

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

С.Я. Александрова, Л.В. Цыро, А.А. Пичугина

**Химия в задачах и примерах
для студентов заочного обучения
естественнонаучных факультетов :
химическая термодинамика и кинетика**

Учебно-методическое пособие

Томск
2017

РАССМОТРЕНО И УТВЕРЖДЕНО методической комиссией химического факультета

Протокол № 37 от «18» ноября 2016 г.

Председатель МК ХФ В.В. Хасанов

Пособие составлено в соответствии с рабочей программой курса «Химия» для студентов отделения заочного обучения геолого-географического факультета по направлению подготовки 21.05.02 – Прикладная геология, профиль подготовки – Геологическая съемка, поиски и разведка месторождений твердых полезных ископаемых.

Освоение дисциплины «Химия» невозможно как без эксперимента, так и без решения задач. В учебно-методическом пособии кратко изложены теоретические положения разделов «Химическая термодинамика», «Химическое равновесие», «Гетерогенное равновесие», «Растворы» и «Химическая кинетика», входящих в общую химию, приведены формулы, необходимые для решения задач, выполнения контрольных работ. Рассмотрены примеры решения типовых задач и дан набор задач по каждому разделу, который может быть использован для самостоятельного решения – углубления своих знаний по теме. В конце каждого раздела приведены тестовые задания. В Приложение включены справочные таблицы для расчета термодинамических характеристик процессов, а также необходимая для расчетов информация.

Учебно-методическое пособие рекомендуется студентам ОЗО геолого-географического факультета Томского государственного университета.

Введение

Химия – наука о веществах и их превращениях, изучает состав и строение веществ, зависимость их свойств от строения, условия и способы превращения одних веществ в другие. Химия тесно связана с естественными науками, особенно с геологией и биологией. На границе между химией и геологией успешно развивается геохимия, изучающая поведение химических элементов и соединений в земной коре и космосе; на границе между химией и биологией – биохимия и молекулярная биология, изучающие химические процессы в живых организмах. Химия тесно связана и с физикой: «И эти две науки, – писал М.В. Ломоносов, – так соединены между собой, что одна без другой в совершенстве быть не могут».

Задачи химии – получение веществ с заранее заданными свойствами, интенсификация промышленных производств, создание безотходных химических технологий, сохраняющих окружающую среду для здоровой жизни нынешних и будущих поколений.

Знание химии необходимо специалистам всех отраслей народного хозяйства, составляя наряду с физикой и математикой основу профессиональной подготовки специалистов высокой квалификации.

Учебно-методическое пособие ставит своей целью быть полезным и доступным для студентов заочного отделения ГГФ при изучении важных и теоретически сложных разделов общей химии – химической кинетики, химического и гетерогенного равновесий, теории растворов. В нем использованы единицы измерения СИ. Нумерация формул, номеров задач возобновляется в каждом разделе.

1. Химическая термодинамика

При различных процессах один вид энергии может превращаться в другой. Превращение различных видов энергии при химических процессах рассматривает *термодинамика*.

Зная законы химической термодинамики, можно предсказать возможна ли данная реакция при конкретных условиях или нет, и при каких условиях она станет возможной, каков будет выход продуктов реакции, т.е. какова степень превращения исходных веществ реакции в конечные, каким тепловым эффектом реакция будет сопровождаться. Энергетическая сторона химических процессов имеет важное значение, т.к. выделяющееся тепло при реакции позволяет использовать химические процессы (сго-

вание газообразных, жидких и твердых топлив) как источник тепловой энергии. Кроме того, данные энергетических эффектов реакции используются для определения межатомных и межмолекулярных связей, для выяснения строения и реакционной способности соединений и т.п.

Основные положения термодинамики даются в форме трех ее законов (начал).

Первый закон термодинамики вытекает из закона сохранения и превращения энергии: во всех явлениях природы энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего, а лишь превращается из одной формы в другую в строго эквивалентных количествах.

Имеется несколько формулировок **первого закона термодинамики**. Все они выражают одну и ту же мысль: неуничтожимость энергии и эквивалентность при переходе различных форм энергии друг в друга.

1. *В изолированной системе сумма всех видов энергии есть величина постоянная.*

2. *Вечный двигатель (perpetuum mobile) первого рода невозможен, т.е. невозможно построить машину, которая совершала бы механическую работу, не затрачивая на это соответствующего количества энергии.*

3. *Поглощенная системой теплота (Q) расходуется на увеличение внутренней энергии системы (ΔU) и на совершение ею работы (A), т.е.*

$$Q = \Delta U + A. \quad (1.1)$$

Соотношение (1.1) является математическим выражением первого закона термодинамики.

При бесконечно малом изменении состояния системы все энергетические эффекты также бесконечно малы; тогда математическое выражение первого начала термодинамики имеет вид

$$\delta Q = dU + \delta A, \quad (1.2)$$

где dU – полный дифференциал внутренней энергии системы; δQ и δA – бесконечно малые количества теплоты и работы.

Если из всех внешних сил на систему действует только внешнее давление p , то при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 обратимым путем работу расширения можно вычислить по уравнению

$$A = \int_1^2 p dV, \quad (1.3)$$

тогда

$$\delta Q = dU + pdV . \quad (1.4)$$

Элементарное изменение внутренней энергии однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути процесса. Функции, которые однозначно определяют состояние системы и их изменения не зависят от пути процесса, называются *функциями состояния*. Так внутренняя энергия U , а также энтальпия H , которая выражается уравнением

$$H \equiv U + pV, \quad (1.5)$$

являются функциями состояния.

Теплота и работа такими свойствами не обладают, они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы. В двух частных случаях теплота и работа приобретают свойства функции состояния

$$Q_V = \Delta U (V = \text{const}, T = \text{const}), \quad (1.6)$$

$$Q_p = \Delta H (p = \text{const}, T = \text{const}). \quad (1.7)$$

Уравнения (1.1) – (1.7) справедливы для любой термодинамической системы с веществами в любом агрегатном состоянии.

Выражения для зависимости теплоты и работы от параметров p , V , T системы в конечном (индекс 2) и начальном (индекс 1) состоянии системы в четырех основных процессах с идеальным газом приведены в табл. 1.1.

Теплоемкость. Истинная теплоемкость при постоянном объеме и при постоянном давлении определяется соотношениями

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \\ C_p &= \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Таблица 1.1

**Выражения для работы, теплоты и изменения внутренней энергии
в четырех основных процессах с идеальными газами**

Процесс	Работа (A)	Теплота (Q)	Изменение внутренней энергии (ΔU)	Уравнение состояния газа
Изотермический ($T = \text{const}$)	$A = Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$		0	$pV = \text{const}$
Изохорный ($V = \text{const}$)	0	$Q = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$		$\frac{p}{T} = \text{const}$
Изобарный ($p = \text{const}$)	$p(V_2 - V_1)$	$nC_p(T_2 - T_1)$	$\Delta U = Q - A$	$\frac{V}{T} = \text{const}$
Адиабатный ($Q = 0$)	$nC_V(T_1 - T_2)$	0	$\Delta U = -A = nC_V(T_2 - T_1)$	$pV^\gamma = \text{const}$ $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ $\frac{1-\gamma}{p} = \text{const}$

Здесь n – количество вещества, $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$.

Средняя теплоемкость \bar{C} в интервале температур от T_1 до T_2 определяется соотношением

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}, \quad (1.9)$$

где Q – количество теплоты, вызвавшее изменение температуры от T_1 до T_2 .

Различают молярную и удельную теплоемкости. Размерности теплоемкостей:

$$\text{молярной } [C] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}; \text{ удельной } [C] = \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}}.$$

Зависимость теплоемкости от температуры для практических расчетов выражают обычно эмпирическими формулами в виде степенных рядов от температуры

$$C = a + bT + cT^2 \text{ (для органических соединений)} \quad (1.10)$$

или

$$C = a + bT + c'T^2 \text{ (для неорганических соединений)}, \quad (1.11)$$

где a, b, c, c' – эмпирические коэффициенты, справедливые для данного интервала температур.

Для определения средней теплоемкости по истинной пользуются соотношением

$$\bar{C} = \frac{1}{T - T_1} \int_{T_1}^T C dT, \quad (1.12)$$

для вычисления истинной теплоемкости по средней – соотношением

$$C = \frac{d(\bar{C}T)}{dT}. \quad (1.13)$$

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

$$C_p - C_V = R, \quad (1.14)$$

где R – молярная газовая постоянная ($R = 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$).

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме без учета энергии колебательного движения, т.е. при сравнительно невысоких температурах, равна:

$$\text{для одноатомных молекул } C_V = \frac{3}{2}R;$$

$$\text{для двухатомных и трехатомных линейных молекул } C_V = \frac{5}{2}R;$$

$$\text{для нелинейных трехатомных и многоатомных молекул } C_V = 3R.$$

Количество теплоты, затраченное на нагревание n моль вещества от T_1 до T_2 , определяется из соотношений

$$Q_V = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n \bar{C}_V (T_2 - T_1), \quad (1.15)$$

$$Q_p = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = n \bar{C}_p (T_2 - T_1). \quad (1.16)$$

Учитывая, что теплоемкость является функцией температуры, для расчета количества теплоты используют соотношение

$$Q_p = n \left[a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2} b(T_2^2 - T_1^2) + c' \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right]. \quad (1.17)$$

Закон Гесса (1836 г.). *Тепловой эффект реакции не зависит от вида и количества промежуточных стадий реакции, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы при условии, что давление или объем системы в течение всего процесса остаются неизменными, продукты реакции и исходные вещества имеют одинаковую температуру и отсутствуют другие виды работ, кроме работы расширения.*

Математическая формулировка закона Гесса является непосредственным следствием первого начала термодинамики и выражается уравнениями (1.6) и (1.7).

Таким образом, тепловой эффект при постоянном объеме Q_V и тепловой эффект при постоянном давлении Q_p являются функциями состояния.

Взаимосвязь изобарного и изохорного тепловых эффектов описывается уравнением

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT, \quad (1.18)$$

где Δn – изменение числа моль газообразных веществ, принимающих участие в реакции:

$$\Delta n = \sum n_{\text{прод}}^{(r)} - \sum n_{\text{исх}}^{(r)}, \quad (1.19)$$

$\sum n_{\text{прод}}^{(r)}$ – число моль газообразных продуктов реакции (по уравнению реакции), $\sum n_{\text{исх}}^{(r)}$ – число моль газообразных исходных веществ (по уравнению реакции).

Уравнение (1.18) справедливо в предположении, что газообразные реагенты и их смесь в газовой фазе подчиняются законам идеальных газов.

Термохимические уравнения реакции – это уравнения, в которых у символов химических соединений указываются агрегатные состояния этих соединений или кристаллографические модификации и в правой части уравнения – численные значения тепловых эффектов.

С термохимическими уравнениями, если тепловые эффекты приводятся в них при одних и тех же внешних условиях, можно оперировать точно так же, как и с алгебраическими. Можно их складывать, вычитать одно из другого и т.п.

Из закона Гесса вытекает ряд следствий, из которых два наиболее широко используются при вычислении тепловых эффектов реакции.

Первое следствие. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты, и суммой теплот образования исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты.

Под *теплотой образования* понимают то количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании 1 моль вещества (атом, молекула, ион) из простых веществ, взятых в термодинамически устойчивом состоянии при рассматриваемых условиях – обычно 298,15 К и давлении 101,3 кПа. Теплоты образования при этих стандартных условиях принято обозначать $\Delta_f H_{298}^\circ$.

Теплота образования простых веществ условно принята равной нулю. Стандартная теплота образования вещества зависит не только от природы, но и от его состояния. Для многих веществ значения теплот образования табулированы (табл. 2.4 и 2.5 прил. 2).

Понятия «энтальпия образования» используют не только для обычных веществ, но и для ионов в растворе. При этом за точку отсчета при-

нят ион H^+ , для которого стандартная энтальпия образования в водном растворе полагается равной нулю $\Delta_f H_{298, H^+}^\circ = 0$. Энтальпии образования ионов в водных растворах также табулированы (табл. 2.6 прил. 2).

Выражение для расчета *теплого эффекта химической реакции при стандартных условиях по теплотам образования участников реакции*

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum \left(n \Delta_f H_{298}^\circ \right)_{\text{прод}} - \sum \left(n \Delta_f H_{298}^\circ \right)_{\text{исх}}. \quad (1.20)$$

Второе следствие. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ, умноженных на стехиометрические коэффициенты, и суммой теплот сгорания продуктов реакции, умноженных на стехиометрические коэффициенты.

Этим следствием чаще всего пользуются при вычислении тепловых эффектов реакции с участием органических веществ.

Теплотой сгорания называется тепловой эффект реакции полного сгорания 1 моль вещества до образования высших оксидов. В качестве продуктов сгорания элементов С, Н, N, S и Cl принимают CO_2 (г), H_2O (ж), N_2 (г), SO_2 (г) и HCl (г).

Под стандартной теплотой сгорания понимают тепловой эффект процесса, когда исходные вещества и продукты сгорания до высших оксидов находятся в стандартном состоянии. Теплоты сгорания при стандартных условиях обозначаются $\Delta_c H_{298}^\circ$. Теплоты сгорания веществ можно найти в справочной литературе (табл. 2.7 прил. 2).

Выражение для расчета *теплого эффекта химической реакции при стандартных условиях по теплотам сгорания участников реакции*

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum \left(n \Delta_c H_{298}^\circ \right)_{\text{исх}} - \sum \left(n \Delta_c H_{298}^\circ \right)_{\text{прод}}. \quad (1.21)$$

Уравнения Кирхгофа Уравнения, выражающие зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры, были выведены Кирхгофом в 1858 г. Уравнения Кирхгофа в дифференциальной форме:

$$\frac{d}{dT} [\Delta H_T]_p = \Delta C_p; \quad (1.22)$$

$$\frac{d}{dT} [\Delta U_T]_V = \Delta C_V. \quad (1.23)$$

Из уравнений Кирхгофа следует, что *температурный коэффициент теплового эффекта процесса равен изменению теплоемкости системы, происходящему в результате процесса.*

Проинтегрировав их, получим интегральную форму

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT ; \quad (1.24)$$

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT . \quad (1.25)$$

Таким образом, зная тепловой эффект реакции при одной температуре T_1 , можно найти его при другой температуре T_2 , если известны теплоемкости и их зависимость от температуры в этом температурном интервале.

При расчете ΔH можно рассматривать несколько степеней приближения:

- 1) при $\Delta C_p = 0$, $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1}$;
- 2) при $\Delta C_p = const$, $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_p (T_2 - T_1)$;

3) если зависимость теплоемкости каждого вещества выражается в виде степенных рядов (1.10) и (1.11), то для реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$ ΔC_p выражается тоже в виде ряда

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b T + \Delta c' T^2 + \Delta c T^3, \quad (1.26)$$

где $\Delta a = (\nu_3 a_3 + \nu_4 a_4) - (\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2) = \sum \nu_i a_i$;

$$\Delta b = (\nu_3 b_3 + \nu_4 b_4) - (\nu_1 b_1 + \nu_2 b_2) = \sum \nu_i b_i ;$$

$$\Delta c' = (\nu_3 c'_3 + \nu_4 c'_4) - (\nu_1 c'_1 + \nu_2 c'_2) = \sum \nu_i c'_i ;$$

$$\Delta c = (\nu_3 c_3 + \nu_4 c_4) - (\nu_1 c_1 + \nu_2 c_2) = \sum \nu_i c_i .$$

Тогда

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta a (T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2} (T_2^2 - T_1^2) + \Delta c' \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \\ + \frac{\Delta c}{3} (T_2^3 - T_1^3). \end{aligned} \quad (1.27)$$

Аналогично рассчитывается ΔU .

Второе начало (закон) термодинамики с учетом первого закона термодинамики дает возможность определить *направление процесса*, протекающего в системе. Вводится функция состояния S – энтропия, полный дифференциал (dS) которой определяется выражением

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (1.28)$$

где δQ – изменение теплоты в процессе бесконечного малого превращения, T – температура перехода.

Знак неравенства относится к необратимому самопроизвольному процессу, знак равенства – к обратимому.

Изменение энтропии при нагревании n моль любого вещества от температуры T_1 до T_2 при $p = const$ рассчитывается по формуле

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}. \quad (1.29)$$

Если зависимость C_p от температуры описывается выражением (1.10), то

$$\Delta S = n \left[a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) \right]. \quad (1.30)$$

Изменение энтропии при фазовом переходе рассчитывается по формуле

$$\Delta S = n \frac{\Delta H}{T}, \quad (1.31)$$

где ΔH – теплота фазового перехода одного моля вещества, T – абсолютная температура фазового перехода.

Энтропия выражается в Дж/(К·г) или Дж/(К·моль).

Третий закон термодинамики. При абсолютном нуле энтропия S_0 чистого кристаллического вещества равна нулю $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$.

Третий закон используется при вычислении *абсолютных энтропий* простых и сложных веществ. *Абсолютной энтропией* называется энтропия, отсчитанная относительно $S_0 = 0$

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (1.32)$$

С целью сравнения и табулирования энтропии веществ относят к стандартному состоянию, температуре 298 К и обозначают символом S_{298}° .

Энтропию 1 моль вещества при неизменном агрегатном состоянии рассчитывают по уравнению

$$S_T = S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT. \quad (1.33)$$

Стандартные энтропии очень удобны для расчетов изменения энтропии в химических реакциях по уравнению

$$\Delta_r S^\circ = \sum (nS_{298}^\circ)_{\text{прод}} - \sum (nS_{298}^\circ)_{\text{исх}}. \quad (1.34)$$

Подставив в уравнение (1.2) уравнение (1.28), получим объединенное выражение первого и второго законов термодинамики для обратимых и необратимых процессов

$$dU \leq TdS - \delta A. \quad (1.35)$$

Для изолированной системы $U = \text{const}$, $V = \text{const}$, т.е. $\delta Q = 0$. Следовательно, $dS > 0$ – это неравенство – критерий самопроизвольности процесса. При равновесии $(dS)_{U,V} = 0$.

Термодинамические потенциалы. При постоянстве температуры и объема критерием направленности процесса является изменение функции состояния, называемой энергией Гельмгольца

$$F \equiv U - TS; \Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (1.36)$$

В этих условиях $\Delta F = 0$ – критерий равновесия, а $\Delta F < 0$ – критерий спонтанности, т.е. самопроизвольности протекания реакции.

Максимальная работа при изохорно-изотермическом равновесном процессе равна убыли энергии Гельмгольца

$$A_{\text{max}} = -\Delta F_{V,T}. \quad (1.37)$$

Критерием направленности процесса в условиях постоянства температуры и давления является изменение свободной энергии Гиббса

$$G \equiv H - TS; \Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.38)$$

Для обратимого процесса $\Delta G = 0$, а для необратимого (самопроизвольного) процесса $\Delta G < 0$.

Максимальная полезная работа при изобарно-изотермическом процессе равна убыли энергии Гиббса

$$A'_{\max} = -\Delta G_{p,T}. \quad (1.39)$$

Т.к. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U - T\Delta S + p\Delta V = \Delta F + p\Delta V$, используя (1.37) и (1.39), получаем связь между максимальной и максимальной полезной работами

$$A'_{\max} = A_{\max} - p\Delta V, \quad (1.40)$$

т.е. *максимальная полезная работа изотермического процесса равна максимальной работе за вычетом работы против внешнего давления.*

При расширении или сжатии n моль идеального газа при постоянной температуре имеем

$$\Delta G = \Delta F = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}. \quad (1.41)$$

При изучении химической реакции в электрохимическом элементе изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при постоянстве соответствующих параметров определяются по уравнениям:

$$\Delta G_{p,T} = -zFE, \quad \Delta F_{V,T} = -zFE - \Delta n_r RT, \quad (1.42)$$

где F – число Фарадея; E – электродвижущая сила (ЭДС) электрохимического элемента, в котором протекает реакция; z – число электронов, участвующих в электродной реакции; Δn_r – изменение числа моль газообразных реагентов при протекании реакции.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Найдите теплоту, работу, изменение внутренней энергии и энтальпии при испарении 6 г толуола. Температура кипения толуола равна 383 К, а молярная теплота испарения 33,6 кДж/моль. Примите объем жидкости пренебрежимо малым по сравнению с объемом пара; пар считайте идеальным газом.

Решение. Испарение толуола происходит при постоянном давлении, поэтому изменение энтальпии равно теплоте испарения:

$$Q_p = \Delta H = nL_{исп} = (m/M) \cdot L_{исп},$$

где n – количество толуола, m и M – его масса и молярная масса, соответственно, $L_{исп}$ – молярная теплота испарения толуола.

$$\Delta H = \frac{6}{92,14} \cdot 33,6 \cdot 10^3 = 2,19 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

Работа, совершаемая при испарении толуола, определяется по уравнению работы для изобарного процесса (табл. 1.1)

$$A = p(V_n - V_{ж}),$$

где V_n – объем пара; $V_{ж}$ – объем жидкости. Поскольку $V_n \gg V_{ж}$, то уравнение для расчета работы приобретает вид

$$A = pV_n = nRT = \frac{6}{92,14} \cdot 8,31 \cdot 383 = 203 \text{ Дж.}$$

Изменение энтальпии при постоянном давлении можно выразить следующим образом

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \approx \Delta U + pV_n.$$

Следовательно,

$$\Delta U = \Delta H - pV_n = \Delta H - nRT = 2190 - 203 = 1987 \text{ Дж.}$$

Ответ: 2,19; 0,20; 2,19; 1,99 кДж.

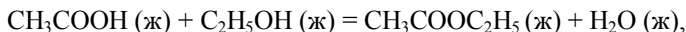
Пример 2. Определите стандартный тепловой эффект реакции, протекающей по уравнению $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2 \text{ CO} + 2 \text{ H}_2$, если стандартные теплоты образования метана, диоксида углерода и оксида углерода при 298 К соответственно равны: $-74,85$; $-393,51$ и $-110,5$ кДж/моль.

Решение. Исходя из первого следствия закона Гесса (1.20), имеем

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= [2\Delta_f H_{298, \text{CO}}^\circ + 2\Delta_f H_{298, \text{H}_2}^\circ] - [\Delta_f H_{298, \text{CH}_4}^\circ + \Delta_f H_{298, \text{CO}_2}^\circ] = \\ &= [2 \cdot (-110,5) + 2 \cdot 0] - [-74,85 + (-393,51)] = 247,36 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Ответ: 247,36 кДж.

Пример 3. Определите тепловой эффект реакции, протекающей по уравнению



если теплоты сгорания уксусной кислоты, этанола, этилового эфира уксусной кислоты и воды при 298 К соответственно равны $-873,79$; $-1366,91$; $-2254,21$; 0 кДж/моль.

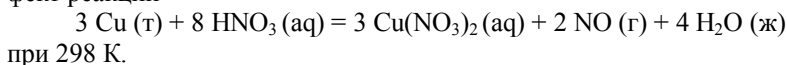
Решение. Исходя из второго следствия закона Гесса (1.21), имеем

$$\Delta_r H_{298}^\circ = [\Delta_c H_{298, \text{CH}_3\text{COOH}}^\circ + \Delta_c H_{298, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^\circ] - [\Delta_c H_{298, \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}^\circ +$$

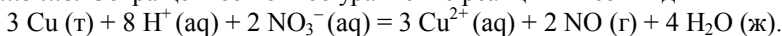
$$+\Delta_c H_{298, \text{H}_2\text{O}}^\circ] = [-873,79 + (-1366,91)] - [-2254,21 + 0] = 13,51 \text{ кДж.}$$

Ответ: 13,51 кДж.

Пример 4. Пользуясь справочными данными, рассчитайте тепловой эффект реакции



Решение. Сокращенное ионное уравнение реакции имеет вид



По закону Гесса (1.20), тепловой эффект реакции равен

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \left[3\Delta_f H_{298, \text{Cu}^{2+}(\text{aq})}^\circ + 2\Delta_f H_{298, \text{NO}(\text{г})}^\circ + 4\Delta_f H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^\circ \right] - \left[3\Delta_f H_{298, \text{Cu}(\text{т})}^\circ + 8\Delta_f H_{298, \text{H}^+(\text{aq})}^\circ + 2\Delta_f H_{298, \text{NO}_3^-(\text{aq})}^\circ \right].$$

$$\Delta_f H_{298, \text{Cu}(\text{т})}^\circ = 0; \Delta_f H_{298, \text{H}^+(\text{aq})}^\circ = 0 \text{ по определению.}$$

Пользуясь таблицами термодинамических величин (табл. 2.4 и 2.6 прил. 2), находим

$$\Delta_f H_{298, \text{Cu}^{2+}(\text{aq})}^\circ = 64,77; \Delta_f H_{298, \text{NO}(\text{г})}^\circ = 90,25;$$

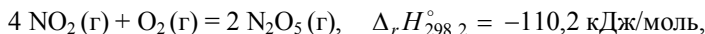
$$\Delta_f H_{298, \text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^\circ = -285,8; \Delta_f H_{298, \text{NO}_3^-(\text{aq})}^\circ = -205,0 \text{ кДж/моль.}$$

Подставляя значения теплот образования, находим

$$\Delta_r H_{298}^\circ = [3 \cdot 64,77 + 2 \cdot 90,25 + 4 \cdot (-285,8)] - [3 \cdot 0 + 8 \cdot 0 + 2 \cdot (-205,0)] = -358,4 \text{ кДж.}$$

Ответ: -358,4 кДж.

Пример 5. Рассчитайте теплоту образования N_2O_5 (г) при 298 К на основании следующих данных:

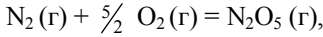


Решение. По определению теплота образования N_2O_5 (г) определяется уравнением N_2 (г) + $\frac{5}{2}$ O_2 (г) = N_2O_5 (г), $\Delta_f H_{298,x}^\circ$.

Воспользуемся свойством термохимических уравнений (если тепловые эффекты приведены при одних и тех же условиях, то можно с тер-

мохимическими уравнениями оперировать точно так же, как с алгебраическими):

умножим второе уравнение на $\frac{1}{2}$ и затем сложим первое, второе и третье уравнения, получим



$$\Delta_f H_{298,x}^\circ = \Delta_r H_{298,1}^\circ + \frac{1}{2} \Delta_r H_{298,2}^\circ + \Delta_r H_{298,3}^\circ,$$

т.е. тепловой эффект образования 1 моль $\text{N}_2\text{O}_5(\text{г})$ из молекулярных азота и кислорода.

Следовательно,

$$\Delta_f H_{298,x}^\circ = -114,2 + \frac{1}{2} \cdot (-110,2) + 182,6 = 13,3 \text{ кДж/моль}.$$

Ответ: 13,3 кДж/моль.

Пример 6. Определите количество теплоты, поглощенное при нагревании 1 кг $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) от 298 до 1000 К, если его истинная молярная теплоемкость в этом интервале температур выражена уравнением

$$C_p = 115 + 12,8 \cdot 10^{-3} T - 35,4 \cdot 10^{-5} T^2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Решение. Из уравнения (1.17) находим

$$Q_p = \frac{100}{102} \cdot \left[115 \cdot (1000 - 298) + \frac{1}{2} \cdot 12,8 \cdot 10^{-3} \cdot (1000^2 - 298^2) - 35,4 \cdot 10^5 \cdot \frac{1000 - 298}{298 \cdot 1000} \right] = 766000 \text{ Дж} = 766 \text{ кДж}.$$

Ответ: 766 кДж.

Пример 7. Получите выражение $\Delta H_T^\circ = f(T)$ и вычислите ΔH_{1000}° для реакции $1,5 \text{ H}_2 + 0,5 \text{ N}_2 = \text{NH}_3$, если молярные теплоемкости равны:

$$C_p^{\text{NH}_3} = 29,8 + 25,48 \cdot 10^{-3} T - 1,67 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$C_p^{\text{N}_2} = 27,87 + 4,27 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Решение. Определяем ΔC_p по уравнению (1.26):

$$\Delta a = 29,8 - (1,5 \cdot 27,28 + 0,5 \cdot 27,87) = -25,055 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};$$

$$\Delta b = 25,48 \cdot 10^{-3} - (1,5 \cdot 3,26 \cdot 10^{-3} + 0,5 \cdot 4,27 \cdot 10^{-3}) =$$

$$= 18,455 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К}^2);$$

$$\Delta c' = -1,67 \cdot 10^5 - 1,5 \cdot 0,502 \cdot 10^5 = -2,423 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{К} / \text{моль}.$$

В справочнике находим $\Delta_f H_{298, \text{NH}_3}^\circ = -46190 \text{ Дж} / \text{моль}$.

Подставляем полученные величины в уравнение (1.27):

$$\begin{aligned} \Delta H_{T, \text{NH}_3}^\circ &= -46190 - 25,055 \cdot (T - 298) + \frac{1}{2} \cdot 18,455 \cdot 10^{-3} \cdot (T^2 - 298^2) - \\ &- 2,423 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) = -40356 - 25,055 \cdot T + 9,23 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 2,423 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{T}. \end{aligned}$$

Затем, используя полученное уравнение $\Delta H_T^\circ = f(T)$, вычисляем ΔH_{1000}° :

$$\begin{aligned} \Delta H_{1000}^\circ &= -40356 - 25,055 \cdot 1000 + 9,23 \cdot 10^{-3} \cdot 1000^2 + 2,423 \cdot 10^5 \cdot \frac{1}{1000} = \\ &= -55938,7 \text{ Дж} / \text{моль} = -55,9 \text{ кДж} / \text{моль}. \end{aligned}$$

Ответ: $-55,9 \text{ кДж} / \text{моль}$.

Пример 8. Молярная теплота испарения метилового спирта при 25°C составляет $37,4 \text{ кДж} / \text{моль}$. Определите теплоту испарения метилового спирта при 50°C , если молярные теплоемкости жидкого и газообразного метилового спирта соответственно равны $81,6$ и $43,9 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$. Считайте теплоемкость в интервале температур $25\text{--}50^\circ\text{C}$ практически постоянной.

Решение. Согласно уравнению (1.24)

$$\Delta H_{\text{исп},1} = \Delta H_{\text{исп},2} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT,$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{исп},2} &= 37400 + \int_{298}^{323} (43,9 - 81,6) dT = 37400 + (43,9 - 81,6) \cdot (323 - 298) = \\ &= 36457,5 \text{ Дж} / \text{моль} = 36,46 \text{ кДж} / \text{моль}. \end{aligned}$$

Ответ: $36,46 \text{ кДж} / \text{моль}$.

Пример 9. Определите число моль и среднюю теплоемкость аргона, на нагревание которого от 244 до 500°C затрачивается $99,96 \text{ кДж}$ тепла. Начальный и конечный объемы соответственно равны 5 и 50 л .

Решение. Воспользуемся соотношением (1.9) для определения средней теплоемкости

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{99,96 \cdot 10^3}{256} = 390,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Так как процесс протекает при постоянном давлении, то, используя выражение для теплоты из табл. 1.1 и уравнение состояния идеального газа, получаем выражение для расчета количества тепла

$$Q_p = \frac{n C_p T_1}{V_1} (V_2 - V_1).$$

Выражаем отсюда n

$$n = \frac{Q_p V_1}{C_p T_1 (V_2 - V_1)}.$$

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме для одноатомных молекул $C_V = \frac{3}{2}R$, а $C_p = C_V + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$.

Следовательно,

$$n = \frac{2Q_p V_1}{5RT_1(V_2 - V_1)} = \frac{2 \cdot 99,96 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 8,314 \cdot 517 \cdot (50 - 5) \cdot 10^{-3}} = 1,03 \text{ моль}.$$

Ответ: 1,03 моль; 390,5 Дж/(моль·К).

Пример 10. Определите изменение энтропии при превращении 2 г воды в пар при изменении температуры от 0 до 150°C и давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па, если скрытая удельная теплота парообразования воды $\Delta H = 2,255$ кДж/г, молярная теплоемкость пара при постоянном давлении $C_p = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T$ Дж/(моль·К), теплоемкость жидкой воды $C_p = 75,30$ Дж/(моль·К). Считайте приближенно теплоемкость жидкой воды постоянной.

Решение. Данный процесс состоит из трех стадий: 1) нагревание жидкой воды от 0 до 100°C; 2) переход жидкой воды в пар при 100°C; 3) нагревание водяного пара от 100 до 150°C.

1. Изменение энтропии в стадии 1 рассчитываем по формуле (1.30) (с учетом $b = c = 0$, т.к. $C_p^{(ж)} = a$ по условию задачи)

$$\Delta S_1 = \frac{2}{18} \cdot 75,30 \cdot \ln \frac{373}{273} = 2,61 \text{ Дж/К}.$$

2. Изменение энтропии в стадии 2 определяется по формуле (1.31)

$$\Delta S_2 = \frac{2 \cdot 2,255 \cdot 10^3}{373} = 12,09 \text{ Дж/К.}$$

3. Изменение энтропии в стадии 3 рассчитывается по формуле (1.30) (с учетом $c = 0$, т.к. $C_p^{(m)} = a + bT$ по условию задачи)

$$\begin{aligned} \Delta S_3 &= na \ln \frac{T_3}{T_2} + nb(T_3 - T_2) = \frac{2}{18} \cdot 30,1 \cdot \ln \frac{423}{373} + \\ &+ \frac{2}{18} \cdot 11,3 \cdot 10^{-4} (423 - 373) = 0,49 \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

Общий прирост энтропии составит

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 2,61 + 12,09 + 0,49 = 15,19 \text{ Дж/К.}$$

Ответ: 15,19 Дж/К.

Пример 11. Вычислите изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии 10 м^3 кислорода от 1013 до 10130 гПа при 25°C . Газ считать идеальным.

Решение. По уравнению (1.41) рассчитываем изменение энергии Гиббса при $T = \text{const}$

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 10}{8,314 \cdot 298} = 409 \text{ моль,}$$

$$\Delta G = 409 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-3} \ln \frac{10,13 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} = 2330 \text{ кДж.}$$

Ответ: 2330 кДж.

Пример 12. Определите изменение энергии Гиббса при сжатии 1 кмоль жидкого толуола от $1,013 \cdot 10^5$ до $10,13 \cdot 10^5$ Па при 18°C . Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений можно пренебречь ($V = \text{const}$). Плотность толуола 867 кг/м^3 .

Решение. Энергию Гиббса при постоянных T и V определяем по уравнению

$$\Delta G = V(p_2 - p_1) = \frac{m}{\rho}(p_2 - p_1) = \frac{nM}{\rho}(p_2 - p_1),$$

$$\Delta G = \frac{1000 \cdot 92,14 \cdot 10^{-3}}{867} (10,13 \cdot 10^5 - 1,013 \cdot 10^5) = 96890 \text{ Дж} = 96,9 \text{ кДж.}$$

Ответ: 96,9 кДж.

Пример 13. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса при 25°C для реакции $\text{Cd (т)} + 2 \text{AgCl (т)} = 2 \text{Ag (т)} + \text{CdCl}_2 \text{(т)}$ по стандартным значениям изменения энтальпий образования и абсолютных энтропий химических соединений.

Решение. Изменение энергии Гиббса рассчитываем по уравнению (1.38).

Выпишем справочные данные из табл. 2.4 прил. 2:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)
Cd (т)	0	51,76
AgCl (т)	-126,78	96,23
Ag (т)	0	42,55
CdCl ₂ (т)	-390,79	115,27

Рассчитываем тепловой эффект реакции, используя следствие закона Гесса (уравнение (1.20)),

$$\Delta H^\circ = 2\Delta_f H_{\text{Ag}}^\circ + \Delta_f H_{\text{CdCl}_2}^\circ - \Delta_f H_{\text{Cd}}^\circ - 2\Delta_f H_{\text{AgCl}}^\circ = -390,79 + 2 \cdot 126,78 = -137,23 \text{ кДж.}$$

Изменение энтропии в процессе реакции рассчитываем по (1.34)

$$\Delta S^\circ = 2S_{\text{Ag}}^\circ + S_{\text{CdCl}_2}^\circ - S_{\text{Cd}}^\circ - 2S_{\text{AgCl}}^\circ = 2 \cdot 42,55 + 115,27 - 51,76 - 2 \cdot 96,23 = -43,85 \text{ Дж/К.}$$

Следовательно,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -137,23 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-43,85) = -124162,7 \text{ Дж} = -124,6 \text{ кДж.}$$

Ответ: -124,6 кДж.

Задачи

1. Газ, расширяясь от 10 до 16 л при постоянном давлении 101,3 кПа, поглощает 126 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.

Ответ: -481,8 Дж.

2. Определите изменение внутренней энергии, количество теплоты и работу, совершаемую при обратимом изотермическом расширении азота от 0,5 до 4 м³ (начальные условия: температура 26,8°C, давление 93,2 кПа).

Ответ: 0; 96,9 кДж.

3. Один моль идеального газа, взятого при 25°C и $101,3 \cdot 10^5$ Па, расширяется обратимо и изотермически до $506,5$ кПа. Рассчитайте работу, поглощенную теплоту, ΔU и ΔH .

Ответ: 7422 ; 0 Дж.

4. Рассчитайте изменение энтальпии кислорода (идеальный газ) при изобарном расширении от 80 до 200 л при нормальном атмосферном давлении.

Ответ: $42,55$ кДж.

5. Какое количество теплоты необходимо для повышения температуры 16 г кислорода от 300 до 500 К при давлении $101,3$ кПа? Как при этом изменится внутренняя энергия?

Ответ: 2910 ; 2078 Дж.

6. Определите конечную температуру и работу, необходимую для адиабатического сжатия азота от 10 л до 1 л, если начальные температура и давление равны $26,8^{\circ}\text{C}$ и $101,3$ кПа, соответственно.

Ответ: $753,4$ К; -3828 Дж.

7. Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха в квартире общим объемом 600 м³ от 20 до 25°C . Примите, что воздух – это идеальный двухатомный газ, а давление при исходной температуре нормальное. Найдите ΔU и ΔH для процесса нагревания воздуха.

Ответ: $Q = \Delta U = 2592$ кДж; $\Delta H = 3628$ кДж.

8. Один моль паров брома обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при 59°C . Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения брома при 59°C равна $184,1$ Дж/г.

Ответ: $A = -2,76$ кДж; $Q = \Delta H = -29,46$ кДж; $\Delta U = -26,7$ кДж.

9. 5 л криптона, взятого при нормальных условиях, нагреваются до 600°C при постоянном объеме. Каково конечное давление газа и количество тепла, затраченного на нагревание?

Ответ: $324,1$ кПа; 1670 Дж.

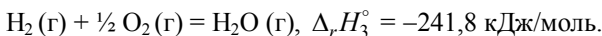
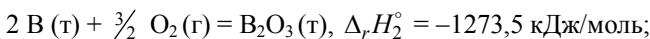
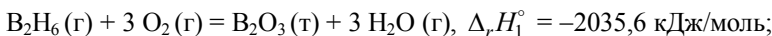
10. Определите работу адиабатического сжатия моля двухатомного идеального газа при повышении температуры от -15 до 25°C .

Ответ: $-831,4$ Дж.

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

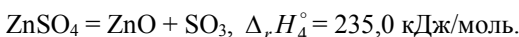
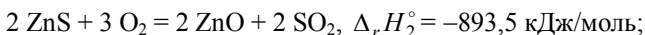
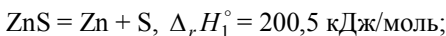
Ответ: -1235 Дж.

12. Определите энтальпию образования диборана B_2H_6 (г) при 298 К из следующих данных:



Ответ: 36,7 кДж/моль.

13. Рассчитайте теплоту образования сульфата цинка из простых веществ при 298 К на основании следующих данных:

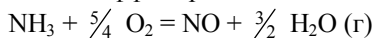


Ответ: -981,4 кДж/моль.

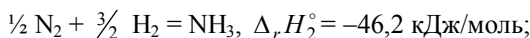
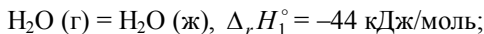
14. Найдите $\Delta_r H_{298}^\circ$ для реакции $CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl$ (г) + HCl (г), если известны теплоты сгорания метана ($\Delta_c H_{298}^\circ CH_4 = -890,6$ кДж/моль), хлорметана ($\Delta_c H_{298}^\circ CH_3Cl = -689,8$ кДж/моль), водорода ($\Delta_c H_{298}^\circ H_2 = -285,8$ кДж/моль) и теплота образования HCl ($\Delta_f H_{298}^\circ HCl = -92,3$ кДж/моль).

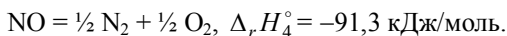
Ответ: -99,6 кДж.

15. Рассчитайте тепловой эффект реакции



при 298 К, если известны следующие данные:





Ответ: $-225,2 \text{ кДж}$.

16. Теплоты сгорания этана C_2H_6 и этилена C_2H_4 соответственно составляют -1560 и -1411 кДж/моль . Вычислите $\Delta_r H^\circ$ реакции гидрирования этилена $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$.

Ответ: -137 кДж .

17. Теплоты образования жидкой воды и газообразного диоксида углерода соответственно равны $-285,8$ и $-393,5 \text{ кДж/моль}$, теплота сгорания метана при тех же условиях $-890,3 \text{ кДж/моль}$. Рассчитайте теплоту образования метана из элементов при условиях: 1) $p = \text{const}$; 2) $V = \text{const}$, $T = 298 \text{ К}$.

Ответ: $-74,8$; $-72,3 \text{ кДж/моль}$.

18. Теплота сгорания жидкого бензола равна $-3267,7 \text{ кДж/моль}$. Теплота сгорания газообразного ацетилена при тех же условиях равна $-1299,6 \text{ кДж/моль}$. Вычислите теплоты образования жидкого бензола и газообразного ацетилена, а также теплоту образования бензола из ацетилена при условиях: 1) $p = \text{const}$; 2) $V = \text{const}$, если теплоты образования CO_2 (г) и H_2O (ж) соответственно равны $-393,5$ и $-285,8 \text{ кДж/моль}$.

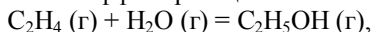
Ответ: 1) $49,3$; $226,8$; $-631,1 \text{ кДж/моль}$;

2) $56,7$; $226,8$; $-623,7 \text{ кДж/моль}$.

19. Теплота образования Fe_2O_3 (т) $-821,3 \text{ кДж/моль}$, а теплота образования Al_2O_3 (т) $-1675,0 \text{ кДж/моль}$. Рассчитайте тепловой эффект реакции восстановления 1 моль Fe_2O_3 металлическим алюминием.

Ответ: $-853,7 \text{ кДж/моль}$.

20. Вычислите тепловой эффект реакции



если теплоты образования этилена, водяного пара и газообразного этанола соответственно равны $52,28$; $-241,8$; $-235,3 \text{ кДж/моль}$.

Ответ: $-45,78 \text{ кДж/моль}$.

21. Рассчитайте теплоту перехода ромбической серы в моноклиническую, если теплота сгорания ромбической серы $-297,5 \text{ кДж/моль}$, а теплота сгорания моноклинической серы $-300,1 \text{ кДж/моль}$.

Ответ: $2,6 \text{ кДж/моль}$

22. Зависимость молярной энтальпии диоксида олова от температуры

в интервале температур от 298 до 1500 К выражают уравнением

$$H_T - H_{298} = 73,89 \cdot T + 5,021 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \frac{21,59 \cdot 10^5}{T} \text{ Дж/моль.}$$

Получите выражение зависимости истинной молярной теплоемкости при $p = \text{const}$ от температуры. Вычислите C_p при 500 К и результат сопоставьте со значением $C_p = 71,077 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$.

Ответ: 70,27 Дж/(моль·К).

23. Зависимость истинной молярной теплоемкости, от температуры для сульфида серебра в интервале температур от 298 до 452 К можно выразить уравнением $C_p = 42,38 + 110,46 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$. Рассчитайте среднюю теплоемкость в указанном интервале температур.

Ответ: 83,80 Дж/(моль·К).

24. Зависимость молярной теплоемкости фосфата кальция $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ от температуры выражается уравнением

$$C_p = 203,3 + 170,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 26,11 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

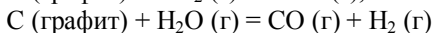
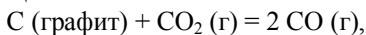
в интервале температур от 273 до 1373 К. Найдите изменение энтальпии при нагревании этого вещества от 600 до 900 К.

Ответ: 97,8 кДж/моль.

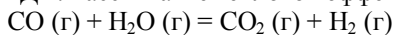
25. Комната имеет площадь 20 м² и высоту 4 м. Какое количество теплоты потребуется, чтобы нагреть воздух в этой комнате от 10 до 20°C при полной термоизоляции, если для азота и кислорода истинная молярная теплоемкость $C_p = 27,19 + 4,18 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$?

Ответ: 978 кДж.

26. Для реакций



тепловые эффекты при постоянном давлении и 500 К соответственно равны 173,6 и 133,9 кДж. Рассчитайте тепловой эффект реакции



при 1000 К, если молярные теплоемкости в диапазоне 298 ÷ 1500 К равны:

$$C_p^{\text{CO}} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}(\text{г})} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,33 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$C_p^{\text{CO}_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,53 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,502 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Ответ: $-34,92$ кДж.

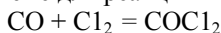
27. Молярные теплоемкости оксида углерода, хлора и фосгена в диапазоне $298 \div 1500$ К равны:

$$C_p^{\text{CO}} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,46 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p^{\text{Cl}_2} = 36,69 + 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,52 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p^{\text{COCl}_2} = 67,16 + 12,11 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9,03 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

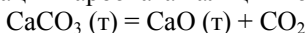
Стандартные теплоты образования оксида углерода и фосгена при 298 К соответственно равны $-110,5$ и $-223,0$ кДж/моль. Вычислите тепловой эффект при постоянном объеме для реакции



при температуре 600 К.

Ответ: $-106,97$ кДж.

28. Теплота диссоциации карбоната кальция по реакции



при 900 °С равна $178,0$ кДж/моль. Молярные теплоемкости веществ:

$$C_p^{\text{CaCO}_3(\text{т})} = 104,5 + 21,92 \cdot 10^{-3} \cdot T - 25,94 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p^{\text{CaO}} = 49,63 + 4,52 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6,95 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p^{\text{CO}_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,53 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Выведите уравнение зависимости теплового эффекта этой реакции от температуры. Определите количество теплоты, поглощенное при разложении 1 кг карбоната кальция при 1000 °С.

Ответ: 1760 кДж.

29. Теплота конденсации этилового спирта при 15 °С равна $-27,62$ кДж/моль. Средние удельные теплоемкости жидкого спирта и его пара в пределах от 0 до 78 °С соответственно равны $2,418$ и $1,597$ Дж/(г·К). Определите количество теплоты, необходимой для испарения 500 г спирта при 60 °С.

Ответ: $281,7$ кДж.

30. Теплота затвердевания кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 29 °С равна $-170,3$ Дж/г, а при -160 °С равна нулю. Какова удельная теплоемкость этого соединения в жидком состоянии, если удельная теплоемкость

в твердом состоянии 1,443 Дж/(г·К)?

Ответ: 2,34 Дж/(г·К).

31. Найдите изменение энтропии при нагревании 1 моль кадмия от 25 до 727°C, если температура плавления 321°C и теплота плавления равна 6109 Дж/моль:

$$C_p^{\text{Cd(т)}} = 22,22 + 12,30 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$C_p^{\text{Cd(ж)}} = 29,83 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Ответ: 44,8 Дж/(моль·К).

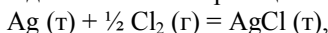
32. Вычислите возрастание энтропии 1 моль Br₂, взятого при температуре плавления -7,32°C, и переходе его из твердого состояния в пар при температуре кипения 61,55°C; удельная теплоемкость жидкого брома

$$C_p^{(\text{ж})} = 0,4477 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К}).$$

Теплота плавления 67,72 Дж/г; теплота испарения 182,8 Дж/г.

Ответ: 145 Дж/(моль·К).

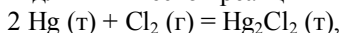
33. Найдите ΔG и ΔF для химической реакции



если при 17°C ЭДС электрохимического элемента, в котором можно провести эту реакцию, равна 1,132 В. Изменением объемов твердых веществ можно пренебречь.

Ответ: -109,24 кДж/моль; -108,03 кДж/моль.

34. Найдите ΔG и ΔF для химической реакции



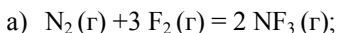
если при 25°C ЭДС электрохимического элемента, в котором можно провести эту реакцию, равна 1,085 В. Изменением объемов твердых веществ можно пренебречь.

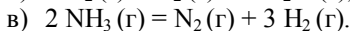
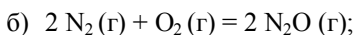
Ответ: -209,4 кДж/моль; -206,9 кДж/моль.

35. Энтропия 1 моль графита равна 5,74, алмаза 2,38 Дж/град при 25°C. Теплота сгорания алмаза превышает теплоту сгорания графита на 752 Дж. Вычислите изменение энергии Гиббса при изотермном переходе графита в алмаз. Какой вывод можно сделать из найденного результата?

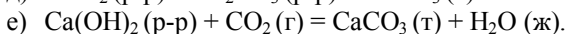
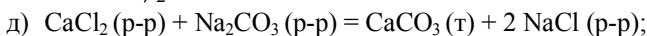
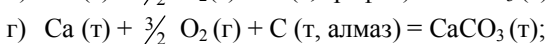
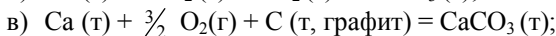
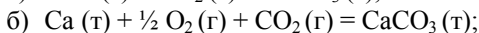
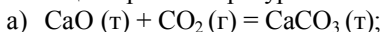
Ответ: 249,28 Дж.

36. К эндотермическим процессам, для которых $\Delta_r H^\circ < \Delta_r U^\circ$, относятся:





37. Уравнение химической реакции, стандартное изменение энтальпии в которой соответствует стандартной энтальпии образования твердого карбоната кальция при температуре 298 К:



38. Математическое выражение второго начала термодинамики в наиболее общем виде:

а) $\Delta S > 0$;

б) $\Delta S = \frac{Q}{T}$;

в) $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$;

г) $\Delta S < 0$;

д) $dS = \frac{\delta Q}{T}$;

е) $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$.

39. Математическое выражение первого закона термодинамики

а) $dU = \delta Q - \delta A$;

б) $dS = \frac{\delta Q}{T}$;

в) $TdS = dU + pdV$;

г) $\Delta U = Q - A$.

40. Изолированная система с окружающей ее средой:

а) обменивается энергией, но не обменивается веществом;

б) не обменивается ни веществом, ни энергией;

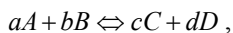
в) обменивается веществом, но не обменивается энергией;

г) обменивается и энергией, и веществом.

2. Химическое равновесие

Химическое равновесие – один из наиболее важных разделов физической химии. Константы равновесия характеризуют степени полноты данных реакций; их определяют экспериментально или рассчитывают термодинамическим путем через термодинамические потенциалы. Для некоторых сложных реакций константы равновесия можно вычислить по константам равновесия более простых реакций, из которых составляется сложная реакция. По константам равновесия рассчитывают состав равновесных смесей, выход продуктов реакции при заданных условиях, процент превращения исходных веществ в продукты реакции, степень диссоциации распадающегося вещества и другие важные показатели производственных процессов.

Константа равновесия химической реакции, протекающей в смеси идеальных газов по уравнению



где a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты участвующих в реакции веществ A, B, C, D , имеет следующий вид:

$$K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b}, \quad (2.1)$$

где K_p – константа химического равновесия; p_A, p_B, p_C, p_D – равновесные парциальные давления участвующих в реакции газообразных веществ.

Формулировка закона действующих масс:

в состоянии равновесия отношение произведения парциальных давлений продуктов реакции в степенях, равным их стехиометрическим коэффициентам, к произведению парциальных давлений исходных веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, – величина постоянная, называемая константой равновесия.

Константа равновесия K_p зависит от природы системы и температуры. Учитывая соотношение между парциальным давлением (p_i , Па), концентрацией (C_i , моль/м³) и молярной долей (x_i) газа i -го вида

$$p_i = C_i RT = x_i p = \frac{n_i}{\sum n_i} p, \quad (2.2)$$

можно получить также выражения для констант равновесия химической реакции:

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}; \quad K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}, \quad (2.3)$$

где p – общее давление; n_i – число моль i -го компонента; Σn_i – общее число моль реагентов в равновесной газовой смеси.

Константы равновесия K_p , K_C , K_x связаны соотношением

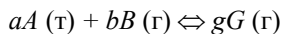
$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n} = K_x p^{\Delta n}, \quad (2.4)$$

где $\Delta n = c + d - a - b$ – разность между стехиометрическими коэффициентами конечных и начальных газообразных веществ в соответствии с уравнением реакции. Константа равновесия K_x зависит от общего давления. Если $\Delta n = 0$, то

$$K_p = K_C = K_x. \quad (2.5)$$

Это означает, что при $\Delta n = 0$ численные значения константы равновесия при любом способе выражения концентрации одинаковы и безразмерны. В этом случае для вычисления константы равновесия достаточно знать числа моль n_i всех веществ в состоянии равновесия в любом заданном объеме.

Для гетерогенных реакций с участием газообразных веществ и чистых твердых и жидких фаз константа равновесия K_p выражается только отношением равновесных парциальных давлений газообразных реагентов, так как активность вещества в чистой твердой или жидкой фазе (т.е. содержащей только один компонент) принимается равной единице. Например, для реакции



$$K_p = \frac{p_G^g}{p_B^b}. \quad (2.6)$$

Константу равновесия химической реакции можно вычислить косвенным методом, пользуясь стандартными изменениями энергии Гиббса. Энергия Гиббса является функцией состояния и ее изменение не зависит от пути процесса, а лишь от начального и конечного состояния системы. В уравнение, связывающее стандартные изменения энергии Гиббса, представляют известные константы равновесия

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ \quad (2.7)$$

и решают его относительно неизвестной константы. Уравнение (2.7) называют *уравнением стандартного (нормального) средства*.

Так как $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, то уравнение (2.7) можно записать в виде

$$-RT \ln K^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ. \quad (2.8)$$

Состав равновесной смеси газов вычисляют по константе равновесия и начальному нестехиометрическому составу смеси газов или, наоборот, рассчитывается константа равновесия по начальной нестехиометрической смеси газов и степени превращения.

Изменение энергии Гиббса при протекании химической реакции в газовой фазе



при постоянном давлении и постоянной температуре можно вычислить по *уравнению изотермы химической реакции*

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{p_C'^c \cdot p_D'^d}{p_A'^a \cdot p_B'^b} - \ln K_p \right), \quad (2.9)$$

где $p_A'^a, p_B'^b, p_C'^c, p_D'^d$ – начальные (неравновесные) парциальные давления реагирующих веществ.

Уравнение изотермы химической реакции может быть записано также следующим образом (при $V = \text{const}$ и $T = \text{const}$)

$$\Delta F = RT \left(\ln \frac{C_C'^c \cdot C_D'^d}{C_A'^a \cdot C_B'^b} - \ln K_C \right), \quad (2.10)$$

где $C_A'^a, C_B'^b, C_C'^c, C_D'^d$ – начальные концентрации реагирующих веществ.

По знаку ΔG и ΔF можно судить о возможности протекания данной реакции. Если согласно расчету $\Delta G_{p,T} < 0$, то реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении. Если $\Delta G_{p,T} > 0$, то данная реакция в прямом направлении самопроизвольно протекать не может. При $\Delta G_{p,T} = 0$ система находится в равновесии.

Приближенные данные о протекании реакции можно также получить по стандартному изменению энергии Гиббса реакции, которая определяется по уравнению

$$\Delta_r G^\circ = \sum (n\Delta G^\circ)_{\text{прод}} - \sum (n\Delta G^\circ)_{\text{исх}}. \quad (2.11)$$

Влияние температуры на константу равновесия выражается *уравнениями изобары и изохоры химической реакции*:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}; \quad (2.12)$$

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \quad (2.13)$$

Если допустить в первом приближении, что $\Delta H = const$ (это можно принять, если рассматривать изменение константы равновесия в небольшом температурном интервале), то в интегральной форме уравнение (2.12) имеет вид

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + const. \quad (2.14)$$

Интегрирование в пределах от T_1 до T_2 дает

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}. \quad (2.15)$$

Уравнения (2.14) и (2.15) позволяют определить достаточно точно $K_{p,2}$ при T_2 в небольшом интервале температур $T_1 \div T_2$, если известны $K_{p,1}$ и T_1 и тепловой эффект реакции, или вычислить тепловой эффект реакции, если известны значения констант равновесия при двух температурах.

При более точном интегрировании следует учитывать, что $\Delta H = f(T)$. Эту зависимость определяют по уравнению Кирхгофа

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT. \quad (2.16)$$

Из уравнения изобары химической реакции (2.12) следует

$$\Delta H = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dT}. \quad (2.17)$$

Таким образом, зная зависимость константы равновесия от температуры, можно по уравнению (2.17) вычислить тепловой эффект реакции для данной температуры.

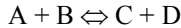
Примеры решения типовых задач

Пример 1. Обратимая реакция описывается уравнением



Смешали по 1 моль всех веществ. После установления равновесия в смеси обнаружено 1,5 моль вещества С. Определите константу равновесия при данных условиях.

Решение. В ходе реакции



образовалось $1,5 - 1 = 0,5$ моль вещества С, следовательно, в реакцию вступило по 0,5 моль А и В и образовалось 0,5 моль D. Количества веществ в смеси после установления равновесия равны:

$$n(A) = 1 - 0,5 = 0,5; n(B) = 1 - 0,5 = 0,5; n(C) = 1,5;$$

$$n(D) = 1 + 0,5 = 1,5 \text{ моль.}$$

Константа равновесия равна

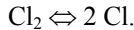
$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{1,5 \cdot 1,5}{0,5 \cdot 0,5} = 9.$$

В данном случае (число моль исходных веществ равно числу моль продуктов реакции) константа равновесия безразмерна, вместо концентраций можно подставить количества веществ.

Ответ: 9.

Пример 2. Вычислите процент разложения молекулярного хлора на атомы, если константа равновесия составляет $4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а исходная концентрация хлора равна 0,04 моль/л.

Решение. Разложение молекулярного хлора на атомы идет по реакции



Обозначим через x убыль концентрации Cl_2 к моменту наступления равновесия. Тогда равновесная концентрация атомов хлора равна $2x$, а молекулярного хлора – $(0,04 - x)$ моль/л. Подставим равновесные концентрации в выражение закона действующих масс и найдем x :

$$K_C = \frac{C_{Cl}^2}{C_{Cl_2}} = \frac{(2x)^2}{0,04 - x} = 4,2 \cdot 10^{-4};$$

$$4x^2 = 0,04 \cdot 4,2 \cdot 10^{-4} - 4,2 \cdot 10^{-4} x;$$

$$x^2 + 1,05 \cdot 10^{-4} - 4,1 \cdot 10^{-6} = 0;$$

$x_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (значение $x_2 \approx -1 \cdot 10^{-3}$ не имеет физического смысла).

Процент разложения молекулярного хлора на атомы составляет

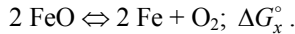
$$\eta_{Cl_2} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-2}} \cdot 100 = 5\% .$$

Ответ: 5%.

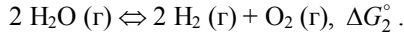
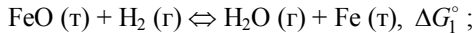
Рассмотрим пример на **метод комбинирования реакций**.

Энергия Гиббса есть функция состояния, поэтому ее изменение в процессе реакции не зависит от промежуточных стадий реакции, а определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции. Следовательно, при расчете ΔG° можно поступать так же, как при вычислении тепловых эффектов по закону Гесса.

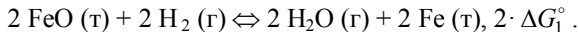
Пример 3. Определите константу равновесия реакции



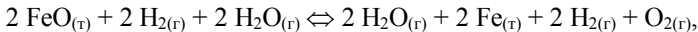
Решение. Давление кислорода над FeO при такой реакции ничтожно мало и точно измерить его не представляется возможным. Поэтому подбирают реакции с известными значениями ΔG° так, чтобы можно было определить ΔG_x° :



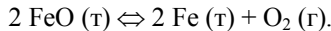
Запишем первую реакцию следующим образом:



Складывая уравнения реакций, получаем



или



Следовательно, $\Delta G_x^\circ = 2 \cdot \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$.

Подобным образом можно комбинировать не только ΔG° , но и константы равновесия. Для приведенного выше случая

$$\Delta G_x^\circ = -RT \ln K_{p_x}; \Delta G_1^\circ = -RT \ln K_{p_1}; \Delta G_2^\circ = -RT \ln K_{p_2} .$$

Соответственно

$$-RT \ln K_{p_x} = -2RT \ln K_{p_1} - RT \ln K_{p_2} \quad \text{или} \quad K_{p_x} = K_{p_1}^2 K_{p_2} .$$

Ответ: $K_{p_x} = K_{p_1}^2 K_{p_2}$.

Пример 4. При 1000 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па из исходной смеси, содержащей 1 моль SO_2 и 0,6 моль O_2 , при достижении равновесия образовалось 0,22 моль SO_3 . Определите K_p для реакции $2 \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{SO}_3$.

Решение. На образование 0,22 моль SO_3 согласно уравнению реакции израсходовано 0,22 моль SO_2 и 0,11 моль кислорода. Запишем числа моль участников реакции реакции:

	2SO_2	+	O_2	\rightleftharpoons	2SO_3
в исходной смеси	1		0,6		0
в равновесной смеси	0,78		0,49		0,22

Отсюда $\sum n_i = 0,22 + 0,78 + 0,49 = 1,49$ моль.

$$p_{\text{SO}_2} = x_{\text{SO}_2} p = \frac{0,78}{1,49} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 5,31 \cdot 10^4 \text{ Па};$$

$$p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} p = \frac{0,49}{1,49} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 3,22 \cdot 10^4 \text{ Па};$$

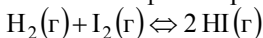
$$p_{\text{SO}_3} = x_{\text{SO}_3} p = \frac{0,22}{1,49} \cdot 1,013 \cdot 10^5 = 1,5 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Константа равновесия равна

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2}{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}} = \frac{(1,5 \cdot 10^4)^2}{(5,31 \cdot 10^4)^2 \cdot 3,32 \cdot 10^4} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-1}.$$

Ответ: $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-1}$.

Пример 5. Константа равновесия газофазной реакции



при некоторой температуре равна 40. Определите, сколько процентов водорода и йода перейдет в HI при этой температуре, если исходные концентрации этих веществ составляют $C_{\text{I}_2} = 0,01$ моль/л, $C_{\text{H}_2} = 0,03$ моль/л.

Решение. Обозначим уменьшение концентрации водорода и йода через x . Следовательно, равновесные концентрации составят $[\text{I}_2] = (0,01 - x)$ моль/л; $[\text{H}_2] = (0,03 - x)$ моль/л; $[\text{HI}] = 2x$ моль/л.

Для вычисления x подставим числовые значения равновесных концентраций в выражение для константы равновесия

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{(2x)^2}{(0,01 - x) \cdot (0,03 - x)} = 40.$$

Уравнение имеет два корня: $x_1 = 0,0349$ моль/л и $x_2 = 0,0096$ моль/л.

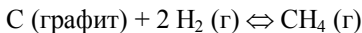
Из двух значений x надо выбрать то, которое соответствует условию задачи. Исходная концентрация йода равна 0,01 моль/л, следовательно, уменьшение концентрации йода не может быть равным x_1 и решением задачи будет $x_2 = 0,0096$ моль/л.

Таким образом, из 0,01 моль/л йода и 0,03 моль/л водорода прореагировало по 0,0096 моль/л, что составляет соответственно для йода и водорода

$$\frac{0,0096 \cdot 100}{0,01} = 96\%; \quad \frac{0,0096 \cdot 100}{0,03} = 32\% .$$

Ответ: 96; 32%.

Пример 6. Для реакции



константа равновесия при 300°C $K_p = 153 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$. Вычислите содержание метана в объемных процентах в равновесной смеси при 300°C и $10,13 \cdot 10^5 \text{ Па}$.*

Решение. Для рассматриваемой гетерогенной реакции $\Delta n = -1$, следова-

тельно, по уравнению (2.4) $K_p = \frac{K_x}{p}$, тогда

$$K_x = K_p p = 153 \cdot 10^{-5} \cdot 10,13 \cdot 10^5 = 1549,89 .$$

Пусть x – молярная доля водорода в равновесной смеси, тогда $(1 - x)$ – молярная доля метана, учитывая, что $K_x = \frac{x_{\text{CH}_4}}{x_{\text{H}_2}^2}$, имеем

$$K_x = \frac{1-x}{x^2} = 1549,89 .$$

Решаем квадратное уравнение $1549,89x^2 + x - 1 = 0$:

$x_1 = 0,025$ (значение $x_2 < 0$ не имеет физического смысла).

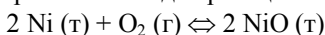
$$x_{\text{CH}_4} = 1 - 0,025 = 0,975 .$$

* **Примечания.** Объемный процент (об. %) газа в смеси равен молярной доле газа, умноженной на 100. Понятия «объемный процент» и «молярный процент» идентичны (для идеальных газов) – это следствие закона Авогадро. Выходом продукта называется отношение его числа моль к общему числу моль в равновесной смеси, выраженное в процентах.

Следовательно, в равновесной смеси содержание метана равно 97,5% (об.).

Ответ: 97,5%.

Пример 7. Давление диссоциации NiO при 600°C равно $5,3 \cdot 10^{-17}$ гПа. Определите изменение энергии Гиббса для реакции



при этой температуре, если кислород взят под давлением $1,013 \cdot 10^5$ Па.

Решение.

1. Определяем константу равновесия данной реакции

$$K_p = \frac{1}{p_{\text{O}_2}}.$$

$$p_{\text{O}_2} = 5,3 \cdot 10^{-15} \text{ Па, отсюда } K_p = \frac{1}{5,3 \cdot 10^{-15}} \text{ Па}^{-1}.$$

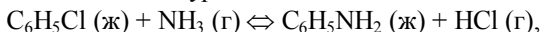
2. Определяем изменение энергии Гиббса по уравнению (2.9):

$$\Delta G = 8,314 \cdot 873 \left(\ln \frac{1}{1,013 \cdot 10^5} - \ln \frac{1}{5,3 \cdot 10^{-15}} \right) = -322,2 \text{ кДж};$$

$\Delta G < 0$, реакция протекает в прямом направлении.

Ответ: -322,2 кДж.

Пример 8. Возможен ли термодинамический процесс получения анилина из хлорбензола и аммиака по уравнению



если известны стандартные изменения энергии Гиббса образования веществ, участвующих в данной реакции:

$$\Delta G_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{ж})}^\circ = 198,4 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{\text{NH}_3(\text{г})}^\circ = -16,63 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2(\text{ж})}^\circ = 153,1 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{\text{HCl}(\text{г})}^\circ = -95,28 \text{ кДж/моль?}$$

Решение. Вычисляем стандартное изменение энергии Гиббса реакции по уравнению (2.11)

$$\Delta G^\circ = \sum (n\Delta G^\circ)_{\text{прод}} - \sum (n\Delta G^\circ)_{\text{исх}} =$$
$$= (153,1 + (-95,28)) - (-16,63 + 198,4) = -123,95 \text{ кДж};$$

$\Delta G < 0$, следовательно, процесс возможен.

Ответ: процесс возможен.

Пример 9. Давление диссоциации MgCO_3 при 813 К равно $0,996 \cdot 10^5$ Па, а при 843 К – $1,786 \cdot 10^5$ Па. Вычислите тепловой эффект реакции разложения магнетита



и рассчитайте, при какой температуре давление диссоциации будет равно $1,013 \cdot 10^5$ Па.

Решение. Определяем ΔH из уравнения (2.15):

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}}}{T_2 - T_1};$$

$$\Delta H = \frac{8,314 \cdot 813 \cdot 843 \cdot \ln \frac{1,786 \cdot 10^5}{0,996 \cdot 10^5}}{30} = 111 \text{ кДж.}$$

Определяем T_2 при давлении диссоциации $1,013 \cdot 10^5$ Па:

$$\frac{T_2 - T_1}{T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{RT_1 \ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}}}{\Delta H};$$

$$1 - \frac{813}{T_2} = \frac{8,314 \cdot 813 \cdot \ln \frac{1,013 \cdot 10^5}{0,996 \cdot 10^5}}{111 \cdot 10^3} = 1,03 \cdot 10^{-3},$$

отсюда $T_2 = 813,8$ К.

Ответ: 111 кДж; 813,8 К.

Задачи

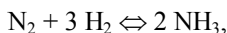
1. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \Leftrightarrow 2 \text{HI}$ при 717 К $K_p = 50$. 1 моль HI нагревают до 717 К. Какое количество HI при этом разложится?

Ответ: 0,22 моль.

2. Вычислите константу равновесия для протекающей в газовой фазе реакции $\text{H}_2 (\text{г}) + \text{I}_2 (\text{г}) \Leftrightarrow 2 \text{HI} (\text{г})$, если известно, что при данных условиях исходные концентрации водорода и йода составляли по 0,02 моль/л, а равновесная концентрация HI была равной 0,03 моль/л.

Ответ: 36.

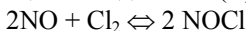
3. Вычислите константу равновесия системы



если в состоянии равновесия при температуре T концентрация аммиака составляет 0,4 моль/л, азота 0,03 моль/л, а водорода 0,1 моль/л.

Ответ: $5333,3 \text{ (моль/л)}^{-2}$.

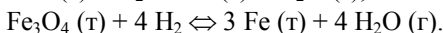
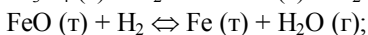
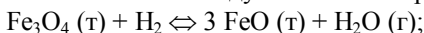
4. Исходные концентрации оксида азота (II) и хлора в системе



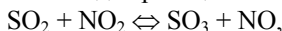
составляют соответственно 0,5 моль/л и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия системы, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% оксида азота (II).

Ответ: 0,417 моль/л.

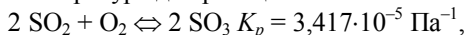
5. Найдите зависимость между константами равновесия реакций:



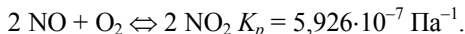
6. Рассчитайте K_p при 727 К для реакции



если при данной температуре для реакции



а для реакции



Ответ: 7,6.

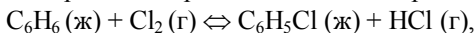
7. Закрытый сосуд, содержащий 7,2 моль H_2 и 4,008 моль I_2 , нагрет до 445°C . При достижении равновесия образовалось 7,4 моль HI . Найдите выход HI , если исходить из 2,6 моль H_2 и 2 моль I_2 .

Ответ: 3,5 моль.

8. Сколько моль HI образуется в системе $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HI}$ из 1 моль I_2 и 2 моль H_2 , если константа равновесия при температуре 717 К равна 50?

Ответ: 1,87 моль.

9. Возможен ли при 25°C термодинамический процесс

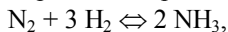


если при этой температуре $\Delta G^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}))=124,6 \text{ кДж/моль}$;

$\Delta G^\circ(\text{HCl}(\text{г}))=-95,28 \text{ кДж/моль}$; $\Delta G^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}(\text{ж}))=198,4 \text{ кДж/моль}$?

10. Для реакции $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ при 25°C $K_C = 4$. В каком направлении пойдет реакция, если смешать 50 г уксусной кислоты, 27 г спирта, 37 г эфира и 54 г воды?

11. Определите, будет ли при 450°C протекать реакция



если взять начальные концентрации азота, водорода и аммиака 5; 3 и 6 моль/л, соответственно. K_C этой реакции при 450°C равна 1,93 (л/моль)².

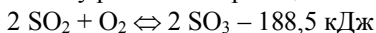
12. Для реакции $2 \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + \text{O}_2$ $K_p = 4,033 \cdot 10^{-16}$ Па при 1000 К. Вычислите константу равновесия этой реакции при 2000 К, если среднее значение теплового эффекта $Q_p = 561,3$ кДж/моль.

Ответ: 0,183 Па.

13. Давление диссоциации CaCO_3 при температуре 1150 К равно $0,669 \cdot 10^5$ Па, теплота диссоциации 167,36 кДж/моль. Определите температуру, при которой давление диссоциации CaCO_3 равно $1,013 \cdot 10^5$ Па.

Ответ: 1178 К.

14. Вычислите константу равновесия реакции



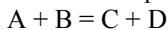
при 1000 К, если при 900 К $K_p = 2,3 \cdot 10^{-7}$ Па⁻¹.

Ответ: $1,85 \cdot 10^{-8}$ Па⁻¹.

15. В газофазной реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HBr}$ при постоянной температуре равновесная смесь газов содержит 0,4 моль/л H_2 , 0,1 моль Br_2 , 0,4 моль/л HBr . В сосуд, содержащий эту смесь, ввели дополнительно 0,3 моль/л Br_2 (г). Определите концентрации всех веществ в сосуде после установления нового равновесия.

Ответ: 0,3; 0,3; 0,6 моль/л.

16. После смешения газов А и В в газофазной реакции



устанавливается равновесие при следующих концентрациях:

$$[\text{A}] = 0,05 \text{ моль/л}, [\text{C}] = 0,02 \text{ моль/л}.$$

Константа равновесия $K_C = 4 \cdot 10^{-2}$. Найдите исходные концентрации веществ А и В.

Ответ: 0,07; 0,22 моль/л.

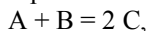
17. K_p некоторой реакции в стандартных условиях равна 10. В каком направлении протекает реакция?

18. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 (\text{г}) + \text{I}_2 (\text{г}) = 2\text{HI} (\text{г})$ при температуре 298 К равна 50. Будет ли происходить образование $\text{HI} (\text{г})$ при этой температуре и начальных концентрациях реагентов $C^\circ(\text{H}_2) = 0,5$ моль/л, $C^\circ(\text{I}_2) = 0,25$ моль/л, $C^\circ(\text{HI}) = 5$ моль/л?

19. Перечислите факторы, которые влияют на численное значение константы равновесия K_p .

20. Зависит ли константа равновесия K_p от концентрации реагирующих веществ? Аргументируйте свой ответ.

21. Выразите константу равновесия K_p реакции между идеальными газами А и В, взятыми в стехиометрическом отношении



обозначив через x число моль образовавшегося соединения С (г), а через p – равновесное давление.

22. В системе установилось равновесие $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 NO$. Равновесные концентрации N_2 , O_2 и NO в системе соответственно равны 0,2; 0,1 и 0,2 моль/л. Определите исходные концентрации N_2 и O_2 . В ответе укажите концентрацию азота.

Ответ: 0,3 моль/л.

23. В системе установилось равновесие $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$. В состоянии равновесия количество аммиака в системе равно 4 моль. Определите исходную массу водорода, если известно, что к моменту установления равновесия прореагировало 80% водорода.

Ответ: 15 г.

24. В системе установилось равновесие $2 SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 SO_3$. Равновесная концентрация SO_3 равна 0,1 моль/л. Определите равновесную концентрацию O_2 , если известно, что к моменту установления равновесия прореагировало 40% кислорода.

Ответ: 0,075 моль/л.

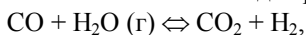
25. В сосуде смешали 4,4 г CO_2 и 0,4 г H_2 . При температуре T установилось равновесие $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$. К моменту установления равновесия прореагировало 25% водорода. Определите выход (в %) CO .

Ответ: 16,7%.

26. Для реакции $CO + H_2O (г) \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ при 800 К $K_p = 4,12$. Смесь, состоящую из 20% (мас.) и 80% (мас.) H_2O , нагревают до 800 К. Определите равновесный состав смеси и выход водорода, если был взят 1 кг водяного пара.

Ответ: 13,25%.

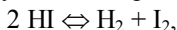
27. Определите равновесный состав смеси для реакции



если известно, что при 930,5 К $K_p = 1$, а до начала реакции были смешаны 3 моль CO и 4 моль H₂O.

Ответ: 24,5% CO₂ и H₂; 18,3% CO; 32,7% H₂O.

28. Определите равновесную концентрацию водорода в системе



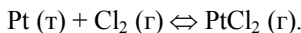
если исходная концентрация HI составляет 0,05 моль/л, а константа равновесия $K = 0,02$.

Ответ: $5,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

29. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \Leftrightarrow 2 \text{HI}$ константа равновесия $K_p = 50$. Рассчитайте, сколько моль водорода надо взять на каждый моль йода, чтобы I₂ при 444°C превратился на 90% в иодид водорода.

Ответ: 1,548 моль.

30. Когда платина нагревается в присутствии газообразного хлора, протекает реакция



При 1000 К $\Delta G_{1000}^\circ = 58,6$ кДж. Каким будет парциальное давление PtCl₂, если давление Cl₂ равно $1,013 \cdot 10^5$ Па?

Ответ: 88 Па.

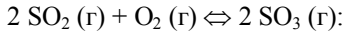
31. Равновесие реакции $\text{ZnO} (\text{т}) + \text{CO} (\text{г}) \Leftrightarrow \text{Zn} (\text{т}) + \text{CO}_2 (\text{г})$, $\Delta H > 0$ сместится в сторону исходных веществ при:

- а) увеличении общего давления;
- б) увеличении парциального давления CO₂;
- в) уменьшении температуры;
- г) уменьшении объема.

32. Константы равновесия, выраженные через равновесные парциальные давления, молярные доли или молярные концентрации, численно совпадают для реакций:

- а) $\text{H}_2 (\text{г}) + \text{I}_2 (\text{г}) \Leftrightarrow 2 \text{HI} (\text{г})$;
- б) $\text{CH}_4 (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) \Leftrightarrow \text{CO} (\text{г}) + 3 \text{H}_2 (\text{г})$;
- в) $2 \text{SO}_2 (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г}) \Leftrightarrow 2 \text{SO}_3 (\text{г})$;
- г) $\text{CO} (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) \Leftrightarrow \text{CO}_2 (\text{г}) + \text{H}_2 (\text{г})$;
- д) $\text{CH}_4 (\text{г}) + \text{CO}_2 (\text{г}) \Leftrightarrow 2 \text{CO} (\text{г}) + 2 \text{H}_2 (\text{г})$;
- е) $2 \text{NO}_2 (\text{г}) \Leftrightarrow 2 \text{NO} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г})$;
- ж) $\text{N}_2 (\text{г}) + 3 \text{H}_2 (\text{г}) \Leftrightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{г})$.

33. Уравнение изотермы Вант-Гоффа для химической реакции



$$\text{а) } \Delta G = RT \left(\ln \frac{p'_{\text{SO}_2}{}^2 \cdot p'_{\text{O}_2}}{p'_{\text{SO}_3}{}^2} - \ln K_p \right);$$

$$\text{б) } \Delta G = RT \left(\ln K_p - \ln \frac{p'_{\text{SO}_3}{}^2}{p'_{\text{SO}_2}{}^2 \cdot p'_{\text{O}_2}} \right);$$

$$\text{в) } \Delta G = RT \left(\ln \frac{p'_{\text{SO}_3}{}^2}{p'_{\text{SO}_2}{}^2 \cdot p'_{\text{O}_2}} - \ln K_p \right);$$

$$\text{г) } \Delta G = RT \left(\ln \frac{p'_{\text{SO}_3}{}^2}{p'_{\text{SO}_2}{}^2 \cdot p'_{\text{O}_2}} + \ln K_p \right).$$

34. Правая часть уравнения изохоры химической реакции, соответствующая левой части $\frac{d \ln K_p}{dT}$,

$$\text{а) } \frac{\Delta U}{RT^2};$$

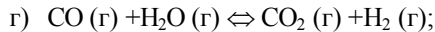
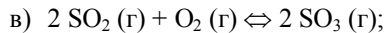
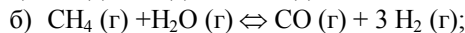
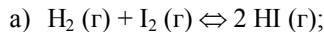
$$\text{б) } \frac{Q_p}{RT^2};$$

$$\text{в) } \frac{\Delta H}{RT^2};$$

$$\text{г) } \frac{Q_V}{RT^2};$$

$$\text{д) } \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}.$$

35. Константы равновесия K_p , K_C , K_x связаны соотношением $K_p = K_C (RT)^2 = K_x p^2$ для реакций:



- д) $\text{CH}_4 (\text{г}) + \text{CO}_2 (\text{г}) \Leftrightarrow 2\text{CO} (\text{г}) + 2 \text{H}_2 (\text{г})$;
е) $2 \text{NO}_2 (\text{г}) \Leftrightarrow 2 \text{NO} (\text{г}) + \text{O}_2 (\text{г})$;
ж) $\text{N}_2 (\text{г}) + 3 \text{H}_2 (\text{г}) \Leftrightarrow 2 \text{NH}_3 (\text{г})$.

3. Гетерогенное равновесие

На практике приходится иметь дело с системами однородными (гомогенными) и неоднородными (гетерогенными).

Гомогенными называются такие физико-химические системы, все части которых одинаковы по своему составу, физическим и химическим свойствам. Примеры гомогенных систем: смеси газов, жидкая вода, лед, ненасыщенный раствор.

Гетерогенными называются физико-химические системы, имеющие поверхности (границы) раздела, по которым соприкасаются однородные части (две и более), отличающиеся по своему составу и свойствам. Так, гетерогенными являются системы: насыщенный раствор соли в равновесии с паром и кристаллами, многие металлические сплавы и горные породы (например, гранит, состоящий из кристаллов кварца, полевого шпата и слюды).

Фаза – это совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по физическим и химическим свойствам и отделенных от других частей системы границей раздела.

Индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены из системы и длительное время существовать вне ее, называются *компонентами* (или *составными частями системы*).

Если компоненты не реагируют друг с другом, то их число (n) равно числу *независимых* (т.е. достаточных для образования всех фаз системы) *компонентов* (K).

Если в системе протекают химические реакции, то число независимых компонентов меньше числа компонентов

$$K = n - r, \quad (3.1)$$

где r – число химических реакций, протекающих в системе. При этом не имеет значения, какие именно вещества считать независимыми компонентами, важно их число.

Термодинамической степенью свободы (вариантностью) системы называется число параметров, которые можно независимо менять, не меняя вид и число фаз, находящихся в равновесии.

В общем случае нет никаких ограничений для числа фаз, возможных в рассматриваемой системе, но *при равновесии число сосуществующих фаз не является произвольным*. Оно определяется *правилом фаз*, сформулированным в 1876 г. Гиббсом.

Число степеней свободы (f) равно числу независимых компонентов минус число фаз (Φ), находящихся в равновесии, плюс 2 (число переменных, определяющих состояние системы; обычно это температура и давление; возможны случаи, когда число таких переменных будет другим)

$$f = K - \Phi + 2. \quad (3.2)$$

Число степеней свободы в равновесных системах показывает число переменных (T , p , концентраций и др.), которые до определенного предела можно изменять, не меняя вид и число фаз, находящихся в равновесии.

Равновесие чистого вещества со своим насыщенным паром – простейший тип гетерогенного равновесия с участием газовой фазы.

Давлением насыщенного пара называется равновесное давление пара при постоянной температуре в условиях равенства скорости испарения и скорости конденсации.

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

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \quad (3.3)$$

где $\frac{dp}{dT}$ – изменение давления пара в зависимости от изменения температуры при равновесии сосуществующих фаз; ΔH – теплота фазового перехода; T – абсолютная температура фазового перехода; $\Delta V = V_2 - V_1$ – изменение объема при фазовом переходе.

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

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}, \quad (3.4)$$

где $\frac{dT}{dp}$ характеризует изменение температуры фазового перехода с изменением давления. В интегральной форме уравнение (3.4) имеет вид

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} \approx \frac{T\Delta V}{\Delta H}. \quad (3.5)$$

Для процессов испарения и возгонки объемом конденсированной фазы можно пренебречь по сравнению с объемом насыщенного пара. Считая, что пар подчиняется законам идеальных газов, можно рассчитать его объем по уравнению Менделеева – Клапейрона, тогда выражение (3.3) принимает вид

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (3.6)$$

где ΔH – молярная теплота парообразования или возгонки, которая считается постоянной в данном температурном интервале.

В интегральной форме уравнение (3.6) принимает вид

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (3.7)$$

При рассмотрении равновесия фаз в гетерогенных системах конечной целью анализа является установление взаимосвязей между параметрами, характеризующими состояние рассматриваемой системы. Зная зависимость между параметрами состояния, можно не только определить состояние равновесия гетерогенной системы, но и предсказать характер фазовых превращений при изменении параметров. Диаграммой фазового равновесия или диаграммой состояния называется графическое изображение соотношения между параметрами состояния. Реальная диаграмма состояния является в руках технологов рабочим инструментом определения направленности процессов, связанными с фазовыми переходами, выбора режимов термической обработки материалов, выбора оптимальных составов сплавов для определенного целевого назначения. Диаграммы состояния используются в таких важнейших областях, как материаловедение, галургия, нефтепереработка, химическая технология и в особенности технология микроэлектроники.

В области изучения фазовых равновесий работал крупнейший ученый и выдающийся деятель отечественной промышленности Н.С. Курнаков (1860–1941 гг.). Изучение Н.С. Курнаковым равновесий в различных солевых системах способствовало выяснению условий кристаллизации солей в природе, что дало возможность научно эксплуатировать соляные богатства нашей страны. Н.С. Курнаковым совместно с учениками были

решены такие важные соляные проблемы, как извлечение глауберовой соли $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ из вод Каспийского моря – Кара-Богаз-Гола, переработка соликамского карналлита $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с целью извлечения из него хлористого калия и получения фосфорно-аммиачно-калиевых концентрированных удобрений в форме, легко усвояемой растениями, и многие другие.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Определите наибольшее число фаз, которые могут находиться в равновесии в системе, состоящей из сахара и воды.

Решение. Из уравнения (3.2) число фаз, находящихся в равновесии,

$$\Phi = K + 2 - f = 2 + 2 - 0 = 4.$$

Ответ: 4.

Пример 2. При сплавлении солей KCl и NaNO_3 протекает реакция

$$\text{KCl} + \text{NaNO}_3 \leftrightarrow \text{KNO}_3 + \text{NaCl}.$$

Определите число степеней свободы, если жидкий расплав находится в равновесии с кристаллами NaNO_3 .

Решение. Число независимых компонентов находим по формуле (3.1)

$$K = 4 - 1 = 3.$$

$\Phi = 2$ (жидкий расплав и кристаллы NaNO_3). Соли KCl , NaNO_3 , KNO_3 и NaCl нелетучи, поэтому можно считать систему конденсированной; для таких систем фактор давления не учитывают (оно фактически не влияет на такие системы) и правило фаз записывается в виде

$$\Phi = K + 1 - f = 3 + 1 - 2 = 2.$$

Ответ: 2 – система двухвариантна.

Пример 3. Температура кипения ртути при нормальном атмосферном давлении 357°C . Удельная теплота парообразования $283,2$ Дж/г. Определите изменение упругости пара ртути при изменении температуры на 1° вблизи температуры кипения ртути при нормальном атмосферном давлении.

Решение. Используем формулу (3.6); из нее следует

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT^2} = \frac{\Delta H_{\text{уд}} \cdot M \cdot p}{RT^2}.$$

$$Ar_{\text{Hg}} = 200,6 \text{ г/моль}; T = 357 + 273 = 630 \text{ К}; p = 101325 \text{ Па}.$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{283,2 \cdot 200,6 \cdot 101325}{8,314 \cdot 630^2} = 1744 \frac{\text{Па}}{\text{К}}.$$

Ответ: 1744 Па/К.

Пример 4. Удельная теплота плавления нафталина при его нормальной температуре плавления 80°C равна 149,25 Дж/г. Разность удельных объемов в жидком и твердом состояниях при температуре плавления $0,146 \text{ см}^3/\text{г}$. Определите изменение температуры плавления нафталина при увеличении давления в 100 раз по сравнению с нормальным атмосферным давлением.

Решение. Используем уравнение (3.4), взяв все величины в СИ (ΔV в $\text{м}^3/\text{кг}$, ΔH в Дж/кг),

$$\frac{dT}{dp} = \frac{353 \cdot 0,146 \cdot 10^{-3}}{149,25 \cdot 10^3} = 3,453 \cdot 10^{-7} \frac{\text{К}}{\text{Па}}.$$

Изменение температуры плавления $\Delta T_{\text{пл}}$ при увеличении давления в 100 раз по сравнению с нормальным атмосферным давлением (т.е. при $1,013 \cdot 10^7 \text{ Па}$) равно

$$\Delta T = p \cdot \frac{dT}{dp} = 1,013 \cdot 10^7 \cdot 3,453 \cdot 10^{-7} = 3,5 \text{ К}.$$

Ответ: 3,5 К.

Задачи

1. Пользуясь правилом фаз, найдите число степеней свободы, которыми обладает система, состоящая из смеси: NH_4Cl , NH_3 и HCl при очень низкой температуре.

Ответ: $f = 2$.

2. Вычислите максимальное число степеней свободы и максимальное число фаз, находящихся в равновесии в однокомпонентной и двухкомпонентной системах.

3. Чему равны наибольшее число степеней свободы и число фаз, находящихся в равновесии в трехкомпонентной системе?

Ответ: $f = 4$, $\Phi = 5$.

4. Скрытая теплота плавления нафталина при температуре плавления $352,9 \text{ К}$ равна $19,08 \text{ кДж/моль}$. Изменение температуры плавления при

увеличении давления на 1 Па $dT/dP=0,0346 \cdot 10^{-5}$ К/Па. Определите разность удельных объемов в жидком и твердом состоянии.

Ответ: $0,146 \cdot 10^{-3}$ м³/кг.

5. Найдите число степеней свободы при затвердевании расплавленного чистого металла, сплава из двух металлов, образующих одну кристаллическую структуру и сплава из двух металлов, образующих две кристаллические структуры.

Ответ: 0; 1; 0.

6. Определите фазовый состав и число степеней свободы системы $\text{CaC}_2(\text{т}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{т})$.

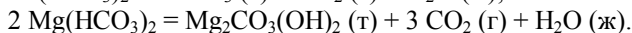
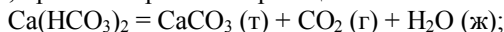
7. Какое максимальное число фаз может иметь сплав, состоящий из свинца, олова и висмута?

8. Какое максимальное число фаз может иметь система, состоящая из раствора хлористого кальция, хлористого стронция и хлористого бария в воде?

9. Возможно ли существование однокомпонентной системы, состоящей из четырех фаз?

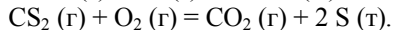
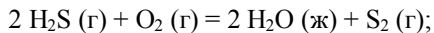
10. Возможно ли существование пяти фаз в двухкомпонентной и трехкомпонентной системе?

11. Временная жесткость воды связана с наличием в ней растворимых солей $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. При кипячении воды соли выпадают в осадок, при этом протекают реакции:



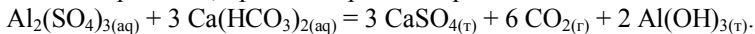
Определите фазовый состав системы, число независимых компонентов и число степеней свободы.

12. При очистке воздуха активированным углем при 40°C протекают реакции:



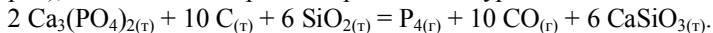
Примените к этой системе правило фаз.

13. В процессах водоочистки большую роль играет коагулирование коллоидных примесей, при этом протекает реакция



Определите фазовый состав и число степеней свободы системы.

14. Фосфор получают восстановлением и возгонкой его в электрической печи из шихты, содержащей фосфорнокислый кальций (апатит или фосфорит), кокс и песок. Процесс протекает по уравнению



Определите число фаз, число независимых компонентов и число степеней свободы этой системы.

15. Определите число степеней свободы в системе лед \leftrightarrow вода \leftrightarrow пар.

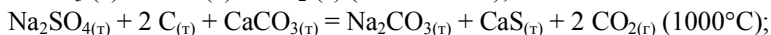
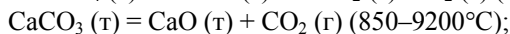
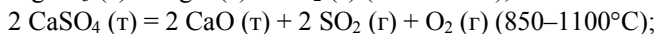
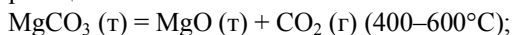
16. Определите вариантность системы, состоящей из раствора K_2SO_4 и Na_2SO_4 в воде, в присутствии паров воды и кристаллов обеих солей.

17. В стеклоплавильных печах протекают реакции:



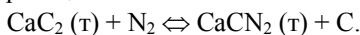
Примените правило фаз к каждой реакции в отдельности.

18. В керамическом производстве при разных температурах протекают реакции:



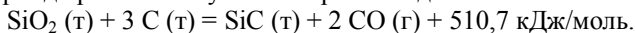
Примените правило фаз к каждой реакции в отдельности.

19. Цианамид кальция получают нагреванием в печи карбида кальция в атмосфере азота по реакции



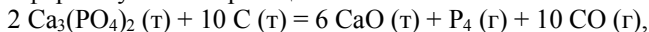
Определите фазовый состав и число степеней свободы системы.

20. Карбид кремния получают нагревание до 2000°C смеси пека и угля



Определите фазовый состав и число степеней свободы системы.

21. Фосфор получают по реакции



которая протекает при 1 атм и 1385°C с поглощением большого количества тепла ($\Delta H = 3507 \text{ Дж}$). Определите фазовый состав и число степеней свободы системы.

22. Давление паров расплавленного цинка при $720,4^{\circ}\text{C}$ $10853,3$ Па, а при 836°C $47481,5$ Па. Определите среднюю теплоту испарения цинка в заданном интервале температур.

Ответ: $116,9$ кДж/моль.

23. Давление насыщенных паров ртути при 90°C $20,91$ Па, а при 100°C $36,16$ Па. Определите теплоту испарения 10 кг ртути в указанном интервале температур и давление насыщенных паров ртути при 106°C .

Ответ: 3074 кДж; $49,54$ Па.

24. Вычислите давление насыщенных паров сероуглерода при -10°C , если давление пара при 0°C 16929 Па. Скрытая теплота парообразования сероуглерода $363,3$ Дж/г.

Ответ: 10660 Па.

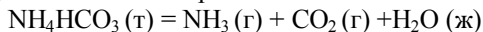
25. Температура плавления свинца $327,4^{\circ}\text{C}$, разность молярных объемов свинца в жидком и твердом состояниях $0,66$ см³/моль. Скрытая теплота плавления свинца $23,04$ Дж/г. Определите изменение температуры плавления при давлении, превышающем нормальное в 10 раз.

Ответ: на $0,0757$ °.

26. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса описывает зависимость равновесного давления от температуры для системы

- а) однокомпонентной однофазной;
- б) однокомпонентной двухфазной;
- в) двухкомпонентной однофазной;
- г) двухкомпонентной двухфазной;
- д) двухкомпонентной трехфазной.

27. Находящаяся в состоянии равновесия система



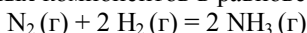
- а) гомогенная однофазная;
- б) гетерогенная двухфазная;
- в) гетерогенная однофазная;
- г) гомогенная двухфазная;
- д) гетерогенная трехфазная;
- е) гетерогенная четырехфазная.

28. Число степеней свободы системы, состоящей из K независимых компонентов и Φ фаз, на которую из внешних условий влияют только давление и температура

- а) $K + \Phi + 2$;

- б) $K + \Phi - 2$;
- в) $K - \Phi + 2$;
- г) $K - \Phi - 1$;
- д) $K - \Phi + 1$;
- е) $K - \Phi - 2$.

29. Число независимых компонентов в равновесной системе



- а) 1;
- б) 2;
- в) 3;
- г) 4;
- д) 5;
- е) 6.

30. Наибольшее число различных фаз, которые могут сосуществовать в равновесии в двухкомпонентной гетерогенной системе, на которую из внешних условий влияют только температура и давление

- а) 1;
- б) 2;
- в) 3;
- г) 4;
- д) 5;
- е) 6.

4. Растворы

Растворы имеют огромное значение в природе, технике и быту. Многие химические реакции протекают в растворах. Растения усваивают вещества в виде растворов. Усвоение пищи связано с переводом питательных веществ в раствор. Все природные воды, а также физиологические жидкости – кровь, лимфа и др. – являются растворами.

Растворы – это гомогенные системы, состоящие из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия.

Растворы могут быть газовыми, жидкими и твердыми. С точки зрения термодинамики компоненты раствора равноценны, но на практике часто используют понятия растворитель и растворенные вещества. Обычно растворителем называют компонент, находящийся в избытке или являющийся жидкостью. От химических соединений растворы отличаются тем, что их состав в определенных границах может изменяться непрерывно. Важнейшей характеристикой раствора является его состав, который вы-

ражается как количество растворенного вещества, отнесенное к определенному количеству раствора или растворителя, либо к определенному объему раствора.

Молярная концентрация – это отношение количества растворенного вещества к объему раствора; ее размерность моль/л.

Молярная доля компонента – это отношение числа моль данного компонента к числу моль раствора.

Моляльная концентрация – это количество вещества, приходящееся на 1000 г растворителя.

Другие виды выражения состава раствора в теории растворов используются реже.

Пересчет концентрации для двухкомпонентных растворов можно осуществить с помощью следующих уравнений:

$$x_2 = \frac{n_2}{\sum n_i} = \frac{M_1 m_2}{1 + M_1 m_2} = \frac{M_2 C_2}{\rho - C_2(M_2 - M_1)}; \quad (4.1)$$

$$m_2 = \frac{x_2}{M_1(1 - x_2)} = \frac{n_2}{g} = \frac{C_2}{\rho - M_2 C_2}; \quad (4.2)$$

$$C_2 = \frac{\rho x_2}{M_1 + x_2(M_2 - M_1)} = \frac{\rho m_2}{1 + M_2 m_2} = \frac{n_2}{V}, \quad (4.3)$$

где x_2 – молярная доля компонента 2; m_2 – моляльная концентрация, моль/1 кг растворителя; C_2 – молярная концентрация, моль/л; n_1 и n_2 – число моль первого и второго компонентов; M_1 и M_2 – молярные массы первого и второго компонентов, соответственно; индекс 1 относится к растворителю; индекс 2 – к растворенному веществу, г/моль; ρ – плотность раствора, г/л; g – масса растворителя, кг; V – объем раствора, л.

Наиболее простые закономерности известны для идеальных растворов и бесконечно разбавленных растворов.

Идеальным называется раствор, в котором силы взаимодействия между молекулами разных видов (F_{A-B}) равны силам взаимодействия между молекулами одного вида (F_{A-A} и F_{B-B}).

Идеальные растворы могут образовываться из веществ, молекулы которых сходны по полярности, строению, химическому составу, например, бензол и толуол и др.

Смешение таких веществ происходит без поглощения или выделения теплоты ($\Delta H = 0$) и без изменения объема ($\Delta V = 0$), т.е. так, что объем полученного раствора равен сумме объемов компонентов.

При образовании идеального раствора из n_1 и n_2 моль компонентов 1 и 2

$$\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2), \quad \Delta G = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2), \quad (4.4)$$

где x – молярная доля (индекс 1 относится к растворителю, 2 – растворенному веществу).

Предельно разбавленным называется раствор, в котором концентрация растворенного вещества бесконечно мала.

Поведение идеального раствора зависит только от концентрации компонентов и температуры.

Коллигативные свойства – это свойства, которые зависят только от количества частиц растворенного вещества, но не от его природы. К ним относятся: понижение давления пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, осмотическое давление.

Парциальное давление пара любого компонента (p_i) идеального раствора связано с концентрацией зависимостью

$$p_i = p_i^\circ x_i^{\text{ж}}, \quad (4.5)$$

где p_i° – давление пара i -го компонента в чистом виде; $x_i^{\text{ж}}$ – молярная доля i -го компонента в растворе.

Уравнение (4.5) является выражением *закона Рауля*: *при постоянной температуре равновесное парциальное давление пара каждого компонента равно давлению насыщенного пара этого компонента в чистом виде при данной температуре, умноженному на его молярную долю в растворе.*

Иногда закон Рауля формулируют в другой форме: *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества.*

Математически это можно записать в виде

$$\frac{p_1^\circ - p_1}{p_1^\circ} = \frac{\Delta p}{p_1^\circ} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2, \quad (4.6)$$

где p_1° – давление пара над чистым растворителем; p_1 – давление пара растворителя над раствором данной концентрации; $\frac{\Delta p}{p_1^\circ}$ – относительное понижение давления пара растворителя; n_2 – число моль растворенного вещества; n_1 – число моль растворителя; x_2 – молярная доля растворенного вещества.

При диссоциации или ассоциации молекул растворенного вещества, в случае, если раствор очень разбавлен, n_2 во всех случаях заменяется произведением in_2 и закон Рауля принимает вид

$$\frac{\Delta p}{p_1^\circ} = \frac{in_2}{n_1 + in_2} \approx \frac{in_2}{n_1}. \quad (4.7)$$

Число i (коэффициент Вант-Гоффа) показывает, во сколько раз возросло число моль вследствие диссоциации (или уменьшилось вследствие ассоциации)

$$i = \frac{\text{общее число моль в состоянии диссоциации}}{\text{общее число моль до диссоциации}}. \quad (4.8)$$

Величина i связана со степенью диссоциации α

$$i = 1 + \alpha(k - 1), \quad (4.9)$$

где k – число молекул или ионов, на которые распадается одна молекула исходного вещества.

Температура кипения разбавленного раствора (T_k), содержащего нелетучее растворенное вещество, выше температуры кипения растворителя (T_k°). Повышение температуры кипения пропорционально концентрации растворенного вещества

$$\begin{aligned} \Delta T_k &= K_3 m, \\ \Delta T_k &= iK_3 m, \end{aligned} \quad (4.10)$$

где $\Delta T_k = T_k - T_k^\circ$ – повышение температуры кипения; m – молярная концентрация раствора; K_3 – постоянная величина, называемая эбулиоскопической константой; i – коэффициент Вант-Гоффа.

Величина K_3 зависит только от природы растворителя и может быть определена из уравнения

$$K_3 = \frac{R(T_k^\circ)^2}{1000L_{исп}}, \quad (4.11)$$

где T_k° – температура кипения чистого растворителя, К; $L_{исп}$ – удельная теплота испарения растворителя, Дж/г.

Измеряя повышение температуры кипения раствора, можно определить молярную массу растворенного вещества по уравнению

$$M_2 = \frac{1000K_3g_2}{g_1\Delta T_k}, \quad (4.12)$$

где M_2 – молярная масса растворенного вещества; g_2 – масса растворенного вещества; g_1 – масса растворителя.

Если растворенное вещество и растворитель не образуют твердого раствора, то температура замерзания твердого раствора (T_3) ниже температуры замерзания растворителя (T_3°). Для понижения температуры замерзания справедливы следующие соотношения

$$\begin{aligned} \Delta T_3 &= K_k m, \\ \Delta T_3 &= iK_k m, \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$K_k = \frac{R(T_3^\circ)^2}{1000L_{пл}}, \quad M_2 = \frac{1000K_k g_2}{g_1 \Delta T_3}, \quad (4.14)$$

где $\Delta T_3 = T_3^\circ - T_3$ – понижение температуры замерзания; K_k – криоскопическая константа растворителя; T_3° – температура замерзания чистого растворителя; $L_{пл}$ – удельная теплота плавления растворителя, Дж/г.

Осмотическое давление растворенного вещества равно гидростатическому давлению, достаточному, чтобы прекратить проникновение чистого растворителя в раствор через разделяющую их полупроницаемую перегородку.

Для разбавленных растворов справедлив *закон Вант-Гоффа*, согласно которому осмотическое давление равно давлению газа, которое оказывало бы растворенное вещество, находясь в идеальном газообразном состоянии и занимая объем, равный объему раствора, при той же температуре.

$$\begin{aligned}\pi &= CRT, \\ \pi &= iCRT,\end{aligned}\tag{4.15}$$

где π – осмотическое давление, Па; C – молярная концентрация раствора, моль/м³; i – коэффициент Вант-Гоффа.

Пользуясь законом Рауля, можно получить зависимость давления насыщенного пара над идеальным раствором от состава раствора, из которой следует, что составы жидкости и равновесного с ней пара в идеальных растворах не совпадают. Они одинаковы лишь тогда, когда давления насыщенного пара над чистыми компонентами одинаковы. Этот факт отражен в *первом законе Коновалова*: насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором относительно богаче тем компонентом, добавление которого к системе повышает общее давление пара.

Таким образом, пар, равновесный с жидкостью, обогащен более летучим компонентом, т.е. тем, который в чистом состоянии имеет более низкую температуру кипения. На различиях в составах раствора и равновесного с ним пара основан метод разделения смесей – *ректификация*.

В реальных системах возможны значительные отклонения на кривой зависимости давления пара над раствором от состава раствора и могут появляться точки экстремума: давление пара становится большим, чем давления насыщенного пара в чистом виде для каждого из компонентов или, соответственно, меньшим.

В точках, соответствующих максимуму или минимуму, состав пара совпадает с составом жидкости – это *второй закон Коновалова*.

Смеси, в которых совпадает состав жидкости и состав пара, называются *азеотропными*. Такие смеси путем перегонки разделить на чистые компоненты нельзя.

Распределение вещества в двух несмешивающихся растворителях.

Если к смеси двух несмешивающихся или ограниченно растворимых друг в друге жидкостей прибавить некоторое количество вещества распределяемого в обеих жидкостях, то оно распределяется между обоими слоями в определенном соотношении. При постоянной температуре отношение концентраций распределяемого вещества в двух фазах – величина постоянная

$$\frac{C_1}{C_2} = K.\tag{4.16}$$

Для достаточно концентрированных растворов вместо концентраций следует использовать активность

$$\frac{a_1}{a_2} = K. \quad (4.17)$$

В некоторых системах распределяющееся вещество вследствие диссоциации или ассоциации его молекул обладает неодинаковой величиной частиц в разных растворителях. В таких случаях закон распределения записывается в виде

$$\frac{C_1^n}{C_2} = K, \quad (4.18)$$

где $n = \frac{M''}{M'}$; M' – средняя молярная масса распределяющегося вещества в первой фазе; M'' – средняя молярная масса распределяющегося вещества во второй фазе.

Величина K в уравнениях (4.16) – (4.18) зависит от природы системы, температуры и от способа выражения концентрации. Эти уравнения – математическое выражение закона *Нернста – Шилова*:

распределение каждого из растворенных веществ между двумя фазами при постоянной температуре определяется индивидуальным коэффициентом распределения, величина которого не зависит от присутствия других веществ.

Растворенное вещество можно извлечь из раствора, добавляя к нему другой растворитель, не смешивающийся с первым. Полнота извлечения (экстрагирования) будет гораздо большей, если раствор обрабатывать многократно малыми порциями растворителя, отделяя всякий раз полученный экстракт от первоначального раствора, чем при однократной обработке раствора сразу большой порцией растворителя.

Чем больше коэффициент распределения в пользу второго растворителя, тем эффективнее можно извлечь из раствора растворенное вещество.

Экстракцией называется физический процесс разделения гомогенной смеси (раствора) двух или более веществ на ее компоненты с помощью вспомогательного растворителя (экстрагента), добавление которого вызывает расслаивание раствора.

Общая масса вещества (g), извлеченного при экстрагировании из водного раствора, равна

$$g = g_0 - g_n = g_0 \left[1 - \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n \right], \quad (4.19)$$

где g_0 – начальная масса вещества в водном растворе; g_n – масса неизвлеченного вещества в водном растворе после n -ого экстрагирования; n – число экстракций; V_1 – объем раствора; V_2 – объем экстрагента (вещества, с помощью которого происходит извлечение); K – коэффициент распределения.

Электрохимия – наука, изучающая взаимосвязь химических и электрических явлений. Можно выделить два больших раздела электрохимии: учение об электропроводности растворов электролитов и учение об электродвижущих силах (ЭДС).

Вещества, подвергающиеся при взаимодействии с растворителем диссоциации на ионы и сообщаемые раствору способность проводить электрический ток, называются электролитами.

Из опыта известно, что все растворы электролитов обнаруживают отклонения от законов разбавленных растворов. При введении изотонического коэффициента в уравнения, описывающие коллигативные свойства растворов, получают возможность адекватного количественного описания растворов электролитов. (Например, $\pi = iCRT$ или $\Delta T_s = iK_m m$.)

Оценка полноты диссоциации слабого электролита – степень диссоциации α . Диссоциация сильного электролита теоретически идет на 100%, то есть $\alpha = 1$, но практически существуют помехи, например, ассоциация ионов в молекулы, и α лишь близка к 1. Для сильных электролитов часто используют понятие «кажущаяся степень диссоциации».

Для слабых электролитов применим закон действующих масс. Для бинарного электролита $AB \Leftrightarrow A^+ + B^-$ справедливо

$$K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V}, \quad (4.20)$$

где C – начальная концентрация недиссоциированных молекул АВ, моль/л; $V = \frac{1}{C}$ – разведение раствора, л/моль.

Соотношение (4.20) – закон разведения Оствальда. K_d – константа диссоциации – как всякая константа равновесия зависит только от природы системы и температуры.

Способность растворов электролитов проводить электрический ток называется *электрической проводимостью* (L). Электрическая проводимость – величина, обратная сопротивлению (R).

$$L = \frac{1}{R} = \kappa \frac{S}{l}, \quad (4.21)$$

где S – площадь поперечного сечения проводника, м^2 ; l – его длина, м ; κ – удельная электрическая проводимость, $[\kappa] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См}/\text{м}$. ($1 \text{ Ом}^{-1} = 1 \text{ См}$, См – Сименс).

Для изучения поведения ионов в растворе удобно пользоваться молярной электрической проводимостью (λ). Она характеризует проводящую способность всех ионов.

Между молярной и удельной электрическими проводимостями имеется соотношение

$$\lambda = \frac{\kappa}{C} = \kappa V, \quad (4.22)$$

где λ – молярная электрическая проводимость, $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$; κ – удельная электрическая проводимость, $\text{См}/\text{м}$; V – разведение раствора, $\text{м}^3/\text{моль}$; C – концентрация, $\text{моль}/\text{м}^3$.

Если концентрация выражена в моль/л, то соотношение (4.22) записывается в виде

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 10^{-3}}{C}. \quad (4.23)$$

Удельная и молярная электрические проводимости зависят от концентрации.

Молярная электрическая проводимость как сильных, так и слабых электролитов растет с увеличением разбавления и достигает некоторого предельного значения.

Предельное значение молярной электропроводности (при $C \rightarrow 0$) называется *электрической проводимостью при бесконечном разбавлении* (обозначается λ_0 или λ_∞).

Согласно эмпирическому закону Кольрауша

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-, \quad (4.24)$$

где λ_0^+ и λ_0^- – молярные электропроводности при бесконечном разбавлении (или предельные подвижности ионов).

Для слабых электролитов справедливо соотношение

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \alpha, \quad (4.25)$$

которое было выведено Аррениусом и используется для вычисления степени диссоциации слабого электролита.

Уравнение Кольрауша описывает зависимость электропроводности от концентрации для разбавленного раствора сильного электролита

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}, \quad (4.26)$$

где A – константа, зависящая от природы электролита.

По измеренным величинам электропроводности рассчитывают растворимость труднорастворимых веществ, концентрации растворов, коэффициенты активности ионов в растворах электролитов, константы нестойкости комплексных ионов и другие величины.

Гальваническим элементом называется прибор, в котором энергия протекающих химических реакций превращается непосредственно в электрическую энергию. В простейшем случае гальванические элементы состоят из двух полуэлементов, то есть двух разных металлов, погруженных в растворы электролитов; основные процессы протекают на контакте проводников I (металлы) и II (электролиты) рода. При этом на границе каждого из электродов с раствором возникает двойной электрический слой, появляются различные по величине электродные потенциалы и при замыкании цепи – электродвижущая сила (ЭДС).

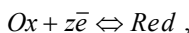
ЭДС гальванического элемента равна разности потенциалов его полуэлементов, если величиной диффузионного потенциала[†], возникающего на границе двух растворов, пренебречь

$$E = \varphi_2 - \varphi_1, \quad (4.27)$$

где индекс 2 относится к более положительному электродному потенциалу.

Когда в электродной реакции участвует одно и то же вещество в окисленной и восстановленной формах, то электродный процесс и формула для расчета электродного потенциала (φ) записываются в следующем виде

[†] Диффузионный потенциал возникает на границе раздела двух растворов электролитов; он обычно невелик, для его устранения применяют солевые мостики.



$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} , \quad (4.28)$$

где a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в электродной реакции; φ° – стандартный электродный потенциал при $a_{Ox} = a_{Red} = 1$ (приводится в справочниках, см. табл. 2.8 прил. 2); z – число электронов, участвующих в электродной реакции; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея.

Это уравнение носит название *уравнения электродного потенциала Нернста*.

Электродный потенциал зависит от концентрации вещества в электролите, участвующего в электрохимической реакции.

Металлические электроды, погруженные в водный раствор соли того же металла, называются *электродами первого рода*. Обозначаются $M^{z+}|M$. Электродная реакция $M^{z+} + z\bar{e} \leftrightarrow M$.

Электродный потенциал $\varphi_{M^{z+}/M}$ вычисляют по формуле Нернста

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} . \quad (4.29)$$

С учетом того, что активность твердого вещества при данной температуре постоянна и равна единице ($a_M = 1$), имеем

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^\circ + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} . \quad (4.30)$$

При 25°C

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^\circ + \frac{0,0257}{z} \ln a_{M^{z+}} = \varphi_{M^{z+}/M}^\circ + \frac{0,059}{z} \lg a_{M^{z+}} . \quad (4.31)$$

При 18°C

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^\circ + \frac{0,0251}{z} \ln a_{M^{z+}} = \varphi_{M^{z+}/M}^\circ + \frac{0,058}{z} \lg a_{M^{z+}} , \quad (4.32)$$

Обратимый гальванический элемент, составленный из двух пластинок одного и того же металла, погруженных в растворы солей этого же металла, но с различной концентрацией ионов, называется *концентрацион-*

ным элементом. ЭДС концентрационного элемента при 25°C вычисляют по формуле

$$E_{\text{конц}} = \frac{0,0257}{z} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_2}{a_1}, \quad (4.33)$$

при 18°C

$$E_{\text{конц}} = \frac{0,0251}{z} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{0,058}{z} \lg \frac{a_2}{a_1}, \quad (4.34)$$

где a_1 и a_2 – активности ионов металла в растворах солей, $a_2 > a_1$.

Руководствуясь рядом напряжений, можно ориентировочно определить, какую ЭДС можно получить, взяв ту или иную пару металлов (так, для получения возможно большей ЭДС нужно выбрать металлы как можно дальше отстоящие друг от друга в ряду напряжений).

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Вычислите молярную концентрацию раствора уксусной кислоты (CH_3COOH), объем раствора 2 л, массовая доля растворенного вещества 60%. Плотность раствора равна 1,068 г/см³.

Решение. $m_{p-pa} = V \cdot \rho = 2000 \cdot 1,068 = 2136$ г.

$$\text{Следовательно, } m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{\omega \cdot m_{p-pa}}{100} = \frac{60 \cdot 2136}{100} = 1281,6 \text{ г.}$$

$M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60$ г/моль. Значит, количество уксусной кислоты в 2 л раствора $n = \frac{m}{M} = \frac{1281,6}{60} = 21,36$ моль.

$$\text{Следовательно, } C = \frac{n}{V} = \frac{21,36}{2} = 10,68 \text{ моль/л.}$$

Ответ: 10,68 моль/л.

Пример 2. Рассчитайте молярные доли воды (1) и спирта (2) в 40%-ом растворе этанола.

Решение. В 100 г раствора содержится 40 г спирта и 60 г воды. Вычислим количества воды и спирта:

$$n_1 = \frac{60}{18} = 3,33 \text{ моль; } n_2 = \frac{40}{46} = 0,87 \text{ моль.}$$

Количество раствора $n_{общ} = 3,33 + 0,87 = 4,20$ моль. Следовательно,

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{3,33}{4,20} = 0,793; \quad x_2 = 1 - x_1 = 1 - 0,793 = 0,207.$$

Ответ: 0,793; 0,207.

Пример 3. Техническая уксусная кислота замерзает при $16,4^\circ\text{C}$. Температура замерзания чистой уксусной кислоты $16,7^\circ\text{C}$, ее криоскопическая постоянная равна $3,9$ град·кг/моль. Определить концентрацию примесей в технической уксусной кислоте.

Решение.

1. Определяем понижение температуры замерзания уксусной кислоты в присутствии примесей

$$\Delta T_3 = T_3^\circ - T_3 = 16,7 - 16,4 = 0,3^\circ.$$

2. Определяем по формуле (4.13) содержание примесей в 1000 г уксусной кислоты

$$m = \frac{\Delta T_3}{K_k} = \frac{0,3}{3,9} = 0,08 \text{ моль/1000 г растворителя.}$$

Ответ: $0,08$ моль/1000 г р-ля

Пример 4. Давление насыщенного пара воды при 20°C равно $23,38$ гПа, а давление насыщенного пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, $22,95$ гПа. Определите осмотическое давление раствора при 40°C , если его плотность при этой температуре $1,01$ г/см³, а молярная масса растворенного вещества 60 г/моль.

Решение.

1. Определяем по уравнению (4.6) молярную долю растворенного вещества

$$x_2 = \frac{p_{H_2O}^\circ - p_{H_2O}}{p_{H_2O}^\circ} = \frac{23,38 - 22,95}{23,38} = 0,0182.$$

2. Пересчитываем концентрацию, выраженную в молярных долях, на молярную концентрацию по соотношению (4.3)

$$C = \frac{\rho \cdot x_2}{x_1 M_1 + x_2 M_2} = \frac{1010 \cdot 0,0182}{0,9818 \cdot 18 + 0,0182 \cdot 60} = 0,98 \text{ моль/л} = 0,98 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3.$$

3. Определяем по уравнению (4.15) осмотическое давление

$$\pi = CRT = 0,98 \cdot 10^3 \cdot 8,314 \cdot 313 = 2550 \cdot 10^3 \text{ Па} = 2550 \text{ кПа.}$$

Ответ: 2550 кПа.

Пример 5. Давление насыщенного пара чистого ацетона при 20°C равно 23940 Па. Давление насыщенного пара раствора камфоры в ацетоне, содержащего 5 г камфоры на 200 г ацетона при той же температуре, равно 23710 Па. Определите молярную массу камфоры в растворе ацетона.

Решение. Так как раствор разбавленный, приближенно в формуле (4.6)

можно считать $x_2 \cong \frac{n_2}{n_1}$ ($n_2 \ll n_1$).

Определим n_2 (камфоры):

$$n_2 = n_1 \frac{p_1^\circ - p_1}{p_1^\circ} = \frac{m_1}{M_1} \frac{p_1^\circ - p_1}{p_1^\circ}; M_1 = 58 \text{ г/моль};$$

$$n_2 = \frac{200}{58} \cdot \frac{23940 - 23710}{23940} = 0,033 \text{ моль.}$$

Следовательно, $M_2 = \frac{m_2}{n_2} = \frac{5}{0,033} = 151 \text{ г/моль.}$

Ответ: 151 г/моль.

Пример 6. Давление насыщенного пара раствора, содержащего 5 г гидроксида натрия в 180 г воды при 100°C, равно 99000 Па. Вычислите кажущуюся степень диссоциации гидроксида натрия в данном растворе.

Решение. По условию задачи взят разбавленный раствор электролита, поэтому используем формулу (4.7)

$$\frac{p_1^\circ - p_1}{p_1^\circ} = i \frac{n_2}{n_1}; i = \frac{p_1^\circ - p_1}{p_1^\circ} \cdot \frac{n_1}{n_2}.$$

При 100°C для воды $p_1^\circ = 101325 \text{ Па}$; $n_1 = \frac{180}{18} = 10 \text{ моль}$;

$$n_2 = \frac{5}{40} = 0,125 \text{ моль}; i = \frac{101325 - 99000}{101325} \cdot \frac{10}{0,125} = 1,837.$$

При диссоциации каждой молекулы NaOH образуется два иона. В соответствии с формулой (4.9)

$$\alpha = i - 1 = 1,837 - 1 = 0,837$$

или кажущаяся степень диссоциации составляет 83,7%.

Ответ: 83,7%.

Пример 7. Определите температуру кипения раствора гидроксида калия, содержащего в 100 г воды 14 г КОН. Кажущаяся степень диссоциации КОН в растворе 60%. Эбулиоскопическая постоянная воды 0,512 град·кг/моль.

Решение. Рассчитаем изотонический коэффициент i :
при диссоциации каждой молекулы КОН образуется два иона, значит,

$$i = 1 + 0,6 = 1,6 \text{ (см. формулу (4.9)).}$$

По формуле (4.10)

$$\Delta T_{\kappa} = i K_{\text{э}} m = i K_{\text{э}} \frac{g_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot g_1} = 1,6 \cdot 0,512 \cdot \frac{14 \cdot 1000}{56 \cdot 100} = 2,048^{\circ}.$$

($M_2 = M(\text{KOH}) = 56 \text{ г/моль}$).

$$T_{\kappa}^{\circ} = 100^{\circ}\text{C}.$$

Поэтому $T_{\kappa} = T_{\kappa}^{\circ} + \Delta T_{\kappa} = 100 + 2,048 = 102,048^{\circ}\text{C}$.

Ответ: 102,048°C.

Пример 8. Какую массу азеотропа $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, приготовленного при $0,98 \cdot 10^5 \text{ Па}$, нужно добавить к воде, чтобы получить 2 л 0,5 молярного раствора HCl ? Массовая доля воды в азеотропе равна 79,76%.

Решение. В 2 л 0,5 молярного раствора HCl содержится $2 \cdot 0,5 = 1 \text{ моль HCl}$; $M(\text{HCl}) = 36,5 \text{ г/моль}$, значит, для приготовления 2 л 0,5 М раствора нужно 36,5 г HCl .

Составим пропорцию

$$\begin{array}{rcl} 100 \text{ г азеотропа} & - & (100 - 79,76) = 20,24 \text{ г HCl} \\ x & - & 36,5 \text{ г} \end{array}$$

отсюда

$$x = \frac{100 \cdot 36,5}{20,24} = 180,3 \text{ г}.$$

Таким образом, нужно взять 180,3 г азеотропа $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, поместить в мерную колбу на 2 л и, перемешивая, долить водой до метки.

Ответ: 180,3 г.

Пример 9. При 15°C водный раствор янтарной кислоты (1,21 г в 100 см^3) находится в равновесии с эфирным раствором янтарной кислоты (0,22 г в 100 см^3). Определите концентрацию янтарной кислоты в эфирном слое

(г в 100 см³), который находится в равновесии с ее водным раствором (0,484 г в 100 см³).

Решение. Коэффициент распределения $K = \frac{1,21}{0,22} = 5,5$.

Зная коэффициент распределения, найдем концентрацию янтарной кислоты в эфирном слое

$$C_2 = \frac{0,484}{5,5} = 0,088 \text{ г в } 100 \text{ см}^3.$$

Ответ: 0,088 г в 100 см³.

Пример 10. Коэффициент распределения между водой и сероуглеродом равен 0,0017. Водный раствор, содержащий 1 г/л йода, взбалтывается с сероуглеродом. Определите количество йода, оставшееся в водном растворе, если: 1) 1 л водного раствора йода взболтать с 0,05 л сероуглерода; 2) 1 л водного раствора взболтать последовательно с пятью отдельными порциями сероуглерода по 0,01 л каждая.

Решение. По уравнению (4.19) при $n = 1$ и $n = 5$ находим количества веществ, которые извлекаются экстрагентом (g_1 и g_2 , соответственно):

$$g_1 = 1 \cdot \left[1 - \frac{0,0017 \cdot 1}{0,0017 \cdot 1 + 0,05} \right] = 0,967 \text{ г};$$

$$g_2 = 1 \cdot \left[1 - \left(\frac{0,0017 \cdot 1}{0,0017 \cdot 1 + 0,05} \right)^5 \right] = 1 - 6,45 \cdot 10^{-5} = 0,9999 \text{ г}.$$

Ответ: 0,967 г; 0,9999 г.

Пример 11. Вычислите молярную электрическую проводимость уксусной кислоты при бесконечном разбавлении при 298 К, если электрические проводимости HCl, CH₃COONa, NaCl при бесконечном разбавлении равны 0,0426; 0,0091; 0,0126 Ом⁻¹·моль⁻¹·м², соответственно.

Решение. Составляем схему уравнений, используя закон Кольрауша (4.24):

$$(1) \quad \lambda_{HCl}^{\circ} = \lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{Cl^-}^{\circ} = 0,0426;$$

$$(2) \quad \lambda_{CH_3COONa}^{\circ} = \lambda_{Na^+}^{\circ} + \lambda_{CH_3COO^-}^{\circ} = 0,0091;$$

$$(3) \quad \lambda_{NaCl}^{\circ} = \lambda_{Na^+}^{\circ} + \lambda_{Cl^-}^{\circ} = 0,0126.$$

Складываем уравнения (1) и (2), вычитаем из этой суммы уравнение (3) и получаем

$$\begin{aligned} \lambda_{HCl}^{\circ} + \lambda_{CH_3COONa}^{\circ} - \lambda_{NaCl}^{\circ} &= \lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{Cl^-}^{\circ} + \lambda_{Na^+}^{\circ} + \lambda_{CH_3COO^-}^{\circ} - \lambda_{Na^+}^{\circ} - \lambda_{Cl^-}^{\circ} = \\ &= \lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{CH_3COO^-}^{\circ} = 0,0426 + 0,091 - 0,0126 = 0,0391 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2; \\ \lambda_{CH_3COOH}^{\circ} &= \lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{CH_3COO^-}^{\circ} = 0,0391 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2. \end{aligned}$$

Ответ: $0,0391 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2$.

Пример 12. При 18°C удельная электрическая проводимость 5%-ного раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ равна $4,38 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Плотность его $1,038 \text{ г/см}^3$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в растворе.

Решение. 1. Рассчитаем молярную концентрацию 5%-ного раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

$$m_{p-pa} = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1,038 = 1038 \text{ г.}$$

$$\text{Следовательно, } m_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2} = \frac{\omega \cdot m_{p-pa}}{100} = \frac{5 \cdot 1038}{100} = 51,9 \text{ г.}$$

$M(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) = 148 \text{ г/моль}$. Значит количество нитрата магния в 1 л раствора $n = \frac{m}{M} = \frac{51,9}{148} = 0,35 \text{ моль}$.

$$\text{Следовательно, } C = \frac{n}{V} = \frac{0,35}{1} = 0,35 \text{ моль/л.}$$

2. Найдем молярную электрическую проводимость по формуле (4.23) ($\kappa = 4,38 \text{ См/м}$)

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 10^{-3}}{C} = \frac{4,38 \cdot 10^{-3}}{0,35} = 12,514 \cdot 10^{-3} = 125,14 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль.}$$

3. Значение $\lambda_0(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)$ найдем по закону Кольрауша (4.24), используя справочные данные (табл. 2.9 прил. 2):

при 18°C $\lambda_0(\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}) = 44,9 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$;

$$\lambda_0(\text{NO}_3^-) = 62,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль.}$$

$$\begin{aligned} \lambda_0(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2) &= 2 \cdot \left(\lambda_0\left(\frac{1}{2} \text{Mg}^{2+}\right) + \lambda_0(\text{NO}_3^-) \right) = 2 \cdot (44,9 + 62,3) \cdot 10^{-4} = \\ &= 214,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль.} \end{aligned}$$

$$4. \text{ По уравнению Аррениуса (4.25) } \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{125,14}{214,4} = 0,584.$$

Ответ: 58,4%.

Пример 13. Вычислите ЭДС серебряно-кадмиевого гальванического элемента при 25°C, в котором активность ионов Ag^+ и Cd^{2+} , соответственно, равны 0,1 и 0,05.

Решение. Потенциалы отдельных электродов вычисляем по формуле

$$(4.31) \varphi_{M^{z+}/M} = \varphi_{M^{z+}/M}^{\circ} + \frac{0,059}{z} \lg a_{M^{z+}}.$$

Значения $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ}$ и $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ}$ находим в справочнике (табл. 2.8 прил. 2):

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} = 0,799 \text{ В}; \quad \varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^{\circ} = -0,403 \text{ В.}$$

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 + 0,059 \cdot \lg 0,1 = 0,799 - 0,059 = 0,74 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,403 + \frac{0,059}{2} \lg 0,005 = -0,47 \text{ В.}$$

В соответствии с (4.27) $E = 0,74 - (-0,47) = 1,21 \text{ В}$.

Ответ: 1,21 В.

Пример 14. Вычислите потенциал медного электрода в растворе, содержащем 1,6 г CuSO_4 в 200 cm^3 раствора при 25°C. Кажущаяся степень диссоциации соли в растворе равна 40%.

Решение. Рассчитаем молярную концентрацию раствора:

$$n_{\text{CuSO}_4} = \frac{m_{\text{CuSO}_4}}{M_{\text{CuSO}_4}} = \frac{1,6}{160} = 0,01 \text{ моль};$$

$$C_{\text{CuSO}_4} = \frac{n_{\text{CuSO}_4}}{V} = \frac{0,01}{0,2} = 0,05 \text{ моль/л.}$$

Концентрация ионов меди в растворе равна

$$C_{\text{Cu}^{2+}} = \alpha C_{\text{CuSO}_4} = 0,4 \cdot 0,05 = 0,02 \text{ моль/л.}$$

Электродный потенциал $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$ вычисляем по формуле (4.31)

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg C_{\text{Cu}^{2+}}.$$

Значение $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = 0,337 \text{ В}$ находим в справочнике (табл. 2.8 прил. 2).

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,337 + \frac{0,059}{2} \lg 0,02 = 0,287 \text{ В.}$$

Ответ: 0,287 В.

Пример 15. Вычислите при 18°C ЭДС концентрационного элемента, состоящего из серебряных электродов, погруженных в 0,1 и 0,01 молярные растворы нитрата серебра. При этой температуре молярная электрическая проводимость первого раствора 94,3, а второго – 107,8 Ом⁻¹·см²/моль.

Решение. ЭДС концентрационного элемента определяем по формуле

$$(4.34) E_{\text{конц}} = 0,058 \cdot \lg \frac{C_{\text{Ag}^+,2}}{C_{\text{Ag}^+,1}} = 0,058 \cdot \lg \frac{\alpha_2 C_2}{\alpha_1 C_1} \quad (z = 1).$$

Значение $\lambda_0(\text{AgNO}_3)$ найдем по закону Кольрауша (4.24), используя справочные данные (табл. 2.9 прил. 2):

$$\text{при } 18^\circ\text{C} \quad \lambda_0(\text{Ag}^+) = 53,5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль};$$

$$\lambda_0(\text{NO}_3^-) = 62,3 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

$$\begin{aligned} \lambda_0(\text{AgNO}_3) &= \lambda_0(\text{Ag}^+) + \lambda_0(\text{NO}_3^-) = (53,5 + 62,3) \cdot 10^{-4} = \\ &= 115,8 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}. \end{aligned}$$

По значениям молярных электрических проводимостей определяем $\alpha_{0,1}$ и $\alpha_{0,01}$ растворов AgNO_3 по уравнению (4.25):

$$\alpha_{0,1} = \frac{\lambda_{0,1}}{\lambda_0} = \frac{94,3}{115,8} = 0,814; \quad \alpha_{0,01} = \frac{\lambda_{0,01}}{\lambda_0} = \frac{107,8}{115,8} = 0,931.$$

$$E_{\text{конц}} = 0,058 \cdot \lg \frac{0,814 \cdot 0,1}{0,931 \cdot 0,01} = 0,055 \text{ В.}$$

Задачи

1. При 25°C давление паров воды равно 32,3 гПа. Чему равно давление паров воды над раствором, содержащем 6 г мочевины в 180 г воды?

Ответ: 31,98 гПа.

2. Сколько граммов глицерина надо добавить к 0,5 л воды, чтобы понизить температуру замерзания ее до -3°C? Криоскопическая постоянная воды $K = 1,86$ град·кг/моль, молярная масса глицерина 92 г/моль.

Ответ: 74,2 г.

3. Определите температуру кипения водного раствора сахара (массовая доля сахара 10%). Эбулиоскопическая постоянная воды 0,52 град·кг/моль.

Ответ: 100,17°C.

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

Ответ: 1,134 моль/1000 г H₂O.

5. Плотность водного раствора, в котором массовая доля NaBr 25%, равна 1,223 г/см³. Выразите состав раствора в молярных долях, через моляльную и молярную концентрации.

Ответ: 0,06; 3,24 моль/1000 г H₂O; 2,97 моль/л.

6. 80 г SO₃ растворили в 920 г воды. Чему равна концентрация раствора?

Ответ: 9,8%.

7. К 3 кг воды добавили 0,75 л 95%-го раствора H₂SO₄ с плотностью 1830 г/л. Рассчитайте массовую долю серной кислоты в полученном растворе.

Ответ: 29,8%.

8. Рассчитайте массу кристаллогидрата NiCl₂·6H₂O, которую нужно взять для приготовления 0,25 л 6%-го раствора NiCl₂ с плотностью 1058 г/л.

Ответ: 29,05 г.

9. Сколько NaOH нужно растворить в 200 г воды, чтобы получить 10%-ный раствор?

Ответ: 22,2 г.

10. Какова массовая доля азотной кислоты в 12,2 молярном растворе? Плотность раствора 1,35 г/см³.

Ответ: 56,9%.

11. В какой массе раствора с массовой долей 16% содержится 80 г растворенного вещества?

Ответ: 500 г.

12. Какова массовая доля H₂SO₄ в растворе, образовавшемся при растворении в 88 мл воды соединения, получившегося окислением 3,36 л (н.у.) диоксида серы?

Ответ: 15%.

13. Сколько грамм K_2CO_3 следует взять для приготовления 2 л 0,6 М раствора?

Ответ: 165,6 г.

14. Какое количество $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ следует прибавить к 100 моль воды, чтобы получить раствор с массовой долей $MnSO_4$, равной 20%?

Ответ: 3,5 моль.

15. Раствор, содержащий 0,8718 моль тростникового сахара в 1 л при $18^\circ C$ изоосмотичен с раствором хлористого натрия, содержащим 0,5 моль $NaCl$ в 1 л раствора. Определите степень диссоциации и изотонический коэффициент хлористого натрия.

Ответ: $\alpha = 0,743$; $i = 1,743$.

16. Одинаковы ли температуры замерзания растворов фруктозы и сульфата калия одинаковой моляльной концентрации?

17. Концентрации янтарной кислоты (г/л) в воде равны 43,4; 43,8; 47,4, а в эфире – соответственно 7,1; 7,4; 7,9. Покажите, что для янтарной кислоты и указанных растворителей применим закон распределения в простейшей его форме.

18. Коэффициент распределения йода между амиловым спиртом и водой при $25^\circ C$ равен 230. Вычислите концентрацию йода в амиловом спирте, если равновесная концентрация йода в водном слое равна 0,2 г/л.

Ответ: 46 г/л.

19. Вычислите, сколько фенола можно извлечь из 500 мл 0,4 молярного водного раствора фенола при взбалтывании его дважды со 100 мл амилового спирта, если при $25^\circ C$ раствор, содержащий 10,53 г/л фенола в амиловом спирте, находится в равновесии с водным раствором фенола, концентрация которого $C_1 = 0,658$ г/л.

Ответ: 17,7 г.

20. Коэффициент распределения йода между амиловым спиртом и водой равен 230. Взбалтывают 1 л воды с 400 см^3 амилового спирта, содержащими 2,5 г йода. Вычислите количество йода, перешедшего в водный раствор.

Ответ: 0,0272 г.

21. Определите общее и парциальные давления каждого компонента в паре над раствором бензола и толуола, в котором молярная доля бензола 0,35, при $70^\circ C$. Давления паров бензола и толуола при $70^\circ C$ равны 72980,4 и 26984,3 Па, соответственно.

Ответ: 43082,9; 25543,1; 17539,8 Па.

22. Удельная электрическая проводимость 0,509 молярного раствора KCl при 18°C $4,54 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации KCl в данном растворе.

Ответ: 68,7%.

23. Вычислите степень электролитической диссоциации 4,94%-ного раствора муравьиной кислоты, если при 18°C удельная электрическая проводимость раствора $0,0055 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а плотность $1,012 \text{ г/см}^3$.

Ответ: 1,4%.

24. При 18°C потенциал медного электрода, погруженного в 0,005 М раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, равен 0,266 В. Кажущаяся степень диссоциации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ равна единице. Вычислите стандартный электродный потенциал меди.

Ответ: 0,334 В.

25. Вычислите потенциал серебра в 1 М растворе AgNO_3 при 25°C, если кажущаяся степень диссоциации растворенного вещества 58,4%.

Ответ: 0,785 В.

26. Вычислите при 25°C потенциал цинка, погруженного в 0,1 молярный раствор ZnSO_4 , и потенциал этого электрода, погруженного в этот же раствор, разбавленный в 10 раз. Кажущаяся степень диссоциации 0,1 молярного раствора при 25°C равна 40%, а для разбавленного раствора – 64%.

Ответ: $-0,804 \text{ В}$; $-0,828 \text{ В}$.

27. Вычислите ЭДС гальванического элемента при 25°C, составленного из водородных электродов, погруженных в 0,5 молярный раствор муравьиной и 1 молярный раствор уксусной кислот. Константа диссоциации муравьиной кислоты равна $1,77 \cdot 10^{-4}$, а уксусной $1,76 \cdot 10^{-5}$.

Ответ: 0,0207 В.

28. Величина, показывающая отношение суммарной концентрации всех форм вещества в органической фазе к суммарной концентрации всех форм вещества в водной фазе, называется коэффициентом:

- а) выделения;
- б) удаления;
- в) распределения;
- г) отделения.

29. Осмотическое давление крови человека составляет 790 кПа. Массовая доля хлорида натрия в растворе, имеющем такое же осмотическое давление при $\alpha = 1$, в % равна:

- а) 0,2;
- б) 0,1;
- в) 0,9;
- г) 9.

30. Повышение температуры кипения разбавленного раствора нелетучего растворенного вещества в летучем растворителе по сравнению с температурой кипения растворителя выражается формулой $\Delta T_k = iK_3 m$.

Буквой m в этой формуле обозначена:

- а) масса растворителя;
- б) масса растворенного вещества;
- в) масса раствора;
- г) молярная концентрация растворенного вещества;
- д) молярная концентрация растворенного вещества;
- е) число моль растворенного вещества в растворе.

31. Математическая запись закона Рауля:

- а) $\frac{C_1}{C_2} = K$;
- б) $i = 1 + \alpha(k - 1)$;
- в) $\pi = iCRT$;
- г) $\frac{\Delta p}{p_1^\circ} = x_2$;
- д) $K_d = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$.

32. Степень диссоциации сульфита калия в водном растворе с концентрацией 1 моль/л равна 0,75. Концентрация ионов калия в растворе в моль/л:

- а) 0,75;
- б) 2,25;
- в) 1,5;
- г) 2.

5. Химическая кинетика

Химическая кинетика изучает закономерности протекания химических реакций во времени. Знание количественных характеристик этих закономерностей позволяет иногда непосредственно определить оптимальные режимы осуществления химического процесса. Установление механизма реакции дает возможность целенаправленно и с высокой точностью управлять химическим процессом. Механизм реакции можно считать полностью установленным, если известно, из каких элементарных стадий она состоит и каковы величины констант скоростей этих стадий.

Скоростью химической реакции называется изменение количества участвующего в реакции вещества (dn_i) в единицу времени (dt) в единице объема (V)

$$w = \pm \frac{dn_i}{Vdt}. \quad (5.1)$$

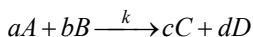
Для гомогенных реакций скорость реакции при постоянстве объема системы равна изменению концентрации участвующего в реакции вещества (dC_i) в единицу времени (dt)

$$w = \pm \frac{dC_i}{dt}. \quad (5.2)$$

В формулах (5.1) – (5.2) для продуктов реакции берется знак «плюс» (по возрастанию концентрации), для исходных веществ – «минус» (по убыли концентраций). Скорость химической реакции всегда является величиной положительной.

Скорости химических реакций очень сильно отличаются друг от друга, поэтому в выражении используют единицы времени – секунды, минуты, часы и др. Если измерять время в секундах, а концентрацию в моль/л, то размерность скорости $[w] = \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается *основным постулатом химической кинетики*: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени. Так, для реакции



$$w = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = k[A]^{n_1} [B]^{n_2}. \quad (5.3)$$

Для элементарных химических реакций, идущих в одну стадию, через один активированный комплекс, справедлив *кинетический закон действующих масс*: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам,

$$w = k[A]^a [B]^b. \quad (5.4)$$

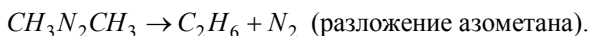
В общем случае $n_1 \neq a$, $n_2 \neq b$; n_1 и n_2 – частные порядки реакции по веществам А и В, соответственно (экспериментально определяемые величины). Сумма их $n_1 + n_2 = n$ называется общим порядком реакции.

Частные порядки и порядки реакции могут быть целыми, дробными и даже отрицательными (для ингибиторов, веществ, замедляющих скорость реакции). По своей величине частные порядки – небольшие числа. Если порядок дробный, то однозначно – реакция сложная. Если же порядок целочисленный, то отсюда еще не следует, что реакция элементарная.

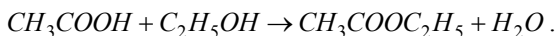
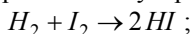
Коэффициент пропорциональности k в уравнениях (5.3) и (5.4) – *константа скорости реакции*, численно равная скорости реакции при концентрациях исходных веществ, равных единице. Константа скорости реакции зависит от природы системы и от температуры.

Для характеристики элементарных реакций используется понятие *молекулярности*. Молекулярность определяется числом частиц, одновременно взаимодействующих в элементарном акте. Для элементарных реакций молекулярность равна числу молекул исходных веществ, определяемому стехиометрическим уравнением. Если реакция идет в несколько стадий, то молекулярность приписывают каждой из них. Известны моно-, би- и тримолекулярные реакции.

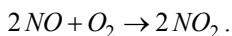
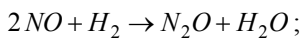
Примером мономолекулярных реакций могут служить реакции термического разложения, изомеризации (внутримолекулярной перегруппировки)



Примеры бимолекулярных реакций:



Тримолекулярных реакций известно немного. Например,



В отличие от молекулярности порядок реакции – понятие формальное, поскольку в большинстве случаев не отражает механизма реакции. Порядок реакции может быть равным молекулярности, это нередко выполняется для элементарных реакций. Но часто, особенно для сложных реакций, стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции ничего общего с порядком реакции не имеют. Иногда по мере расходования исходных веществ или при изменении условий протекания реакции порядок ее меняется.

Кинетические уравнения односторонних реакций

Для реакции первого порядка кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C, \quad (5.5)$$

где C – концентрация исходного вещества в момент времени t , k_1 – константа скорости реакции первого порядка.

Интегрированием уравнения (5.5) в пределах от C_0 до C и от 0 до t получим

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (5.6)$$

где C_0 – концентрация исходного вещества в момент времени $t = 0$.

Видно, что константа скорости k_1 имеет размерность, обратную времени ($[k_1] = \text{время}^{-1}$).

Подставляя $C = \frac{C_0}{2}$ в (5.6), найдем время, за которое прореагирует половина исходного вещества, – *время полупревращения* $\tau_{1/2}$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1} \quad (5.7)$$

Время полупревращения для реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации.

Величины констант скоростей для реакций второго (k_2) и третьего (k_3) порядков при условии равенства исходных концентраций компонентов определяются по формулам:

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}; \quad (5.8)$$

$$k_3 = \frac{1}{2t} \frac{C_0^2 - C^2}{C_0 \cdot C^2}, \quad (5.9)$$

где C_0 – концентрация исходного вещества в момент времени $t = 0$.

Размерности констант скоростей для реакций этих порядков:

$[k_2] = \text{время}^{-1} \cdot \text{концентрация}^{-1}$; $[k_3] = \text{время}^{-1} \cdot \text{концентрация}^{-2}$.

Время полупревращения для реакции второго порядка обратно пропорционально начальной концентрации

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0 k_2}. \quad (5.10)$$

Время полупревращения для реакции третьего порядка обратно пропорционально квадрату начальной концентрации

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_3} \frac{3}{2C_0^2}. \quad (5.11)$$

Имеются также реакции, в которых скорость процесса не зависит от концентрации, т.к. она определяется некоторыми другими лимитирующими факторами, например, поглощением света в фотохимических реакциях или скоростью диффузии в поверхностных реакциях. В подобных случаях реакцию считают реакцией нулевого порядка; для нее

$$-\frac{dC}{dt} = k_0; \quad k_0 = \frac{C_0 - C}{t}. \quad (5.12)$$

Размерность константы скорости $[k_0] = \text{время}^{-1} \cdot \text{концентрация}$. Время полупревращения для реакции нулевого порядка прямо пропорционально начальной концентрации

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k_0}. \quad (5.13)$$

Методы определения порядка реакции. Существует несколько методов определения порядка реакций, основанных на интегральных или дифференциальных уравнениях кинетики.

Метод подстановки заключается в определении, какое уравнение кинетики реакции (нулевого, первого, второго или третьего порядка) при

подстановке в него экспериментальных данных дает при решении постоянное значение константы скорости реакции. Именно это уравнение и определяет порядок исследуемой реакции.

Графический метод заключается в построении графика, выражающего зависимость различных функций концентраций от времени:

$$\ln C = f(t) \quad \text{для реакции 1-го порядка;}$$

$$\frac{1}{C} = f(t) \quad \text{для реакции 2-го порядка;}$$

$$\frac{1}{C^2} = f(t) \quad \text{для реакции 3-го порядка;}$$

$$C = f(t) \quad \text{для реакции 0-го порядка}$$

и определении, для которой из них наблюдается прямолинейная зависимость. Отсюда следует вывод о порядке изучаемой реакции.

Метод Оствальда – Нойеса основан на определении времени, в течение которого концентрация вещества уменьшается в определенное число раз. Для определения порядка проводят опыты с разными начальными концентрациями и находят соответствующие значения времени, за которые концентрация уменьшилась в ν раз. Расчет можно проводить и по одной экспериментальной кривой, принимая за начало отсчета различные ее точки.

Частным случаем метода Оствальда – Нойеса является определение порядка по зависимости времени полупревращения $\tau_{1/2}$ от начальной концентрации. Время полупревращения $\tau_{1/2}$ для реакций различных порядков по-разному зависит от начальной концентрации реагентов

$$\tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{k \cdot C_0^{n-1}}. \quad (5.14)$$

Логарифмируя уравнение (5.13), имеем

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \frac{\text{const}}{k} - (n-1) \ln C_0. \quad (5.15)$$

Из уравнения (5.15) видно, что, построив график зависимости $\ln \tau_{1/2} = f(\ln C_0)$, получим прямую, по тангенсу угла наклона которой можно определить порядок реакции (в том числе и дробный) (тангенс угла равен $(1-n)$).

Другой удобный метод определения порядка реакции (целочисленно-го или дробного) – *метод Вант-Гоффа*. Если прологарифмировать уравнение

$$w = kC^n, \quad (5.16)$$

получим

$$\ln w = \ln k + n \ln C. \quad (5.17)$$

Из уравнения (5.16) следует, что зависимость $\ln w = f(\ln C)$ линейна. Тангенс угла наклона этой прямой равен порядку реакции (n), а отрезок на ординате дает величину $\ln k$. Величины скорости находят графическим дифференцированием кинетической кривой $C = f(t)$.

Зависимость скорости реакции от температуры. Зависимость скорости гомогенной химической реакции от температуры приближенно может быть выражена *правилом Вант-Гоффа*: при увеличении температуры на 10 градусов скорость реакции возрастает в 2–4 раза

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (5.18)$$

где $\gamma = 2 \div 4$ – температурный коэффициент скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа).

Скорость гетерогенных реакций часто определяется диффузионными процессами и мало зависит от температуры. Для биохимических реакций зависимость от температуры гораздо более сильная.

Более точная зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \quad (5.19)$$

где E – величина, постоянная для данной реакции, называемая энергией активации.

Энергия активации – это избыток энергии активных молекул по сравнению со средним уровнем энергии реагентов, достаточный для образования продуктов реакции при столкновении молекул реагентов.

В интегральной форме уравнение (5.19) имеет вид

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right) \quad (5.20)$$

или

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (5.21)$$

где k_0 – предэкспонента, ее размерность совпадает с размерностью константы скорости. Значения k_0 и E для некоторых реакций есть в справочниках.

Увеличить скорость реакции можно с помощью катализаторов – веществ, многократно вступающих в промежуточные химические взаимодействия с участвующими в реакции веществами, но восстанавливающими свой состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.

Применять катализаторы выгоднее, чем повышать температуру, тем более, что повышение температуры далеко не всегда возможно.

Каталитическое воздействие может быть оказано на большинство химических реакций. Число катализаторов очень велико, а их каталитическая активность весьма различна; она оценивается изменением скорости реакции, вызываемым введением катализатора.

Примерами катализаторов могут служить Ni в реакции гидрирования непредельных соединений, соли ртути в производстве уксусного ангидрида, ферменты в различных биохимических процессах.

Для катализаторов характерна селективность (избирательность) действия: способность ускорять одно из нескольких термодинамически возможных направлений реакции.

Концентрация катализатора всегда мала, но в первом приближении можно считать, что скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора.

Все каталитические реакции по признаку принадлежности катализатора и исходных веществ делятся соответственно на гомогенные и гетерогенные. В последнее время особое внимание уделяется высокоэффективному ферментативному катализу, который обычно рассматривается как микрогетерогенный катализ. Если катализатор и реакционная смесь образуют единую фазу, то в системе протекает гомогенная каталитическая реакция – *катализ гомогенный*. Когда катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах и между ними существует поверхность раздела – *катализ гетерогенный*.

Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора, поэтому активность твердого катализатора зависит от свойств поверхности (площади, строения).

Некоторые вещества снижают или полностью уничтожают активность твердых катализаторов. Такие вещества называются *каталитическими ядами*. В качестве примера можно привести соединения мышьяка, ртути, свинца, цианистые соединения, к которым особенно чувствительны платиновые катализаторы. В производственных условиях реагирующие вещества подвергают предварительной очистке от каталитических ядов, а отравленные катализаторы регенерируют.

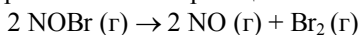
Однако имеются и такие вещества, которые усиливают действия катализаторов, хотя сами катализаторами не являются. Эти вещества называются *промоторами*. Платиновые катализаторы, например, часто промотируют добавки Fe, Al и др.

Следует отметить, что введение катализатора не смещает равновесие, поскольку в равной степени увеличиваются скорости прямой и обратной реакций.

Действие катализаторов связано с направлением процесса по энергетически более выгодному пути, через более низкие энергетические барьеры вследствие образования промежуточных высокоактивных соединений катализаторов с исходными веществами. Большую роль в гетерогенном катализе играет адсорбция – поверхностное поглощение. Поверхность катализатора неоднородна, на ней имеются так называемые активные центры, на которых главным образом и протекают каталитические реакции. Реагирующие вещества адсорбируются на этих центрах, в результате чего увеличивается концентрация их на поверхности катализатора; это приводит к ускорению реакции. Но главной причиной возрастания скорости реакции является сильное повышение химической активности адсорбированных молекул. Под действием катализатора у адсорбированных молекул ослабевают связи между атомами, они становятся более реакционноспособными, реакция ускоряется благодаря снижению энергии активации, в том числе за счет образования промежуточных соединений.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Скорость образования NO в реакции



равна $16 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с). Чему равна скорость реакции и скорость расхода NOBr?

Решение. По определению, скорость реакции равна

$$w = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot 16 \cdot 10^{-4} = 8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}.$$

Из этого же определения следует, что скорость расходования NOBr равна скорости образования NO с обратным знаком

$$-\frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = 16 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}.$$

Ответ: $16 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с).

Пример 2. В реакции 2-го порядка $A + B \rightarrow D$ начальные концентрации веществ A и B равны, соответственно, 2,0 моль/л и 3,0 моль/л. Скорость реакции равна $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с) при $[A] = 1,5$ моль/л. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при $[B] = 1,5$ моль/л.

Решение. По кинетическому закону действующих масс (5.4) в любой момент времени скорость реакции равна

$$w = k[A][B].$$

К моменту времени, когда $[A] = 1,5$ моль/л, прореагировало по 0,5 моль/л веществ A и B, поэтому $[B] = 3 - 0,5 = 2,5$ моль/л. Константа скорости равна

$$k = \frac{w}{[A][B]} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{1,5 \cdot 2,5} = 3,2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}.$$

К моменту времени, когда $[B] = 1,5$ моль/л, прореагировало по 1,5 моль/л веществ A и B, поэтому $[A] = 2 - 1,5 = 0,5$ моль/л. Скорость реакции равна

$$w = k[A][B] = 3,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 \cdot 1,5 = 2,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}.$$

Ответ: $3,2 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с); $2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с).

Пример 3. Во сколько раз следует увеличить концентрацию оксида углерода в системе $2 \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$, чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза?

Решение. Пусть x – увеличение концентрации оксида углерода (II), необходимое для возрастания скорости реакции в 4 раза.

Начальная скорость реакции $w = k[\text{CO}]^2$.

Скорость реакции после увеличения концентрации оксида углерода в x раз $w' = k(x[CO])^2$.

По условию задачи $\frac{w'}{w} = \frac{kx^2[CO]^2}{k[CO]^2} = 4$, откуда $x^2 = 4$; $x = 2$.

Следовательно, для того, чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза, концентрацию CO надо увеличить в 2 раза.

Ответ: в 2 раза.

Пример 4. Период полураспада радиоактивного углерода ^{14}C равен 5730 годам. Археологический образец содержал древесину, имеющую 72% ^{14}C по отношению к живым деревьям. Каков его возраст?

Решение. Реакции радиоактивного распада – это реакции первого порядка. Время полупревращения для данной реакции (уравнение (5.7))

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k}, \text{ откуда } k = \frac{0,693}{\tau_{1/2}}.$$

Используя уравнение (5.6) для константы скорости получаем

$$k = \frac{1}{t_x} \ln \frac{C_0}{0,72C_0}.$$

Из двух уравнений для константы скорости находим возраст образца

$$\frac{0,693}{5730} = \frac{1}{t_x} \ln \frac{1}{0,72}; t_x = 2720 \text{ лет.}$$

Ответ: 2720 лет.

Пример 5. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3,5. Константа скорости этой реакции при 15°C равна 0,2 с⁻¹. Чему равна константа скорости реакции при 40°C?

Решение. В соответствии с уравнением (5.18) имеем

$$\frac{k_{40}}{k_{15}} = \gamma^{\frac{40-15}{10}} = 3,5^{2,5}$$
$$k_{40} = 3,5^{2,5} \cdot 0,2 = 4,6 \text{ с}^{-1}.$$

Ответ: 4,6 с⁻¹.

Пример 6. Константа скорости реакции при 300 К равна $0,02 \text{ с}^{-1}$, а при 350 К – $0,06 \text{ с}^{-1}$. Определите энергию активации этой реакции и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

Решение. Из уравнения Аррениуса (5.20) находим энергию активации

$$E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8,314 \ln \frac{0,06}{0,02}}{\frac{1}{300} - \frac{1}{350}} = 59400 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 59,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

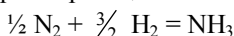
Находим предэкспоненциальный множитель по уравнению (5.21)

$$k_0 = k e^{\frac{E}{RT}} = 0,02 \cdot e^{\frac{59400}{8,314 \cdot 300}} = 4,4 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}.$$

Ответ: $59,4 \text{ кДж/моль}$; $4,4 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$.

Задачи

1. Как выражается скорость реакции синтеза аммиака



через концентрации азота и водорода?

Ответ: $w = -2 \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = -\frac{2}{3} \frac{d[\text{H}_2]}{dt}$.

2. Во сколько раз увеличится скорость газофазной элементарной реакции $A = 2 D$ при увеличении давления в 3 раза?

Ответ: в 3 раза.

3. Определите порядок реакции, если константа скорости имеет размерность $\text{л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$.

4. Скорость реакции 2-го порядка $A + B \rightarrow D$ равна $2,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$ при концентрациях веществ А и В, соответственно, $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/\text{л}$ и $2,0 \text{ моль}/\text{л}$. Рассчитайте константу скорости.

Ответ: $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$.

5. В реакции 2-го порядка $A + B \rightarrow 2 D$ начальные концентрации веществ А и В равны, соответственно, $0,5$ и $2,5 \text{ моль}/\text{л}$. Во сколько раз скорость реакции при $[A] = 0,1 \text{ моль}/\text{л}$ меньше начальной скорости?

Ответ: в 6 раз.

6. Период полураспада радиоактивного изотопа азота равен $9,93 \text{ мин}$. Какая часть его разложится в течение часа?

Ответ: $0,985$.

7. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{137}Cs , который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии, – 29,7 лет. Через какое время количество этого изотопа составит менее 1% от исходного?

Ответ: 197,3 года.

8. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{90}Sr , который попадает в атмосферу при ядерных испытаниях, – 28,1 лет. Предположим, что организм новорожденного ребенка поглотил 1,00 мг этого изотопа. Сколько стронция останется в организме через а) 18 лет, б) 70 лет, если считать, что он не выводится из организма?

Ответ: а) 0,64 мг; б) 0,18 мг.

9. Бимолекулярная реакция, в которой начальные концентрации исходных веществ равны между собой, проходит за 10 минут на 25%. Сколько времени необходимо для того, чтобы реакция прошла на 50% при той же температуре?

Ответ: 30 мин.

10. Было установлено, что для исследуемой реакции период полупревращения прямо пропорционален начальной концентрации. Чему равен порядок этой реакции?

11. Было найдено, что в некоторой реакции при изменении начальной концентрации с 0,502 до 1,007 моль/л период полураспада уменьшается от 51 до 26 с. Каков порядок этой реакции и чему равна константа скорости?

Ответ: $n = 2$; 0,0385 л/(моль·с).

12. Активность атомов полония за 14 дней уменьшилась на 6,85%. Определите константу скорости распада и период полураспада полония.

Ответ: 137 суток; $k = 0,00507 \text{ сут}^{-1}$.

13. При температуре 30°C реакция протекает за 25 мин, при 50°C – за 4 мин. Рассчитайте температурный коэффициент скорости реакции.

Ответ: 2,5.

14. При 20°C реакция протекает за 2 мин. За сколько времени будет протекать эта реакция: а) при 0°C; б) при 50°C? Температурный коэффициент скорости равен 2.

Ответ: а) 8 мин; б) 15 с.

15. При температуре 300 К среднее значение температурного коэффициента скорости реакции равно 3,5. Чему равна энергия активации этой реакции?

Ответ: 93,5 кДж/моль.

16. Катализатор снижает энергию активации на 40 кДж/моль. Реакция проводилась при 300 К. Во сколько раз возрастает скорость реакции при введении катализатора?

Ответ: в 10^7 раз.

17. Температура возросла на 50° . Во сколько раз увеличится скорость гомогенной химической реакции? Коэффициент Вант-Гоффа принять равным 2.

Ответ: в 32 раза.

18. Константа скорости элементарной реакции $A + 2 B = 2 C$ равна $5 \cdot 10^{-3} \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$. Определите скорость реакции при $[A] = 0,8 \text{ моль/л}$ и $[B] = 0,6 \text{ моль/л}$.

Ответ: $1,44 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$.

19. Через какое время активность актиния составит 40% от первоначальной, если период его полураспада 36,1 мин?

Ответ: 47,7 мин.

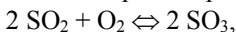
20. При повышении температуры от 60 до 70°C константа скорости реакции возросла в 2 раза. Вычислите энергию активации реакции.

Ответ: 65,8 кДж/моль.

21. В течение часа подвергается распаду $1/6$ часть некоторого радиоактивного элемента. Определите период его полураспада.

Ответ: 3 ч 48 мин.

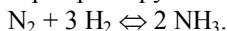
22. Во сколько раз увеличится скорость прямой реакции



протекающей в закрытом сосуде, если увеличить давление в 5 раз без изменения температуры?

Ответ: в 125 раз.

23. В закрытом сосуде находится смесь газов, состоящая из 1 моль азота и 3 моль водорода, которая реагирует по уравнению



Во сколько раз уменьшится скорость прямой реакции после того как прореагирует 0,65 моль азота?

Ответ: в 66,6 раза.

24. Разложение перекиси водорода в водном растворе является реакцией первого порядка. Константа скорости этой реакции равна $0,05081 \text{ мин}^{-1}$. Определите время, за которое перекись водорода распадется на 99,9%.

Ответ: 135,9 мин.

25. В сосуде находится 0,025 г радона. Период полураспада радона равен 3,82 дня. Какое количество радона (в %) останется в сосуде через 14 дней?

Ответ: 7,9%.

26. Вычислите по правилу Вант-Гоффа, на сколько нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 80 раз, если температурный коэффициент скорости равен 3.

Ответ: $39,9^\circ$.

27. Вычислите по правилу Вант-Гоффа, при какой температуре реакция закончится за 25 мин, если при 20°C на это требуется 2 часа. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

Ответ: $34,28^\circ\text{C}$.

28. Для некоторой реакции опытным путем были определены две константы скорости: при 443°C – $0,0067 \text{ с}^{-1}$, а при 508°C – $0,1059 \text{ с}^{-1}$. Определите энергию активации данной реакции.

Ответ: $197,4 \text{ кДж/моль}$.

29. Температурный коэффициент скорости реакции разложения иодистого водорода в области температур $300\text{--}600^\circ\text{C}$ равен 2. Вычислите по правилу Вант-Гоффа константу скорости этой реакции при 374°C , если при 356°C она равна $0,809 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Ответ: $2,817 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

30. Константа скорости омыления этилацетата гидроксидом натрия при $9,4^\circ\text{C}$ равна 2,37, а при $14,4^\circ\text{C}$ – 3,204. Рассчитайте температурный коэффициент скорости реакции в указанных пределах температур и энергию активации.

Ответ: 1,83; $40,7 \text{ кДж/моль}$.

31. Во сколько раз увеличится время, необходимое для завершения реакции, если понизить температуру на 45° ? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

Ответ: в 140,3 раза.

32. Константа скорости омыления уксусноэтилового эфира гидроксидом натрия при $9,4^{\circ}\text{C}$ равна 2,370, а при $14,4^{\circ}\text{C}$ – 3,204. Вычислите, при какой температуре константа скорости будет равна 5,000.

Ответ: $22,1^{\circ}\text{C}$.

33. Скорость бактериального гидролиза мышц рыб удваивается при переходе от температуры $-1,1^{\circ}\text{C}$ к температуре $+2,2^{\circ}\text{C}$. Оцените энергию активации этой реакции.

Ответ: 130,8 кДж/моль.

34. Какой должна быть энергия активации, чтобы скорость реакции увеличивалась в 3 раза при возрастании температуры на 10° : а) при 300 К; б) при 1000 К?

Ответ: а) 84,9 кДж/моль; б) 922,5 кДж/моль.

35. Реакция 1-го порядка при температуре 25°C завершается на 70% за 15 мин. При какой температуре реакция завершится на 50% за 15 мин, если энергия активации равна 50 кДж/моль?

Ответ: 17°C .

36. При увеличении давления в системе в 3 раза скорость химической реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$:

- а) увеличится в 27 раз;
- б) уменьшится в 27 раз;
- в) не изменится;
- г) увеличится в 9 раз.

37. Время полупревращения реакции первого порядка:

- а) обратно пропорционально начальной концентрации;
- б) не зависит от начальной концентрации;
- в) прямо пропорционально начальной концентрации;
- г) обратно пропорционально квадрату начальной концентрации.

38. Для гомогенной реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$ при $V = \text{const}$ скорость реакции равна:

а) $w = \frac{1}{2} \frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{dC_{\text{N}_2}}{dt}$;

б) $w = -\frac{dC_{\text{NH}_3}}{dt} = \frac{dC_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{dC_{\text{N}_2}}{dt}$;

$$\text{в) } w = -\frac{1}{2} \frac{dC_{NH_3}}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dC_{H_2}}{dt} = \frac{dC_{N_2}}{dt};$$

$$\text{г) } w = \frac{1}{2} \frac{dC_{NH_3}}{dt} = \frac{1}{3} \frac{dC_{H_2}}{dt} = \frac{dC_{N_2}}{dt};$$

$$\text{д) } w = \frac{dC_{NH_3}}{dt} = -\frac{dC_{H_2}}{dt} = -\frac{dC_{N_2}}{dt};$$

$$\text{е) } w = \frac{dC_{NH_3}}{dt} = \frac{dC_{H_2}}{dt} = \frac{dC_{N_2}}{dt}.$$

39. Кинетическое уравнение реакции нулевого порядка имеет вид:

$$\text{а) } k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C};$$

$$\text{б) } k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right);$$

$$\text{в) } k = \frac{1}{2t} \left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right);$$

$$\text{г) } k = \frac{C_0 - C}{t}.$$

40. Размерность константы скорости реакции третьего порядка:

а) время⁻¹·концентрация;

б) время⁻¹·концентрация⁻¹;

в) время⁻¹·концентрация⁻²;

г) время⁻¹.

Литература

Основная:

- Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие. М. : Кнорус, 2009. 746 с.
- Гольбрайх З.Е., Маслов Е.И. Сборник задач и упражнений по химии. М. : Высш. шк., 1997. 384 с.
- Коровин Н.В. Общая химия: учеб. для вузов. М. : Высш. шк., 2007. 556 с.
- Краткий справочник физико-химических величин / под ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М. Л.: Химия, 1983. 232 с.
- Кудряшева Н.С., Бондарева Л.Г. Физическая химия: учебник для бакалавров. М. : Юрайт, 2013. 340 с.
- Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. Химия. Ответы на вопросы. М. : 1 Федерат. Книготорговая Компания, 1997. 256 с.
- Попова А.А., Попова Т.Б. Физическая химия : учеб. пособие. 1-е изд. СПб. : Лань, 2015. 496 с.
- Резякин В.И. 700 задач по химии. Минск : ООО «Юнипресс», 2002. 272 с.
- Угай Я.А. Общая и неорганическая химия: учеб. для вузов. М. : Высш. шк., 2004. 526 с.

Дополнительная:

- Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов. СПб. : Лань, 2014. 743 с.
- Гориков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии : учеб. пособие. 3-е изд. М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 407 с.
- Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Основы физической химии. Теория и задачи. М. : Экзамен, 2005. 479 с.
- Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. и др. Задачи по физической химии: учебное пособие. М. : Изд-во «Экзамен», 2003. 320 с.
- Карапетьянц М.Х. Примеры и задачи по химической термодинамике. 5-е изд. М. : Книжный дом «Либроком», 2013. 304 с.
- Савиткин Н.И., Авдеев Я.Г., Батраков В.В. и др. Физическая химия : сборник вопросов и задач. Ростов-на-Дону : Феникс, 2014. 320 с.

Электронные ресурсы:

Александрова С.Я., Цыро Л.В. Физическая и коллоидная химия для студентов биологических специальностей вузов в примерах и задачах : учебно-методическое пособие. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2010.

URL: <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Repository/vtls:000398896>

Еремин В.В., Каргов С.И., Кузьменко Н.Е. Задачи по физической химии. Часть I. Химическая термодинамика : учебное пособие для студентов химических и биологических факультетов университетов / под общей редакцией чл.-корр. РАН, проф. В.В. Лунина. Москва, 2000. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/eremin1/welcome.html>

Еремин В.В., Каргов С.И., Кузьменко Н.Е. Задачи по физической химии. Часть II. Химическая кинетика. Электрохимия : методическая разработка для студентов химических и биологических факультетов университетов / под общей редакцией чл.-корр. РАН, проф. В.В. Лунина. Москва, 1999. URL: <http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/eremin/welcome.html#1>

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Основные обозначения

- p – давление, Па
 p° – давление, отвечающее стандартной атмосфере, Па
 V – объем, м³
 V_m – молярный объем, м³/моль
 T – абсолютная температура, К
 A – работа, Дж, кДж
 Q – теплота, Дж, кДж
 C_V – теплоемкость при постоянном объеме, Дж/(моль·К)
 C_p – теплоемкость при постоянном давлении, Дж/(моль·К)
 \bar{C} – средняя теплоемкость, Дж/(моль·К)
 C – истинная теплоемкость, Дж/(моль·К)
 $\Delta_r H_{298}^\circ$ – изменение энтальпии при протекании реакции в стандартных условиях при 298 К (индекс r – reaction)
 $\Delta_c H_{298}^\circ$ – теплота сгорания при 298 К (индекс c – combustion)
 $\Delta_f H_{298}^\circ$ – теплота образования при 298 К (индекс f – formation)
 S – энтропия, Дж/(моль·К)
 $\Delta_r F_{298}^\circ$ – изменение энергии Гельмгольца при протекании реакции в стандартных условиях при 298 К
 $\Delta_r G_{298}^\circ$ – изменение энергии Гиббса при протекании реакции в стандартных условиях при 298 К
 M – молярная масса, г/моль
 n – число моль

Приложение 2. Справочные данные

Таблица 2.1

Греческий алфавит

Буквы	Название	Буквы	Название	Буквы	Название
Α, α	альфа	Ι, ι	йота	Ρ, ρ	ро
Β, β	бета	Κ, κ	каппа	Σ, σ	сигма
Γ, γ	гамма	Λ, λ	лямбда	Τ, τ	тау
Δ, δ	дельта	Μ, μ	мю	Υ, υ	ипсилон
Ε, ε	эпсилон	Ν, ν	ню	Φ, φ	фи
Ζ, ζ	дзета	Ξ, ξ	кси	Χ, χ	хи
Η, η	эта	Ο, ο	омикрон	Ψ, ψ	пси
Θ, θ	тэта (тхэта)	Π, π	пи	Ω, ω	омега

Таблица 2.2

Фундаментальные физические постоянные

Величина	Символ	Значение	Размерность
Постоянная Фарадея	F	96485,31	Кл/моль
Газовая постоянная	R	8,314510	Дж/(моль·К)
		1,987216	кал/(моль·К)
		0,082058	л·атм/(моль·К)
Число Авогадро	N_A	$6,022137 \cdot 10^{23}$	моль ⁻¹
Электрическая постоянная	ϵ_0	$8,85 \cdot 10^{-12}$	Кл/(В·м)
Константа Больцмана	k	$1,380658 \cdot 10^{-23}$	Дж/К
Скорость света в вакууме	c	299792458	м/с
Постоянная Планка	h	$6,626075 \cdot 10^{-34}$	Дж·с
Газовая постоянная	R	8,314 510	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
		1,987 216	кал·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
		0,082 058	л·атм·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	F	96 485.31	Кл·моль ⁻¹
Элементарный заряд	e	$1,602177 \cdot 10^{-19}$	Кл
Стандартное ускорение свободного падения	g	9,80665	м/с ²

Нормальные физические условия: 273,15 К (0°C), 101325 Па.

Стандартные условия: 298,15 К (25°C), до 1982 г. стандартным считалось давление 101325 Па. После 1982 г. ИУРАК принимает в качестве стандартного давление равное 10⁵ Па или 100 кПа, что соответствует значению в 750 мм рт. ст..

Таблица 2.3

Единицы измерения физических величин

Величина	Единица измерения в СИ	Связь с другими единицами
Масса	килограмм (кг)	1 кг = 10 ³ г = 10 ⁶ мг
Длина	метр (м)	1 м = 10 ² см = 10 ⁹ нм = 10 ¹⁰ Å
Площадь	метр ² (м ²)	1 м ² = 10 ⁴ см ²
Объем	метр ³ (м ³)	1 м ³ = 10 ³ л = 10 ⁶ см ³
Давление	паскаль (Па)	1 бар = 10 ⁵ Па = 0,987 атм = 750 Торр 1 атм = 101325 Па = 760 Торр 1 Торр = 1 мм рт. ст. = 133,32 Па
Энергия	джоуль (Дж)	1 Дж = 0,2390 кал = 10 ⁻³ кДж 1 кал = 4,184 Дж <i>Спектроскопические единицы:</i> 1 эВ = 8065,5 см ⁻¹ = 1,6022 · 10 ⁻¹⁹ Дж = = 96485 Дж/моль = 23060 кал/моль 1 см ⁻¹ = 1,2398 · 10 ⁻⁴ эВ = 1,9864 · 10 ⁻²³ Дж = = 11,963 Дж/моль = 2,8591 кал/моль

Таблица 2.4

Термодинамические свойства простых веществ и неорганических соединений

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	$C_{p,298}^\circ$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^5$	
Ag (кр)	0	42,55	0	25,44	23,97	5,27	-0,25	273–1234
Br ₂ (г)	30,91	245,37	3,14	36,07	37,32	0,50	-1,26	298–1600
C (графит)	0	5,74	0	8,54	16,86	4,77	-8,54	298–2500
Cd-α	0	51,76	0	25,94	22,22	12,30	–	273–594
Cl ₂ (г)	0	222,98	0	33,93	37,03	0,67	-2,85	298–3000
Cu (кр)	0	33,14	0	24,43	22,64	6,28	–	298–1357
Fe-α	0	27,15	0	24,98	17,24	24,77	–	298–700
H ₂ (г)	0	130,52	0	28,83	27,28	3,26	0,50	298–3000
Hg (ж)	0	75,90	0	27,99	26,94	0,00	0,79	298–629,9
Mg (г)	0	32,68	0	24,89	22,30	10,63	-0,42	298–920
I ₂ (г)	62,43	260,60	19,39	36,90	37,40	0,59	-0,71	298–3000
N ₂ (г)	0	191,50	0	29,12	27,88	4,27	–	298–2500
O ₂ (г)	0	205,04	0	29,37	31,46	3,39	-3,77	298–3000
O ₃ (г)	142,26	238,82	162,76	39,25	47,02	8,04	-9,04	298–1500
P (бел)	0	41,09	0	23,82	23,82	–	–	273–317
P (красн)	-17,45	22,80	-12,00	21,39	16,95	14,89	–	298–870
S (монокл)	0,38	32,55	0,19	23,64	23,64	–	–	368–392
S (ромб)	0	31,92	0	22,68	22,68	–	–	273–368
S ₂ (г)	128,37	228,03	79,42	32,51	36,11	1,09	-3,51	298–2000
AgCl (г)	-126,78	96,23	-109,54	50,79	62,26	4,18	-11,30	298–725
CO (г)	-110,53	197,55	-137,15	29,14	28,41	4,10	-0,46	298–2500
CO ₂ (г)	-393,51	213,66	-394,37	37,11	44,14	9,04	-8,54	298–2500
CS ₂ (ж)	88,70	151,04	64,41	75,65	–	–	–	–
CS ₂ (г)	116,70	237,77	66,55	45,48	52,09	6,69	-7,53	298–1800

Вещество	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^{\circ}$, кДж/моль	C_p° , ²⁹⁸ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = f(T)$			Температурный интервал, К
					$C_p^{\circ} = f(T)$			
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
CaCO ₃ (т)	-1206,83	91,71	-1128,35	83,47	104,52	21,92	-25,94	298-1200
Ca(OH) ₂ (т)	-985,12	83,39	-897,52	87,49	105,19	12,01	-19,00	298-600
CaSO ₄ (т)	-1436,28	106,69	-1323,90	99,66	70,21	98,74	-	289-1400
Ca ₃ (PO ₄) ₂ -α	-4120,82	235,98	-3884,9	227,82	201,84	166,02	-20,92	298-1373
CdCl ₂ (т)	-390,79	115,27	-343,24	73,22	61,25	40,17	-	298-841
FeO (т)	-264,85	60,75	-244,30	49,92	50,80	8,61	-3,31	298-1650
Fe ₃ O ₄ (т)	-1117,13	146,19	-1014,17	150,79	86,27	208,92	-	298-866
HBr (т)	-36,38	198,58	-53,43	29,14	26,15	5,86	1,09	298-1600
HCl (т)	-92,31	186,79	-95,30	29,14	26,53	4,60	1,09	298-2000
HI (т)	26,36	206,48	1,58	29,16	26,32	5,94	0,92	298-2000
H ₂ O (т)	-241,81	188,72	-228,61	33,61	30,00	10,71	0,33	298-2500
H ₂ O (ж)	-285,83	69,95	-237,23	75,30	39,02	76,64	11,96	273-380
H ₂ O ₂ (ж)	-187,86	109,60	-120,52	89,33	53,60	117,15	-	298-450
H ₂ S (т)	-20,60	205,70	-33,50	33,44	29,37	15,40	-	298-1800
MgCO ₃ (т)	-1095,85	65,10	-1012,15	76,11	77,91	57,74	-17,41	298-750
MgO (т)	-601,49	27,07	-569,27	37,20	48,98	3,14	-11,44	298-300
NH ₃ (т)	-45,94	192,66	-16,48	35,16	29,80	25,48	-1,67	298-1800
NO (т)	91,26	210,64	87,58	29,86	29,58	3,85	-0,59	298-2500
NO ₂ (т)	34,19	240,06	52,29	36,66	41,16	11,33	-7,02	298-1500
N ₂ O (т)	82,01	219,83	104,12	38,62	45,69	8,62	-8,53	298-2000
N ₂ O ₄ (т)	11,11	304,35	99,68	79,16	83,89	39,75	-14,90	298-1000
N ₂ O ₅ (т)	13,30	355,65	117,14	95,28	127,45	16,54	-32,85	298-2000
N ₂ O ₅ -α	-1130,80	138,80	-1048,20	111,30	70,63	135,6	-	298-723
SO ₂ (т)	-296,90	248,07	-300,21	39,87	46,19	7,87	-7,70	298-2000
SO ₃ (т)	-395,85	256,69	-371,17	50,09	64,98	11,75	-16,37	298-1300
SiO ₂ -α	-910,94	41,84	-856,67	44,43	46,99	34,31	-11,30	298-846

Таблица 2.5

Термодинамические свойства органических соединений

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	$C_p^\circ_{p,298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C_p^\circ = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	
CH ₄ (г)	-74,85	186,27	-50,85	35,71	14,32	74,66	-17,43	298–1500
C ₂ H ₂ (г)	226,75	200,82	209,21	43,93	26,44	66,65	-26,48	298–1000
C ₂ H ₄ (г)	52,30	219,45	68,14	43,56	11,32	122,01	-37,90	298–1500
C ₂ H ₆ (г)	-84,67	229,49	-32,93	52,64	5,75	175,11	-57,85	298–1500
C ₃ H ₈ (г)	-103,85	269,91	-23,53	73,51	1,72	270,75	-94,48	298–1500
C ₃ H ₆ (г)	82,93	269,20	129,68	81,67	-21,09	400,12	-169,87	298–1000
C ₆ H ₆ (ж)	49,03	173,26	124,38	135,14	59,50	255,01	—	281–353
C ₆ H ₁₂ (ж)	-156,23	204,35	26,60	156,48	—	—	—	—
НСОН (г)	-115,90	218,78	-109,94	35,39	18,82	58,38	-15,61	298–1500
CH ₃ ОН (г)	-201,00	239,76	-162,38	44,13	15,28	105,20	-31,04	298–1000
CH ₃ СНО (г)	-166,00	264,20	-132,95	54,64	13,00	153,50	53,70	298–1000
CH ₃ СООН (г)	-434,84	282,50	-376,68	66,50	14,82	196,70	-77,70	298–1000
CH ₃ СООН (ж)	-484,09	159,83	-389,36	123,43	—	—	—	—
C ₆ H ₅ СООН (ж)	-385,14	167,57	-245,24	145,18	—	—	—	—
C ₂ H ₅ ОН (г)	-234,80	281,38	-167,96	65,75	10,99	204,70	-74,20	298–1000
C ₂ H ₅ ОН (ж)	-276,98	160,67	-174,15	111,96	—	—	—	—

$\Delta_f H_{298}^\circ$ и $\Delta_f G_{298}^\circ$ – изменения стандартных энтальпии (теплоты образования) и энергии Гиббса при образовании (индекс f – formation) данного вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при 101325 Па и при выбранной температуре 298 К.

S_{298}° и $C_p^\circ_{p,298}$ – стандартные значения энтропии и изобарной теплоемкости вещества при 298 К.

Теплоемкость в Дж/(моль·К) при температуре T в указанном в таблицах 2.4 и 2.5 интервале температур выражается уравнениями $C_p^\circ = a + bT + c'/T^2$ или $C_p^\circ = a + bT + cT^2$.

Таблица 2.6

Термодинамические свойства ионов в водных растворах

Ион	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль·К)	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль
CO ₃ ²⁻	-676,64	-56,04	-527,60
SO ₄ ²⁻	-909,26	18,20	-743,99
NO ₃ ⁻	-207,38	146,94	-111,49
PO ₄ ³⁻	-1277,38	-220,29	-1018,81
NH ₄ ⁺	-132,80	112,84	-79,52
SO ₃ ²⁻	-638,27	-38,28	-486,73
Ag ⁺	105,75	73,39	77,10
Al ³⁺	-529,69	-301,25	-489,80
Ba ²⁺	-524,05	8,79	-547,50
Ca ²⁺	-542,66	-55,23	-552,70
Cl ⁻	-167,07	56,74	-131,29
Cu ²⁺	64,77	-99,60	65,49
Fe ²⁺	-87,86	-113,39	-84,88
Fe ³⁺	-47,70	-293,30	-10,53
H ⁺	0	0	0
Hg ²⁺	173,47	-25,15	164,68
I ⁻	-56,90	106,69	-51,94
K ⁺	-252,17	101,04	-282,62
Li ⁺	-278,45	11,30	-292,86
Mg ²⁺	-461,75	-119,66	-455,24
Mn ²⁺	-220,50	-66,94	-229,91
Na ⁺	-240,30	58,41	-261,90
OH ⁻	-230,02	-10,71	-157,35
Pb ²⁺	(-1,18)	-24,32	(11,82)
S ²⁻	32,64	-14,52	85,40
Zn ²⁺	-153,64	-110,62	-147,16

Таблица 2.7

Теплота сгорания некоторых веществ в стандартных условиях

Вещество	$-\Delta_c H_{298}^\circ$, кДж/моль
CO (г)	282,92
CO ₂ (г)	0
CH ₄ (г)	890,31
C ₂ H ₄ (г)	1410,97
C ₂ H ₆ (г)	1559,88
C ₆ H ₆ (ж)	3267,58
C ₆ H ₁₂ (ж)	3919,91
C ₂ H ₅ OH (ж)	1370,68
H ₂ O (ж)	0
H ₂ (г)	285,83

Таблица 2.8

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25°C

Электрод	Реакция	φ° , В
ОН ⁻ /H ₂ , Pt	H ₂ O + e = ½ H ₂ + OH ⁻	-0,828
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e = Zn	-0,763
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e = Cd	-0,403
H ⁺ /H ₂ , Pt	H ⁺ + e = ½ H ₂	0,000
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e = Ag	+0,799
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e = Cu	+0,337

Таблица 2.9

Предельная молярная электрическая проводимость ионов в воде в интервале 0–100°C $\lambda_{0,t} = \lambda_{0,25} [1 + \alpha(t - 25)]$

Ион	$\lambda_{0,t} \cdot 10^4$, (См·м ²)/моль, при температуре, °С					$\alpha \cdot 10^2$
	0	18	25	55	100	
Ag ⁺	33,1	53,5	61,9	–	175	1,94
NH ₄ ⁺	40,2	63,9	73,5	–	180	1,87
NO ₃ ⁻	40,0	62,3	71,46	–	195	1,84
CH ₃ COO ⁻	20,3	34	40,9	–	130	2,06
HCOO ⁻	–	47	54,6	–	–	≈2
K ⁺	40,7	63,9	73,5	119,2	195	1,87
½ Mg ²⁺	28,9	44,9	53,0	–	170	2,18
Na ⁺	26,5	42,8	50,1	86,8	145	2,08
H ⁺	225	315	349,8	483,1	630	1,42
Cl ⁻	41,0	66,0	76,35	126,4	212	1,94

В интервале от 15 до 35°C температурный коэффициент электрической проводимости

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_{0,25}} \left(\frac{d\lambda}{dt} \right) \approx 0,02.$$

Таблица 2.10

Приставки для образования кратных и дольных единиц

Кратность и дольность	Наименование приставки	Сокращенное обозначение	
		русское	международное
10 ⁹	гига	Г	G
10 ⁶	мега	М	M
10 ³	кило	к	K
10 ²	гекто	г	h
10	дека	де	da
10 ⁻¹	деци	д	d
10 ⁻²	санти	с	c
10 ⁻³	милли	м	m
10 ⁻⁶	микро	мк	μ
10 ⁻⁹	нано	н	n

Содержание

Введение	3
1. Химическая термодинамика	3
<i>Примеры решения типовых задач</i>	14
<i>Задачи</i>	21
2. Химическое равновесие	29
<i>Примеры решения типовых задач</i>	33
<i>Задачи</i>	38
3. Гетерогенное равновесие	44
<i>Примеры решения типовых задач</i>	47
<i>Задачи</i>	48
4. Растворы	52
<i>Примеры решения типовых задач</i>	63
<i>Задачи</i>	70
5. Химическая кинетика	75
<i>Примеры решения типовых задач</i>	82
<i>Задачи</i>	85
Литература	91
ПРИЛОЖЕНИЯ	92
<i>Приложение 1. Основные обозначения</i>	92
<i>Приложение 2. Справочные данные</i>	92

Учебное издание

АЛЕКСАНДРОВА Светлана Яковлевна
ЦЫРО Лариса Васильевна
ПИЧУГИНА Алина Александровна

**ХИМИЯ В ЗАДАЧАХ И ПРИМЕРАХ
ДЛЯ СТУДЕНТОВ ЗАОЧНОГО ОБУЧЕНИЯ
ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫХ ФАКУЛЬТЕТОВ :
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА**

Учебно-методическое пособие

Подписано к печати 07.02.2017. Формат 60×84¹/₁₆
Бумага офсетная. Гарнитура Times.
Усл. печ. л. 5,8
Тираж 100 экз. Заказ № 2345

Отпечатано на оборудовании
Издательского Дома
Томского государственного университета
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
Тел. 8+(382-2)–53-15-28