

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство по образованию
Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова
Кафедра общей и физической химии

Решение задач по физической химии

Методические указания

Рекомендовано
Научно-методическим советом университета для студентов,
обучающихся по специальности Прикладная информатика в химии
и направлению Химия

Ярославль 2010

УДК 544
ББК Г 5я73
Р 47

*Рекомендовано
Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного издания. План 2009/10 года*

Рецензент
кафедра общей и физической химии
Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова

Составители: А. М. Гробов, Е. М. Плисс, А. В. Сирик, И. В. Тихонов

Р 47 Решение задач по физической химии: метод. указания / сост.:
А. М. Гробов, Е. М. Плисс, А. В. Сирик, И. В. Тихонов; Яросл. гос.
ун-т им. П. Г. Демидова. – Ярославль: ЯрГУ, 2010. – 46 с.

Данные методические указания содержат материалы для подготовки студентов к практическим занятиям по физической химии. Представлены краткие теоретические основы разделов «Химическая термодинамика» и «Электрохимия», подробно рассмотрены примеры решения задач по теме данных разделов и предложены задачи для самостоятельного решения.

Предназначены для студентов факультета биологии и экологии, обучающихся по специальности 080101.65 Прикладная информатика в химии и направлению 020100.62 Химия (дисциплина «Физическая химия», блок СД), очной формы обучения.

УДК 544
ББК Г 5я73

© Ярославский государственный
университет им. П. Г. Демидова,
2010

1. ИДЕАЛЬНЫЕ И РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Идеальные газы описываются уравнением Менделеева–Клапейрона:

$$PV = nRT, \quad (1.1)$$

где P – давление; V – объем газа; T – температура; n – количество вещества газа; R – универсальная газовая постоянная. В разных единицах измерения $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 1,987 \text{ кал}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 0,0821 \text{ л} \cdot \text{атм}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Для смесей идеальных газов справедливы законы Дальтона и Амага:

$$P = \sum P_i; \quad P_i = PN_i, \quad (1.2)$$

$$V = \sum V_i; \quad V_i = VN_i, \quad (1.3)$$

где P – общее давление; P_i – парциальное давление компонента; V – общий объем газовой смеси; V_i – парциальный объем компонента; N_i – молярная доля компонента.

Свойства реальных газов описываются уравнением Ван-дер-Ваальса:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT, \quad (1.4)$$

где a – постоянная, учитывающая взаимное притяжение молекул; b – постоянная, учитывающая собственный объем молекул. Значения a и b выражаются через критические параметры газа:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_K^2}{P_K}; \quad (1.5)$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_K}{P_K}. \quad (1.6)$$

Уравнение Ван-дер-Ваальса достаточно точно описывает состояние газа, если газ находится при температуре выше критической и его молярный объем не менее 0,3 л.

Другое широко применяемое уравнение, которое описывает свойства реальных газов:

$$z = PV/nRT, \quad (1.7)$$

где z – коэффициент сжимаемости. Для идеальных газов $z = 1$. В справочной литературе [5, рис. 14] имеются графики зависимости коэффициента z от приведенных давления π и приведенной температуры τ :

$$\pi = P/P_K; \quad \tau = T/T_K.$$

Также с высокой точностью поведение любого реального газа можно описать с помощью уравнения состояния в вириальной форме:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots, \quad (1.8)$$

где B и C – второй и третий вириальные коэффициенты соответственно.

Примеры решения задач

1. При 423 К и $1,00 \cdot 10^5$ Па 1,17 г органического вещества, испаряясь, занимают объем 0,447 л. Вычислите молекулярную массу соединения.

Р е ш е н и е. Молекулярную массу вещества вычисляем из уравнения

$$n = PV/(RT) = m/M,$$

где m – масса исследуемого вещества; M – молекулярная масса исследуемого вещества.

$$M = \frac{8,314 \cdot 423 \cdot 1,17}{1,00 \cdot 10^5 \cdot 0,447 \cdot 10^{-3}} = 92 \text{ г/моль.}$$

2. Через ацетон при постоянном давлении $0,974 \cdot 10^5$ Па и 293 К был пропущен сухой воздух объемом 2,93 л, при этом масса ацетона уменьшилась на 2,2 г. Определите давление насыщенного пара ацетона при этой температуре.

Р е ш е н и е. Определяем количества веществ ацетона и воздуха:

$$n_{\text{ац}} = m_{\text{ац}}/M_{\text{ац}} = 2,2/58 = 0,038 \text{ моль,}$$

$$n_{\text{возд}} = \frac{PV}{RT} = \frac{0,974 \cdot 10^5 \cdot 2,93 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 293} = 0,117 \text{ моль.}$$

Рассчитываем молярную долю ацетона в газовой смеси, а затем парциальное давление ацетона по уравнению Дальтона:

$$N_{\text{ац}} = \frac{n_{\text{ац}}}{n_{\text{ац}} + n_{\text{возд}}} = \frac{0,038}{0,038 + 0,117} = 0,245 \text{ моль,}$$

$$P_{\text{ац}} = PN_{\text{ац}} = 0,974 \cdot 10^5 \cdot 0,245 = 2,38 \cdot 10^4 \text{ Па.}$$

3. 4 моль углекислого газа занимают объем 2 л при 25°C. Вычислите давление углекислого газа по уравнению Ван-дер-Ваальса.

Р е ш е н и е. Сначала вычисляем константы уравнения Ван-дер-Ваальса, используя справочные значения [1, табл. 45] $T_k = 304,2$ К; $P_k = 72,9$ атм = $73,9 \cdot 10^5$ Па:

$$a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_K^2}{P_K} = \frac{27}{64} \frac{8,314^2 \cdot 304,2^2}{73,9 \cdot 10^5} = 0,365,$$

$$b = \frac{1}{8} \frac{RT_K}{P_K} = \frac{1}{8} \frac{8,314 \cdot 304,2}{73,9 \cdot 10^5} = 4,28 \cdot 10^{-5}.$$

Рассчитываем давление из уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} = \frac{4 \cdot 8,314 \cdot 298}{2 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 4,28 \cdot 10^{-5}} - \frac{4^2 \cdot 0,365}{(2 \cdot 10^{-3})^2} = 3,96 \cdot 10^6 \text{ Па}.$$

4. Вычислите объем 1 моль хлора при 459 К и $2,70 \cdot 10^7$ Па через коэффициент сжимаемости.

Решение. Вычисляем объем Cl_2 по уравнению (1.7). Для этого найдем приведенные давление π и температуру τ , используя справочные значения $T_K = 417 \text{ К}$; $P_K = 76,1 \text{ атм} = 77,1 \cdot 10^5 \text{ Па}$:

$$\tau = 459/417 = 1,1;$$

$$\pi = 2,70 \cdot 10^7 / 77,1 \cdot 10^5 = 3,5.$$

Рассчитываем коэффициент сжимаемости из соответствующего графика: $z = 0,53$. Соответственно

$$V = \frac{znRT}{P} = \frac{0,53 \cdot 1 \cdot 8,314 \cdot 459}{2,70 \cdot 10^7} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3.$$

Задачи

1. Приведите к нормальным условиям газ, занимающий при 373 К и $P = 3,0 \cdot 10^2 \text{ Па}$ объем 27 л.

2. Определите молекулярную массу вещества, если плотность его пара при 373 К и $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ равна 2,55 г/л.

3. Какое количество диоксида углерода при $5,066 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и 323 К занимает одинаковый объем с 1 г гелия при $1,013 \cdot 10^4 \text{ Па}$ и 273,15 К? Чему равны плотности этих газов?

4. Температура азота, находящегося в стальном баллоне под давлением 12,5 МПа, равна 20°C. Предельное давление, которое выдерживает баллон, 20,3 МПа. При какой температуре давление азота достигнет предельного значения?

5. Сосуд наполнен смесью кислорода и азота. При каком соотношении парциальных давлений массы обоих газов будут одинаковы?