

Фазовые равновесия в однокомпонентных системах

1. Рассчитайте давление, при котором две формы CaCO_3 – кальцит и арагонит – находятся в равновесии при 25°C . Значения $\Delta_f G^\circ$ кальцита и арагонита при 25°C равны $-1128,79$ и $-1127,75$ кДж·моль⁻¹, соответственно. Примите, что плотности кальцита и арагонита равны $2,71$ и $2,93$ г·см⁻³, соответственно, и не зависят от давления. (Ответ: $p = 3700$ атм.)
2. Рассчитайте температуру, при которой две формы CaCO_3 – кальцит и арагонит – находятся в равновесии при давлении 1 атм. При 25°C $\Delta_f G^\circ$ кальцита и арагонита равны $-1128,79$ и $-1127,75$ кДж·моль⁻¹, соответственно, а $\Delta_f H^\circ$ равны $-1206,92$ и $-1207,13$ кДж·моль⁻¹, соответственно. Считайте, что $\Delta C_p = 0$. (Ответ: $T = 50$ К.)
3. Значения $\Delta_f G^\circ$ жидкой и газообразной воды при 25°C равны $-237,129$ и $-228,572$ кДж·моль⁻¹, соответственно. Рассчитайте давление пара воды при 25°C . (Ответ: $p = 0,03169$ атм.)
4. Плотности жидкого и твердого олова при температуре плавления ($231,9^\circ\text{C}$) равны $6,980$ г·см⁻³ и $7,184$ г·см⁻³, соответственно. Энтальпия плавления олова равна $1,690$ ккал·моль⁻¹. Определите температуру плавления олова под давлением 500 атм. Молярная масса олова равна $118,7$ г·моль⁻¹. (Ответ: $T = 233,6^\circ\text{C}$.)
5. При замерзании бензола ($5,5^\circ\text{C}$) его плотность изменяется от $0,879$ г·см⁻³ до $0,891$ г·см⁻³. Энтальпия плавления равна $10,59$ кДж·моль⁻¹. Определите температуру плавления бензола при давлении 1000 атм. (Ответ: $T = 8,7^\circ\text{C}$.)
6. Плотности жидкой и твердой ртути при температуре плавления ($-38,87^\circ\text{C}$) равны $13,690$ и $14,193$ г·см⁻³, соответственно. Энтальпия плавления ртути равна $2,33$ кал·г⁻¹. Определите температуру плавления ртути при давлением 3000 атм. (Ответ: $T = -20^\circ\text{C}$.)
7. Температура кипения жидкого метанола равна $34,7^\circ\text{C}$ при давлении 200 Торр и $49,9^\circ\text{C}$ при давлении 400 Торр. Найдите температуру кипения метанола при нормальном давлении. (Ответ: $T = 65,4^\circ\text{C}$.)
8. Давление пара диэтилового эфира при 10°C равно $286,8$ Торр, а при 20°C равно $432,8$ Торр. Определите молярную энтальпию испарения и нормальную температуру кипения эфира. (Ответ: $\Delta_{\text{исп}} H^\circ = 28,40$ кДж·моль⁻¹, $T = 34,9^\circ\text{C}$.)

9. Давление пара дихлорметана при $24,1^{\circ}\text{C}$ равно 400 Торр, а его энтальпия испарения равна $28,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Рассчитайте температуру, при которой давление пара будет равно 500 Торр. (Ответ: $T = 29,9^{\circ}\text{C}$.)

10. Давление пара твердого CO_2 равно 133 Па при $-134,3^{\circ}\text{C}$ и 2660 Па при $-114,4^{\circ}\text{C}$. Рассчитайте энтальпию возгонки. (Ответ: $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ} = 27,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.)

11. Давление пара (Торр) жидкости в интервале температур 200–260 К описывается уравнением:

$$\ln p = 16,255 - 2501,8/T.$$

Рассчитайте энтальпию испарения и нормальную точку кипения жидкости. (Ответ: $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ} = 20,80 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $T = 260,0 \text{ К}$.)

12. Давление пара (Торр) жидкого бензола C_6H_6 между 10°C и 80°C описывается уравнением:

$$\lg p = 7,960 - 1780/T.$$

Рассчитайте энтальпию испарения и нормальную точку кипения бензола. (Ответ: $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ} = 34,08 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $T = 350,4 \text{ К}$.)

13. Давление пара жидкого нафталина C_{10}H_8 равно 10 Торр при $85,8^{\circ}\text{C}$ и 40 Торр при $119,3^{\circ}\text{C}$. Определите энтальпию испарения, нормальную точку кипения и энтропию испарения в нормальной точке кипения. (Ответ: $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ} = 48,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $T = 216^{\circ}\text{C}$, $\Delta_{\text{исп}}S^{\circ} = 99 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$.)

14. Нормальная точка кипения гексана равна $69,0^{\circ}\text{C}$. Оцените а) мольную энтальпию испарения и б) давление пара гексана при 25°C и 60°C . (Ответ: $\Delta_{\text{исп}}H^{\circ} = 30 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $p(298 \text{ К}) = 0,21 \text{ атм}$, $p(333 \text{ К}) = 0,75 \text{ атм}$.)

15. При 0°C энтальпии испарения и плавления воды равны 595 и $79,7 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно. Давление пара воды при 0°C равно 4,58 Торр. Рассчитайте давление пара льда при -15°C , считая, что изменение энтальпии не зависит от температуры. (Ответ: $p = 1,25 \text{ Торр}$.)

16. Рассчитайте температуру кипения воды на вершине Эвереста (высота 8850 м). Энтальпию испарения воды примите равной $40,67 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Для расчета атмосферного давления на вершине воспользуйтесь барометрической формулой. (Ответ: $T = 73^{\circ}\text{C}$.)

17. Уксусная кислота имеет следующие давления насыщенного пара:

$T, \text{ К}$	363	383	403
$p, \text{ Торр}$	293	583	1040

Определите молярную массу уксусной кислоты в газовой фазе, если известно, что $\Delta_{\text{исп}}H = 24,35 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. (Ответ: $M = 95 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.)

18. Давление пара (Торр) твердого и жидкого SO_2 выражается уравнениями:

$$\lg p_{(\text{тв})} = 10,5916 - 1871,2/T; \lg p_{(\text{ж})} = 8,3186 - 1425,7/T.$$

Рассчитайте температуру, давление и $\Delta_{\text{пл}}H(\text{SO}_2)$ в тройной точке.

(*Ответ:* $T = 196,0 \text{ К}$, $p = 11,1 \text{ Торр}$, $\Delta_{\text{пл}}H^\circ = 8,53 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.)

19. Давление пара (Торр) над твёрдым и жидким UF_6 выражается уравнениями:

$$\lg p_{(\text{тв})} = 10,648 - 2559,5/T; \lg p_{(\text{ж})} = 7,540 - 1511,3/T.$$

Рассчитайте температуру, давление и $\Delta_{\text{пл}}H(\text{UF}_6)$ в тройной точке.

(*Ответ:* $T = 337,3 \text{ К}$, $p = 1145 \text{ Торр}$, $\Delta_{\text{пл}}H^\circ = 20,07 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.)

20. Давление пара над твердым Cl_2 равно 352 Па при -112°C и 35 Па при $-126,5^\circ\text{C}$, а давление пара над жидким Cl_2 равно 1590 Па при -100°C и 7830 Па при -80°C . Определите координаты тройной точки и $\Delta_{\text{пл}}H(\text{Cl}_2)$.

(*Ответ:* $T = 170,2 \text{ К}$, $p = 1217 \text{ Па}$, $\Delta_{\text{пл}}H^\circ = 9,11 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.)

21. Давление пара над твердым C_6H_6 равно 299 Па при -30°C и 3270 Па при 0°C , а давление пара над жидким C_6H_6 равно 6170 Па при 10°C и 15800 Па при 30°C . Определите координаты тройной точки и $\Delta_{\text{пл}}H(\text{C}_6\text{H}_6)$.

(*Ответ:* $T = 280 \text{ К}$, $p = 5260 \text{ Па}$, $\Delta_{\text{пл}}H^\circ = 10,48 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.)

22. Давление пара над твердым SnBr_4 равно $0,116 \text{ Торр}$ при $9,8^\circ\text{C}$ и $0,321 \text{ Торр}$ при $21,0^\circ\text{C}$, а давление пара над жидким SnBr_4 равно $0,764 \text{ Торр}$ при $30,7^\circ\text{C}$ и $1,493 \text{ Торр}$ при $41,4^\circ\text{C}$. Определите координаты тройной точки и $\Delta_{\text{пл}}H(\text{SnBr}_4)$. (*Ответ:* $T = 306,6 \text{ К}$, $p = 0,91 \text{ Торр}$, $\Delta_{\text{пл}}H^\circ = 13,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.)

23. Давление пара 2,2-диметилбутанола-1 (Торр) выражается уравнением:

$$\lg p = -4849,3/T - 14,701 \cdot \lg T + 53,1187.$$

Рассчитайте а) нормальную точку кипения, б) энтальпию испарения в нормальной точке, в) энтальпию испарения при 25°C . (*Ответ:* $T = 136,9^\circ\text{C}$, $\Delta_{\text{исп}}H^\circ = 42,7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta_{\text{исп}}H^\circ(298 \text{ К}) = 56,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.)

24. Давление пара ртути (Торр) в интервале $298\text{--}630 \text{ К}$ выражается уравнением:

$$\lg p = -3308/T - 0,8 \cdot \lg T + 10,373.$$

Рассчитайте а) нормальную точку кипения ртути и б) энтальпию испарения ртути в нормальной точке кипения.

(*Ответ:* $T = 356,6^\circ\text{C}$, $\Delta_{\text{исп}}H^\circ = 59,1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.)

25. Рассчитайте давление пара воды при 200°C , принимая, что

а) $\Delta_{\text{исп}}H = 40,67 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и не зависит от температуры;

б) $\Delta C_p = -42 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. (*Ответ:* а) $p = 16 \text{ атм}$, б) $p = 14 \text{ атм}$.)

26. Определите температуру перегонки гликоля при давлении в вакуумной системе 20 Торр, если нормальная температура кипения составляет 470 К, а энтальпия испарения равна $49,63 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. (Ответ: $T = 365,4 \text{ К}$.)

27. Мольный объем некоторого твёрдого вещества при 1,00 атм и температуре плавления 350,75 К равен $161,0 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$. Мольный объем жидкости при этих же условиях равен $163,3 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$. При возрастании давления до 100 атм температура плавления увеличивается до 351,26 К. Рассчитайте энтальпию и энтропию плавления твёрдого вещества. (Ответ: $\Delta_{\text{пл}}H^\circ = 15,9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta_{\text{пл}}S^\circ = 45,2 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$.)

28. Мольный объем некоторого твёрдого вещества при 1,00 атм и температуре плавления 427,15 К равен $142,0 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$. Мольный объем жидкости при этих же условиях равен $152,6 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$. При возрастании давления до 1,2 МПа температура плавления увеличивается до 429,26 К. Рассчитайте энтальпию и энтропию плавления твёрдого вещества. (Ответ: $\Delta_{\text{пл}}H^\circ = 2,4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta_{\text{пл}}S^\circ = 5,52 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$.)

29. Какая часть энтальпии испарения воды тратится на расширение водяного пара? (Ответ: 7,6%.)

30. Энтальпия плавления ртути равна $2,292 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, изменение мольного объема при нормальной температуре кристаллизации 234,3 К составляет $+0,517 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$. При какой температуре будет кристаллизоваться ртуть, находящаяся в основании столба ртути высотой 10,0 м, если плотность ее равна $13,6 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$? (Ответ: $T = 234,4 \text{ К}$.)

31. Постройте фазовую диаграмму бензола вблизи тройной точки при 36 Торр и $5,5^\circ\text{C}$, используя следующие данные: $\Delta_{\text{пл}}H = 10,6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta_{\text{исп}}H = 30,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\rho_s = 0,891 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $\rho_l = 0,879 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. (Указание: используйте уравнение Клаузиуса-Клапейрона.)

* **32.** Изменение энтальпии можно записать следующим образом: $dH = C_p dT + V dp$. Уравнение Клапейрона устанавливает взаимосвязь между dp и dT при равновесии. Комбинируя эти два уравнения, покажите, что изменение энтальпии с температурой вдоль фазовой границы, т.е. при условии сохранения фазового равновесия, описывается уравнением $d(\Delta H/T) = \Delta C_p d \ln T$.