.

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C,$$

где C – начальная концентрация вещества.

Концентрация раствора может быть выражена молярностью C (моль/литр) или моляльностью m (моль/1000 г). В соответствии с этим коэффициенты будут иметь различное значение. Для того, чтобы отразить зависимость коэффициента активности от способа выражения концентрации, вводят их различное обозначение: коэффициент активности для молярности обозначают буквой f_i , для моляльности – γ_i .

$$a_i = f_i C_i$$

$$a_i = \gamma_i m_i$$

Согласно уравнению, коэффициенты активности индивидуальных ионов могут быть записаны:

$$f_i = \frac{a_i}{c_i};$$

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i}.$$

Концентрация ионов определяется уравнением диссоциации

$$A_{V_+} B_{V_-} = V_+ A^{Z_+} + V_- B^{Z_-},$$

где v_+ и v_- – числа катионов и анионов;

Z^+ и Z^- – их заряды.

Следовательно, концентрация катионов и анионов равны концентрации электролита, умноженной на число соответствующих ионов, образующихся при диссоциации.

$$c_+ = V_+ c;$$

$$c_- = V_- c,$$

где c – концентрация электролита, моль/л.

В любом растворе имеются ионы противоположных знаков, получить катионы или анионы в изолированном виде невозможно, следовательно, экспериментально нельзя определить активность определенного иона.

Поэтому было введено понятие средней активности ионов:

$$a_{\pm} = f_{\pm} c_{\pm};$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm},$$

где c_{\pm} и m_{\pm} – средняя молярная и моляльная концентрации ионов.

Средняя концентрация ионов c_{\pm} определяется выражением

$$c_{\pm} = \left(c_+^{V_+} c_-^{V_-} \right)^{\frac{1}{V}},$$

где $V = V_+ + V_-$.

С учетом предыдущих уравнений концентрацию иона можно заменить через общую концентрацию электролита, тогда

$$c_{\pm} = [(v_+c)^{v_+} (v_-c)^{v_-}]^{\frac{1}{v}} = c(v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{\frac{1}{v}}.$$

Средний коэффициент активности электролита можно рассчитать теоретически из предельного закона Дебая – Гюккеля (ПЗДГ):

$$\lg \gamma_{\pm} = -Az^+ z^- \sqrt{I},$$

где A – константа, зависящая от диэлектрической постоянной среды и температуры, для водных растворов при 25 °С равна +0,51;

z^+ и z^- – валентность ионов (без учета знаков);

I – ионная сила.

Ионная сила растворов сильных электролитов или их смеси определяется как полусумма произведений концентраций всех ионов в растворе на квадрат их валентности:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2;$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2.$$

Коэффициенты активности катиона или аниона можно оценить по ПЗДГ, согласно которому γ_i иона определяется его зарядом и ионной силой раствора:

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитать молярности ионов в растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
2. Среднюю молярную концентрацию ионов в 0,01 м растворе $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
3. Определить среднюю молярную концентрацию ионов для растворов KCl , NaNO_3 , ZnSO_4 . Начальная концентрация раствора равна c .

4. Рассчитать активность электролита и среднюю активность ионов в 0,1 м растворе CaCl_2 при 25 °С, если средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm} = 0,518$.

5. Рассчитать моляльность раствора Na_2SO_4 , имеющего ионную силу 0,24 моль/кг.

6. Вывести выражения для активности NaCl , CaCl_2 , CuSO_4 , LaCl_3 через их моляльности и средние ионные коэффициенты активности.

7. Вычислить ионную силу 0,001 м растворов NaCl , Na_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{CO}_4)_3$.

8. Определить ионную силу 0,1 м раствора Na_2SO_4 , подкисленного 0,01 м H_2SO_4 .

9. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,1 моль/кг KCl и 0,2 моль/кг CuSO_4 .

10. Рассчитать ионную силу раствора, содержащего 0,04 моль/кг $\text{K}_3[(\text{FeCN})_6]$, 0,03 моль/кг KCl и 0,05 NaBr .

11. Рассчитать активность электролита и среднюю ионную активность в 0,2 м растворе AlCl_3 при 25 °С. Средний ионный коэффициент активности равен 0,305.

12. Чему равна моляльность раствора Na_3PO_4 , имеющего такую же ионную силу, как 0,36 моль/кг раствор KCl .

13. Для раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ с моляльностью 0,1 вычислить средние ионные моляльность и активность, общую активность электролита и активность ионов Cr^{3+} и $(\text{SO}_4)^{2-}$ при 298 К, если $\gamma_{\pm} = 0,0458$.

14. В 0,01 н растворе KCl средний коэффициент активности ионов $\gamma_{\pm}=0,922$, а в 0,01 н KNO_3 $\gamma_{\pm}=0,916$. Определить значение $\gamma_{(\text{NO}_3)^-}$.

15. Определить ионную силу раствора, содержащего на 1000 г воды, 0,01 моль CuCl_2 и 0.1 моль Na_2SO_4 .

16. Рассчитать ионную силу 0,02 моль/кг K_2SO_4 .

17. Определить средний коэффициент активности ионов в 0,001 м растворе Na_2SO_4 при 25 °С. Ионная сила равна 0,003.

18. Определить средний коэффициент активности ионов в 0,0001 м растворе Na_2SO_4 при 25 °С. Ионная сила равна 0,0003.

19. Рассчитать коэффициент активности ионов Na^+ и $(\text{SO}_4)^{2-}$ в 0,001 м растворе Na_2SO_4 . Ионная сила равна 0,003 при 25 °С.

2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ КУРСОВЫХ РАБОТ

2.1. Основные положения

Настоящие методические указания подготовлены в соответствии со стандартом предприятия СТП БНТУ 3.01–2003 г., утвержденным 14.01.2003 г. ректором БНТУ Б. М. Хрустальевым.

Курсовое проектирование – вид учебного процесса по изучаемой дисциплине, результатом которого является курсовая работа, предусмотренная учебным планом и выполняемая студентом самостоятельно под руководством преподавателя. Курсовая работа – самостоятельная учебная работа, имеющая целью закрепление теоретического материала и выработка навыков самостоятельной творческой деятельности, решения физико-математических, технических и инженерно-экономических задач, а также приобретение исследовательских навыков, углубленное изучение вопроса, темы, раздела учебной дисциплины.

Основными задачами курсового проектирования являются:

- выработка навыков творческого мышления и умения применять обоснованные в технико-экономическом отношении решения инженерных задач, воспитание ответственности за качество принятых решений;
- закрепление знаний, полученных ранее;
- формирование профессиональных навыков, связанных с самостоятельной деятельностью будущего специалиста;
- приобщение к специальной и нормативной литературой;
- применение современных расчетно-графических и экономико-математических методов;
- самостоятельное выполнение расчетов конструктивного, технологического характера с использованием математических методов и современных информационных технологий;
- оформление проектных материалов (четкое, ясное, технически грамотное и качественное литературное изложение пояснительной записки и оформление графического материала проекта).

Тематика курсовых работ определяется и утверждается решением кафедры, ведущей курсовое проектирование. Тематика курсово-

го проектирования должна отвечать учебным задачам дисциплины «Физическая химия» и наряду с этим увязываться с практическими требованиями отрасли и актуальности научных исследований. Она должна быть реальной, современной и направленной на получение студентами навыков самостоятельной творческой работы. Объектами курсового проектирования должны быть физико-химические процессы, а также элементы исследований технологического процесса по тематике данного предмета.

Курсовая работа, как правило, должна выполняться с применением современных информационных технологий. Программы для выполнения соответствующих расчетов, а также доступ к компьютеру обеспечивает кафедра, ведущая курсовое проектирование.

2.2. Ответственность руководителя и исполнителя

Ответственность за принятые в проекте решения, качество исполнения презентационной части и пояснительной записки несет студент, о чем его необходимо известить при выдаче задания. Руководитель курсового проектирования несет ответственность за организацию и обеспеченность процесса проектирования, полноту решения поставленных перед студентом задач, обеспечение контроля ритмичности работы, своевременности завершения ее этапов.

2.3. Требования к организации курсового проектирования

Состав руководителей курсового проектирования определяется кафедрой.

Организуемые кафедрой вводные групповые консультации (занятия) обязательны для посещения. Занятия проводятся по вопросам общего характера, возникающим в процессе выполнения курсовых проектов, по анализу типовых ошибок, методике использования рекомендованной литературы, справочных материалов и пособий. Индивидуальные консультации должны проводиться регулярно, в соответствии с учебным планом, по расписанию кафедры. График индивидуальных консультаций определяется руководителем курсового проектирования исходя из степени подготовленности студента к самостоятельной работе.

Курсовая работа должна выполняться студентами в соответствии с графиком проектирования, разрабатываемым руководителем. Трудоемкость каждого этапа работы должна быть оценена в процентах от общего объема работ, предварительно определяются также сроки процентовки проекта.

2.4. Требования к заданию на курсовую работу

Задание на курсовую работу должно содержать наименование темы проекта и предусматривать по возможности комплексное решение инженерных задач. В задании на курсовую работу указывается: наименование работы; содержание курсовой работы; исходные данные; рекомендуемая литература; календарный план работы студента над проектом. Каждое задание должно быть достаточно индивидуальным, а его тематика по возможности комплексной, охватывающей несколько взаимосвязанных задач. Варианты заданий на курсовую работу должны по возможности обладать равным уровнем сложности и трудоемкости.

Выдача заданий студентам должна производиться персонально и как правило, с соответствующими пояснениями всей группе одновременно. Задания на курсовую работу выдаются за подписью руководителя и утверждаются заведующим кафедрой. Задания оформляются на соответствующем бланке.

2.5. Состав, содержание и объем курсовой работы

Курсовая работа состоит из пояснительной записки и должна сопровождаться презентационной (графической) частью.

Пояснительная записка представляет собой текстовый документ, содержащий технические расчеты и описание проектируемого объекта, обоснование принятых решений. Пояснительная записка должна содержать перечисленные в таблице 6 разделы.

Презентационная (графическая) часть работы – это совокупность документации, выполненной в виде чертежей, эскизов, схем, диаграмм, таблиц и форм, обеспечивающих наглядность проектного решения и необходимую иллюстративность.

Таблица 6 – Содержание пояснительной записки

№	Название раздела	Содержание раздела, рекомендуемый объем
1	Титульный лист	Образец приведен в Приложении. 1 лист
2	Задание на выполнение курсовой работы	Выдается руководителем работы. 1 лист двухсторонний, включает: название работы, исходные данные, список рекомендуемой литературы, основные разделы, календарный график выполнения работы
3.	Содержание	Перечень разделов с указанием номеров страниц. 1 лист
4.	Введение (цели работы)	Актуальность темы задания, характеристика области применения. 1 лист
5	Теоретическая часть	Анализ предметной области по 5–10 литературным источникам и выбор направления исследования, отвечающего требованиям задания. Приводимые по тексту сведения должны сопровождаться ссылками на источник. 10 листов
6	Расчетная часть	Например: Расчет кривой ликвидуса. Расчет термодинамической вероятности образований соединений. Расчет химических равновесий. 5–10 листов
7	Выводы (заключение)	Анализ проведенной работы с перечислением результатов, указанием практического применения. 1–2 листа
8	Список использованных источников	Перечень использованных источников оформляется в соответствии с Приложением Б. 1–2 листа
9	Приложения	Приводятся при необходимости. В качестве приложений могут быть приведены химические составы, таблицы свойств, схемы измерения и т.д.

2.6. Оформление курсовых работ

Пояснительная записка должна оформляться в соответствии со следующими требованиями:

1. При компьютерном наборе печать производится шрифтом Times New Roman размером 14 пунктов (заглавия – жирным шрифтом, по центру страницы). Формат листа пояснительной записки А4: 210×297 мм.

2. Поля: правое 10 мм, левое – 30 мм, верхнее и нижнее – по 20 мм.

3. Межстрочный интервал следует выбирать из расчета размещения 40 ± 2 строки на листе текста.

4. Абзацы в тексте начинают отступом, равным 1,25 см.

5. Пояснительная записка представляется в виде разделов.

6. Разделы первого уровня обозначаются одной цифрой и начинаются с нового листа. Набор производят жирным шрифтом, заглавными буквами. Расположение – по центру страницы. Заглавие должно быть отделено от последующего текста одной строкой.

7. Разделы второго уровня (подразделы) обозначаются двумя цифрами через точку (например, 1.2). Набор производят жирным шрифтом строчными буквами. Расположение – по центру страницы.

8. Разделы третьего и т.д. уровней обозначаются соответственно тремя и т.д. цифрами (пункты, например, 1.2.1). Набор производят обычным шрифтом строчными буквами. Расположение – с отступа 1,25 см.

9. Материал пояснительной записки должен быть изложен технически грамотно и логично.

10. Расчеты иллюстрируются эскизами, схемами, эпюрами, графиками, которые могут быть выполнены с применением компьютерных средств, а также исполнены вручную, черными чернилами, аккуратно.

11. Каждый рисунок в тексте должен иметь ссылку в тексте и располагаться после этой ссылки (например, «схема представлена на рисунке 1.2»).

12. Рисунки нумеруются в пределах каждого раздела первого уровня двумя цифрами через точку. Первая цифра обозначает номер раздела, вторая – порядковый номер рисунка в этом разделе.

13. Рисунок следует располагать по центру страницы. Под рисунком через строку должна быть приведена подпись к рисунку (например, Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния). Набор жирным шрифтом, расположение подписи по центру страницы.

14. Справочные и расчетные данные можно предоставлять в виде таблиц. Таблица располагается после ссылки на нее в тексте (например, «...данные представлены в таблице 1.2»).

15. Таблицы нумеруются в пределах каждого раздела первого уровня. Первая цифра обозначает номер раздела, вторая – порядковый номер рисунка в этом разделе.

16. Таблица следует располагать по центру страницы. Над таблицей приводится название (например, Таблица 1.2 – Эксперимен-

тальные данные). Набор жирным шрифтом, расположение – слева от абзаца.

17. Формулы выполняются с помощью редактора формул. Формулы выносятся в отдельную строку и отделяются от текста с двух сторон одной строкой.

18. Формулы могут не иметь нумерация и иметь ее, если на формулы буду ссылки в последующем тексте.

19. Формулы нумеруются в пределах раздела первого уровня (аналогично рисункам и таблицам). Номер располагается справа от формулы в круглых скобках и выравнивается по правому полю.

20. По тексту пояснительной записки должны быть проставлены ссылки на источники литературы, которые использовались в процессе работы. Ссылка приводится в квадратных скобках в конце предложения, после нее ставится точка (например, [2].).

21. В конце пояснительной записки после выводов (Заключения) приводится список использованных источников. Список оформляется в соответствии с Приложением Б.

22. Разделы **ВВЕДЕНИЕ, ЗАКЛЮЧЕНИЕ, СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ** не нумеруются. Они располагаются с новой страницы. Набор производят жирным шрифтом, расположение по центру страницы.

23. В заключении необходимо отразить основные результаты работы по каждому разделу. Заключение может выполняться в виде отдельных пунктов или в виде единого текста.

24. Приложения, если таковые имеются в работе, располагаются после списка литературы и нумеруются буквами русского алфавита (например, ПРИЛОЖЕНИЕ А).

25. Листы пояснительной записки должны иметь сквозную нумерацию. Номер проставляется в правом верхнем углу страницы. Титульный лист не нумеруется, но учитывается в нумерации.

26. Пояснительная записка должна быть сброшюрована, иметь обложку.

27. Презентационная часть может быть выполнена графически на листах формата А1 или в виде слайдов с применением компьютерных средств. Количество слайдов не ограничивается. Слайды должны содержать рисунки, схемы, фотоснимки, формулы и минимальное количество текста. Последовательность слайдов должна предусматривать логичность изложения материала.

2.7. Порядок защиты курсовой работы

Защита курсовой работы проводится в следующей последовательности.

1. Выполненная курсовая работа решением руководителя проектирования допускается к защите, о чем он делает соответствующую надпись: «К защите» на обложке пояснительной записки. Перед этим пояснительная записка должна быть подписана студентом – автором проекта.

2. Защита курсовой работы проводится в комиссии, в состав которой входят руководитель курсового проекта и один-два преподавателя кафедры, назначенные заведующим кафедрой. Допускается открытая защита в присутствии всей учебной группы, где обучается автор курсовой работы.

3. При защите курсовой работы студент в своем докладе должен раскрыть основные вопросы:

- назначение, область применения и технико-экономическая характеристика объекта проектирования;
- методики расчета и иные методы проектирования;
- полученные результаты и степень новизны принятых технических решений.

Время для доклада должно быть ограничено (5–8 мин).

4. Вопросы, задаваемые студенту членами комиссии, не должны выходить за рамки тематики курсовой работы и тех конкретных задач, которые решались студентом в процессе курсового проектирования.

5. Оценка курсовой работы осуществляется согласно действующему положению о курсовых, экзаменах и зачетах в высших учебных заведениях по десятибалльной системе в соответствии с критериями оценок, утвержденными приказом Министерства образования от 12.01.04 № 11-2-3/1. Оценка курсовой работы записывается в ведомость, представляемую в деканат факультета. Копия ведомости хранится в делах кафедры. Кроме отметки в ведомости при положительном результате защиты она записывается в зачетную книжку за подписью руководителя проекта, а также проставляется на обложке пояснительной записки.

6. Студент, не представивший в установленный срок курсовую работу или не защитивший ее, считается имеющим академическую

задолженность. Продление срока защиты устанавливается деканом факультета по согласованию с кафедрой при наличии уважительных причин.

7. После защиты всех работ руководителю проектирования рекомендуется проводить со студентами заключительную беседу с анализом лучших инженерных решений, выявленных типовых ошибок и пр. Курсовые работы, имеющие теоретический и практический интерес, следует представлять на конкурс, отмечать приказом по БНТУ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка, Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии: учебное пособие для вузов / Н. Л. Глинка; под ред. В. А. Рабиновича. – Л.: Химия, 1984. – 264 с.
2. Стромберг, А. Г. Сборник задач по химической термодинамике: учеб. пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов / А. Г. Стромберг, Х. А. Лельчук, А. И. Картушинская; под ред. А. Г. Стромберга. – М.: Высшая школа, 1985. – 192 с.
3. Гольбрайх, З. Е. Сборник упражнений по химии: учеб. пособие для хим.-технол. вузов / З. Е. Гольбрайх. – М.: Высшая школа, 1984. – 224 с.
4. Основы биофизической и коллоидной химии: учеб. пособие / Е. В. Барковский [и др.]. – Минск: Вышэйшая школа, 2009. – 413 с.
5. Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений: учеб. пособие для вузов / Н. М. Бобкова, Л. М. Силич, И. М. Терещенко. – Минск: Университетское. – 1990. – 175 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А

БЕЛОРУССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Приборостроительный факультет

Кафедра «Микро- и нанотехника»

КУРСОВАЯ РАБОТА

по дисциплине «Физическая химия»

на тему

«НАЗВАНИЕ ТЕМЫ КУРСОВОЙ РАБОТЫ»

Исполнитель: студент группы 113XXX
ФИО студента

Руководитель: доцент, к.т.н.
ФИО преподавателя

2013

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Образец оформления использованных источников литературы

Характеристика источника	Пример оформления
Один, два или три автора	Котаў, А.І. Гісторыя Беларусі і сусветная цывілізацыя / А.І. Котаў. – 2-е выд. – Мінск : Энцыклапедыкс, 2003. – 168 с.
	Шотт, А.В. Курс лекций по частной хирургии / А.В. Шотт, В.А. Шотт. – Минск : Асар, 2004. – 525 с.
	Чикатуева, Л.А. Маркетинг : учеб. пособие / Л.А. Чикатуева, Н.В. Третьякова ; под ред. В.П. Федько. – Ростов н/Д. : Феникс, 2004. – 413 с.
	Дайнеко, А.Е. Экономика Беларуси в системе всемирной торговой организации / А.Е. Дайнеко, Г.В. Забавский, М.В. Василевская ; под ред. А.Е. Дайнеко. – Минск : Ин-т аграр. экономики, 2004. – 323 с.
Четыре и более авторов	Культурология : учеб. пособие для вузов / С.В. Лапина [и др.] ; под общ. ред. С.В. Лапиной. – 2-е изд. – Минск : ТетраСистемс, 2004. – 495 с.
	Основы геологии Беларуси / А.С. Махнач [и др.] ; НАН Беларуси, Ин-т геол. наук ; под общ. ред. А.С. Махнача. – Минск, 2004. – 391 с.
Коллективный автор	Сборник нормативно-технических материалов по энергосбережению / Ком. по энергоэффективности при Совете Министров Респ. Беларусь ; сост. А.В. Филипович. – Минск : Лоранж-2, 2004. – 393 с.
	Национальная стратегия устойчивого социально-экономического развития Республики Беларусь на период до 2020 г. / Нац. комис. по устойчивому развитию Респ. Беларусь ; редкол.: Л.М. Александрович [и др.]. – Минск : Юнипак, 2004. – 202 с.
Многотомное издание	Гісторыя Беларусі : у 6 т. / рэдкал.: М. Касцюк (гал. рэд.) [і інш.]. – Мінск : Экаперспектыва, 2000–2005. – Т. 6.
	Багдановіч, М. Поўны збор твораў : у 3 т. / М. Багдановіч. – 2-е выд. – Мінск : Беларус. навука, 2001. – Т. 3.
Отдельный том в многотомном издании	Гісторыя Беларусі : у 6 т. / рэдкал.: М. Касцюк (гал. рэд.) [і інш.]. – Мінск : Экаперспектыва, 2000–2005. – Т. 3 : Беларусь у часы Рэчы Паспалітай (XVII–XVIII ст.) / Ю. Бохан [і інш.]. – 2004. – 343 с.
	Российский государственный архив древних актов : путеводитель : в 4 т. / сост.: М.В. Бабич, Ю.М. Эскин. – М. : Археогр. центр, 1997. – Т. 3, ч. 1. – 720 с.

Характеристика источника	Пример оформления
Сборник статей, трудов	Информационное обеспечение науки Беларуси : к 80-летию со дня основания ЦНБ им. Я. Коласа НАН Беларуси : сб. науч. ст. / НАН Беларуси, Центр. науч. б-ка ; редкол.: Н.Ю. Березкина (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2004. – 174 с. Современные аспекты изучения алкогольной и наркотической зависимости : сб. науч. ст. / НАН Беларуси, Ин-т биохимии ; науч. ред. В.В. Лелевич. – Гродно, 2004. – 223 с.
Сборники без общего заглавия	Певзнер, Н. Английское в английском искусстве / Н. Певзнер ; пер. О.Р. Демидовой. Идеологические источники радиатора «роллс-ройса» / Э. Панофский ; пер. Л.Н. Житковой. – СПб. : Азбука-классика, 2004. – 318 с.
Материалы конференций	Глобализация, новая экономика и окружающая среда: проблемы общества и бизнеса на пути к устойчивому развитию: материалы 7 Междунар. конф. Рос. о-ва экол. экономики, Санкт-Петербург, 23–25 июня 2005 г. / С.-Петерб. гос. ун-т ; под ред. И.П. Бойко [и др.]. – СПб., 2005. – 395 с.
Учебно-методические материалы	Горбатов, Н.А. Общая теория государства и права в вопросах и ответах : учеб. пособие / Н.А. Горбатов ; М-во внутр. дел Респ. Беларусь, Акад. МВД. – Минск, 2005. – 183 с.
Авторское свидетельство	Инерциальный волнограф : а. с. 1696865 СССР, МКИ5 G 01 C 13/00 / Ю.В. Дубинский, Н.Ю. Мордашова, А.В. Ференц ; Казан. авиац. ин-т. – № 4497433 ; заявл. 24.10.88 ; опубл. 07.12.91 // Открытия. Изобрет. – 1991. – № 45. – С. 28.
Патент	Способ получения сульфокатионита : пат. 6210 Респ. Беларусь, МПК7 C 08 J 5/20, C 08 G 2/30 / Л.М. Ляхнович, С.В. Покровская, И.В. Волкова, С.М. Ткачев ; заявитель Полоц. гос. ун-т. – № а 0000011 ; заявл. 04.01.00 ; опубл. 30.06.04 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2004. – № 2. – С. 174.
Стандарт	Безопасность оборудования. Термины и определения : ГОСТ ЕН 1070–2003. – Введ. 01.09.04. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2004. – 21 с.
Электронные ресурсы	Театр [Электронный ресурс] : энциклопедия : по материалам изд-ва «Большая российская энциклопедия» : в 3 т. – Электрон. дан. (486 Мб). – М. : Кордис & Медиа, 2003. – Электрон. опт. диски (CD-ROM) : зв., цв. – Т. 1 : Балет. – 1 диск ; Т. 2 : Опера. – 1 диск ; Т. 3 : Драма. – 1 диск.
Ресурсы удаленного доступа	Национальный Интернет-портал Республики Беларусь [Электронный ресурс] / Нац. центр правовой информ. Респ. Беларусь. – Минск, 2005. – Режим доступа : http://www.pravo.by . – Дата доступа : 25.01.2006.

Учебное издание

КОЛОНТАЕВА Татьяна Владимировна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Учебно-методическое пособие
по выполнению практических и курсовых работ
для студентов специальностей
1-38 01 04 «Микро- и наносистемная техника»
и 1-41 01 01 «Технология материалов и компонентов
электронной техники»*

Технический редактор *Д. А. Исаев*
Компьютерная верстка *Д. А. Исаева*

Подписано в печать 01.08.2013. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Ризография.

Усл. печ. л. 5,17. Уч.-изд. л. 4,04. Тираж 300. Заказ 515.

Издатель и полиграфическое исполнение: Белорусский национальный технический университет. ЛИ № 02330/0494349 от 16.03.2009. Пр. Независимости, 65. 220013, г. Минск.