Химическая термодинамика

I.1	I.2	I.3	I.4	I.5	II.1	II.2	Σ
4	3	1	3	2	2	5	20

I. Равновесия в космосе

В равновесиях, устанавливающихся при низких температурах, важную роль играет термодинамический изотопный эффект, вызванный различным положениями колебательных уровней в изотопно-замещенных молекулах. Наиболее ярко он проявляется в реакциях изотопного обмена протий/дейтрий, например:

$$H_2 + D_2 \leftrightarrow 2HD \qquad K_1$$

1. Оцените изменение энтальпии, изменение энтропии и константу равновесия данной реакции при 20 К. Частота нулевых колебаний в молекуле H_2 $\omega = 4342$ см$^{-1}$. Влиянием ядерных спинов водорода пренебрегите.

Основной вклад в изменение энтальпии вносят разные нулевые колебательные уровни молекул:
$\Delta_r H = 2E_0(H\text{-}D) - E_0(H\text{-}H) - E_0(D\text{-}D) =$
$= (2\cdot4342\cdot(\mu_{HH}/\mu_{HD})^{1/2} — 4342\cdot(\mu_{HH}/\mu_{DD})^{1/2} - 4342)/2 = 54$ см$^{-1}$ (1 балл)
В Дж/моль $\Delta H = 54\cdot12 = 648$ Дж/моль (1 балл)
Изменение энтропии связано со статистическим вкладом двух возможных микросостояний молекулы HD и равновесие
$\Delta_r S = 2R\ln2 = 11.5$ Дж/моль/К (1 балл)
$K_1 = \exp(-(\Delta_r H — 20\Delta_r S)/R/20) = 0.081$ (1 балл)

2. В молекулярных облаках (температура 20 К) нашей галактики соотношение протия к дейтерию во всех формах $n_o(D)/n_o(H) = 1.5\cdot10^{-5}$. Рассчитайте мольные доли H_2, D_2 и HD в межзвездном веществе.

Если в п.1 вы не рассчитали константу равновесия, примите ее равной 0.5.

Имеем систему из 3 уравнений, которую удобнее записать в мольных долях:
$\alpha(H_2) + \alpha(HD) + \alpha(D_2) = 1$ (0.5 балла)
$K_1 = \alpha(HD)^2/(\alpha(D_2)\cdot\alpha(H_2)) = 0.081$ (0.5 балла)
$n_o(D)/n_o(H) = (2\alpha(D_2) + \alpha(HD))/(2\alpha(H_2) + \alpha(HD)) = 1.5\cdot10^{-5}$ (0.5 балла)
Решение системы дает следующие величины:
$\alpha(H_2) = 0.99997$, $\alpha(HD) = 3.00\cdot10^{-5}$, $\alpha(D_2) = 1.11\cdot10^{-8}$ ($K_1 = 0.081$) (1.5 балла)
$\alpha(H_2) = 0.99997$, $\alpha(HD) = 3.00\cdot10^{-5}$, $\alpha(D_2) = 1.80\cdot10^{-9}$ ($K_1 = 0.5$)

3. Пусть небольшое молекулярное облако имеет диаметр 0.5 световых года. Оцените массу дейтерия в форме D_2, находящуюся в нем. Плотность облака примите равной 1000 молекул водорода/см^3, форму облака — сферической.

V(облака) $= 4/3\pi(0.25\cdot3\cdot10^8\cdot365\cdot24\cdot3600)^3\cdot10^6 = 5.5\cdot10^{52}$ см^3 (0.5 балла)
$N(D_2) = 5.5\cdot10^{46}\cdot10^3\cdot1.11\cdot10^{-8} = 6.2\cdot10^{47}$
$m(D_2) = 4.9\cdot10^{36}\cdot2\cdot10^{-3}/N_A = 4.1\cdot10^{21}$ кг (что не так уж и много для такого объекта) (0.5 балла)

Другие реакции изотопного обмена можно использовать для оценки содержания дейтерия в других галактиках. Так, изотопный обмен в циановодороде

$$HCN + HD \leftrightarrow DCN + H_2 \qquad K_2$$

помог оценить соотношение $n_o(D)/n_o(H)$ в молекулярных облаках Большого Магелланова облака (Chin et al., arXiv: astro-ph/9607053)

4. Оцените константу равновесия K_2, если температура в молекулярных облаках равна 25 К. Частоты нулевых колебаний в HCN и DCN равны: 3210 и 2630 см$^{-1}$, 2085 и 1925 см$^{-1}$, 727 и 569 см$^{-1}$ (дважды вырожденное). Энтропии HCN и DCN примите равными.

Для HCN и DCN нужно включить все колебания с учетом их вырожденности, а также не забыть про D_2 и HD:

$\Delta_r H = (2630 + 1925 + 2\cdot569 + 4342 — 3210 — 2085 — 2\cdot727 - 4342\cdot(\mu_{HH}/\mu_{HD})^{1/2})/2 =$

-237 см$^{-1}$ = -2844 Дж/моль (1 балл)

$\Delta_s S = -R\ln2 = -5.8$ Дж/моль/К (1 балл)

$K_2 = \exp(-(\Delta_r H-25\Delta_s S)/R/25) = 4.4\cdot10^5$ (1 балл)

5. Определите отношение $n_o(D)/n_o(H)$, если температура молекулярных облаков равна 20 К, а отношение DCN/HCN = 20. Учтите. что углерода и азота в молекулярных облаках на порядки меньше, чем водорода.

$K_2(20) = 1.33\cdot10^7$

Поскольку $\alpha(D_2) \ll \alpha(HD)$ и $\alpha(H_2) \gg \alpha(HD)$ отношение $n_o(D)/n_o(H)$ можно упростить:

$n_o(D)/n_o(H) = \alpha(HD)/(2\alpha(H_2))$ (1 балл)

Тогда

$n_o(D)/n_o(H) = (DCN/HCN)/(2K_2) = 7.5\cdot10^{-7}$ (1 балл)

II. Фазовые равновесия

1. Известны положения трех точек на фазовой диаграмме воды: 0.01 ºС и 4.59 Торр (тройная точка), 10 ºС и 9.21 Торр и -10 ºС и 1.94 Торр. В двух последних точках в равновесии сосуществуют две фазы. Определите энтальпию плавления льда.

Очевидно, что точка 10 ºС и 9.21 Торр соответствует равновесию вода-пар, а точка -10 ºС и 1.94 Торр — равновесию лед-пар. (0.5 балла)

Тогда, энтальпия сублимации воды может быть найдена из уравнения Клаузиуса-Клапейрона

$\ln(4.59/1.94) = \Delta_s H/R(1/263 — 1/273) \Rightarrow \Delta_s H = 51.4$ кДж/моль (0.5 балла)

Аналогично, энтальпия испарения воды

$\ln(9.21/4.59) = \Delta_v H/R(1/273 — 1/283) \Rightarrow \Delta_v H = 44.7$ кДж/моль (0.5 балла)

Тогда, энтальпия плавления $\Delta_m H = \Delta_s H - \Delta_v H = 6.7$ кДж/моль (0.5 балла)

2. 1 кг переохлажденной воды находится при -20 ºС в адиабатически изолированном резервуаре.

а. Определите долю льда, которая будет присутствовать в равновесии после кристаллизации.

Если предположить, что вся вода кристаллизовалась, то можно легко показать, что температура образовавшегося льда будет выше температуры плавления

$\Delta T = \Delta_m H/C_p(H_2O, тв) = +177$ К (0.5 балла)

Значит, необходимо рассмотреть случай, когда кристаллизовалась только часть воды

$x(тв)\cdot\Delta_m H = (1-x(тв))\cdot C_p(H_2O, ж)\cdot\Delta T + x(тв)\cdot C_p(H_2O, тв)\cdot\Delta T$ (1 балл)

$x(тв) = 0.20$ (0.5 балла)

б. Рассчитайте для процесса кристаллизации изменение энтальпии системы, изменение энтропии системы, изменения энтропии окружения и энтропии вселенной. Изменением объема системы пренебрегите.

Из первого закона:	
$dH = \delta Q — pdV$, $\delta Q = 0$ и $dV = 0$ из условия => $dH = 0$	(0.5 балла)
Рассчитаем отдельно изменение энтропии для некристаллизовавшейся воды и льда	
ΔS(воды) = $n(H_2O,ж)C_p(H_2O,ж)\ln(273/253)$ = 254 Дж/К	(0.5 балла)
ΔS(льда) = $n(H_2O, тв)C_p(H_2O,тв)\ln(273/253) - n(H_2O, тв)\cdot\Delta_m H/273$ = -240 Дж/К	
ΔS(системы) = ΔS(воды) + ΔS(льда) = 14 Дж/К	(1 балл)
Для окружения $\Delta S = 0$ (резервуар, находящийся в нем, адиабатический)	(0.5 балла)
Для вселенной ΔS = ΔS(системы) + ΔS(окружения) = 14 Дж/К	(0.5 балла)

Известны изобарные теплоемкости для воды и льда: $C_p(H_2O, тв)$ = 37.9 Дж/моль/К, $C_p(H_2O, ж)$ = 75.3 Дж/моль/К.

Необходимые формулы и постоянные:

Скорость света $c = 3\cdot10^8$ м/с.

Энергия гармонического осциллятора: $E_n = \hbar\omega(n + ½)$, n = 0, 1, 2,..., ω — частота нулевых колебаний равная $(k/\mu)^{1/2}$, где μ — приведенная масса молекулы, а k — константа жесткости.

Статистическая энтропия Больцмана $S = R\ln W$, где R – универсальная газовая постоянная, W – количество возможных состояний системы, имеющих одинаковую энергию.