



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»

ПРАКТИЧЕСКИЕ И КОНТРОЛЬНЫЕ РАБОТЫ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Магнитогорск
2013

УДК 541.1(075.8)

Рецензенты:

Заведующий кафедрой физической химии,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВПО «Южно-Уральский государственный университет»

Г.Г. Михайлов

Кандидат технических наук,
доцент кафедры промышленной экологии и безопасности
жизнедеятельности,
ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный технический
университет им. Г.И. Носова»

А.Ю. Перятинский

**Дюльдина Э.В., Клочковский С.П., Свечникова Н.Ю., Смирнов А.Н.,
Шерстобитов М.А., Юдина С.В.**

Практические и контрольные работы по физической химии
[Электронный ресурс] : учебное пособие / Эльвира Владимировна
Дюльдина, Станислав Павлович Клочковский, Наталья Юрьевна
Свечникова, Андрей Николаевич Смирнов, Михаил Афанасьевич
Шерстобитов, Светлана Владимировна Юдина ; ФГБОУ ВПО
«Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И.
Носова». – Электрон. текстовые дан. (1,85 Мб) – Магнитогорск : ФГБОУ
ВПО «МГТУ», 2013. – 1 электрон. опт. диск (CD-R). – Систем.
требования : IBM PC, любой, более 1 GHz ; 512 Мб RAM ; 10 Мб HDD ;
MS Windows XP и выше ; Adobe Reader 8.0 и выше ; CD/DVD-ROM
дисковод ; мышь. – Загл. с титул. экрана.

Пособие предназначено для практических занятий, для проведения
контрольных работ, а также для самостоятельного изучения дисциплины
физическая химия для студентов всех специальностей очного и заочного
обучения. Задачи и примеры составлены по основным разделам
физической химии и соответствуют действующим программам этого
курса.

УДК 541.1(075.8)

- © Дюльдина Э.В., Клочковский С.П., Свечникова Н.Ю.
Смирнов А.Н., Шерстобитов М.А., Юдина С.В., 2013
- © ФГБОУ ВПО «Магнитогорский
государственный технический
университет им. Г.И. Носова», 2013

Содержание

| | |
|----------------------------------|-----|
| ВВЕДЕНИЕ | 4 |
| 1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА..... | 5 |
| 2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ | 54 |
| 3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА | 84 |
| 4. РАСТВОРЫ..... | 107 |
| 5. ЭЛЕКТРОХИМИЯ | 121 |
| 6. АДСОРБЦИЯ..... | 136 |
| Библиографический список | 153 |
| Приложение..... | 154 |

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее пособие предназначено для студентов всех специальности дневного и заочного обучения изучающих дисциплину физическая химия. Согласно ГОС ВПО МГТУ в курс физической химии входят следующие разделы: «Химическая термодинамика», «Фазовые равновесия», «Химическая кинетика», «Растворы», «Электрохимия», «Адсорбция». В пособии приведены краткие теоретические основы по данным разделам, а также рассмотрены примеры решения задач и задачи для самостоятельного решения.

Пособие предназначено для практических занятий, для проведения контрольных работ, а также для самостоятельного изучения дисциплины студентами.

В конце пособия даны ответы к задачам, а также приведен библиографический список.

Пособие выполнено в соответствии с СМК-Н-СМГТУ-38-07 «Учебная и учебно-методическая литература: структура, планирование, подготовка, издание и реализация» и удовлетворяет современным требованиям к методической литературе.

1. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Первый закон термодинамики. Закон Гесса. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Второй закон термодинамики. Расчет изменения энтропии. Энергия Гельмгольца, Гиббса. Химическое равновесие. Зависимость константы равновесия от температуры. Константа равновесия и изменение энергии Гиббса при химической реакции.

Химическая термодинамика – раздел термодинамики, в котором изучаются тепловые эффекты химических реакций, фазовых превращений, процессов в растворах.

1.1. Законы термодинамики¹ Первый закон термодинамики

Интегральная форма: $Q = \Delta U + W$
(1.1.)

дифференциальная форма: $\delta Q = dU + \delta W$ (1.2.)

где Q, U, W - теплота, внутренняя энергия и работа соответственно. Работу подразделяют на механическую и полезную. Полезной считают все виды работ, за исключением механической. Механическая работа может быть рассчитана по уравнению: $\delta W_{\text{мех}} = PdV$,

или
$$W_{\text{мех}} = \int_{V_1}^{V_2} PdV$$
 (1.3.)

здесь P – давление, а V_1 и V_2 – начальный и конечный объем системы. Далее будем учитывать только механическую работу, поэтому уравнение (1.2) перепишем в виде: $\delta Q = dU + PdV$ (1.4.)

Изопроцессы

¹ В 1865 г. Рудольф Клаузиус сформулировал два начала термодинамики следующим образом:

«Энергия Вселенной постоянна
Энтропия Вселенной стремится к максимуму»

Изохорный процесс: ($V = \text{const}$). Из соотношения (1.4.) следует, что $PdV = 0$, и $\delta Q_V = C_V dT = dU$, где C_V - теплоемкость при постоянном объёме.

Изобарный процесс: ($P = \text{const}$). Соотношение (1.4.) можно преобразовать к виду: $\delta Q_P = C_P dT = dU + dPV = d(U + PV) = dH$, где H - энтальпия, а C_P - теплоемкость при постоянном давлении.

Далее, рассмотрим уравнения для газов, подчиняющихся законам идеального газа ($PV = nRT$, где n - это количество молей, а R - универсальная газовая постоянная). В этом случае соотношение (1.4.)

$$\text{можно записать в виде: } \delta Q = dU + \delta W_{\text{мех}} = C_V dT + PdV \quad (1.5.)$$

Изотермический процесс ($T = \text{const}$). Поскольку внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры, то уравнение (1.5.) для изотермического процесса запишется в виде:

$$\delta Q_T = dU + \delta W_{\text{мех}} = \delta W_{\text{мех}} = PdV \quad (1.6.)$$

Величина механической работы (далее просто работы) может быть рассчитана, как:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = \left[P = \frac{nRT}{V} \right] = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1.7.)$$

Адиабатический процесс ($\delta Q = 0$). В этом случае имеем: $\delta Q = dU + \delta W = 0 \Rightarrow \delta W = -dU$. Величина работы равна убыли

$$\text{внутренней энергии: } W = -\Delta U = nR(T_2 - T_1) = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{\gamma - 1} \quad (1.8.),$$

где $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ - термодинамический коэффициент Пуассона (уравнение

адиабаты, например $PV^\gamma = \text{const}$). Для молярных теплоемкостей идеального газа справедливо соотношение Майера: $C_P - C_V = R$.

В общем случае, тепло расходуемое на нагревание тела от температуры T_1 до температуры T_2 , вычисляется по уравнению

$\delta Q = \int_{T_1}^{T_2} C dT$, где C – истинная теплоемкость системы, или же по

уравнению: $\delta Q = \bar{C}(T_2 - T_1)$, здесь \bar{C} – средняя теплоемкость в интервале температур от T_1 до T_2 . Средняя и истинная теплоемкость

связаны уравнением:

$$\bar{C} = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C dT$$

Сложную зависимость теплоемкостей газов, жидкостей и твердых тел от температуры ($T \geq 298\text{K}$) представляют в виде степенного ряда по

температуре: $C = a + bT + cT^2 + \frac{d}{T^2}$, где a, b, c, d – коэффициенты, зависящие от природы тела и его количества. В зависимости от требуемой точности в расчетах учитывается один, два или более слагаемых.

1.2. Закон Гесса. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры

Термохимия изучает тепловые эффекты химических реакций. Под тепловым эффектом химической реакции понимается количество теплоты, выделяемое или поглощаемое при протекании реакции при отсутствии полезной работы и одинаковой температуре начальных и конечных веществ. В основе термохимии лежит *закон Гесса*²(1840 г.): Тепловой эффект химической реакции определяется только природой и состоянием реагирующих веществ и продуктов реакции и не зависит от того, по какому пути протекает реакция, и какие промежуточные вещества при этом образуются. Для расчета энтальпий химических реакций используют *следствия из закона Гесса*:

1. По разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и реагентов (с учетом стехиометрических коэффициентов)

² Русский химик Герман Иванович Гесс был весьма редким исключением среди химиков своего времени, поскольку проявлял живой интерес именно к теплоте, выделяемой и поглощаемой в ходе химической реакции, тогда как остальные химики занимались анализом соединений и химических реакций. В 1830 г. обучал основам химии будущего императора России Александра II.

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_{\text{продукты}} \nu_j \Delta_f H_T^0 - \sum_{\text{реагенты}} \nu_i \Delta_f H_T^0 \quad (1.9.)$$

2. По разности энтальпий сгорания реагентов и продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов)

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_{\text{реагенты}} \nu_i \Delta_c H_T^0 - \sum_{\text{продукты}} \nu_j \Delta_c H_T^0 \quad (1.10.)$$

3. По разности энергий разрываемых и образующихся химических связей.

В справочниках, как правило, приведены термохимические данные при температуре 298 К. Для расчета тепловых эффектов при других температурах, используют *уравнение Кирхгофа*:

$$\text{дифференциальная форма } \frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_P \quad (1.11.),$$

$$\text{интегральная форма } \Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_{P(T)} dT \quad (1.12.),$$

здесь ΔC_P - разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов). Для некоторых реакций, или в качестве грубых оценок, полагают $\Delta C_P = 0$ и $\Delta H_T^0 \approx \Delta H_{298}^0$. Если температурный интервал $(T - 298)$ небольшой, то можно принять $\Delta C_P = \text{const}$, и $\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_P (T - 298)$. При большой разнице температур ΔC_P представляют в виде степенного ряда по температуре:

$\Delta C_P = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta d}{T^2}$, где a, b, c, d - коэффициенты, для соответствующих веществ, приводимые в справочниках.

Если в рассматриваемом температурном интервале $(T_1 - T_2)$ происходит фазовое превращение хотя бы одного из участников реакции, то величина теплового эффекта рассчитывается по формуле:

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{T_1}^{T_{\text{ф.н.}}} \Delta C_{P(T)} dT + \Delta H_{\text{ф.н.}} + \int_{T_{\text{ф.н.}}}^{T_2} \Delta \tilde{C}_P dT \quad (1.13.),$$

где $\Delta H_{\text{ф.н.}}$ - теплота фазового превращения, а ΔC_P и $\Delta \tilde{C}_P$ - разность теплоемкостей до фазового превращения и после.

1.3. Второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики (т/д) не позволяет ничего сказать о направлении протекания самопроизвольного процесса. (Процессы, протекание которых второй закон отвергает как невозможные, не нарушают первого закона термодинамики). Второй закон т/д устанавливает возможность, направление и предел протекания самопроизвольных процессов в адиабатно изолированных системах

Для обратимого процесса элементарное приведенное тепло ($\frac{\delta Q}{T}$) равно дифференциалу функции состояния (S) называемой энтропией системы:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS \quad (1.13)$$

С точки зрения математики, необходимое и достаточное условие существования функции состояния S выражается условием:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (1.14)$$

Для систем с механической и тепловой степенями свободы физическим образом символа \oint является цикл, а его техническим аспектом тепловая машина. Часто первый закон т/д трактуют как запрет на создания вечного двигателя первого рода, **а второй закон, как невозможность построить вечный двигатель второго рода, т.е. тепловую машину работающую без холодильника.** («Всякий раз, когда существует **разность температур**, может быть произведена движущая сила» С. Карно).

Томсон – невозможен круговой процесс, **единственным** результатом которого было бы производство работы за счет охлаждения источника тепла.

Клаузиус – тепло не может **самопроизвольно** переходить от менее нагретого тела к более нагретому телу.

Общий принцип неэквивалентности теплоты и работы с точки зрения взаимных превращений. **Работу можно полностью превратить в теплоту (например, трением), а теплоту нельзя.**

В общем случае, когда в системе возможны как обратимые, так и необратимые процессы, уравнения (1.13) и (1.14) соответствуют

неравенству Клаузиуса:
$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (1.15),$$

где знак « = » соответствует обратимым, а « > » необратимым процессам. Для **адиабатно изолированных систем соотношение (1.15) записывается в виде: $\delta Q = 0$ и $dS \geq 0$** , т.е. при протекании в них **обратимых процессов энтропия системы не меняется, а при протекании необратимых процессов она возрастает**. Таким образом, в адиабатно изолированных системах самопроизвольные процессы протекают в сторону возрастания энтропии, а состоянию равновесия соответствуют ее максимальное значение.

Значение энтропии в химии в первую очередь определяется тем, что с ее помощью вычисляются положение химического равновесия.

Статистическая трактовка энтропии (Л. Больцман). Самопроизвольные изменения ведут к состоянию с более высокой энтропией.

$$S = k \ln \Omega \quad (1.16),$$

где Ω - т/д вероятность (статистический вес) – определяемая как число различных микросостояний, которыми может быть реализовано данное макросостояние, энтропия которого равна S . Равновесное состояние системы наиболее вероятное, оно соответствует состоянию, когда Ω достигает максимума. Энтропия является мерой рассеивания энергии. (Мерой хаоса, хаотичности системы).

Тепловая теорема Нерста³ (1906 г., Вальтер Нерст) – для любых процессов, происходящих при абсолютном нуле, изменение энтропии равно нулю. Применительно к конденсированным фазам известен постулат М. Планка: **При температуре абсолютного нуля энтропия любого химически однородного твердого или жидкого тела принимает значение, равное нулю** (из уравнения (1.16) следует, что в этом случае при $T = 0$ значение т/д вероятности $\Omega = 1$). Постулат Планка позволяет ввести понятие абсолютной энтропии вещества. Так, например, абсолютная энтропия газообразного вещества в стандартном состоянии может быть рассчитана как:

³ Прежнее название «третий закон термодинамики» сейчас не используется, в связи с разработкой статистических методов расчета энтропии

$$S_T^0 = \int_0^{T_{\text{плавл}}} \frac{C_{p(\text{тв})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{плавл}}^0}{T_{\text{плавл}}} + \int_{T_{\text{плавл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_{p(\text{жид})}}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{кип}}^0}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_{p(\text{газ})}}{T} dT \quad (1.17)$$

В т/д таблицах приводят значения абсолютных энтропий в стандартных условиях для температуры 298 К. Изменение энтропии в химических реакциях рассчитывают по формуле:

$$\Delta_r S_T^0 = \sum_{\text{прод}} \nu_i S_i^0 - \sum_{\text{исх}} \nu_j S_j^0 \quad (1.18)$$

Для идеальных газов, значение молярных теплоемкостей при постоянном давлении и постоянном объеме могут быть определены по формулам:

$C_p = \frac{i+2}{2} R$, и $C_v = \frac{i}{2} R$, где i – соответствующее число степеней (3 – для одноатомного газа, 5 – для двухатомного газа, 6 – для трех и более атомного газа).

1.3.1. Расчет изменения энтропии

Вычисление изменения энтропии при обратимом процессе перехода системы из состояния «1» в состояние «2» проводится по уравнению:

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (1.19)$$

Если система нагревается от T_1 до T_2 при постоянном объеме или постоянном давлении, то изменение энтропии определяется по формуле:

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT \quad (1.20) \quad \Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT \quad (1.21)$$

При изотермических процессах:
$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{обр.}}}{T} = \frac{Q_{\text{обр.}}}{T} \quad (1.22),$$

или в частном случае фазового превращения при равновесных условиях:

$$\Delta S_{\text{ф.н.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.н.}}}{T_{\text{ф.н.}}} \quad (1.23)$$

Изменение энтропии идеального газа, когда учитывается только механическая работа, рассчитывается по одному из соотношений:

$$\Delta S = nC_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} =$$

$$nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} = nC_V \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_P \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.24)$$

Общее изменение энтропии при смешении двух идеальных газов (А и В) в изобарно – изотермических условиях, занимавших до смешения объемы V_A и V_B , определяется по формуле:

$$\Delta S_{смеш.} = \Delta S_A + \Delta S_B = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} =$$

$$- nR (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (1.25),$$

здесь $n = n_A + n_B$ – общее количество молей, а X_A и X_B – соответствующие мольные доли.

Если в рассматриваемом температурном интервале ($T_1 - T_2$) происходит фазовое превращение хотя бы одного из участников реакции,

то необходимо учесть $\Delta S_{ф.н.} = \frac{\Delta H_{ф.н.}}{T_{ф.н.}}$ и изменение температурной

зависимости теплоемкости:

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_{ф.н.}} \frac{C_P}{T} dT + n \frac{\Delta H_{ф.н.}}{T_{ф.н.}} + n \int_{T_{ф.н.}}^{T_2} \frac{\tilde{C}_P}{T} dT \quad (1.26),$$

где C_P и \tilde{C}_P – теплоемкость до и после фазового превращения соответственно.

1.4. Изотермические процессы. Энергии Гельмгольца и Гиббса

Энтропия является критерием самопроизвольности процесса только в адиабатно изолированных системах. Если же система обменивается теплом с окружающей средой, то о возможности протекания самопроизвольного процесса судят по изменениям энергии Гельмгольца (F) или Гиббса (G).

Для обратимых процессов обобщенная формулировка первого

($\delta Q = dU + \delta W$) и второго ($dS = \frac{\delta Q}{T}$) законов т/д запишется в виде:

$$TdS = dU + \delta W, \text{ или } \delta W = TdS - dU \quad (1.27)$$

В изотермических процессах:

$$\delta W = dTS - dU = d(TS - U) = -d(U - TS) = -dF \quad (1.28),$$

т.е. максимальная работа, которая может быть совершена системой в изотермических условиях, равна изменению энергии Гельмгольца с обратным знаком. При постоянном объеме механическая работа

($\delta W_{\text{мех}} = PdV$) равна нулю, поэтому равенство (1.28) можно переписать в виде:

$$\delta W_{\text{полезная}} = -dF \quad (1.29).$$

Если постоянно давление, то из уравнения (1.28) получаем:

$$\begin{aligned} \delta W_{\text{полезная}} &= \delta W - \delta W_{\text{мех}} = -dF - PdV = -d(F + PV) = \\ &= -d(H - TS) = -dG \end{aligned} \quad (1.30).$$

Таким образом, в закрытых системах, в изохорно – изотермических условиях ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$), самопроизвольно могут протекать только такие процессы, при которых энергия Гельмгольца ($F = U - TS$) будет убывать, а равновесию соответствует условие $dF = 0$. Аналогично, в изобарно – изотермических условиях ($P = \text{const}$, $T = \text{const}$) энергия Гиббса ($G = H - TS$) при самопроизвольном процессе убывает, а в равновесии $dG = 0$. Другими словами, знак изменения функции F при T , $V = \text{const}$, или G при T , $P = \text{const}$, является критерием возможности или невозможности протекания самопроизвольного процесса в закрытой системе. При $\Delta F < 0$, или $\Delta G < 0$ величина $|\Delta F|$ или $|\Delta G|$ характеризует способность системы совершать полезную работу. По мере протекания процесса и приближения системы к состоянию равновесия ее «работоспособность» уменьшается.

Зависимость энергии Гельмгольца или Гиббса от параметров системы можно получить, используя выражения их полных дифференциалов:

$$dF = -PdV - SdT, \text{ и } dG = VdP - SdT \quad (1.31)$$

Поскольку $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$, то с учетом определения энергии Гельмгольца и Гиббса, получаем уравнения Гиббса – Гельмгольца, которые отражают влияние температуры на эти функции при постоянном давлении или объеме:

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2}, \text{ и } \left[\frac{\partial(F/T)}{\partial T}\right]_V = -\frac{U}{T^2} \quad (1.32)$$

При анализе химических реакций чаще рассматривают энергию Гиббса, т.к. большинство процессов протекает при постоянном давлении (в открытом реакторе), а не при постоянном объеме (в автоклаве). Зависимость энергии Гиббса от давления отражается уравнением:

$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$, или, когда система является идеальным газом:

$$G_T^{P_2} = G_T^{P_1} + \int_{P_1}^{P_2} VdP = G_T^{P_1} + nRT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = G_T^{P_1} + nRT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (1.33)$$

Давления P_1 и P_2 могут иметь произвольные значения. Как правило, полагают, что $P_1 = 1 \text{ атм.}$, тогда уравнение (1.33) перепишем в виде:

$$G_T^P = G_T = G_T^0 + nRT \ln \frac{P}{1 \text{ атм}} = G_T^0 + nRT \ln \tilde{P} \quad (1.34)$$

где \tilde{P} - безразмерная величина, численно равная давлению, выраженному в атмосферах, а G_T^0 - значение энергии Гиббса в

стандартных условиях ($P = 1 \text{ атм.}$). Энергия Гиббса i - компонента смеси идеального газа ($G_{i,T}$) рассчитывается как:

$$G_{i,T} = G_{i,T}^0 + n_i RT \ln P_i \quad (1.35)$$

где $G_{i,T}^0$ - энергия Гиббса чистого i - го компонента при той же температуре T и давлении $P = 1 \text{ атм.}$, а P_i – парциальное давление i – го компонента в смеси. Энергию Гиббса i - компонента идеального раствора можно рассчитать по аналогичной формуле, где вместо парциального давления входит концентрация:

$$G_{i,T} = G_{i,T}^0 + n_i RT \ln X_i = G_{i,T}^0 + n_i RT \ln C_i \quad (1.36)$$

а стандартному состоянию соответствует либо чистый компонент (молярная доля $X_i = 1$), либо раствор с молярной концентрацией $C_i = 1$. Для реальных газов или растворов вместо парциальных давлений или концентраций используют фугитивность – f_i (летучесть), или активность – a_i :

$$G_{i,T} = G_{i,T}^0 + n_i RT \ln f_i, \text{ или } G_{i,T} = G_{i,T}^0 + n_i RT \ln a_i \quad (1.37)$$

где $f_i = \gamma_i P_i$, или $a_i = \gamma_i X_i$, а γ_i - коэффициент фугитивности или активности соответственно. В стандартном состоянии $f_i = a_i = 1$. Объем конденсированных фаз слабо зависит от давления, поэтому для таких систем полагают, что:

$$G_T^{P_2} = G_T^{P_1} + \int_{P_1}^{P_2} V dP \approx G_T^{P_1} + V(P_2 - P_1) \quad (1.38)$$

а при умеренных давлениях для конденсированных фаз:

$$G_T^P \approx G_T^0 \quad (1.39)$$

1.5. Химическое равновесие. Константа равновесия. Изотерма, изобара химической реакции. Константа равновесия и изменение энергии Гиббса при химической реакции.

Химические реакции в зависимости от полноты их протекания можно разделить на *обратимые* и *практически необратимые*. Например, если реакция $\nu_A A + \nu_B B \rightarrow \nu_D D + \nu_E E$ протекает в прямом направлении до конца, то говорят, что реакция необратима. Если реагенты такой реакции взяты в стехиометрических количествах ($\frac{n_A}{\nu_A} = \frac{n_B}{\nu_B}$), то в ходе реакции они будут израсходованы полностью. При произвольном соотношении количеств реагентов полностью будет израсходован только один из них (например, B, если $\frac{n_A}{\nu_A} > \frac{n_B}{\nu_B}$). Реакция между продуктами необратимой реакции невозможна, поэтому такие реакции называют иногда односторонними.

В случае *обратимой реакции* протекание процесса возможно в обоих направлениях:



т.е. между собой могут реагировать как реагенты, так и продукты, поэтому обратимые реакции называются также двусторонними. В случае обратимых реакций невозможно достичь 100 % - го выхода, другими словами, в равновесном составе присутствуют как реагенты, так и продукты. Состояние равновесия может быть охарактеризовано *константой равновесия*, выражение которой через равновесные концентрации, давления, активности компонентов называют *законом действия масс* (Гульдберг и Вааге, норвежские химики, 1864 – 1867).

В состоянии химического равновесия при постоянной температуре отношение произведений молярных концентраций продуктов реакции, взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к произведению молярных концентраций оставшихся неизрасходованными исходных веществ, также взятых в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, является величиной постоянной.

$$K_C = \frac{C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B}}{C_D^{\nu_D} C_E^{\nu_E}} \Big|_{\text{равн.}} ; \quad K_X = \frac{X_A^{\nu_A} X_B^{\nu_B}}{X_D^{\nu_D} X_E^{\nu_E}} \Big|_{\text{равн.}} ;$$

$$K_P = \left[\frac{P_A^{v_A} P_B^{v_B}}{P_D^{v_D} P_E^{v_E}} \right]_{\text{равн.}} ; \quad K_a = \left[\frac{a_A^{v_A} a_B^{v_B}}{a_D^{v_D} a_E^{v_E}} \right]_{\text{равн.}}, \quad (1.41)$$

где K_C, K_X, K_P, K_a - константа равновесия, выраженная через равновесные молярные концентрации, мольные доли, парциальное давление и активность соответственно. Константа равновесия зависит только от температуры, что отображается записью, например, $K_P = f(T)$.

Константы равновесия K_C, K_X, K_P обратимой газовой реакции, когда взаимодействующие газы можно считать идеальными, связаны между собой соотношением:

$$K_P = K_X P_{\text{общ}}^{\Delta v} = K_C (RT)^{\Delta v} \quad (1.42),$$

здесь $P_{\text{общ}}$ - общее давление в системе (атм.), Δv - разность стехиометрических коэффициентов конечных и исходных газообразных

веществ, а $R = 0,082 \frac{\text{атм л}}{\text{моль К}}$.

Условием химического (фазового) равновесия в изобарно – изотермических условиях является **равенство нулю изменения энергии Гиббса химической реакции** $\Delta G_T = 0$. Поскольку ΔG_T не является непосредственно измеряемой величиной, то на практике используют соотношения, где ΔG_T выражается через экспериментально определяемые значения, например, парциальные давления или концентрации. Применительно к реакции (1.40), когда все участники реакции газы, запишется в

$$\Delta G_T = RT \ln \frac{P_C^{v_C} P_D^{v_D}}{P_A^{v_A} P_B^{v_B}} + \Delta G_T^0 \quad (1.43)$$

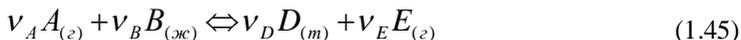
В состоянии равновесия, когда газовая смесь равновесна,

$$\Delta G_T = RT \ln \left[\frac{P_C^{v_C} P_D^{v_D}}{P_A^{v_A} P_B^{v_B}} \right]_{\text{равновес}} + \Delta G_T^0 = 0 \rightarrow \text{что } RT \ln K_P = -\Delta G_T^0, \text{ где}$$

$$K_P = \left[\frac{P_C^{v_C} P_D^{v_D}}{P_A^{v_A} P_B^{v_B}} \right]_{\text{равновес}} \quad (1.44)$$

где $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$ - стандартное изменение энергии Гиббса (изменение энергии Гиббса в стандартных условиях, когда парциальное давление (или концентрация) каждого из участников реакции – реагентов и продуктов – равно 1 атмосфере (или концентрация равна 1 моль/литр)).

Часто химическое равновесие является гетерогенным, например:



Жидкие и твердые фазы называются конденсированными. Если конденсированная фаза не является раствором, т.е. не растворяет другие вещества, ее называют несмешанной. Состояние несмешанных конденсированных фаз (в частности их концентрации) в ходе изобарно – изотермической реакции, в отличие от состояния смешанных фаз (растворов), не изменяются; изменяются лишь количества веществ, составляющих эти фазы. Поэтому концентрации компонентов несмешанных конденсированных фаз в условия равновесия не включаются. Тем не менее эти фазы в системе должны обязательно присутствовать (если одна из фаз полностью исчезла, реакция прекращается, хотя химическое равновесие еще не установилось). Таким образом, для реакции (1.44), если конденсированные фазы являются несмешанными, условие равновесия можно записать через отношение только газообразных реагентов:

$$K_p = \left[\frac{P_E^{v_E}}{P_A^{v_A}} \right]_{равновес} \quad (1.46)$$

Условие равновесия ($\Delta G_T = 0$) связывает равновесные концентрации друг с другом, они не могут изменяться независимо, и изменение одной из них обязательно приводит к изменению всех остальных, т.е. к сдвигу равновесия. В общем случае, т.е. когда $\Delta G_T \neq 0$ уравнение (1.43) с учетом (1.44) запишется в виде:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 + RT \ln \left[\frac{P_C^{v_C} P_D^{v_D}}{P_A^{v_A} P_B^{v_B}} \right]_{текущее} = -RT \ln K_p + RT \ln \Pi_p \quad (1.47)$$

Это соотношение носит название **уравнение изотермы химической реакции Вант – Гоффа**.

В уравнении (1.47) $\Pi_p = \left[\frac{P_C^{v_C} P_D^{v_D}}{P_A^{v_A} P_B^{v_B}} \right]_{текущее}$ - произведение реакции,

т.е. отношение произведений парциальных давлений, соответствующее любому моменту реакции, в частности, и исходному состоянию системы.

Тогда неравенства: $K_p > P_p$ и $K_p < P_p$ отвечают течению реакции соответственно в прямом (т.е. слева направо) или в обратном направлении. В ходе обратимой реакции, независимо от ее направления, произведение реакции приближается к константе равновесия. В состоянии равновесия $K_p = P_p$.

Уравнение изобары Вант – Гоффа отражает влияние температуры на константу химического равновесия:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} \quad (1.48)$$

Из уравнения (1.34) следует, что константа равновесия увеличивается с ростом температуры в процессах, сопровождающихся поглощением теплоты ($\Delta H > 0$). Если $\Delta H > 0$, то K_p увеличивается при понижении температуры (принцип Ле Шателье).

1.6. Химическое средство. Расчет стандартного изменения энергии Гиббса и константы равновесия

Величина $A = RT \ln \frac{K_p}{P_p}$ называется химическим средством или средством реакции. Поскольку химическое средство зависит от значения P_p , то это не позволяет сравнивать между собой средство различных химических реакций. Для устранения этого затруднения определяется стандартное химическое средство

$$A^0 = RT \ln \frac{K_p}{P_p^0} = RT \ln K_p \quad (1.49)$$

где P_p^0 - произведение реакции в стандартных условиях, когда парциальное давление (концентрация, активности) каждого из участников реакции – реагентов и продуктов – равно 1 атмосфере (1 моль/литр, единице). В России стандартное химическое средство чаще всего заменяют отличающимся от него только знаком **стандартное изменение энергии Гиббса**

$$\Delta G_T^0 = -A^0 = -RT \ln K_p \quad (1.50)$$

Поскольку $\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$, то равенство $RT \ln K_p = -\Delta G_T^0$ можно переписать в виде:

$$RT \ln K_p = -\Delta H_T^0 + T\Delta S_T^0, \text{ или } K_p = \exp\left(-\frac{\Delta H_T^0}{RT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_T^0}{R}\right) \quad (1.51).$$

Уравнение (1.51) позволяет оценить влияние теплоты реакции и энтропии на состояние равновесия в системе. При низких температурах преобладающая роль принадлежит тепловому эффекту реакций, при высоких – энтропии. Кроме того, уравнение (1.51) позволяет **рассчитывать константу равновесия** не только по экспериментально определяемым равновесным значениям парциальных давлений участников реакций, но и по т/д данным $\Delta G_T^0, \Delta H_T^0, \Delta S_T^0$, имеющимся в справочных таблицах.

1.7. Примеры решения задач к разделу «Газовые законы. Первый закон термодинамики. Термохимия»

Первый закон термодинамики.

Задача 1. Плотность воздуха при 0°C составляет $\rho_1 = 0,00129 \text{ г/см}^3$. Определить массу воздуха, который был изобарно нагрет (давление 1 атмосфера) от 0°C до 25°C , если работа расширения составила 1 Дж.

Решение:

Механическая работа ($P = \text{const}$) равна:
$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1) = P\Delta V,$$

где V_2 и V_1 – объем воздуха при нуле и 25°C соответственно.

$$\Delta V = m\left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1}\right) = \frac{m}{\rho_1}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1}\right),$$
 здесь учтено, что $\rho_2 = \rho_1 \frac{T_1}{T_2}$ (это

равенство получается из уравнения Менделеева – Клапейрона

$$P = \frac{\rho}{\mu}RT$$
). Тогда
$$m = \frac{W\rho_1 T_1}{P(T_2 - T_1)} \approx 0,14 \text{ г.}$$

Задача 2. Магний в количестве 12 г растворяют в серной кислоте при 27°C в сосуде с поршнем, давление над которым 1 атм. Рассчитать работу процесса.

Решение:

Механическую работу можно рассчитать по уравнению:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1)$$

Запишем уравнение реакции:
$$\text{Mg}_{(m)} + 2\text{HCl}_{(ж)} = \text{MgCl}_{2(m)} + \text{H}_{2(г)}.$$

При растворении одного моля магния выделяется один моль водорода. Поскольку по условию задачи растворяется 0,5 моля магния, то, полагая,

что водород подчиняется законам идеального газа, находим объем выделившегося газа: $V_{H_2} = \frac{0,5RT}{P}$. Т.к. в начальный момент растворения водород отсутствовал, то $V_1 = 0$, а $V_2 = V_{H_2}$, и работа равна: $W = 0,5RT = 1247 \text{ Дж}$.

Задача 3. Зависимость средней молярной теплоемкости оксида цинка в интервале температур 273,15 – 1573 К от абсолютной температуры выражается уравнением $\bar{C}_p = 49,45 + 1,72 \cdot 10^{-3} T - 3,05 \cdot 10^{-6} T^2$. Получить зависимость истинность теплоемкости от абсолютной температуры и рассчитать значение истинной и средней теплоемкости при 1000 К.

Решение:

Зависимость истинной теплоемкости от абсолютной температуры можно получить из уравнения:

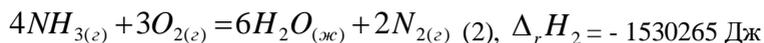
$$C = \frac{dQ}{dT} = \frac{d\bar{C}(T - 273,15)}{dT} = \bar{C} + (T - 273,15) \frac{d\bar{C}}{dT},$$

$$= 49 + 5,1 \cdot 10^{-3} T - 9,12 \cdot 10^{-6} T^2,$$

где $Q = \bar{C}(T_2 - T_1) = \bar{C}(T - 273,15)$. Значение истинной и средней теплоемкости при 1000 К будут равны, соответственно, **44,98 и 48,13 Дж·моль⁻¹К⁻¹**.

1.8. Примеры решения задач к разделу «Закон Гесса. Зависимость теплового эффекта реакции от температуры»

Задача 1. Найти теплоту образования аммиака на основании следующих данных: $2H_{2(г)} + O_{2(г)} = 2H_2O_{(ж)}$ (1), $\Delta_r H_1 = - 571677 \text{ Дж}$



Решение:

По определению, теплотой образования соединения называется теплота образования *одного моля* из простых веществ, взятых в их наиболее устойчивых состояниях. Для аммиака это соответствует

реакции: $\frac{1}{2}N_{2(z)} + \frac{3}{2}H_{2(z)} = NH_{3(z)}$, $\Delta_f H_{NH_3}$. Если умножить первое уравнение на три и вычесть второе уравнение, то получим: $2N_{2(z)} + 6H_{2(z)} = 4NH_{3(z)}$ (3), $\Delta_r H_3 = -196,64$ кДж. Таким образом:

$$\Delta_f H_{NH_3(z)} = \frac{1}{4} \Delta_r H_3 = -49,16 \text{ кДж}$$

Задача 2. Найдите тепловой эффект реакции $Si_{(т)} + O_{2(газ)} = SiO_{2(т)}$, протекающей при постоянном объеме при температуре 700 К. Известны следующие термодинамические данные для этой реакции:

$C_{p(Si)} = 20$ Дж/мольК, $C_{p(O_2)} = 29,4$ Дж/мольК; $C_{p(SiO_2)} = 44,2$ Дж/мольК; $\Delta H_{298}^0 = -908$ кДж/моль.

Решение:

Связь теплового эффекта реакции, протекающей при постоянном объеме с тепловым эффектом, при постоянном давлении, передается уравнением: $\Delta_r U_T^0 = \Delta_r H_T^0 - RT\Delta n = \Delta_r H_T^0 + RT$, где

$\Delta n = n_{газ}^{продукт} - n_{газ}^{исходн} = -1$ - изменение числа молей газообразных реагентов в результате реакции. Зависимость теплового эффекта от температуры описывается уравнением Кирхгофа:

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_{p(T)} dT,$$

здесь $\Delta_r C_p = \sum_{продукт} \nu_i C_{p,i} - \sum_{исходн} \nu_j C_{p,j}$, а ν - стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции. Подставляя соответствующие значения, находим, что $\Delta_r U_T^0 = -935,4$ кДж.

Задача 3. Зависимость теплового эффекта реакции

$CaO_{(т)} + CO_{2(т)} = CaCO_{3(т)}$ от температуры выражается уравнением $\Delta_r H = -185276 + 11,55T + 4,184 \cdot 10^{-3}T^2 + 10,88 \cdot 10^5 T^{-1}$ (Дж).

Молярные теплоемкости CaO и CO₂ выражаются уравнениями:

$$C_{p(\text{CaO})} = 48,83 + 4,52 \cdot 10^{-3}T^2 - 6,53 \cdot 10^{-5}T^{-2}; \quad C_{p(\text{CO}_2)} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T^2 - 8,54 \cdot 10^{-5}T^{-2}.$$

Найти уравнение зависимости теплоемкости C_p (CaCO₃) от температуры.

Решение:

Дифференциальная форма закона Кирхгофа имеет вид:

$$\left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_P = \Delta_r C_P = \sum_{\text{продукт}} \nu_i C_{p,i} - \sum_{\text{исходн}} \nu_j C_{p,j}, \quad \text{или, для данной}$$

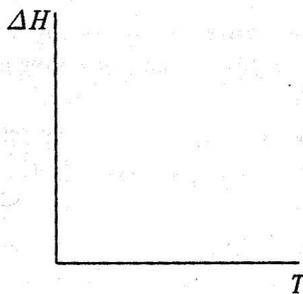
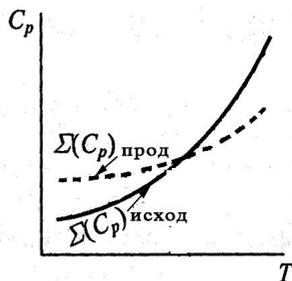
$$\text{реакции: } \left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_P = C_{p(\text{CaCO}_3)} - C_{p(\text{CaO})} - C_{p(\text{O}_2)} \rightarrow$$

$$\text{что } C_{p(\text{CaCO}_3)} = \left(\frac{\partial \Delta_r H}{\partial T} \right)_P + C_{p(\text{CaO})} + C_{p(\text{O}_2)} = 104,52 + 21,92 \cdot 10^{-3}T - 25,94 \cdot 10^{-5}T^{-2}.$$

Задача 4. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры в дифференциальной форме имеет вид:

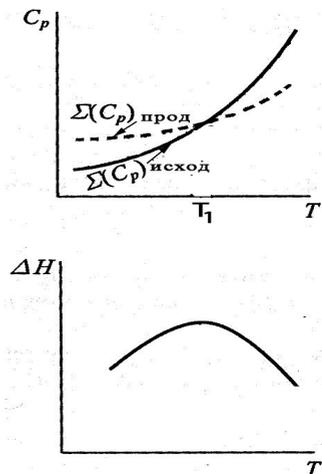
$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = \sum_{\text{продуктов}} C_P - \sum_{\text{исходных}} C_P = \Delta C_P$$

, где ΔC_p - разность молярных изобарных теплоемкостей реагентов, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов. На верхнем рисунке показана зависимость теплоемкости реагентов реакции от температуры. Постройте и объясните зависимость теплового эффекта реакции от температуры (нижний рисунок).



Решение:

Теплоемкость продуктов реакции в интервале от начальной температуры до температуры T_1 больше соответствующих теплоемкостей исходных веществ, поэтому тепловой эффект реакции с ростом температуры также будет возрастать. При температуре T_1 он достигнет максимума, а затем будет уменьшаться (рис.)



1.9. Задачи к разделу «Газовые законы. Первый закон термодинамики. Термохимия»

Задача 1. Определить количество молей озона, если при $28,2^{\circ}\text{C}$ и давлении $274,4$ мм.рт.ст. в колбе объемом $235,67$ мл находится $162,6$ мг озона.

Задача 2. Два грамма воздуха изобарно нагревают от нуля до одного градуса Цельсия при давлении 1 атмосфера. Плотность воздуха при 0°C составляет $0,00129$ г/см³. Найдите работу расширения.

Задача 3. Смесь гелия ($\mu = 4$ г/моль) и аргона ($\mu = 40$ г/моль) весит 5 г и занимает объем 10 л при 25°C и давлении 1 атм. Определить состав смеси в весовых процентах.

Задача 4. Какое количество диоксида углерода (CO_2) при давлении 5 атм. и температуре 50°C занимает одинаковый объем с 1 г гелия температура которого 273 К, а давление $0,1$ атм.? Чему равны плотности этих газов?

Задача 5. Плотность пара вещества с эмпирической формулой C_xH_y равна $2,52$ кг/м³ при температуре 373 К и давлении 1 атм. Каков молекулярный вес этого соединения и его формула, если весовое соотношение элементов в этом соединении $\text{C}/\text{H} = 12/1$.

Задача 6. Органическое вещество массой 716 г в результате испарения занимает объем $224,6$ литра. Вычислить молекулярный вес соединения и определить его формулу, если весовое соотношение элементов в этом соединении отвечает отношению; $\text{C} : \text{H} : \text{O} = 18 : 3 : 8$, а температура и давление соответственно равны 200°C и 1 атм.

Задача 7. Каждый из двух пустых сферических сосудов (емкость сосуда $22,4$ л) заполнили 1 молем азота при температуре 25°C и давлении 1 атм. Затем сосуды соединили тонкой пустой трубкой незначительного объема. Один шар поместили в термостат при температуре 100°C , а другой - при 0°C . Определить установившееся давление и число молей азота в каждом сосуде.

Задача 8. Определить какой газ находится в резервуаре (азот или аргон) если при внезапном (мгновенном) расширении этого газа от 5 до 6

литров, его температура снизилась на 20 градусов, а первоначальная температура газа была 25 °С.

Задача 9. Определить число молей одноатомного идеального газа, если при изотермическом расширении ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) от 1,5 до 10 литров поглощается 966 кДж.

Задача 10. Определить работу совершаемую газом при постоянном давлении в одну атмосферу при его расширении от 12 до 16 литров. Ответ записать в джоулях и калориях.

Задача 11. Магний массой 36 г растворяют в серной кислоте при 27 °С в сосуде с поршнем, давление над которым 1 атм. Рассчитать работу процесса.

Задача 12. Кусочек цинка массой 10 г опустили в сосуд с разбавленной соляной кислотой. Полагая внешнее давление постоянным, а температуру равной 27 °С, рассчитайте работу совершаемую системой в результате реакции.

Задача 13. Определить работу изобарного процесса при нагревании на 100°С углекислого газа в количестве 2 кг.

Задача 14. Определить работу изотермического, обратимого расширения ($T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$) против давления 1 атм. при испарении 22 г «сухого льда» (CO_2).

Задача 15. Гремучий газ заключен в реактор с поршнем весом 10 кг. После взрыва поршень поднялся на 6 м и выделилось 334,7 Дж тепла. Определить изменение внутренней энергии.

Задача 16. Вычислите конечную температуру обратимого адиабатического расширения 1моля аргона от 10 до 30 л, если начальная температура равна 125 °С, $C_V = 3/2 R$.

Задача 17. Газ, расширяясь при постоянном давлении в 1 атм. от 10 л до 16 л, поглощает 125,4 Дж тепла. Определить изменение внутренней энергии.

Задача 18. Какое количество тепла требуется для нагревания 1 м³ воздуха от 0 °С до 1 °С при постоянном объеме и начальном давлении 760 мм.рт.ст.? Плотность воздуха при нормальных условиях равна 0,

00129 г/см³, удельная теплоемкость при постоянном давлении $C_p = 1$ Дж/(г·град), а коэффициент Пуассона (показатель адиабаты) $\gamma = 1,4$.

Задача 19. Один моль идеального газа, взятого при 25 °С и 100 атм., расширяется обратимо и изотермически до 5 атм. Рассчитайте работу, поглощенную теплоту, ΔU и ΔH .

Задача 20. Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха в квартире общим объёмом 600 м³ от 20 до 25 °С, полагая, что воздух идеальный двухатомный газ, а давление при начальной температуре нормальное. Определите ΔU и ΔH для процесса нагревания воздуха.

Задача 21. Система содержит 0,5 моль идеального одноатомного газа ($C_{V,m} = 3$ кал моль⁻¹К⁻¹) при $P_1 = 10$ атм. и $V_1 = 1$ л. Газ расширяется обратимо и адиабатически до давления $P_2 = 1$ атм. Рассчитайте начальную и конечную температуру, конечный объём, совершенную работу, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Рассчитайте эти же величины для изотермического процесса.

Задача 22. Какое количество теплоты потребуется для расплавления 500 г алюминия, если он плавится при 658,5 °С, удельная теплота плавления равна 393,76 Дж/г. Начальная температура Al была 25 °С, а зависимость удельной теплоемкости алюминия от температуры передается уравнением: $C = 0,183 + 1,096 \cdot 10^{-4} T$ Дж/(г К).

Задача 23. Один моль метана, взятый при 25 °С и 1 атм., нагрет при постоянном давлении до удвоения объёма. Молярная теплоемкость метана определяется выражением $C_p = 5,34 + 0,0115 T$ (кал моль⁻¹К⁻¹). Считая метан идеальным газом найти ΔU и ΔH этого процесса.

Задача 24. Один моль аммиака, взятый при 0 °С и 1 атм., нагрет при постоянном давлении до удвоения объёма. Молярная теплоемкость аммиака определяется выражением

$$C_p = 26,13 + 3,18 \cdot 10^{-2} T \text{ (Дж моль}^{-1}\text{К}^{-1}\text{)}.$$

Считая аммиак идеальным газом найти ΔU и ΔH этого процесса. .

Задача 25. Атомные теплоемкости железа, никеля, марганца и углерода при 25 °С соответственно равны 25,23; 25,77; 26,32 и 8,66 Дж/(моль К). Определить удельную теплоемкость стали, содержащей 0,5% С, 23% Ni и

5% марганца, приняв что теплоемкость сплава является аддитивной функцией состава.

Задача 25. Средняя удельная теплоемкость CO_2 при постоянном давлении в температурном интервале от 0°C до 1000°C выражается уравнением: $C_p = 1,0033 + 10,272 \cdot 10^{-5}T + 19,41 \cdot 10^{-3}T^2$. Найти истинную молярную теплоемкость CO_2 при 500°C .

Задача 26. Истинная молярная теплоемкость оксида кальция выражается уравнением $C_{(\text{CaO})} = 48,83 + 4,52 \cdot 10^{-3}T - 5,27 \cdot 10^{-5}T^2$. Определить количество тепла, необходимого для нагревания 10 кг CaO от 0 до 900°C .

Задача 27. Количество тепла, расходуемого на нагревание 1 кг оксида железа (Fe_2O_3) от 0 до $t^\circ\text{C}$, выражается уравнением $Q = 770,7t + 0,226t^2$. Найти уравнение зависимости истинной молярной теплоемкости оксида железа от температуры.

Задача 28. Используя первый закон термодинамики и определение теплоемкости, найдите разность между изобарной и изохорной теплоемкостью для а) произвольной термодинамической системой; б)

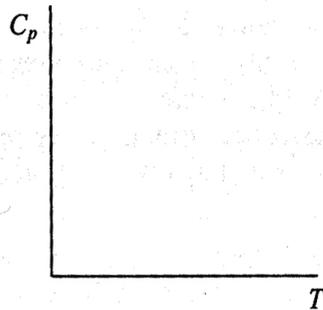
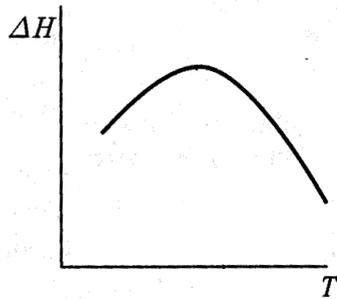
идеального газа. (а) $C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$; б) nR)

1. Объясните, почему для любой термодинамической системы $C_p > C_v$.
2. Известно, что при определенных условиях справедливо выражение $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$. Поскольку в автоклавах процессы протекают при постоянном объеме, то $\Delta V = 0$, и, казалось бы, что $\Delta H = \Delta U$. Объясните, почему это не так.

Задача 29. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры в дифференциальной форме имеет вид:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \sum_{\text{продуктов}} C_P - \sum_{\text{исходных}} C_P = \Delta C_P,$$

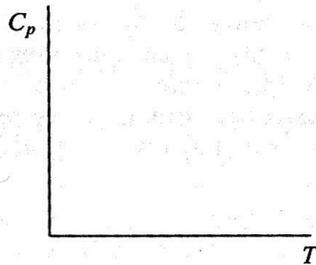
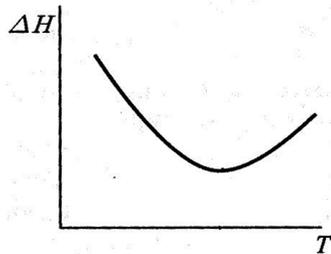
где ΔC_P - разность мольных изобарных теплоемкостей реагентов, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов. На верхнем рисунке показана зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Постройте и объясните зависимость теплоемкости реагентов реакции от температуры (нижний рисунок).



Задача 30. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры в дифференциальной форме имеет вид:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \sum_{\text{продуктов}} C_P - \sum_{\text{исходных}} C_P = \Delta C_P,$$

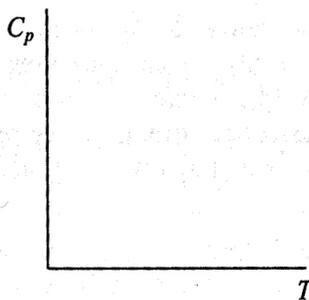
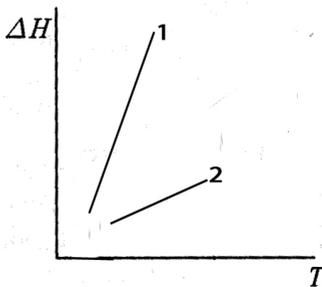
где ΔC_P - разность мольных изобарных теплоемкостей реагентов, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов. На верхнем рисунке показана зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Постройте и объясните зависимость теплоемкости реагентов реакции от температуры (нижний рисунок).



Задача 31. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры в дифференциальной форме имеет вид:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \sum_{\text{продуктов}} C_P - \sum_{\text{исходных}} C_P = \Delta C_P,$$

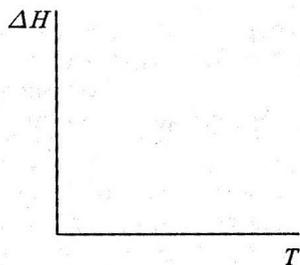
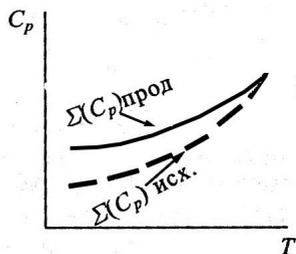
где ΔC_P - разность мольных изобарных теплоемкостей реагентов, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов. На верхнем рисунке показана зависимость теплового эффекта для двух реакций (обозначения 1 и 2) от температуры. Постройте и объясните зависимость теплоемкостей реагентов этих реакций от температуры (нижний рисунок).



Задача 32. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры в дифференциальной форме имеет вид:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \sum_{\text{продуктов}} C_P - \sum_{\text{исходных}} C_P = \Delta C_P,$$

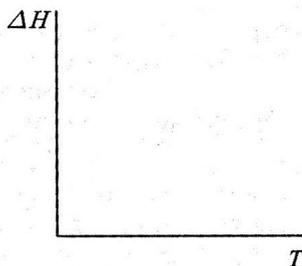
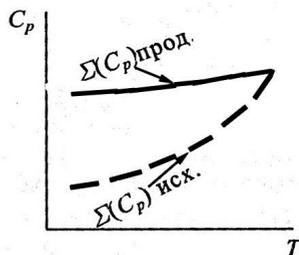
где ΔC_P - разность мольных изобарных теплоемкостей реагентов, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов. На верхнем рисунке показана зависимость теплоемкости реагентов реакции от температуры. Постройте и объясните зависимость теплового эффекта реакции от температуры (нижний рисунок).



Задача 33. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры в дифференциальной форме имеет вид:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \sum_{\text{продуктов}} C_P - \sum_{\text{исходных}} C_P = \Delta C_P,$$

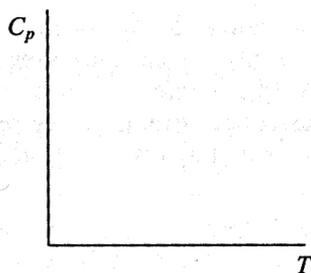
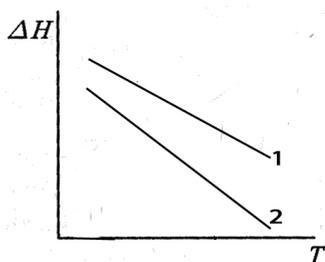
где ΔC_P - разность мольных изобарных теплоемкостей реагентов, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов. На верхнем рисунке показана зависимость теплоемкости реагентов реакции от температуры. Постройте и объясните зависимость теплового эффекта реакции от температуры (нижний рисунок).



Задача 34. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры в дифференциальной форме имеет вид:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \sum_{\text{продуктов}} C_P - \sum_{\text{исходных}} C_P = \Delta C_P$$

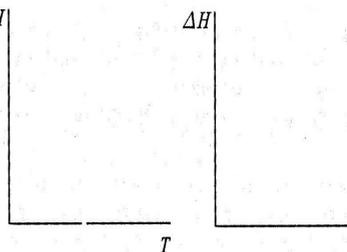
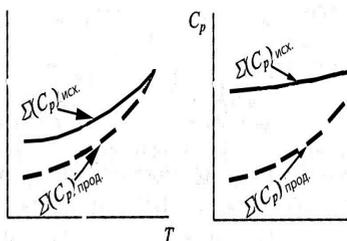
, где ΔC_P - разность мольных изобарных теплоемкостей реагентов, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов. На верхнем рисунке показана зависимость теплового эффекта для двух реакций (обозначения 1 и 2) от температуры. Постройте и объясните зависимость теплоемкостей реагентов этих реакций от температуры (нижний рисунок).



Задача 35. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры в дифференциальной форме имеет вид:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \sum_{\text{продуктов}} C_P - \sum_{\text{исходных}} C_P = \Delta C_P,$$

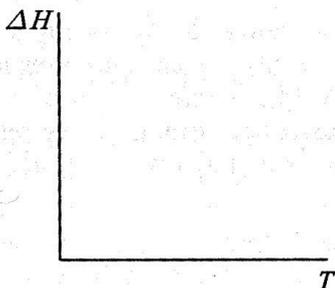
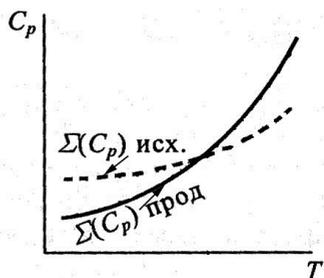
где ΔC_P - разность мольных изобарных теплоемкостей реагентов, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов. На верхних рисунках показана зависимость теплоемкости реагентов реакции от температуры. Постройте и объясните зависимость теплового эффекта реакции от температуры (нижние рисунки).



Задача 36. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры в дифференциальной форме имеет вид:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \sum_{\text{продуктов}} C_P - \sum_{\text{исходных}} C_P = \Delta C_P$$

, где ΔC_P - разность мольных изобарных теплоемкостей реагентов, взятых с учетом стехиометрических коэффициентов. На верхнем рисунке показана зависимость теплоемкости реагентов реакции от температуры. Постройте и объясните зависимость теплового эффекта реакции от температуры (нижний рисунок).



1.10. Примеры решения задач к разделу «Второй закон термодинамики. Расчет изменения энтропии»

Задача 1. Рассчитайте мольную энтропию неона при 500 К, если при 298 К и том же объеме энтропия неона равна 146,2 Дж/(моль•К).

Решение

Согласно второму закону термодинамики: $dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T}$, т.к. в данном случае объем постоянен. Интегрируя последнее равенство, находим, что мольная энтропия неона при 500 К равна:

$$S_{500} = S_{298} + \int_{298}^{500} \frac{C_V}{T} dT = 146,2 + (3/2)R \ln \frac{500}{298} = 152,7 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)},$$

где $C_V = \frac{3}{2}R$, т.к. неон является одноатомным газом, к которому при данных условиях применимы законы идеального газа.

Задача 2 . Определить энтропию смеси, образовавшейся при смешении 1л CO_2 и 3л N_2 при

25 $^\circ\text{C}$ и 1 атм., если стандартные энтропии этих газов равны $S_{\text{CO}_2} = 213,67$ и $S_{\text{N}_2} = 191,50$ Дж/(моль•К).

Решение

Поскольку энтропия аддитивна, то энтропия смеси (S) будет равна сумме энтропий этих газов до смешения, плюс энтропия смешения ($\Delta S_{\text{смеш}}$). Таким образом: $S = S_1 + S_2 + \Delta S_{\text{смеш}}$ (1), где $S_1 = n_{\text{CO}_2} S_{\text{CO}_2}$, $S_2 = n_{\text{N}_2} S_{\text{N}_2}$, $\Delta S_{\text{смеш}} = n_{\text{CO}_2} R \ln \frac{V_{\text{CO}_2} + V_{\text{N}_2}}{V_{\text{CO}_2}} + n_{\text{N}_2} R \ln \frac{V_{\text{CO}_2} + V_{\text{N}_2}}{V_{\text{N}_2}}$, а

n_{CO_2} и n_{N_2} – количество молей углекислого газа и азота, определяемые из уравнения Менделеева – Клапейрона: $n_i = \frac{PV_i}{RT}$. Подставляя найденные значения в уравнение (1), находим, что $S = 33$ Дж/К.

Задача 3. Рассчитать изменение энтропии в процессе нагревания 1 моля ртути от -77°C до 25°C . Теплота плавления ртути ($t_{\text{плав.}} = -38,9^\circ\text{C}$) равна

11,58 Дж/г; удельная теплоемкость твердой ртути 0,138 Дж/(г•К), а жидкой ртути определяется по уравнению: $C_{ж} = 0,140 - 2,86 \cdot 10^{-6} T$ (Дж/(г•К)). Атомный вес ртути равен 200,6.

Решение

Изменение энтропии можно найти по уравнению

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_{ф.н}} \frac{C_P}{T} dT + n \frac{\Delta H_{ф.н.}}{T_{ф.н.}} + n \int_{T_{ф.н.}}^{T_2} \frac{\tilde{C}_P}{T} dT .$$

В данном случае $n = 1$, а

соответствующие удельные теплоемкости жидкой и твердой ртути нужно умножить на атомный вес ртути. Подставляя данные, находим:

$$\Delta S = 0,138 * 200,6 \int_{196}^{234,1} \frac{dT}{T} + \frac{11,58 * 200,6}{234,1} + 0,140 * 200,6 \int_{234,1}^{298} \frac{dT}{T} - 2,86 * 10^{-6} * 200,6 \int_{234,1}^{298} dT$$

= 6,74 Дж/(мольК).

Задача 4. Атомная энтропия свинца при стандартных условиях равна

$$S_{298}^0 = 64,89 \text{ Дж/(моль*К)},$$

а температурная зависимость теплоемкости описывается уравнением: $C_{p(Pb)} = 23,93 + 8,70 \cdot 10^{-3} T$. Определить количество твердого свинца (в молях), которое было нагрето до температуры плавления 327 °С, если при температуре плавления энтропия равна 421,4 Дж/(моль*К).

Решение

Количество молей твердого свинца можно найти, сопоставив энтропию одного моля свинца при температуре плавления с данными задачи. Энтропию одного моля свинца находим из уравнений:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_P \frac{dT}{T}, \text{ или } S_{600}^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^{600} \frac{C_P}{T} dT = 64,89 + 23,93 \ln \frac{600}{298} +$$

$8,7 * 10^{-3} (600 - 298) = 84,3 \text{ Дж/(моль*К)}$. Тогда, количество молей

$$n = \frac{421,4}{84,3} \approx 5.$$

1.11. Задачи к разделу «Второй закон термодинамики. Расчет изменения энтропии»

Задача 1. Считая азот и гелий идеальными газами, определить изменение энтропии при смешении 5 л азота с 20 дм³ гелия, если процесс проходил при нормальных условиях.

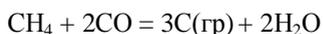
Задача 2. Молярная теплоемкость при постоянном давлении двухатомного газа равна $7/2 R$. Один моль этого газа, взятый при 0°C , расширяется изобарически. Какова его конечная температура, если в результате расширения энтропия увеличилась на $24,5 \text{ Дж} / (\text{К моль})$.

Задача 3. Найти изменение энтропии при превращении 100 г воды, взятой при 0°C , в пар при 120°C . Удельная теплота испарения воды при 100°C равна 2253 Дж/г . Удельная теплоемкость воды равна $4,18 \text{ Дж/(г}\cdot\text{град)}$. Удельная теплоемкость пара при постоянном давлении $C_p = 1,91 \text{ Дж/(г}\cdot\text{град)}$.

Задача 4. Молярная теплоемкость CO выражается уравнением: $C_p = 6,348 + 1,838 \cdot 10^{-3}T$ (кал/(моль \cdot град)). Вычислить молярную энтропию CO при 596 К и 2 атм. , если $S_{298}^0 = 197,9 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{град)}$.

Задача 5. Молярная теплоемкость CO выражается уравнением: $C_{p(\text{CO})} = 6,342 + 1,836 \cdot 10^{-3}T$ (кал/(моль \cdot град)). Вычислить значения производных: $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ для одного моля CO при температуре 500 К .

Задача 6. Найдите изменение энтропии при протекании реакции при температуре 877°C



если для участников реакции известны следующие термодинамические данные:

| Вещество | CH_4 | CO | $\text{C}_{\text{(графит)}}$ | H_2O |
|--|---------------|-------------|------------------------------|----------------------|
| $S_{298}^0 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ | 186,26 | 197,55 | 5,74 | 188,72 |
| a | 42,06 | 28,41 | 16,86 | 30,00 |
| $b \cdot 10^3$ | 31,50 | 4,10 | 4,77 | 10,71 |
| $c \cdot 10^{-5}$ | -17,29 | -0,46 | -8,54 | 0,33 |

где a, b, c – коэффициенты зависимости теплоемкостей участников реакции от температуры

$$C_p = a + b \cdot 10^{-3}T + c \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$$

Задача 7. Чему равно изменение энтропии 1 моля идеального одноатомного газа при его переходе из стандартных условий в состояние с температурой 200°C и давлением 10 атм.?

Задача 8. Чему равно изменение энтропии 1 моля азота при его переходе из нормальных условий в состояние с температурой 200°C и объемом 50 л, если $C_p = 7/2 R$?

Задача 9. Вычислить изменение энтропии 0,5 моля CO_2 при его переходе от стандартного состояния к состоянию с температурой 100°C и давлением 3 атм., если считать что он подчиняет законам идеального газа, а $C_p = 7/2 R$.

Задача 10. Чему равно изменение энтропии при переходе 1 моля азота из состояния, соответствующего нормальным условиям, в состояние, соответствующее стандартным условиям, если $C_p = 7/2 R$.

Задача 11. Определите изменение энтропии при нагревании 11.2 л азота от 0 до 50°C и одновременном уменьшении давления от 1 атм. до 0,1 атм.

Задача 12. Определить изменение энтропии при образовании 100 л воздуха из азота (80 об. %) и кислорода при температуре 25°C и давлении 1 атм.

Задача 13. Азот, находящийся при температуре 25°C и давлении 1 атм. и занимающий объем 1 литр, смешали с двумя молями кислорода, находящегося под давлением 2 атм. Затем объем смеси увеличили так, чтобы давление и температура в конечном состоянии стали, соответственно, равными 1 атм. и 25°C . Найти изменение энтропии в результате всего процесса.

Задача 14. Два моля азота и один моль кислорода, находящиеся при температуре 27°C и давлении 1 атм., смешивают. После смешения смесь нагревается до температуры 827°C и сжимается до давления в 5 атм. Найти изменение энтропии системы, если изобарные молярные теплоемкости азота и кислорода равны, соответственно, $29,85 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$, и $32,97 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$.

Задача 15. Определить энтропию смеси, образующейся при смешении 1 л CO_2 и 3 л N_2 при 25°C и 1 атм., если стандартные энтропии этих газов равны $213,67 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$ и $191,5 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$ соответственно.

Задача 16. В 1 кг воды при 0°C положили кусок железа массой 0,5 кг, нагретый до 100°C . Определить изменение энтропии железа и воды, а также суммарное изменение энтропии системы, считая ее изолированной. Теплоемкости железа и воды, равны, соответственно $0,447 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ и $4,184 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Задача 17. Определить изменение энтропии при добавлении 200 г льда, находящегося при температуре 0°C , к 200 г воды с температурой 90°C в изолированном сосуде. Теплоемкость воды равна $C_p = 4,184 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, а теплота плавления льда равна $6,01 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

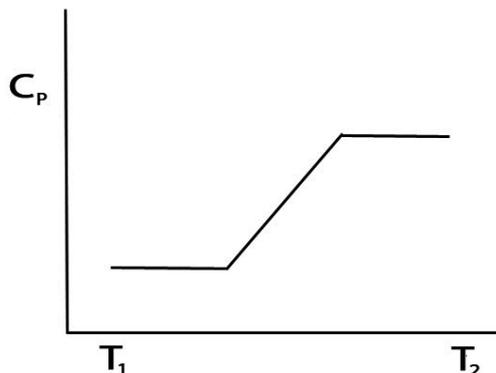
Задача 18. Определить изменение энтропии, связанное с достижением системой состояния равновесия, если в адиабатной оболочке смешали 5 кг воды при $t = 80^\circ\text{C}$ и 10 кг воды, взятой при $t = 20^\circ\text{C}$. Теплоемкость воды равна $C_p = 75,3 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K}^{-1})$.

Задача 19. Четыре моля азота, находящихся при температуре 25°C и давлении 1 атм., перевели в состояние, где объем азота стал равен 200 л, а температура 300°C . Изобарная молярная теплоемкость азота равна $3,5 R$. Рассчитайте изменение энтропии при этом процессе. Покажите, что изменение энтропии не зависит от пути процесса. Для этого выполните расчет, представив процесс перехода из начального состояния в конечное в два этапа. Например, переход из начального состояния в промежуточное, а из него в конечное, происходит при следующих условиях: 1. $P = \text{const}$, $V = \text{const}$; 2. $P = \text{const}$, $T = \text{const}$; 3. $V = \text{const}$, $T = \text{const}$; 4. $Q = 0$, $T = \text{const}$.

Задача 20. При температуре 768°C железо переходит из ферромагнитного состояния (Fe_α) в парамагнитное (Fe_β). Теплота этого фазового перехода составляет $\Delta H_{\alpha\rightarrow\beta} = 1,53 \text{ кДж}/\text{моль}$. Найти молярную энтропию Fe_β при температуре 768°C , если для Fe_α известны следующие данные: $S_{298}^0 = 27,15 \text{ Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$, $C_p = 23,9 + 8,7 \cdot 10^{-3} T \text{ Дж}/(\text{K}\cdot\text{моль})$.

Задача 21. Нарисуйте график зависимости стандартной энтропии воды от температуры в интервале от 0 до 400 К.

Задача 22. Теплоемкость некоторого газа в интервале температур от T_1 до T_2 изменяется следующим образом (рисунок). Постройте график зависимости энтропии вещества от температуры в этом интервале температур.



Задача 23. Стандартная энтропия золота при 25°C равна $S_{298}^0 = 47,40$ Дж/(моль·К). При нагревании до 484°C энтропия золота увеличивается в 1,5 раза. До какой температуры надо охладить золото, чтобы его стандартная энтропия была в два раза меньше, чем при 298 К, полагая, что теплоемкость золота не зависит от температуры.

Задача 24. Стандартная энтропия алмаза при 25°C равна: $S_{298}^0 = 2,38$ Дж/(моль·К). При нагревании до 167°C энтропия алмаза увеличивается вдвое. До какой температуры надо нагреть алмаз, чтобы его стандартная энтропия была в три раза больше, чем при 298 К, полагая, что теплоемкость алмаза не зависит от температуры.

1.12. Примеры решения задач к разделу «Химическое равновесие. Константа равновесия. Изотерма, изобара химической реакции. Константа равновесия и изменение энергии Гиббса при химической реакции»

Задача 1. В газовой смеси, состоящей из CO, H₂O, H₂ и CO₂, где каждого газа было взято по одному молю, протекает реакция CO + H₂O ↔ H₂ + CO₂. Число молей CO в состоянии равновесия равно 0,16. Найти константу равновесия реакции.

Решение:

Поскольку число молей CO в равновесии меньше исходного, то реакции протекает слева – направо. Пусть прореагировало “y” молей CO. Тогда

| | | | | | | | |
|---------------------------|-----------------------------|---|------------------|---|----------------|---|-----------------|
| Реакция | CO | + | H ₂ O | ↔ | H ₂ | + | CO ₂ |
| Исходное количество | 1 | | 1 | | 1 | | 1 |
| Равновесное количество | 1-y | | 1-y | | 1+y | | 1+y |
| Всего в равновесной смеси | (1-y)+(1-y)+(1+y)+(1+y) = 4 | | | | | | |
| Равновесная мольная доля | (1-y)/4 | | (1-y)/4 | | (1+y)/4 | | (1+y)/4 |

Реакция протекает без изменения числа молей газообразных реагентов

$$(\Delta v = 0), \text{ поэтому } K_p = K_X P_{\text{общ}}^{\Delta v} = K_X = \left(\frac{1+y}{1-y} \right)^2 = \left(\frac{1,84}{0,16} \right)^2 = 132,3,$$

т.к. по условию задачи равновесное количество молей CO равно 0,16.

Задача 2. Константа равновесия реакции: N_{2(г)} + 3H_{2(г)} = 2NH_{3(г)} при некоторой температуре равна: K_p = 8,2 • 10⁻³. Полагая газы идеальными, определить, какое общее давление, необходимо приложить к эквимолярной смеси N₂ и H₂, чтобы 30 % H₂ превратилось в NH₃?

Решение:

Пусть прореагировало “у” молей N_2 . Тогда

| | | | | | |
|---------------------------|----------------------------|---|-----------------|-------------------|--------------|
| Реакция | $N_{2(г)}$ | + | $3H_{2(г)}$ | \leftrightarrow | $2NH_{3(г)}$ |
| Исходное количество | 1 | | 1 | | 0 |
| Равновесное количество | 1-у | | 1-3у | | 2у |
| Всего в равновесной смеси | $(1-у)+(1-3у)+2у = 2 - 2у$ | | | | |
| Равновесная мольная доля | $(1-у)/(2-2у)$ | | $(1-3у)/(2-2у)$ | | $2у/(2-2у)$ |

Поскольку $K_P = K_X P_{общ}^{\Delta\nu}$, то $P_{общ}^{\Delta\nu} = \frac{K_P}{K_X}$, или, для данной реакции,

$$P_{общ}^2 = \frac{K_X}{K_P} \cdot \text{Записав выражение для } K_X = \frac{4y^2(2-2y)^2}{(1-y)(1-3y)^3} \text{ и подставив } y =$$

$$0,3 \text{ в последнюю формулу, находим, что } P_{общ} = \sqrt{\frac{82,3}{8,2 * 10^{-3}}} \approx 100 \text{ атм.}$$

Задача 3. Константа равновесия реакции: $CO_{(г)} + 2H_{2(г)} = CH_3OH_{(г)}$ при некоторой температуре равна $K_P = 1,6 \cdot 10^3$. Реакционная смесь, состоящая из 1 моль CO , 2 моль H_2 и 1 моль инертного газа (Ar) нагрета до этой температуры при общем давлении 75 атм. Рассчитайте состав равновесной смеси.

Решение:

Пусть прореагировало “у” молей CO .

| | | | | | |
|---------------------------|--|---|----------------|-------------------|----------------|
| Реакция | $CO_{(г)}$ | + | $2H_{2(г)}$ | \leftrightarrow | $CH_3OH_{(г)}$ |
| Исходное количество | 1 | | 2 | | 0 |
| Равновесное количество | 1-у | | 2-2у | | у |
| Всего в равновесной смеси | $(1-у)+(2-2у)+у + 1 \text{ моль } Ar = 4 - 2у$ | | | | |
| Равновесная мольная доля | $(1-у)/(4-2у)$ | | $(2-у)/(4-2у)$ | | $у/(4-2у)$ |

Тогда константа равновесия K_X запишется в виде:

$$K_X = \frac{X_{CH_3OH}}{X_{CO} X_{H_2}^2} = \frac{y(4-2y)^2}{(1-y)(2-2y)^2} = K_p P_{общ}^{-\Delta\nu} = 1,6 \cdot 10^{-3} \cdot (75)^2. \text{ Преобразуем это}$$

уравнение к стандартному виду уравнения третьей степени: $y^3 + ay^2 + by + c = 0$, которое, используя новую переменную $y = z - a/3$, сводится к

уравнению: $z^3 + pz + q = 0$, где $p = -\frac{a^2}{3} + b$, $q = \frac{2a^3}{27} - \frac{ab}{3} + c$. Корни

последнего уравнения находятся по формуле Кардано⁴. В нашем случае будем иметь: $y^3 - 3,1y^2 + 3,1y - 0,9 = 0$, или $z^3 - 0,1033z + 0,0966 = 0$. Решив это уравнение, находим, что $z = -0,67$, и, соответственно, $y = 0,36$.

Таким образом, равновесный состав будет: $x_{CO} = 0,195$; $x_{H_2} = 0,39$;

$x_{CH_3OH} = 0,11$; $x_{Ar} = 0,305$. (Приближенный ответ можно получить подбором, исходя из условий задачи. В данном случае очевидно, что $0 < y < 0,5$, поэтому, полагая y равным среднему значению ($y = 0,25$), определяете знак получающейся при этом разницы между получившимся значением и числом в правой части равенства. Затем, в соответствии со знаком, приравняете y среднему значению отрезка « $0 - 0,25$ » ($y = 0,125$), или отрезка « $0,25 - 0,5$ » ($y = 0,375$), и повторяете расчет до получения значения с требуемой точностью.).

Задача 4. Для реакции конверсии оксида углерода: $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} = CO_{2(г)} + H_2_{(г)}$ при температуре 800 К значение константы равновесия $K_p = 4,12$.

⁴ $z = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}}$ при этом, беря последовательно по одному из трех значений кубического корня:

$\alpha = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}}$ следует из трех возможных значений корня:

$\beta = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}}$ выбрать то, для которого $\alpha * \beta = -\frac{p}{3}$.

Определить K_p при температуре 600 К, полагая, что $\Delta_r H$ не зависит от температуры, а теплоты образования соответствующих реагентов равны: $\Delta_f H_{CO_2} = -393,5$ кДж/моль, $\Delta_f H_{CO} = -110,5$ кДж/моль, $\Delta_f H_{H_2O} = -241,84$ кДж/моль.

Решение:

Для решения задачи воспользуемся уравнением изобары Вант – Гоффа, которое отражает влияние температуры на константу химического

равновесия: $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}$. Тепловой эффект реакции определим

по теплотам образования:

$\Delta_r H = \Delta_f H_{CO_2} - \Delta_f H_{CO} - \Delta_f H_{H_2O} = -41,17$ кДж/моль. По условию задачи тепловой эффект постоянен, поэтому уравнение изобары Вант – Гоффа можно преобразовать к виду:

$$\ln K_{p,800} = \ln K_{p,600} - \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{800} - \frac{1}{600} \right) \rightarrow \text{что } \ln K_{p,600} = 3,479, \text{ или}$$

$$K_{p,600} = 32,44.$$

Задача 5. Определить константу равновесия K_p реакции при 600 °С, если известно, что $\Delta G_{298}^0 = 119370$ Дж, а $\Delta H_T^0 = 217776 - 20,71 \cdot 10^{-3} T^2 + 4,27 \cdot 10^{-6} T^3$.

Решение:

В данной задаче тепловой эффект реакции зависит от температуры, поэтому уравнение изобары Вант – Гоффа будет иметь вид:

$$\ln K_{p,600} = \ln K_{p,298} + \int_{298}^{600} \frac{\Delta H_T^0}{RT^2} dT =$$

$$- \frac{\Delta G_{298}^0}{8,13 \cdot 298} + \frac{1}{R} \int_{298}^{600} \frac{217776 + 20,71 \cdot 10^{-3} T^2 + 4,27 \cdot 10^{-6} T^3}{T^2} dT.$$

После интегрирования получим, что $\ln K_{p,600} = -3,06 \rightarrow K_{p,600} = 0,047$.

Задача 6. Константа равновесия реакции: $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} = CO_{2(г)} + H_{2(г)}$ при некоторой температуре T равна 1,4. В какую сторону пойдет реакция в смеси состоящей из: 50 % CO; 5 % H₂O; 20 % CO₂, остальное водород?

Решение:

Направление протекания реакции можно определить по уравнению изотермы химической реакции (изотермы Вант - Гоффа): $\Delta G_T = -RT(\ln K_p - \ln P_p)$. Отрицательные значения ΔG_T отвечают протеканию реакции слева – направо, положительные – в противоположном направлении. В данном случае величина

$$P_p = \frac{20 \cdot 25}{50 \cdot 5} = 2 > K_p, \text{ а значит реакция протекает слева – направо.}$$

1.12. Задачи к разделу «Химическое равновесие. Константа равновесия. Изотерма, изобара химической реакции. Константа равновесия и изменение энергии Гиббса при химической реакции»

Задача 1. В газовой смеси, состоящей из CO, H₂O, H₂ и CO₂, где каждого газа было взято по одному моллю, протекает реакция $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} = CO_{2(г)} + H_{2(г)}$. Число молей CO₂ в состоянии равновесия равно 0,16. Найти константу равновесия реакции.

Задача 2. В газовой смеси, состоящей из CO, H₂O, H₂ и CO₂, где каждого газа было взято по одному моллю, протекает реакция $CO_{(г)} + H_2O_{(г)} = CO_{2(г)} + H_{2(г)}$. Число молей H₂O в состоянии равновесия равно 0,2. Найти константу равновесия реакции.

Задача 3. При нагревании водорода и йода в замкнутом сосуде протекает реакция: $H_2 + J_2 = 2HJ$. Было взято 2 моля водорода и 3 моля йода. После протекания реакции в сосуде было обнаружено 1,8 моля HJ. Определить равновесное количество водорода и йода и рассчитать значение констант K_p и K_x .

Задача 4. При нагревании водорода и йода в замкнутом сосуде протекает реакция: $H_2 + J_2 = 2HJ$. Было взято 2 моля водорода и 3 моля йода. После протекания реакции в сосуде было обнаружено 0,8 моля H₂. Определить равновесное количество йода и иодоводорода и рассчитать значение констант K_p и K_x .

Задача 5. При нагревании водорода и йода в замкнутом сосуде протекает реакция: $H_2 + J_2 = 2HJ$. Было взято 2 моля водорода и 3 моля йода. После протекания реакции в сосуде было обнаружено 0,8 моля HJ. Определить

равновесное количество водорода и йода и рассчитать значение констант K_p и K_x .

Задача 6. При нагревании водорода и йода в замкнутом сосуде протекает реакция: $H_2 + J_2 = 2HI$. Было взято 2 моля водорода и 3 моля йода. После протекания реакции в сосуде было обнаружено 1,2 моля J_2 . Определить равновесное количество водорода и иодоводорода и рассчитать значение констант K_p и K_x .

Задача 7. Для гомогенной реакции в газовой фазе $2A + B = 3C + 2D$ было установлено, что если смешать 1 моль А, 2 моля В и 1 моль D, то в равновесной смеси при температуре $25^\circ C$ и давлении 1 атм будет находиться 0,3 молей С. Найти равновесную мольную долю каждого компонента, константу равновесия и $\Delta_r G_{298}^0$.

Задача 8. Для гомогенной реакции в газовой фазе $A + B = C + 2D$ было установлено, что если смешать 2 моля А, 1 моль В и 3 моля D, то в равновесной смеси при температуре $25^\circ C$ и давлении 1 атм будет находиться 0,79 молей С. Найти равновесную мольную долю каждого компонента, константу равновесия и $\Delta_r G_{298}^0$.

Задача 9. Для гомогенной реакции в газовой фазе $2A + B = 3C + 2D$ было установлено, что если смешать 1 моль А, 2 моля В и 2 моля D, то в равновесной смеси при температуре $25^\circ C$ и давлении 1 атм будет находиться 0,6 молей С. Найти равновесную мольную долю каждого компонента, константу равновесия и $\Delta_r G_{298}^0$.

Задача 10. Для гомогенной реакции в газовой фазе $2A + B = 3C + 2D$ было установлено, что если смешать 2 моля А, 2 моля В и 1 моль D, то в равновесной смеси при температуре $25^\circ C$ и давлении 1 атм будет находиться 1,2 молей С. Найти равновесную мольную долю каждого компонента, константу равновесия и $\Delta_r G_{298}^0$.

Задача 11. При синтезе аммиака протекает реакция: $3H_{2(r)} + N_{2(r)} = 2NH_{3(r)}$. Было взято 2 моля водорода и 5 моля азота. После протекания реакции в сосуде было обнаружено 0,9 моль аммиака. Определить равновесное количество водорода и азота, а также рассчитать значение константы K_x .

Задача 12. При синтезе аммиака протекает реакция: $3\text{H}_{2(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})} = 2\text{NH}_{3(\text{r})}$. Было взято 5 молей водорода и 2 моля азота. После протекания реакции в сосуде было обнаружено 0,5 моля азота. Определить равновесное количество водорода и аммиака, а также рассчитать значение константы K_X .

Задача 13. При синтезе аммиака протекает реакция: $3\text{H}_{2(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})} = 2\text{NH}_{3(\text{r})}$. Было взято 5 молей водорода и 2 моля азота. После протекания реакции в сосуде было обнаружено 2 моля водорода. Определить равновесное количество азота и аммиака, а также рассчитать значение константы K_X .

Задача 14. Константа равновесия газовой реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ при 820°C равна единице. Сколько % CO и H_2O должна содержать исходная смесь, чтобы в состоянии равновесия оказалось по 15 % CO_2 и H_2 ?

Задача 15. Константа равновесия газовой реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ при 820°C равна единице. Сколько % CO и H_2O должна содержать исходная смесь, чтобы в состоянии равновесия оказалось по 5 % CO_2 и H_2 ?

Задача 16. Константа равновесия газовой реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ при 820°C равна единице. Сколько % CO и H_2O должна содержать исходная смесь, чтобы в состоянии равновесия оказалось по 10 % CO_2 и H_2 ?

Задача 17. Константа равновесия газовой реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ при 820°C равна единице. Сколько % CO и H_2O должна содержать исходная смесь, чтобы в состоянии равновесия оказалось по 25 % CO_2 и H_2 ?

Задача 18. Вычислить величину K_p для реакции: $\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{C}_{(\text{r})} = 2\text{CO}_{(\text{r})}$ при некоторой температуре и давлении 2000 мм. рт. ст. если равновесная газовая смесь содержит 20% CO_2 и 80% CO.

Задача 19. Вычислить величину K_p для реакции: $\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{C}_{(\text{r})} = 2\text{CO}_{(\text{r})}$ при некоторой температуре и давлении 2500 мм. рт. ст. если равновесная газовая смесь содержит 70% CO_2 и 30% CO.

Задача 20. В присутствии твердого углерода смешали 3 моля CO и 8 моль CO₂. В результате протекания реакции $\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{C}_{(\text{r})} = 2\text{CO}_{(\text{r})}$ в равновесной газовой смеси обнаружили 4 моля CO₂. Рассчитать равновесный состав газовой смеси и определить величины K_p и K_x , если $P_{\text{общ}} = 1000 \text{ мм.рт.ст.}$

Задача 21. При 1273 К и общем давлении 30 атм. в равновесной смеси $\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{C}_{(\text{r})} = 2\text{CO}_{(\text{r})}$ содержится 17 % (по объему) CO₂. Сколько % CO₂ будет содержаться в газе при общем давлении 20 атм.? При каком давлении будет содержаться 25 % CO₂?

Задача 22. При 1273 К и общем давлении 30 атм. в равновесной смеси $\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{C}_{(\text{r})} = 2\text{CO}_{(\text{r})}$ содержится 17 % (по объему) CO₂. Сколько % CO₂ будет содержаться в газе при общем давлении 40 атм.? При каком давлении будет содержаться 5 % CO₂.

Задача 23. При 1000 К константа равновесия реакции $\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{C}_{(\text{r})} = 2\text{CO}_{(\text{r})}$ равна 1,82. Определить состав равновесной смеси и массу углерода в состоянии равновесия при этой температуре и давлении 1 атм., если до реакции было взято по 1 моль каждого вещества.

Задача 24. При общем давлении 1 атм. и температуре 800 К константа равновесия реакции $\text{CO}_{2(\text{r})} + \text{C}_{(\text{r})} = 2\text{CO}_{(\text{r})}$ равна 0,0124. Определить состав равновесной смеси.

Задача 25. Константа равновесия реакции $\text{N}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} = 2\text{NH}_{3(\text{r})}$ равна $K_p = 1,64 \cdot 10^{-4}$ при 400⁰С. Какое общее давление необходимо приложить к эквимолярной смеси N₂ и H₂ чтобы 15% H₂ превратилось в NH₃ ?

Задача 26. Константа равновесия реакции $\text{N}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} = 2\text{NH}_{3(\text{r})}$ равна $K_p = 1,64 \cdot 10^{-4}$ при 400⁰С. Какое общее давление необходимо приложить к эквимолярной смеси N₂ и H₂ чтобы 5 % N₂ превратилось в NH₃ ?

Задача 27. Для реакции: $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{H}_2_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$ при температуре 800 К и давлении 1 атм. найдено, что $K_p = 15.5$. Какова будет мольная доля водяного пара в смеси, если исходная смесь состояла из 1 моля CO и 5 молей водяного пара?

Задача 28. Для реакции: $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)}$ при температуре 800 К и давлении 1 атм. найдено, что $K_p = 15.5$. Какова будет мольная доля диоксида углерода в смеси, если исходная смесь состояла из 1 моля СО и 5 молей водяного пара?

Задача 29. Для реакции: $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)}$ при температуре 800 К и давлении 1 атм. найдено, что $K_p = 15.5$. Какова будет мольная доля СО в смеси, если исходная смесь состояла из 1 молей СО и 5 молей водяного пара?

Задача 30. Для реакции: $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)}$ при температуре 800 К и давлении 1 атм. найдено, что $K_p = 15.5$. Какова будет мольная доля водорода в смеси, если исходная смесь состояла из 1 моля СО и 5 молей водяного пара?

Задача 31. Константа равновесия $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)}$ при 500 К равна $K_p = 5,5$. Рассчитать равновесную долю H_2O , если исходную смесь, состоящую из 1 моля СО и 5 молей H_2O , нагреть до этой температуры.

Задача 32. Константа равновесия $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)}$ при 820 °С равна $K_p = 1$. Рассчитать равновесный состав смеси, если исходную смесь, состоящую из 1 моля СО и 4 молей H_2O , нагреть до этой температуры.

Задача 33. Для реакции: $\text{C}_{(т)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} = 2\text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)}$ при некоторой температуре и давлении величина $K_x = 20$. Определить в каком направлении возможно самопроизвольное протекание реакции, если исходная смесь газов содержит по объему: 25% H_2O , 35% H_2 , CO_2 - остальное.

Задача 34. Для реакции: $\text{C}_{(т)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} = 2\text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)}$ при некоторой температуре и давлении величина $K_x = 15$. Определить в каком направлении возможно самопроизвольное протекание реакции, если исходная смесь газов содержит по объему 5% H_2O , 25% H_2 , CO_2 - остальное.

Задача 35. Возможна ли диссоциация CO_2 по реакции: $2\text{CO}_{2(г)} = 2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)}$ при давлении 100кПа, если смешать 96% CO_2 , 3% СО и 1% O_2 . Величина K_p при указанных условиях составляет $2,7 \cdot 10^{-4}$.(да)

Задача 36. Возможна ли диссоциация CO_2 по реакции: $2\text{CO}_{2(\text{r})} = 2\text{CO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$ при давлении 100кПа, если смешать 56% CO_2 , 33% CO и 11% O_2 . Величина K_p при указанных условиях составляет $2,7 \cdot 10^{-4}$.

Задача 37. Определить, возможно ли протекание реакции: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$ при давлении 3500 кПа, если смешать N_2O_4 и NO_2 в соотношении 1:4 по объему? При указанных условиях $K_p = 1,3$.

Задача 38. Определить, возможно ли протекание реакции: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$ при давлении 2500 кПа, если смешать N_2O_4 и NO_2 в соотношении 4:1 по объему? При указанных условиях $K_p = 1,3$.

Задача 39. Определить, возможно ли протекание реакции: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$ при давлении 150 кПа, если смешать N_2O_4 и NO_2 в соотношении 1:4 по объему? При указанных условиях $K_p = 3$.

Задача 40. Определить, возможно ли протекание реакции: $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$ при давлении 500 кПа, если смешать N_2O_4 и NO_2 в соотношении 1:4 по объему? При указанных условиях $K_p = 3$.

Задача 41. При синтезе аммиака протекает реакция: $3\text{H}_{2(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})} = 2\text{NH}_{3(\text{r})}$. При 298 К для этой реакции $K_p = 6 \cdot 10^5$, а $\Delta_f H_{298(\text{NH}_3)}^0 = -46,1$ кДж/моль. Оценить значение константы равновесия при 500 К, полагая что тепловой эффект практически не зависит от температуры. (0,18).

Задача 42. При синтезе аммиака протекает реакция: $3\text{H}_{2(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})} = 2\text{NH}_{3(\text{r})}$. При 298 К для этой реакции $K_p = 6 \cdot 10^5$, а $\Delta_r H_{298(\text{NH}_3)}^0 = -92,2$ кДж/моль. Оценить значение константы равновесия при 350 К, полагая что тепловой эффект практически не зависит от температуры.

Задача 43. При синтезе аммиака протекает реакция: $3\text{H}_{2(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})} = 2\text{NH}_{3(\text{r})}$. При 298 К для этой реакции $K_p = 6 \cdot 10^5$, а $\Delta_r H_{298(\text{NH}_3)}^0 = -92,2$ кДж/моль. Оценить значение константы равновесия при 700 К, полагая что тепловой эффект практически не зависит от температуры.

Задача 44. При синтезе аммиака протекает реакция: $3\text{H}_{2(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})} = 2\text{NH}_{3(\text{r})}$. При 298 К для этой реакции $K_p = 6 \cdot 10^5$, а $\Delta_f H_{298(\text{NH}_3)}^0 = -46,1$

кДж/моль. Оценить значение константы равновесия при 400 К, полагая что тепловой эффект практически не зависит от температуры.

Задача 45. При синтезе аммиака протекает реакция: $3\text{H}_{2(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})} = 2\text{NH}_{3(\text{r})}$.

При 298 К для этой реакции $K_p = 6 \cdot 10^5$, а $\Delta_f H_{298(\text{NH}_3)}^0 = -46,1$ кДж/моль. Оценить температуру, при которой константа равновесия реакции уменьшится в 10^3 раз, полагая что тепловой эффект практически не зависит от температуры.

Задача 46. При синтезе аммиака протекает реакция: $3\text{H}_{2(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})} = 2\text{NH}_{3(\text{r})}$.

При 298 К для этой реакции $K_p = 6 \cdot 10^5$, а $\Delta_f H_{298(\text{NH}_3)}^0 = -46,1$ кДж/моль. Оценить температуру, при которой константа равновесия реакции будет равна 1, полагая что тепловой эффект практически не зависит от температуры.

Задача 47. Константа равновесия $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$ при 820 °С равна $K_p = 1$. При какой температуре константа равновесия будет равна 25, если тепловой эффект реакции равен - 41204 Дж.

Задача 48. Константа равновесия $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$ при 820 °С равна $K_p = 1$. При какой температуре константа равновесия будет равна 5, если тепловой эффект реакции равен - 41204 Дж.

Задача 49. Константа равновесия $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$ при 820 °С равна $K_p = 1$. При какой температуре константа равновесия будет равна 0,1, если тепловой эффект реакции равен - 41204 Дж.

Задача 50. Константа равновесия $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$ при 820 °С равна $K_p = 1$. При какой температуре константа равновесия будет равна 2, если тепловой эффект реакции равен - 41204 Дж.

Задача 51. Зависимость константы равновесия газовой реакции $2\text{CO}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})} = \text{CH}_{4(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$ от температуры выражается уравнением $\lg K_p = 8,528 + \frac{11088}{T} + 3,113 \lg T - 2,85 \cdot 10^{-3} T - 13,22 \cdot 10^{-6} T^2$.
. Найти тепловой эффект данной реакции при 25 °С.

Задача 52. Зависимость ΔG_T^0 от температуры для реакции $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$ описывается уравнением: $\Delta G_T^0 = -280654 + 15,90T + 11,51T \lg T - 11,7 \cdot 10^{-3}T^2 + 12,97 \cdot 10^{-7}T^3$, а для реакции $\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$ уравнением: $\Delta G_T^0 = 16752 - 51,04T - 20,5T \lg T - 20,71 \cdot 10^{-3}T^2 + 21,3 \cdot 10^{-7}T^3$. Определить константу равновесия реакции $2\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$ при 2000 К.

Задача 53. Для реакции $\text{CH}_{4(\text{r})} + 2 \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + 4\text{H}_{2(\text{r})}$ зависимость $\Delta G_T^0 = 150206 + 159,865T - 49,606T \ln T$ (Дж). Найти ΔH_T^0 , ΔS_T^0 , ΔC_p и значение константы равновесия при $T = 1000$ К.

Задача 54. Константа равновесия реакции $\text{CH}_{4(\text{r})} = \text{C}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})}$ выражается уравнением:

$$\ln K_p = -27,12 - \frac{7700}{T} + 31,513 \ln T - 4,28 \cdot 10^{-3}T + 0,253 \cdot 10^{-6}T^2$$

Найти уравнения зависимости от температуры $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r C_p$.
 $\Delta_r H_T^0 = 63987 + 261,87T - 35,567 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,205 \cdot 10^{-6}T^3$;
 $\Delta_r C_p = 261,87 - 71,13 \cdot 10^{-3}T + 12,615 \cdot 10^{-6}T^2$).

Задача 55. Зависимость константы равновесия реакции: $2\text{C}_3\text{H}_{6(\text{r})} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})} + \text{C}_4\text{H}_{8(\text{r})}$ в интервале температур 300 – 600 К описывается уравнением:

$$\ln K_p = -1,04 - \frac{1088}{T} + \frac{1,51 \cdot 10^5}{T^2}$$

.Рассчитайте значение

$\Delta_r G^0, \Delta_r H^0, \text{ и } \Delta_r S^0$ при 400 К

2. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

2.1. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса

Фазой называется гомогенная часть гетерогенной системы, имеющая определенные физико – химические свойства и отделенная от других частей системы границей или поверхностью раздела. Фазовым превращением, или фазовым переходом, называется переход вещества из одной фазы в другую фазу того же вещества. Термодинамические системы различаются по количеству компонентов на однокомпонентные, двухкомпонентные и т.д. При этом число компонентом определяется минимальным количеством веществ, посредством которых можно выразить состав любой фазы. В общем случае нет никаких ограничений для числа фаз, возможных в данной системе. Но при равновесии число сосуществующих фаз не является произвольным. Оно определяется правилом фаз, сформулированным в 1876 г. Дж. Гиббсом. Если на систему не действуют никакие внешние факторы, кроме температуры и давления, то правило фаз Гиббса записывается в виде:

$$C = K - \Phi + 2 \quad (2.1),$$

где C – число степеней свободы, K – число компонентов, Φ – число сосуществующих фаз в равновесии. Для однокомпонентной системы ($K = 1$), максимальное число равновесных фаз, как следует из правила фаз Гиббса, равно трем ($\Phi_{\max} = 3$). Такое состояние на фазовой диаграмме однокомпонентной системы соответствует точке (рис.1, 2; точка O – тройная точка, инвариантное равновесие). Координаты тройной точки являются фундаментальными константами вещества⁵.

За исключением тройной точки в системе в равновесии могут находиться только две фазы.

⁵ Каждая фаза характеризуется своим уравнением состояния $f_{(p,T,V)} = 0$. В качестве двух независимых переменных (координат), как правило, выбирают p и T , значения которых, для тройных точек, и приводится в справочниках.

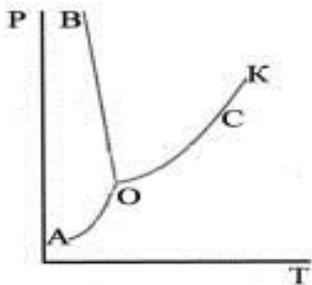


Рис.1 Фазовая диаграмма для воды. Координаты тройной точки (точка O) 4,58 мм.рт.ст.; 0,0098 °С. Критическая температура (точка K) 374,15 °С

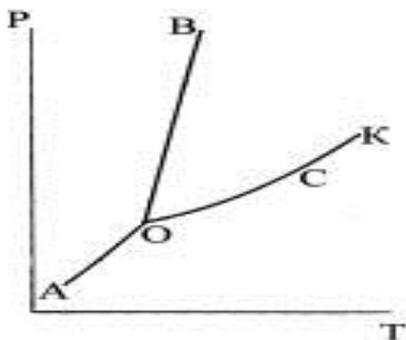


Рис.2 Фазовая диаграмма для диоксида углерода. Координаты тройной точки (точка O) 5,11 атм.; - 56,55 °С. Критическая температура (точка K) 31 °С

В однокомпонентной системе условием равновесия между двумя фазами, при постоянстве давления и температуры, является равенство мольных энергий Гиббса компонентов в сосуществующих фазах ($G_m^I = G_m^{II}$), или их химических потенциалов ($\mu^I = \mu^{II}$). Если при постоянной температуре изменяется давление, или при постоянном давлении изменяется температура, то равновесие нарушается и одна из фаз исчезает. Условие сосуществования двух фаз при одновременном изменении давления и температуры описывается уравнением Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}, \quad (2.2)$$

где ΔS_m и ΔV_m – разность мольных энтропий и мольных объемов фаз, находящихся в равновесии (рис. 1, 2; пограничные линии АО, ОВ, ОС отражают условия, при которых в равновесии находятся две фазы).

Поскольку в однокомпонентных системах при данном (фиксированном) давлении фазовые переходы происходят при постоянной температуре, то уравнение Клапейрона – Клаузиуса можно переписать в виде:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T_{ф.н.} \cdot \Delta V_m}, \quad (2.3)$$

где ΔH_m и $T_{ф.н.}$ - мольная энтальпия и температура равновесного фазового перехода соответственно. Линия AO на диаграммах характеризует равновесие между твердой фазой и паром, а кривая OC равновесие между жидкостью и паром. Для фазовых переходов с участием газовой фазы (сублимация – десублимация, испарение –

конденсация) величина $\frac{dP}{dT} > 0$, т.к. ΔH_m и ΔV_m в этих случаях всегда имеют одинаковые знаки (т.е. при увеличении температуры давление так же растет, а при уменьшении температуры падает). При плавлении и затвердевании (линия OB) значения ΔH_m и ΔV_m могут иметь как

одинаковые, так и разные знаки. Поэтому $\frac{dP}{dT}$ может быть как отрицательной величиной (рис.2.1), так и положительной (рис.2.2).

Точка K называется критической, а T_K – критическая температура, выше которой газ невозможно перевести в жидкое состояние, увеличивая давление (т.е. при $T > T_K$ нет различий между жидкостью и паром и система всегда однофазна). Для фазовых превращений с участием газовой фазы (испарение, сублимация, при температурах меньше критической) для перехода в пар одного моля уравнение (2.3) можно преобразовать к виду:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} \quad (2.4)$$

Уравнение (4) получено в предположении справедливости двух допущений. Это, во – первых, пренебрежение объемом конденсированной фазы по сравнению с объемом такой же массы газа,

т.е. принимается, что $\Delta V_m \approx V_m^{napa}$, и во – вторых, считается что пар ведет себя как идеальный газ. Для небольших интервалов температур можно считать теплоту фазового превращения постоянной и тогда, после интегрирования (2.4), получим:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_m}{RT} + const \quad (2.5)$$

Если уравнение (2.5) представить в виде графика, то по тангенсу угла наклона соответствующей прямой можно определить теплоту фазового превращения.

Мольную энтальпию испарения неполярных жидкостей можно оценить по правилу Тругона, согласно которому мольная энтальпия испарения в точке кипения⁶ - $T_{кип,0}$ приблизительно постоянна:

$$\Delta_{исп} S = \frac{\Delta_{исп} H_m}{T_{кип,0}} \approx 11R \quad (2.6),$$

где R – универсальная газовая постоянная.

⁶ Термин точка кипения означает, что внешнее давление равно 1 атмосфере.

2.2. Примеры решения задач к разделу «Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса»

Задача 1. Плотность твердого и жидкого олова в точке плавления при давлении (Т_{пл,0} = 231,9 °С = 505,05 К), соответственно равны 7,184 и 6,988 г/см³. Мольная теплота плавления олова равна 7071 Дж. Определить, какое давление необходимо создать для повышения температуры плавления олова на 0,5 градуса.

Решение

Для решения воспользуемся уравнением Клапейрона – Клаузиуса в виде:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T_{ф.н.} \Delta V_m}, \text{ или } dP = \frac{\Delta H_m}{T_{ф.н.} \Delta V_m} dT \quad (2.7)$$

В системе «СИ» давление выражается в паскалях ($Па = \frac{Н}{м^2} = \frac{Дж}{м^3}$),

поэтому необходимо размерность параметров, стоящих в правой части равенства, выразить таким образом, чтобы также получить паскаль.

Например, вместо мольной теплоты плавления:

$\Delta H_m = 7017 \text{ Дж/моль}$, использовать удельную: $\Delta H_{уд} = (7017/118,7) \text{ Дж/г}$, а изменение удельных объемов преобразовать к виду: $\Delta V_{уд} = \text{см}^3/\text{г} = (10^{-6} \text{ м}^3/\text{г})$. С учетом вышесказанного перепишем уравнение (2.7):

$$\int_{P_1}^P dP = \frac{\Delta H_{уд.}}{T_{ф.н.} \Delta V_{уд.}} \int_{T_{пл,0}}^T dT \quad (2.8)$$

где $P_1 = 1 \text{ атм.} = 101,3 \text{ кПа}$, P – искомое давление, а $T = T_{пл,0} + 0,5$. Подставляя исходные данные, находим, что $P = 152 \text{ атм.}$

Задача 2

Точка кипения бензола соответствует температуре 80,1 °С. Оцените давление бензола при температуре 25 °С.

Решение:

Полагая теплоту фазового превращения постоянной, для решения задачи используем уравнение Клапейрона – Клаузиуса в виде:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_m}{RT} + \text{const} \quad (2.8)$$

От неизвестной константы можно избавиться, если записать уравнение (2.8) для в случае кипения бензола при $T_2 = 25^\circ\text{C} = 298,15\text{ K}$ и искомом давлении P_2 , и вычесть из него аналогичное уравнение, записанное для точки кипения бензола ($T_1 = 80,1^\circ\text{C} = 353,25\text{ K}$, $P_1 = 1\text{ атм.}$). Получим уравнение:

$$\ln \frac{P_2}{1} = \ln P_2 = \frac{\Delta H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.9)$$

Для оценки мольной энтальпии испарения жидкости воспользуемся правилом Трутона: $\Delta_{исп} H_m \approx 11R \cdot T_{кип,0}$. Тогда, переписав (2.9) в виде:

$$\ln P_2 = 11T_{кип,0} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.9),$$

находим, что $P_2 = \exp(-2,03) = 0,13\text{ атм.}$

Задача 3

Вычислить температуру плавления серебра, а также теплоты сублимации, испарения и плавления по данным зависимости давления насыщенного пара (Па) от температуры:

для твердого серебра: $\lg P = 13,892 - 14020/T$;

для жидкого серебра: $\lg P = 13,347 - 13340/T$;

Решение:

Температуру плавления серебра можно определить исходя из того, что при данной температуре давление паров серебра над твердым и жидким серебром должно быть одинаковым. Приравнявая, зависимости давления насыщенного пара от температуры, находим, что $T_{пл.} = 1247,7\text{ K}$.

Для определения теплоты сублимации и испарения сопоставим зависимости давление паров серебра над твердым и жидким серебром, которые приведены в условии, с уравнением Клапейрона – Клаузиуса в

виде: $\ln P = -\frac{\Delta H_m}{RT} + const$, где ΔH_m будет означать, соответственно, теплоту сублимации или испарения. При этом необходимо учесть фактор перевода между натуральным и десятичным логарифмом

$$(\ln C \approx 2,3 \lg C). \text{ Получаем, что } \ln P = -\frac{\Delta H_{\text{субл}}}{RT} + const =$$

$$2,3 \lg P = 2,3(13,892 - 14020/T), \text{ или}$$

$$\Delta H_{\text{субл}} = 2,3 \cdot 14020 \cdot R = 2,3 \cdot 14020 \cdot 8,31 = \mathbf{267,96 \text{ кДж/моль.}}$$

Аналогично для испарения:

$$\Delta H_{\text{исп.}} = 2,3 \cdot 13340 \cdot R = 2,3 \cdot 13340 \cdot 8,31 = \mathbf{254,97 \text{ кДж/моль.}} \quad \text{Поскольку}$$

$$\Delta H_{\text{суб}} = \Delta H_{\text{плавл}} + \Delta H_{\text{исп.}}, \text{ то } \Delta H_{\text{плавл}} = \mathbf{12,99 \text{ кДж/моль.}}$$

Задача 4

Температура плавления бензола равна $5,5^\circ\text{C}$, теплота плавления 9800 Дж/моль , разность молярных объемов в жидком и твердом состоянии равна $1,014 \text{ см}^3/\text{моль}$. Определить на сколько изменится температура плавления при 10-ти кратном увеличении давления по сравнению со стандартным.

Решение:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{np}}}{T \Delta V_{\text{np}}} \quad \text{или} \quad \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{\text{np}}}{T \Delta V_{\text{np}}},$$

$$\Delta T = \frac{T \Delta V_{\text{np}} \Delta P}{\Delta H_{\text{np}}} = \frac{(273+5,5) \cdot 1,014 \cdot 10^{-6} (10-1) \cdot 10^5}{9800} = 0,026 \text{ град.}$$

Ответ: 0,026 град.

Задача 5

Известна температура кипения хлорбензола при двух различных давлениях: $P, \text{ кПа } 0,535 \quad 101,3$

$$T_{\text{кип}}, \text{ К } 283,2 \quad 405,4$$

Определить теплоту испарения хлорбензола.

Решение:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}, \text{ при } \Delta H = \text{const} : \ln P = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT} + \text{const};$$

Зная значения T_1 и T_2 при P_1 и P_2 получим

$$\Delta H = \frac{2,3RT_1 \cdot T_2 \lg \frac{P_2}{P_1}}{T_2 - T_1} = \frac{2,3 \cdot 8,31 \cdot 283,2 \cdot 405,4 \lg \frac{101,3}{0,535}}{405,4 - 283,2} = 40,9 \text{ кДж/моль}$$

Ответ: 40,9 кДж/моль

Задача 6

Давление ненасыщенного пара над жидким и твердым цинком P , Па как функция температуры выражается уравнениями:

$$\lg P_{(T)} = -6883T^{-1} - 0,05 \lg T - 0,33 \cdot 10^{-3}T + 11,542 ;$$

$$\lg P_{(ж)} = -6670T^{-1} - 1,126 \lg T + 14,124 .$$

Определить давление насыщенного пара над жидким и твердым цинком при 680 К и на основании полученных результатов установить, какая из конденсированных фаз будет находиться в устойчивом равновесии с паром при 680 К.

Решение:

$$\lg P_{(T)} = -\frac{6883}{680} - 0,05 \lg 680 - 0,33 \cdot 10^{-3} \cdot 680 + 11,542 =$$

$$= -10,1 - 0,05 \cdot 2,883 - 0,224 + 11,542 = 1,078;$$

$$P_{(T)} = 12 \text{ Па.}$$

$$\lg P_{(ж)} = -\frac{6670}{680} - 1,126 \lg 680 + 14,124 = -9,8 - 3,18 + 14,128 = 1,48;$$

$$P_{(ж)} = 14 \text{ Па. } P_{(ж)} > P_{(T)}, \text{ следовательно, устойчива твердая фаза.}$$

Ответ: Устойчива твердая фаза.

Задача 7

Рассчитайте изменение давления, необходимое для изменения температуры плавления льда на 1°C . При 0°C энтальпия плавления льда равна $333,5 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$, Удельные объемы жидкой воды и льда равны $V_{ж} = 1,0002 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и $V_{л} = 1,0908 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$

Решение

Изменение удельного объема при плавлении льда равно

$$V_{ж} - V_{л} = 1,0002 - 1,0908 = -0,0906 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} = -9,06 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3 \cdot \text{г}^{-1}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{пл} H}{T \Delta_{пл} V} = \frac{333,5}{273,15 \cdot (-9,06 \cdot 10^{-8})} =$$

$$= -1,348 \cdot 10^{-7} (\text{Па} \cdot \text{K}^{-1}) = -133 \text{ атм} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Таким образом, при повышении давления на 133 атм температура плавления льда понижается на 1 градус. Знак «минус» показывает, что при повышении давления температура плавления понижается.

Ответ: $\Delta p = 133 \text{ атм}$.

2.3. Задачи к разделу «Фазовые равновесия в однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса»

Задача 1. Плотность твердого и жидкого железа при температуре плавления соответственно равны 7,865 и 6,88 г/см³. Изменение энтропии при плавлении составляет 8,368 Дж/(моль •К). Определить на какую величину необходимо изменить давление для повышения температуры плавления на 0,05 градуса?

Задача 2. Определить удельный объем жидкого олова, если изменение энтропии при плавлении составляет 13,96 Дж/(моль К). Плотность твердого олова равна 7,184 г/см³, а значение $\frac{dT}{dP} = 3,2567 \cdot 10^{-8}$ град/Па.

Задача 3. Температура плавления нафталина (°С) в зависимости от давления выражается уравнением: $t = 79,8 + 0,0368 \cdot 10^{-5}P + 1,85 \cdot 10^{-16}P^2$. Разность удельных объемов в жидком и твердом состоянии равна 0,146 • 10⁻³ м³/кг. Определить теплоту плавления при давлении 0,5 атм.

Задача 4. Определите, насколько понижается температура плавления льда, при повышении давления на 133 атм., если изменение энтропии при плавлении составляет 21,977 Дж/(моль • К), а удельные объемы жидкой воды и льда соответственно равны 1,0002 см³/г и 1,0908 см³/г.

Задача 5. Определите температуру перегонки гликоля при давлении в системе 20 мм.рт.ст., если точка кипения 470 К, а энтальпия испарения равна 49,63 кДж/моль.

Задача 6. При замерзании бензола (5,5 °С) его плотность изменяется от 0,879 г/моль до 0,891 г/моль. Энтальпия плавления равна 10,59 кДж/моль. Определите температуру плавления бензола при давлении 1000 атм.

Задача 7. Давление пара твердого СО₂ равно 133 Па при – 134.3 °С и 2660 Па при -114.4 °С. Рассчитайте энтальпию возгонки.

Задача 8. Температура кипения жидкого метанола равна 34,7 °С при давлении 200 мм.рт.ст. и 49,9 °С при давлении 400 мм.рт.ст.. Найдите температуру кипения метанола при нормальном давлении.

Задача 9. Плотность жидкой и твердой ртути при температуре плавления (-38,87 °С) равны 13,69 и 14,193 г/см³ соответственно. Энтальпия плавления ртути равна 9,74 Дж/г. Определите температуру плавления ртути при давлении 3000 атм.

Задача 10. Получите аналитическую зависимость $\ln P = f(1/T)$ и определите теплоту сублимации никеля ($\Delta H_{\text{субл.}}$) на основании следующих данных:

| | | | | | |
|--------|----------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| T, К | 1307 | 1387 | 1415 | 1507 | 1583 |
| P, атм | $6,0 \cdot 10^{-10}$ | $5,7 \cdot 10^{-9}$ | $1,09 \cdot 10^{-8}$ | $9,92 \cdot 10^{-8}$ | $4,63 \cdot 10^{-7}$ |

Задача 11. Температура кипения метана, в зависимости от давления, имеет следующие значения:

| | | | | |
|--------------|--------|--------|--------|--------|
| t, °С | -181,4 | -175,5 | -168,8 | -161,5 |
| P, мм.рт.ст. | 100 | 200 | 400 | 760 |

Определить аналитическую зависимость $\ln P = f(1/T)$ и мольную энтальпию парообразования метана в этом температурном интервале.

Задача 12. На основании данных таблицы получить аналитическую зависимость $\ln P = f(1/T)$ и определить теплоту испарения висмута:

| | | | | | |
|----------------------------|-------|-------|-------|------|------|
| t, °С | 575 | 580 | 610 | 630 | 705 |
| $P \cdot 10^2$, мм.рт.ст. | 0,492 | 0,502 | 1,203 | 2,04 | 8,32 |

Задача 13. Зависимость температуры плавления нафталина зависит от давления (P , атм.) определяется уравнением: $t, ^\circ\text{C} = 79,8 + 0,0373P + 1,9 \cdot 10^{-6}P^2$. Разность удельных объемов жидкого и твердого нафталина равна $0,146 \text{ см}^3/\text{г}$. Найти величину мольной энтальпии плавления при давлении 50 атм.

Задача 14. Давление пара (мм.рт.ст.) жидкости в интервале температур 200 – 260 К описывается уравнением $\lg P = 16,255 - \frac{2501,8}{T}$. Определите энтальпию испарения и точку кипения жидкости.

Задача 15. Давление пара (мм.рт.ст.) жидкого бензола (C_6H_6) в интервале температур 10 – 80 $^\circ\text{C}$ описывается уравнением $\lg P = 7,960 - \frac{1780}{T}$. Определите энтальпию испарения и точку кипения бензола.

Задача 16. Давление пара жидкого нафталина (C_{10}H_8) равно 10 мм.рт.ст. при 85,8 $^\circ\text{C}$ и 40 мм.рт.ст. при 119,3 $^\circ\text{C}$. Определите энтальпию испарения, точку кипения и энтропию испарения в точке кипения.

Задача 17. Давление пара (в мм.рт.ст.) для твердого и жидкого шестифтористого урана выражается уравнениями:

$$\lg P_{(тв.)} = 10,648 - \frac{2559,5}{T} \quad \text{и} \quad \lg P_{(ж.)} = 7,540 - \frac{1511,3}{T}$$

Найти температуру плавления и давление пара, соответствующее плавлению, мольную теплоту плавления в тройной точке.

Задача 18. Давление пара (в мм.рт.ст.) для твердого и жидкого SO_2 выражается уравнениями:

$$\lg P_{(тв.)} = 10,5916 - \frac{18712}{T} \quad \text{и} \quad \lg P_{(ж.)} = 8,3186 - \frac{1425,7}{T}$$

Рассчитать температуру плавления и давление пара, соответствующее плавлению, мольную теплоту плавления в тройной точке.

Задача 19. Давление пара над твердым C_6H_6 равно 299 Па при $-30^\circ C$ и 3270 Па при $0^\circ C$. Давление пара над жидким C_6H_6 равно 6170 Па при $10^\circ C$ и 1580 Па при $30^\circ C$. Определить координаты тройной точки и мольную теплоту плавления в ней.

Задача 20. Давление пара над твердым $SnBr_4$ равно 0,116 мм.рт.ст. при $9,8^\circ C$ и 0,321 мм.рт.ст. при $21^\circ C$. Давление пара над жидким $SnBr_4$ равно 0,764 мм.рт.ст. при $30,7^\circ C$ и 1,493 мм.рт.ст. при $41,4^\circ C$. Определить координаты тройной точки и мольную теплоту плавления в ней.

Задача 21. Давление парова ртути (мм.рт.ст.) в интервале 298 – 630 К

выражается уравнением: $\lg P = 10,373 - \frac{3308}{T} - 0,8 \lg T$

Рассчитайте точку кипения ртути и мольную энтальпию испарения в ней.

Задача 22. При $1,01 \cdot 10^5$ Па и температуре плавления 234,3 К жидкая ртуть имеет плотность 13,69 г/см³, а твердая — 14,19 г/см³. Рассчитайте температуру плавления ртути при давлении $3,78 \cdot 10^7$ Па, если теплота плавления равна 9,74 Дж/г.

Задача 23. Рассчитайте изменение энтропии при изотермическом испарении 0,0332 кг CBr_4 при нормальном давлении, если зависимость давления насыщенного пара от температуры выражается уравнением:

$$\lg P(\text{Па}) = 10,89 - \frac{2665}{T}.$$

Задача 24. Зависимость температуры плавления нафталина от давления выражается уравнением:

$$t(^{\circ}C) = 79,8 + 3,7 \cdot 10^{-7} P + 1,88 \cdot 10^{-11} P^2$$

(давление выражено в паскалях). Разность удельных объемов жидкого и твердого нафталина равна $0,146 \text{ см}^3/\text{г}$. Рассчитайте теплоту (Дж/г) плавления нафталина при давлении $5,07 \cdot 10^6 \text{ Па}$.

Задача 25. До какого значения нужно снизить давление, чтобы температура кипения диэтиланилина упала до 463 К , если в нормальных условиях он кипит при 489 К , а средняя теплота его испарения $48,5 \text{ кДж/моль}$?

Задача 26. Определите молярный объем ($\text{м}^3/\text{кмоль}$) жидкого дейтерия при $18,65 \text{ К}$, если при этой температуре $\frac{dP}{dT} = 4,1 \cdot 10^6 \text{ Па} \cdot \text{град}^{-1}$, теплота плавления $\Delta H_{пл} = 196 \text{ Дж/моль}$ и молярный объем кристаллического дейтерия $V_{кр} = 2,05 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{кмоль}$.

Задача 27. Зависимость давления насыщенного пара фреона CCl_2F_2 от температуры выражается уравнением:

$$\lg P(\text{Па}) = 34,5 - \frac{2406,1}{T} - 9,26 \lg T + 0,0037T .$$

Рассчитайте при 298 К давление насыщенного пара и изменение энтропии при испарении 1 моль фреона при этой температуре.

Задача 28. Определите, на какую величину надо повысить давление, чтобы ртуть плавилась при $236,3 \text{ К}$, если при температуре тройной точки ($234,3 \text{ К}$) теплота плавления $\Delta H_{пл} = 2266 \text{ Дж/моль}$, а молярные объемы твердой и жидкой фаз соответственно равны $14,14$ и $14,65 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Задача 29. Температура плавления бензола равна $278,5 \text{ К}$, теплота плавления 9850 Дж/моль . Разность молярных объемов в жидком и твердом состоянии $0,001 \text{ м}^3/\text{моль}$. Найти изменение температуры плавления бензола при увеличении давления с 100 до 1000 кПа .

Задача 30. Определить при какой температуре будет кипеть хлорбензол при общем давлении $0,5 \text{ кПа}$, если при нормальных условиях

($P_{\text{общ}} = 101,3$ кПа, $T = 273$ К) его температура кипения 403 К, а при $P_{\text{общ}} = 1$ кПа, он кипит при 283 К. Вычислить теплоту испарения.

Задача 31. Плотность твердого и жидкого железа при температуре плавления равна $7,86$ и $6,90$ г/см³ соответственно. Изменение энтропии при плавлении составляет 10 Дж/К·моль. Определить изменение температуры плавления при повышении давления на $101,3$ кПа.

Задача 32. Удельный объем льда при 0°C равен $1,091 \cdot 10^{-3}$ м³/кг, а воды $1 \cdot 10^{-3}$ м³/кг. Теплота плавления льда $95,2 \cdot 10^3$ Дж/кг. Каково изменение температуры плавления льда при изменении давления на 1 атм.?

Задача 33. Давление пара жидкости при 10 и 20°C соответственно равно $0,76$ и $1,09$ атм. Определить молярную теплоту испарения.

Задача 34. Плотность жидкого и твердого олова при температуре плавления ($231,9^\circ\text{C}$) равны $6,980$ г·см⁻³ и $7,184$ г·см⁻³, соответственно. Энтальпия плавления олова равна $1,690$ ккал·моль⁻¹. Определите температуру плавления олова под давлением 500 атм. Молярная масса олова равна $118,7$ г·моль⁻¹

Задача 35. При замерзании бензола ($5,5^\circ\text{C}$) его плотность изменяется от $0,879$ г·см⁻³ до $0,891$ г·см⁻³. Энтальпия плавления равна $10,59$ кДж·моль⁻¹. Определите температуру плавления бензола при давлении 1000 атм.

Задача 36. Плотности жидкой и твердой ртути при температуре плавления ($-38,87^\circ\text{C}$) равны $13,690$ и $14,193$ г·см⁻³, соответственно. Энтальпия плавления ртути равна $2,33$ ккал·г⁻¹. Определите температуру плавления ртути при давлении 3000 атм.

Задача 37. Давление пара твердого CO_2 равно 133 Па при $-134,4^\circ\text{C}$ и 2660 Па при $-114,4^\circ\text{C}$. Рассчитайте энтальпию возгонки.

2.4 . Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем. Применение правила фаз и правила рычага

Рассмотрим фазовые равновесия в двухкомпонентных системах ($K=2$). В этом случае при постоянном давлении правило фаз Гиббса имеет вид:

$$C = 3 - \Phi \quad (2.10)$$

Отсюда следует, что максимальное число независимых параметров достигается в случае однофазных систем. Параметрами при этом являются температура и состав сплава, которые можно в некоторых пределах произвольно менять. Если две фазы находятся в равновесии, то $C=1$. Следовательно, равновесие двух фаз должно описываться зависимостью $T=f(x)$, где x - концентрация одного из компонентов. Максимальное число фаз, которые могут находиться в равновесии равно трем, при этом $C=0$, и изменение любого из параметров приведет к исчезновению одной из фаз.

Таким образом, фазовые диаграммы двухкомпонентных систем представляют собой зависимость температуры, при которой находятся в равновесии те или иные фазы, от состава системы. По оси ординат откладывается температура, а по оси абсцисс - состав системы. Фазовая диаграмма позволяет решить два типа задач. Во-первых, она позволяет при заданных температуре и составе сплава определить его фазовый состав, т.е. число находящихся в равновесии фаз, их состав (в однофазной системе состав фазы, очевидно, совпадает с составом самой системы, однако в многофазной системе это уже не так) и относительное количество фаз. Последнее относится только к двухфазным системам и означает, что если известна масса сплава, то можно рассчитать массу каждой фазы. Во-вторых, фазовая диаграмма позволяет предсказать, какие изменения происходят со сплавом данного состава при его нагреве или охлаждении. Заметим, что знание фазового состава системы совершенно необходимо для понимания ее структуры и свойств.

Фазовые диаграммы реальных двухкомпонентных систем (в том числе и металлических сплавов – диаграммы плавкости) могут иметь довольно сложный вид. Однако оказывается, что любая такая диаграмма

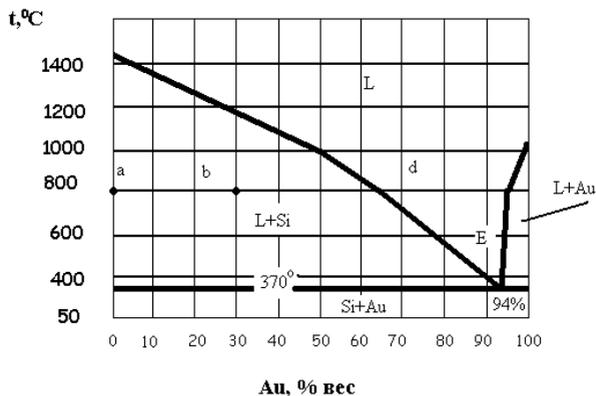
есть просто комбинация нескольких основных типов диаграмм. Типовые диаграммы классифицируются по типу растворимости компонентов в жидком и твердом состоянии. Различают 6 типов диаграмм двухкомпонентных систем: с неограниченной растворимостью в жидком и отсутствием растворимости в твердом, неограниченной растворимости в жидком и твердом, с полной растворимостью в жидком и ограниченно растворимой в твердом, с полной растворимостью в жидком и наличии твердого химического соединения разлагающегося (инконгруэнтно) ниже температуры кристаллизации, с полной растворимостью в жидком и наличии твердого химического соединения устойчивого вплоть до температуры плавления (конгруэнтно), с расслоением в твердом или жидком виде.

Для количественных расчетов в гетерогенных областях диаграммы применяется правило рычага. Рычаг (или коннода) – это горизонтальная линия, которая проводится через состав заданного сплава до пересечения с ближайшими по обе стороны от него линиями фазового равновесия.

Согласно правилу рычага массы сосуществующих фаз обратно пропорциональны отрезкам на которые фигуративная точка состава сплава делит прямую горизонтальную линию(рычаг), соединяющую две фигуративные точки сосуществующих фаз.

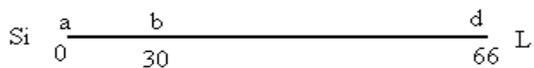
2.4.1. Примеры решения задач

Задача 1. Сколько граммов золота находится в жидкой фазе сплава, содержащего 30 вес. % Au, при температуре 800°C, если масса сплава 400г.



Решение:

По правилу рычага массе жидкой фазы L будет соответствовать отрезок ab, а массе всего сплава – отрезок ad



Таким образом, массу жидкости можно вычислить:

$$m_L = \frac{ab}{ad} \cdot m_{\text{спл}} = \frac{30-0}{66-0} \cdot 400 = 181,8 \text{ г.}$$

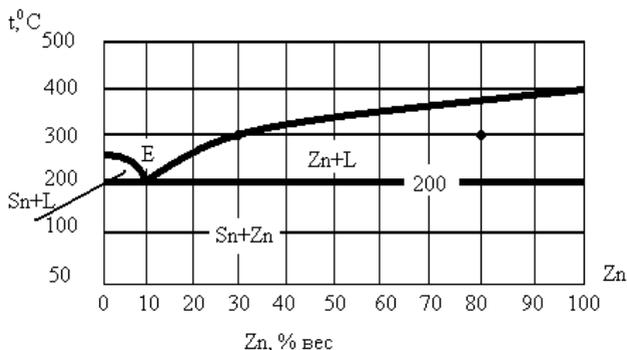
Массу золота в жидкости можно вычислить так:

$$m_L^{\text{Au}} = m_L \cdot \frac{\text{вес\% Au}}{100} = 181,8 \cdot \frac{66}{100} = 120 \text{ г.}$$

Ответ: $m_L^{\text{Au}} = 120 \text{ г.}$

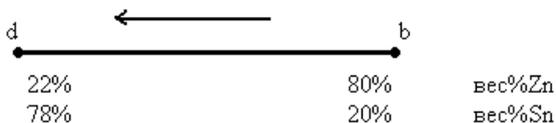
Задача 2.

Сколько граммов олова нужно добавить к 100г сплава, содержащего 80 вес. % Zn, при температуре 300°C, чтобы выпавший цинк вновь растворился.



Решение:

Чтобы выпавший цинк вновь растворился при данной температуре необходимо перейти из точки b на линию ликвидус в точку d.



Если мы будем переходить из точки b в точку d на диаграмме, это значит, что в сплав мы будем добавлять Sn. Исходный сплав содержит 20г Sn в 100г раствора (по определению весового процента). Если мы добавляем — у грамм Sn к 20г Sn, содержащемуся в растворе, то и вся масса раствора увеличивается на у грамм. Добавив такое количество Sn, получаем новый сплав, содержащий 78г Sn в 100г раствора. Составим соотношение

$$0,78 = \frac{20 + y}{100 + y} \cdot \text{решая данное соотношение получаем } y = 263,6\text{г.}$$

Для того чтобы Zn вновь растворился, в систему необходимо добавить 263,6г Sn.

Ответ: 263,6г Sn

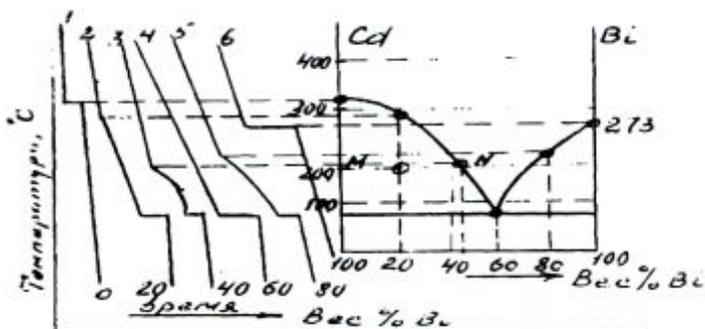
Задача 3

По кривой охлаждения Cd-Bi:

Построить диаграмму плавкости этой системы.

Определить состав эвтектической смеси. Рассчитать, сколько килограммов и какого компонента выпадает из 3 кг жидкого расплава, содержащего 20% висмута, если расплав охладить до 200°C. Определить при этой температуре состав жидкой фазы.

Решение: По кривой охлаждения на пересечении линии состав-температура начала кристаллизации определяем точки (обведены кружками), соединив которые плавными кривыми и проведя линии, параллельную оси состава, через точку эвтектики (температуру начала и конца кристаллизации эвтектического сплава), получим диаграмму плавкости системы Cd-Bi.



Кривая охлаждения 4 имеет самую низкую температуру начала кристаллизации по сравнению со сплавами другого состава. Кроме того, кристаллизация эвтектики происходит при постоянной температуре и имеет вид такой же, как у чистого металла. Это соответствует виду

кривой охлаждения сплава 4, который имеет состав 60% Вi и 40% Сd. Следовательно, эвтектическая смесь имеет такой состав.

На диаграмме находим точку, соответствующую составу 20% Вi и температуре 200⁰С. Для этого восстанавливаем перпендикуляр к оси составов, соответствующий 20% Вi до пересечения прямой, проходящей через температуру 200⁰С (точка 0). Так как точка 0 находится в двухфазной области, состоящей из жидкого расплава, и твердых кристаллов Сd, то при заданных температуре и концентрации из расплава будет кристаллизироваться Сd. Массу выпавшего кадмия можно определить по правилу рычага. Измеряем длины отрезков ОМ=10мм; ОN=12мм;

$$\frac{m_{Cd}}{m_{спл}} = \frac{ON}{MN}$$

Тогда масса кадмия, выпавшего из расплава, при общей массе 3 кг будет равна:

$$g_{(Cd)} = 3 * \frac{ON}{MN} = 3 * \frac{12}{22} = 1,64 \text{ кг}$$

Для определения состава жидкой фазы при температуре 200 ⁰С отпускаем из точки N перпендикуляр на ось концентраций и находим состав жидкой фазы при заданной температуре. Это соответствует в данном случае 45% Вi.

Задача 4

Золото и платина смешиваются в жидком состоянии во всех соотношениях. В твердом состоянии образуют непрерывный ряд твердых растворов. Применяя диаграмму состояния этих сплавов:

$$\frac{m_{ж.}}{m_{тв.}} = \frac{ON}{OM}; \quad \frac{m_{тв.}}{m_{ж.}} = \frac{OM}{ON} = \frac{26}{20} = 1,3;$$

OM=26мм; ON= 20 мм. Состав жидкой фазы соответствует перпендикуляру, опущенному из точки М на ось составов-14,7 %Pb.

Состав твердой фазы соответствует перпендикуляру, опущенному на ось составов из точки N; это соответствует 63,3 % Pb.

Задача 5

Построить диаграмму состояния системы Sb-Pb на основе данных, приведенных в таблице, и определить:

Состав эвтектической смеси.

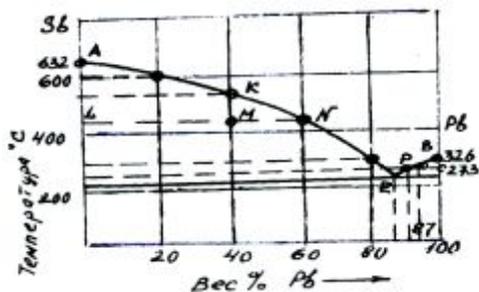
Сколько сурьмы выделится, если 10 кг жидкого сплава, содержащего 40 % свинца, охладить до 433 °С.

Сколько килограммов и какого металла выделится, если 2 кг жидкого сплава, содержащего 95% свинца, охладить до 273 °С.

| Состав жидкого сплава. %(масс.) | | Температура начала выделения кристаллов, °С |
|---------------------------------|-----|---|
| Sb | Pb | |
| 100 | 0 | 632 |
| 80 | 20 | 580 |
| 60 | 40 | 520 |
| 40 | 60 | 433 |
| 20 | 80 | 300 |
| 10 | 90 | 273 |
| 0 | 100 | 326 |

Решение:

На оси абсцисс откладываем процентное содержание компонента (Pb), а на оси ординат температуру начала кристаллизации. Соединив плавными кривыми полученные точки, имеем две кривые АЕ и ВЕ, пересечение которых дает точку Е, являющуюся точкой эвтектики. Этой точке соответствует состав эвтектики: 87% Pb и 13% Sb.



Если сплав содержащий 40% Pb охладить до 433 °С, то на диаграмме его состояние изображается точкой М. При охлаждении сплава такого состава первые кристаллы появляются при температуре 520 °С (точка К), причем выпадают из расплава кристаллы сурьмы, а процентное содержание свинца в жидкой фазе повышается. Обозначим массу выпавших из расплава кристаллов сурьмы через $m_{кр}$, а массу всего расплава в точке К через $m_{спл}$. Тогда масса жидкой фазы в точке М равна $m_{спл} - m_{кр}$. Абсолютное количество свинца в жидкой фазе при охлаждении не изменяется, но ввиду того, что часть сурьмы кристаллизуется, процентное содержание Pb повысится от 40 в точке К до 60% в точке N. Весовое количество Pb в сплаве найти можно из соотношения:

$$40m_{спл} = 60(m_{спл} - m_{кр}), \quad \frac{m_{кр}}{m_{спл}} = \frac{60 - 40}{60}.$$

$$m_{спл} = 10 \text{ кг}, \quad m_{кр}(Sb) = 3,33 \text{ кг}.$$

Или, если применить правило рычага:

$$\frac{m_{кр.}}{m_{спл.}} = \frac{MN}{LN}; \quad MN=21; \quad LN=63;$$

$$m_{кр.} = m_{спл.} * \frac{21}{63} = 10 * \frac{21}{63} = 3,33 \text{ кг} (Sb).$$

В случае охлаждения 2 кг сплава, содержащего 95% Pb до температуры 273 °С из расплава выделится кристаллический свинец

$$m_{кр.} (Pb) = m_{спл.} * \frac{P_0}{PQ} = 2 * \frac{5}{10} = 1 \text{ кг}.$$

2.4.2 Задачи к разделу «Диаграммы плавкости. Двухкомпонентные системы»

Задача 1. По диаграмме плавкости (рис. 1) сделайте заключение о взаимной растворимости данных веществ в твердом и жидком состояниях.

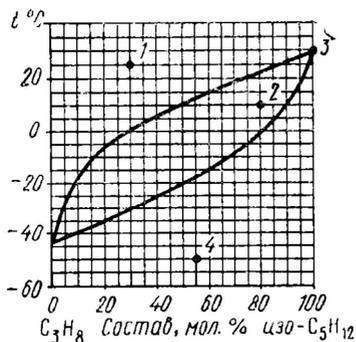


Рис. 1

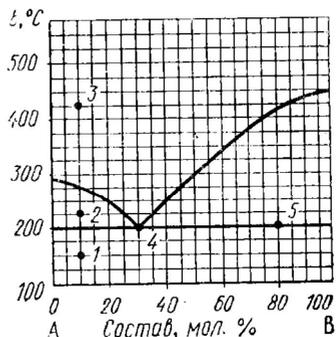


Рис. 2

Задача 2. Какие фазы находятся в равновесии в условиях, обозначенных точками 1, 2, 3, 4 (рис. 1)? Укажите их состав.

Задача 3. Чему равно число степеней свободы в точках 1, 2, 3, 4 (рис. 1)?

Задача 4. Каковы температуры начала и конца кристаллизации, если систему, содержащую 70% C_3H_8 , охлаждать от 20 до $-50^\circ C$ (рис. 1)? Каков состав первых выпавших кристаллов?

Задача 5. Нарисуйте в координатах температура - время общий вид кривой охлаждения для системы, содержащей 50 мол.% C_5H_{12} (рис. 1), в температурном интервале от 20 до $-40^\circ C$. Отметьте наиболее характерные точки.

Задача 6. Смесь массой 0,55 кг, содержащая 40 мол.% C_5H_{12} , находится при $-5^\circ C$ (рис. 1). Сколько килограммов жидкого раствора и сколько килограммов твердого раствора находится в этой смеси?

Задача 7. Какие фазы находятся в равновесии в условиях, обозначенных точками 1, 2, 3, 4 и 5 на (рис. 2)

Задача 8. Система в твердом состоянии, содержащая 4 моль В и 6 моль А, нагревается от 100 до $600^\circ C$ (рис. 2). Укажите, при каких температурах система гомогенна.

Задача 9. Система, содержащая 80% А, нагревается, начиная с $100^\circ C$ (рис. 2). Укажите температуры начала и конца плавления, а также состав первых капель жидкости. При каком содержании компонента А (%) система имеет наиболее низкую температуру плавления?

Задача 10. Нарисуйте в координатах температура — время общий вид кривой охлаждения для системы, содержащей 80 мол.% В (рис. 2), в температурном интервале от 500 до $100^\circ C$. Отметьте наиболее характерные точки.

Задача 11. Определите, какой компонент и в каком количестве выделится в твердом состоянии при охлаждении 0,500 кг смеси, содержащей 80 мол.% В (рис. 2), от 400 до $250^\circ C$; $M_A = 100$; $M_B = 120$.

Задача 12. Приведите полное название диаграммы, изображенной на (рис. 3).

Задача 13. Укажите температуры начала и конца плавления систем, содержащих:

а) 20% В; б) 50% В; в) 55% В; г) 60% В (рис. 3).

Задача 14. В каких из обозначенных на диаграмме фазовых областях или точках существует твердая эвтектика (рис. 3)? Укажите качественный состав твердой эвтектики.

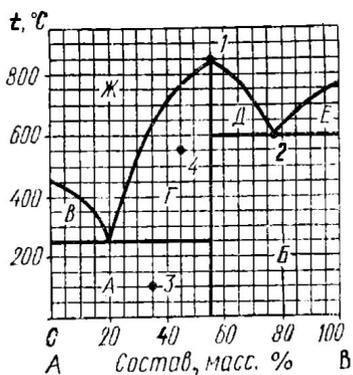


Рис. 3

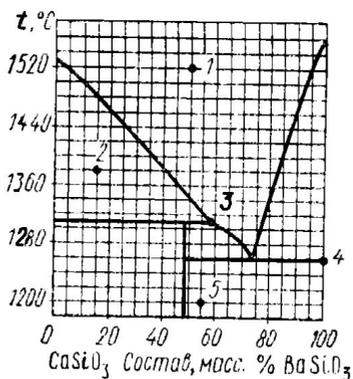


Рис. 4

Задача 15. Жидкий расплав, содержащий 60% А, охлаждают, начиная с 900°C (рис. 3). При какой температуре начнут выпадать кристаллы химического соединения, и при какой - кристаллы компонента В?

Задача 16. Определите число степеней свободы в точках 1, 2, 3, 4 (рис. 3).

Задача 17. Какое минимальное количество (кг) и какого компонента нужно добавить при 400°C к системе, содержащей 200 моль и имеющей состав 60 масс.% В (рис. 3), чтобы она полностью расплавилась без повышения температуры? $M_A=80$, $M_B=40$?

Задача 18. Из анализа диаграммы (рис. 4) сделайте вывод об устойчивости химического соединения, образованного CaSiO_3 и BaSiO_3 . Укажите его состав и верхний температурный предел существования в твердом состоянии.

Задача 19. Укажите температуры начала и конца плавления

системы, содержащей 50% BaSiO_3 (рис. 4). Каков состав первых капель расплава?

Задача 20. Какие фазы находятся в равновесии в условиях, обозначенных точками 1, 2, 3, 4 и 5 (рис. 4)?

Задача 21. Укажите, при охлаждении каких по составу расплавов можно получить чистую кристаллическую соль CaSiO_3 (рис. 4).

Задача 22. Нарисуйте в координатах температура - время общий вид кривой охлаждения для системы, содержащей 50 масс.% BaSiO_3 (рис. 4), в температурном интервале от 1440 до 1200° С. Отметьте наиболее характерные точки.

Задача 23. Какое максимальное количество (кг) CaSiO_3 можно прибавить к 246 моль расплава, содержащего 40 масс.% BaSiO_3 , при 1480° С, чтобы система осталась однофазной (рис. 4)? $M_{\text{CaSiO}_3} = 116$, $M_{\text{BaSiO}_3} = 213$.

Задача 24. На основании диаграммы температура - состав для системы Вi—Рb (рис. 5) сделайте заключение о взаимной растворимости компонентов в твердом и жидком состояниях.

Задача 25. Какие фазы находятся в равновесии в условиях, обозначенных точками 1, 2, 3, 4 на (рис. 5)?

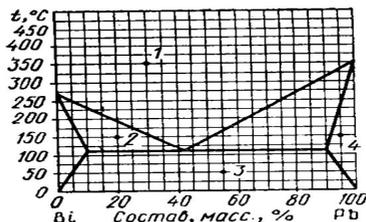


Рис. 5

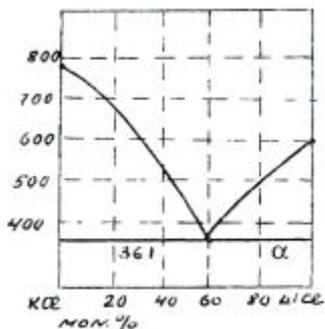
Задача 26. Укажите температуры начала и конца плавления сплава, содержащей 95% свинца (рис. 5). Каков состав первых капель жидкости?

Задача 27. При каких концентрациях висмута в системе, нагретой до 113°C , можно получить твердый раствор Bi—Pb (рис. 5)? Как изменяется растворимость в твердом состоянии при понижении температуры?

Задача 28. Покажите на диаграмме (рис. 5) стрелками изменения составов фаз при охлаждении системы, содержащей 95 масс.% висмута, от 300 до 25°C .

Задача 29. Какие фазы находятся в равновесии в системе (см.рис.), содержащей 80 масс.% свинца, при 50°C и каково их количество (кг), если общее число молей в системе 242 (рис. 5)? $A_{\text{Bi}} = 209$, $A_{\text{Pb}} = 207$.

Задача 30. Имеется диаграмма плавкости двух компонентов (рис.).



Найти состав эвтектики в % (масс).

3. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

3.1. Скорость реакции. Закон действующих масс

Скоростью реакции называется производная концентрации реагирующих веществ по времени. Или согласно закону действующих масс скорость реакции равна произведению константы скорости реакции на концентрацию реагирующих веществ в степени n , где n – порядок реакции:

$$V = \pm \frac{dC}{d\tau} = k \cdot C^n \quad (3.1)$$

«-» - для прямой реакции, «+» - для обратной реакции.

Молекулярность – это число молекул, участвующих в элементарном акте химического превращения, различают одно-, двух-, трехмолекулярные реакции.

Порядок реакции – это показатель степени, в которой входит концентрация этого вещества в уравнение закона действующих масс. Если скорость реакции описывается уравнением

$$V = k \cdot C_A^n \cdot C_B^m$$

(3.2)

То n и m – частные порядки реакции по веществу А и В, соответственно, а $(n+m)$ - общий порядок реакции. Однако, частные порядки и стехиометрические коэффициенты совпадают лишь для некоторых простых реакций.

В общем виде кинетическое уравнение для любого порядка реакции (кроме первого $n = 1$) имеет вид:

$$k\tau = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right) \quad (3.3)$$

где k - константа скорости реакции;

C - концентрация (моль/л) в момент времени τ ;

C_0 - концентрация в начальный момент времени.

В зависимости от порядка реакции ее скорость выражается одним из следующих уравнений:

Для реакции нулевого порядка

$$-\frac{dC}{d\tau} = k_0 \quad (3.4)$$

Для реакции первого порядка:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k_1 C \quad (3.5)$$

Для реакции второго порядка (при одинаковых начальных концентрациях):

$$-\frac{dC}{d\tau} = k_2 \cdot C^2 \quad (3.6)$$

Для реакции третьего порядка:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k_3 \cdot C^3 \quad (3.7)$$

где k_0, k_1, k_2, k_3 – константы скорости реакции нулевого, первого, второго и третьего порядка.

Уравнения (4), (5), (6), (7) после преобразования имеют вид

$$\text{Нулевой порядок} \quad k_0 \tau = C_0 - C \quad (3.8)$$

$$\text{Первый порядок} \quad \ln C = \ln C_0 - k_1 \tau \quad (3.9)$$

$$\text{Второй порядок} \quad \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k_2 \tau \quad (3.10)$$

$$\text{Третий порядок} \quad \frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2k_3 \tau \quad (3.11)$$

3.2. Методы определения порядка реакции

3.2.1. Аналитический метод

Аналитический метод основан на постоянстве константы скорости в зависимости от концентраций реагентов. Константу скорости рассчитывают по уравнениям различного порядка при разных концентрациях реагентов.

$$n = 0; \quad K = \frac{c_0 - c}{\tau}; \quad n = 1; \quad K = \frac{\ln \frac{c_0}{c}}{\tau}; \quad n = 2; \quad K = \frac{\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}}{\tau}.$$

Предпочтение отдается варианту, где константа скорости при любой текущей концентрации C не зависит от концентрации.

3.2.2. Графический метод

Метод основан на спрямлении кинетической кривой реакции, т.е. изменения концентрации реагента во времени.

Если $n = 0$, то согласно уравнению (8), прямая в координатах $C = f(\tau)$ (рис. 4.1.(а)).

Если $n = 1$, то согласно уравнению (9), прямая в координатах $\ln C = f(\tau)$ (рис. 4.1.(б)).

Если $n = 2$, то согласно уравнению (10), прямая в координатах $1/C = f(\tau)$ (рис. 4.1.(в)).

Если $n=3$, то согласно уравнению (11), прямая в координатах $1/C^2 = f(\tau)$ (рис. 4.1.(г)).

Угловые коэффициенты этих прямых позволяют определить константы k_0, k_1, k_2, k_3 (рис.4.1.):

$$k_0 = \text{tg}\alpha = \Delta a / \Delta b, \quad k_1 = \text{tg}\alpha = \Delta c / \Delta d, \quad k_2 = \text{tg}\alpha = \Delta e / \Delta f, \quad k_3 = \Delta h / \Delta s.$$

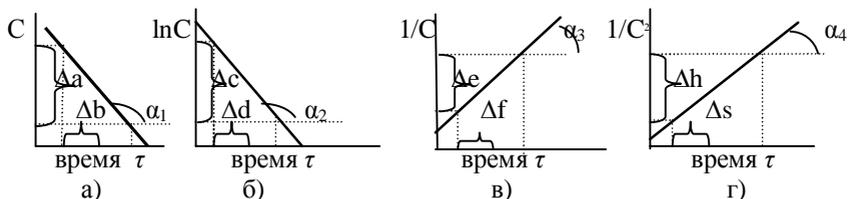


Рис.4.1. Графическое определение констант скорости реакций и порядка реакции

3.2.3. Метод Вант – Гоффа

Логарифмируя уравнение закона действия масс

$$V = k \cdot C^n$$

$$\text{Получим} \quad \lg V = \lg k + n \lg C, \quad (3.12),$$

в координатах $\lg V = f(\lg C)$ она имеет вид прямой. Для построения такой зависимости необходимо иметь несколько значений скорости химической реакции V_i при нескольких концентрациях C_i . Порядок

реакции находится как тангенс угла наклона полученной прямой (рис.4.2): $n = \operatorname{tg} \alpha = \Delta a / \Delta b$

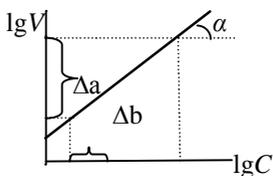


Рис.4.2. К графическому определению порядка реакции методом Вант-Гоффа

3.2.4. По периоду полупревращения

Период полупревращения связан с порядком реакции уравнением:

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} \cdot C_0^{1-n} \quad \text{или} \quad \tau_{1/2} = \frac{\text{const}}{C_0^{n-1}} \quad (3.13)$$

Обозначив отношение $\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)} = B$ и прологарифмировав (3.13),

получим:
$$\lg \tau_{1/2} = \lg B + (1-n) \lg C_0 \quad (3.14)$$

Выражение (14) является уравнением прямой в координатах $\lg \tau_{1/2} - \lg C_0$. Тангенс угла наклона данной прямой позволяет найти порядок реакции как: $n = 1 - \operatorname{tg} \alpha$, где $\operatorname{tg} \alpha = \Delta a / \Delta b$

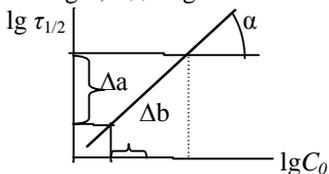


Рис.4.3. К графическому определению порядка реакции по $\tau_{1/2}$

Порядок реакции также можно определить, зная период полупревращения при двух различных начальных концентрациях

$$\text{реагента } c_1^0 \text{ и } c_2^0: n = \frac{\ln \frac{\tau_{1/2,2}}{\tau_{1/2,1}}}{\ln \frac{c_1^0}{c_2^0}} + 1$$

Таким методом можно определять и дробный порядок реакции.

Период полупревращения для реакций нулевого, первого, второго и третьего порядка выражается уравнениями:

$$n=0 \quad \tau_{1/2} = \frac{C_0 / 2}{k_0} \quad (3.15)$$

$$n=1 \quad \tau'_{1/2} = \frac{0,693}{k_1} = const \quad (3.16)$$

$$n=2 \quad \tau''_{1/2} = \frac{1}{k_2 C_0} \approx \frac{1}{C_0} \quad (3.17)$$

$$n=3 \quad \tau'''_{1/2} = \frac{3}{2k_3 C_0^2} \approx \frac{1}{C_0^2} \quad (3.18)$$

3.3. Зависимость скорости реакции от температуры

При небольших (комнатных) температурах согласно правилу Вант-Гоффа при увеличении температуры на 10 К скорость химической реакции увеличивается приблизительно в 2-4 раза, т.е.

$$\gamma = \frac{V_{T+10}}{V_T} = 2 \div 4 \quad (3.19)$$

где V_T и V_{T+10} – скорость реакции при T и при $T+10$ К;

γ – декадный температурный коэффициент.

Если принять коэффициент γ постоянным в заданном интервале температур от T_1 до T_2 , то

$$\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}} \quad (3.20)$$

где K_{T_1} и K_{T_2} – константы скорости реакции, при соответствующих температурах.

Более точно зависимость константы скорости k от температуры T описывается основным уравнением химической кинетики (уравнением Аррениуса):

$$k = k_0 \cdot \exp(-E / RT) \quad (3.21)$$

где k_0 - предэкспоненциальный множитель;

E – энергия активации реакции, это избыток энергии сверх средней энергии частиц в системе, который необходим для того, чтобы между частицами возможно было химическое взаимодействие;

R – универсальная газовая постоянная.

3.3.1. Определение энергии активации

В небольшом интервале температур величины k_0 и E изменяются незначительно и их можно считать постоянными. Это допущение дает возможность определить их значения графически. После логарифмирования уравнения (21) получим:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.22)$$

В координатах $\ln k - \frac{1}{T}$ график этой функции представляет собой прямую (рис. 4.4.), тангенс угла наклона которой есть отношение $-E/R$, т.е. $\operatorname{tg} \alpha = -\frac{E}{R}$, $E = R \cdot \operatorname{tg} \alpha = R \cdot \Delta a / \Delta b$ (3.23)

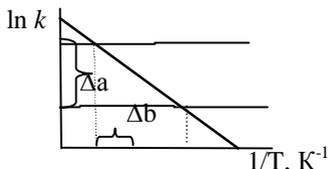


Рис.4.4. К графическому определению энергии активации

Значение предэкспоненциального множителя k_0 найдем из уравнения (3. 21), подставив в него любую пару значений $\ln k$ и $1/T$, взятых на прямой и рассчитанное значение E .

3.4. Примеры решения задач

Задача 1. В некоторой реакции в моменты времени $t_0=0$ мин, $t_1=4$ мин, $t_2=12$ мин, $t_3=28$ мин концентрация вещества А составляет $C_0=1,2$, $C_1=0,6$, $C_2=0,3$, $C_3=0,15$ (моль/л). Определить различными методами порядок реакции. Рассчитать константу скорости реакции и время за которое 90% вещества А прореагирует.

Решение

Определим порядок реакции различными методами.

1. Аналитический метод

Пусть $n=0$, тогда $k = \frac{c_0 - c}{\tau}$

Рассчитаем k в различные моменты времени

$$k_1 = (1,2-0,6)/4=0,15 \text{ моль/л*мин}$$

$$k_2 = (1,2-0,3)/12=0,075 \text{ моль/л*мин}$$

$$k_3 = (1,2-0,15)/28=0,038 \text{ моль/л*мин}$$

Т.к. константы скорости реакции, рассчитанные по данной формуле, равны, то реакция не нулевого порядка.

Пусть $n=1$, тогда $k = \frac{\ln \frac{c_0}{c}}{\tau}$

Рассчитаем k в различные моменты времени

$$k_1 = \ln(1,2/0,6)/4=0,173 \text{ мин}^{-1}$$

$$k_2 = \ln(1,2/0,3)/12=0,115 \text{ мин}^{-1}$$

$$k_3 = \ln(1,2/0,15)/28=0,074 \text{ мин}^{-1}$$

Т.к. константы скорости реакции, рассчитанные по данной формуле не равны, то реакция не первого порядка.

Пусть $n=2$, тогда $k = \frac{\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}}{\tau}$

Рассчитаем k в различные моменты времени

$$k_1 = (1/0,6-1/1,2)/4=0,21 \text{ л/моль*мин}$$

$$k_2 = (1/0,3-1/1,2)/12=0,21 \text{ л/моль*мин}$$

$$k_3 = (1/0,15-1/1,2)/28=0,21 \text{ л/моль*мин}$$

Т.к. константы скорости реакции равны в различные моменты времени, то реакция второго порядка.

Пусть $n=3$, тогда $k = \frac{\frac{1}{c^2} - \frac{1}{c_0^2}}{2\tau}$

Рассчитаем k в различные моменты времени

$$k_1 = (1/0,6^2-1/1,2^2)/2*4=0,26 \text{ л}^2/\text{моль}^2*\text{мин}$$

$$k_2 = (1/0,3^2-1/1,2^2)/2*12=0,43 \text{ л}^2/\text{моль}^2*\text{мин}$$

$$k_3 = (1/0,15^2-1/1,2^2)/2*28=0,78 \text{ л}^2/\text{моль}^2*\text{мин}$$

Т.к. константы скорости реакции рассчитанные по данной формуле не равны в различные моменты времени, то реакция не третьего порядка.

2. Метод периода полупревращения

Для определения порядка реакции достаточно знать период полупревращения при двух различных начальных концентрациях

$$\text{реагента } C_1^0 \text{ и } C_2^0: n = \frac{\ln \frac{\tau_{1/2,2}}{\tau_{1/2,1}}}{\ln \frac{C_1^0}{C_2^0}} + 1$$

Из исходных данных для $C_1^0 = 1,2$ моль/л $\tau_{1/2} = 4,0$ мин, а для

$C_2^0 = 0,6$ моль/л, $\tau_{1/2} = 8,0$ мин, для $C_3^0 = 0,3$ моль/л $\tau_{1/2} = 16,0$ мин, тогда

$$n_1 = \frac{\ln \frac{8}{4}}{\ln \frac{1,2}{0,6}} + 1 = 2 \quad n_2 = \frac{\ln \frac{16}{8}}{\ln \frac{0,6}{0,3}} + 1 = 2$$

Таким образом, по периоду полупревращения порядок реакции второй.

3. Графический метод

Для определения порядка реакции графическим методом рассчитаем в различные моменты времени значения $\ln C_A$, $1/C_A$ и $1/C_A^2$. Сведем полученные значения в таблицу.

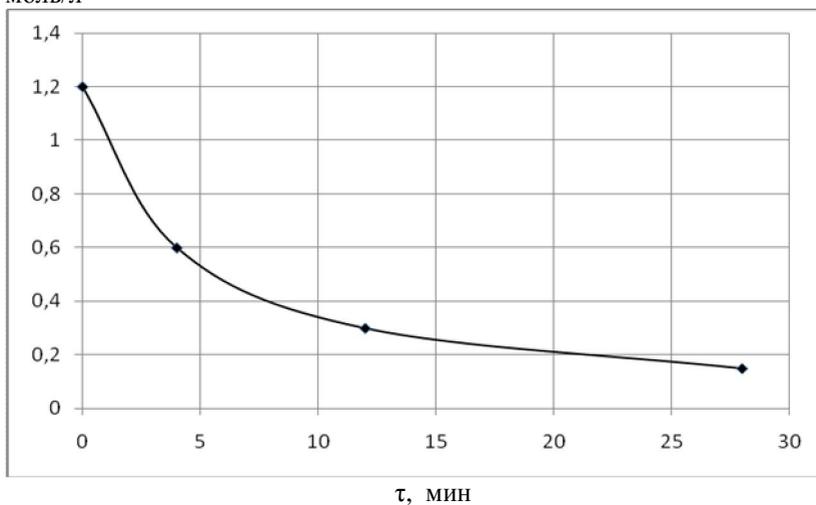
Таблица 4.1.

Концентрация вещества А во времени τ

| | | | | |
|---|------|-------|------|-------|
| τ , мин | 0 | 4 | 12 | 28 |
| C_A , моль/л | 1,2 | 0,6 | 0,3 | 0,15 |
| $\ln C_A$ | 0,18 | -0,51 | -1,2 | -1,89 |
| $1/C_A$, л/моль | 0,83 | 1,66 | 3,33 | 6,66 |
| $1/C_A^2$, л ² /моль ² | 0,71 | 2,77 | 11,1 | 44,4 |

По данным таблицы построим графики зависимости $C_A = f(\tau)$, $\ln C_A = f(\tau)$, $1/C_A = f(\tau)$ и $1/C_A^2 = f(\tau)$.

C_A ,
моль/л

Рис. 4.1. Кинетическая кривая реакции в координатах $C_A - \tau$

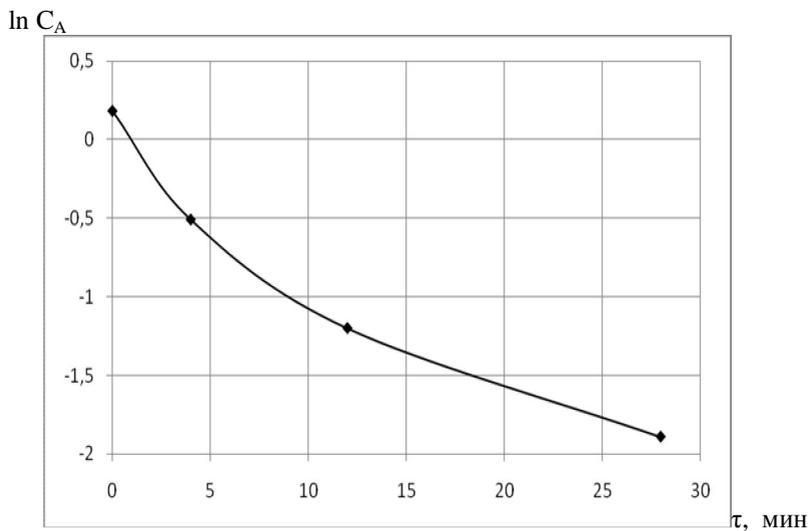


Рис. 4.2. Кинетическая кривая реакции в координатах $\ln C_A - \tau$

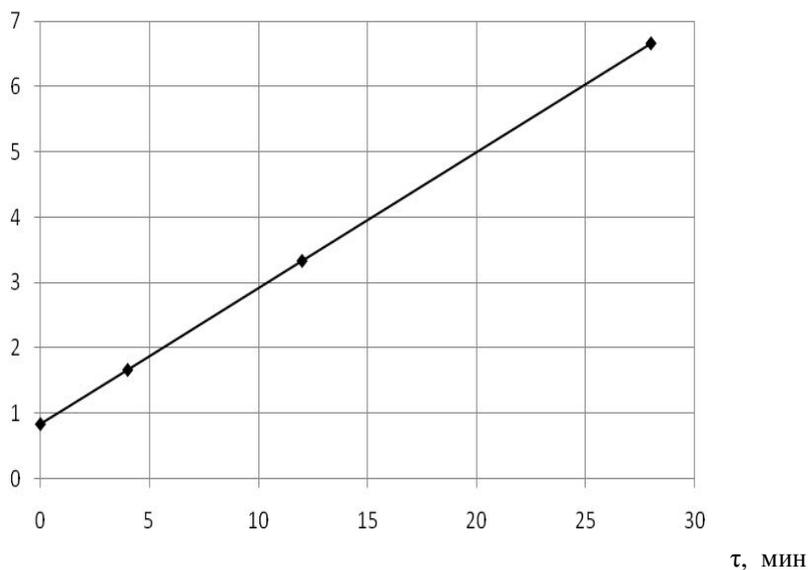


Рис.4.3. Кинетическая кривая реакции в координатах $1/C_A - \tau$

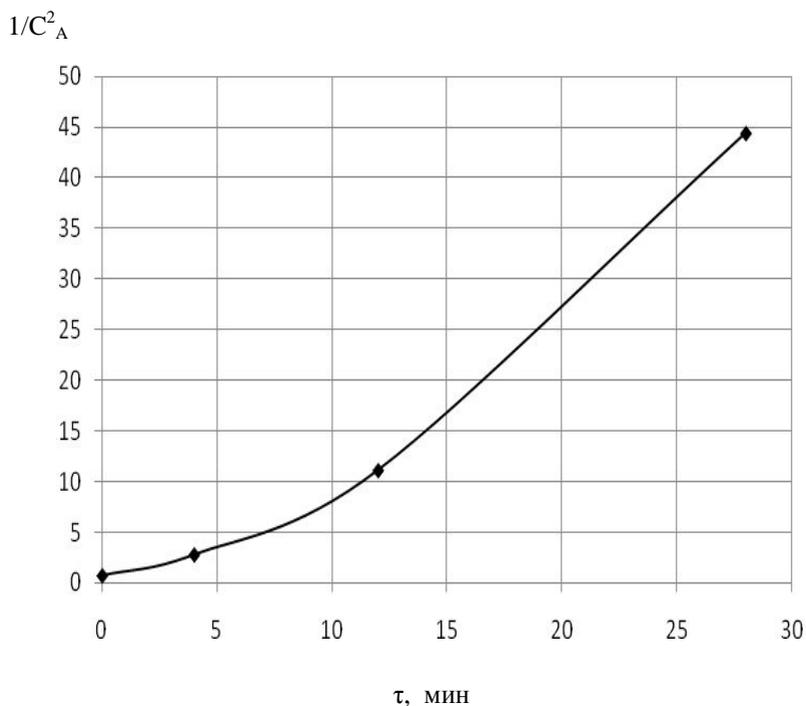


Рис. 4.4. Кинетическая кривая реакции в координатах $1/C_A^2 - \tau$. При построении графика в координатах $1/C_A = f(\tau)$ получена прямая, поэтому реакция имеет второй порядок.

4. Метод Вант-Гоффа

Для определения порядка реакции методом Вант-Гоффа построим кинетическую кривую реакции и определим скорость реакции при нескольких концентрациях реагента, полученные значения сведем в таблицу.

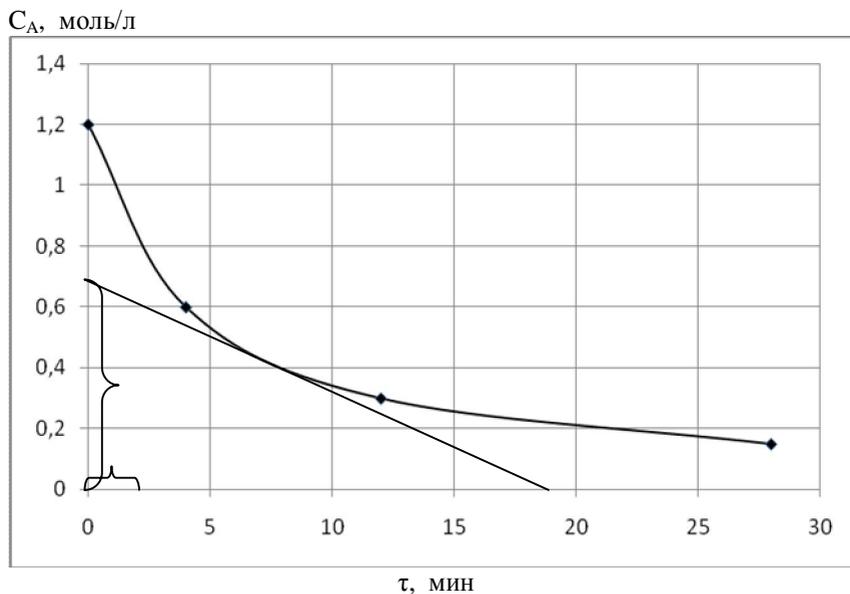


Рис. 4.5. Кинетическая кривая реакции в координатах $C_A - \tau$
 Определим скорость реакции для концентрации 0,4 моль/л (рис. 4.5) для этого проведем касательную к кривой в точке 0,4 моль/л и возьмем крайние точки на касательной: $V = -\text{tg}\alpha = -(0,65-0)/(0-23) = 0,03 \text{ моль/л*мин}$.
 Остальные значения рассчитываются аналогично.

Таблица 4.2.

Графическое дифференцирование кинетической кривой реакции

| | | | | |
|------------------|-------|-------|-------|------|
| C_A , моль/л | 1,2 | 0,8 | 0,4 | 0,2 |
| V , моль/л*мин | 0,48 | 0,13 | 0,03 | 0,01 |
| $\ln C_A$ | 0,18 | -0,22 | -0,91 | -1,6 |
| $\ln V$ | -0,73 | -2,04 | -3,5 | -4,6 |

Построим график в координатах $\ln V = f(\ln C)$.

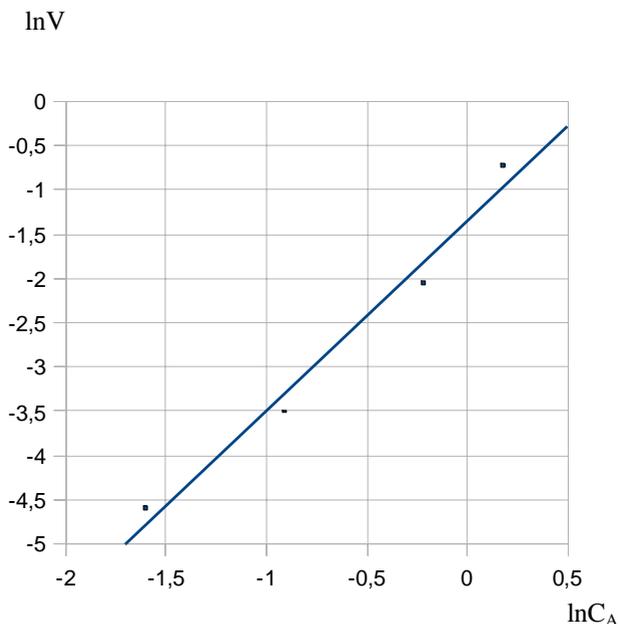


Рис. 4.6. Зависимость скорости реакции ($\ln V$) от концентрации ($\ln C$)

Порядок реакции определяется как тангенс угла наклона прямой. Для этого возьмем на прямой две точки и определим их координаты:

$$n = \operatorname{tg} \alpha = \frac{-3 - (-1)}{(-0,8 - 0,2)} = 2$$

Таким образом, все четыре метода расчета порядка реакции дает $n=2$. Для расчета времени за которое прореагирует 90% вещества А необходимо рассчитать константу равновесия реакции второго порядка по уравнению:

$$K = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = K = \frac{1}{0,15} - \frac{1}{1,2} = 0,21 \text{ л/моль*мин}$$

Рассчитаем время за которое израсходуется 90% вещества А, т.е. концентрация А снизится с 1,2 моль/л до $0,1 \cdot 1,2 = 0,12$ моль/л.

$$T = (1/0,12 - 1/2) / 0,21 = 35,7 \text{ мин.}$$

Ответ: $n = 2$; $k = 0,21 \text{ л/моль*мин}$; $\tau = 35,7 \text{ мин.}$

Задача 2.

Как изменится скорость химической реакции, идущей по уравнению $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, если давление увеличить в 3 раза?

Решение:

Если обозначить начальную концентрацию H_2 через C_1 , а O_2 через C_2 , то по уравнению (3.1.) скорость реакции при начальном давлении будет равна:

$$V_n = k \cdot C_1^2 \cdot C_2$$

При увеличении давления в 3 раза концентрация реагирующих веществ увеличится также в 3 раза и будет равна:

$$V_k = k \cdot (3C_1)^2 \cdot 3C_2 = k \cdot 27C_1^2 \cdot C_2$$

$$\text{Отношение } \frac{V_k}{V_n} = \frac{k \cdot 27 \cdot C_1^2 \cdot C_2}{k \cdot C_1^2 \cdot C_2} = 27$$

Таким образом, скорость реакции возрастет в 27 раз.

Задача 3.

В реакции 2-го порядка $A + B = D$ начальные концентрации веществ А и В равны, соответственно, 2,0 моль/л и 3,0 моль/л. Скорость реакции равна $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с) при $C_A = 1,5$ моль/л. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при $C_B = 1,5$ моль/л.

Решение: По закону действующих масс, в любой момент времени скорость реакции равна:

$$V = k \cdot C_A \cdot C_B$$

К момент времени, когда $C_A = 1,5$ моль/л, прореагировало по 0,5 моль/л веществ А и В, поэтому $C_B = 3 - 0,5 = 2,5$ моль/л. Константа скорости равна:

$$k = \frac{V}{C_A \cdot C_B} = \frac{1,2 \cdot 10^{-3}}{1,5 \cdot 2,5} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$$

К моменту времени, когда $C_B = 1,5$ моль/л, прореагировало по 1,5 моль/л веществ А и В, поэтому $C_A = 2 - 1,5 = 0,5$ моль/л. Скорость реакции равна:

$$V = k \cdot C_A \cdot C_B = 3,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 \cdot 1,5 = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(л·с)}$$

Задача 4. Константа скорости реакции $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{KOH} = \text{CH}_3\text{COOK} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ равна $5,4 \text{ мин}^{-1}(\text{моль/л})^{-1}$. Сколько процентов эфира прореагирует за 10 мин, если исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны $0,02 \text{ моль/л}$.

Решение:

Определим концентрацию, если прореагировало 52% от исходной концентрации: $C = 0,52 \cdot 0,02 = 0,0104 \text{ моль/л}$, следовательно, уменьшение концентрации равно: $0,02 - 0,0104 = 0,0096 \text{ моль/л}$.

Определим время τ , за которое прореагирует 52% эфира по уравнению:

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$$

$$5,4 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{0,0096} - \frac{1}{0,02} \right)$$

$\tau = 10 \text{ мин}$. Таким образом, 52% эфира прореагирует за 10 минут.

Задача 5.

Реакция первого порядка $A \rightarrow B$ при температуре 70°C завершается на 40% за 60 мин. При какой температуре реакция завершится на 80% за 120 мин, если энергия активации равна 60 кДж/моль ?

Решение: Для реакции первого порядка константа скорости выражается через степень превращения следующим образом:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x} = -\frac{1}{\tau} \ln(1-a)$$

a – исходная концентрация А;

x – убыль концентрации А (концентрация В);

$a-x$ – текущая концентрация А.

Запишем это уравнение при двух температурах с учетом уравнения Аррениуса (20):

$$A \exp \left[\frac{-E_A}{RT_1} \right] = -\frac{1}{\tau_1} \ln(1-a_1)$$

$$A \exp\left[\frac{-E_A}{RT_2}\right] = -\frac{1}{\tau_2} \ln(1-a_2)$$

где $E_A = 60$ кДж/моль, $T_1 = 343$ К, $\tau_1 = 60$ мин, $a_1 = 0,4$, $\tau_2 = 120$ мин, $a_2 = 0,8$. Поделим одно уравнение на другое и прологарифмируем:

$$\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln \left[\frac{\tau_2 \ln(1-a_1)}{\tau_1 \ln(1-a_2)} \right]$$

Подставляя в это выражение приведенные выше величины, находим $T_2 = 333$ К = 60°C .

Задача 6. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 25 до 100 $^\circ\text{C}$, если энергия активации равна 125520 Дж/моль?

Решение:

Скорость реакции возрастает с повышением температуры во столько раз, во сколько возрастает константа скорости. Следовательно, для ответа

на вопрос нужно найти соотношение $\frac{k_2}{k_1}$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E(T_2 - T_1)}{RT_2 T_1} = \frac{125520 \cdot (373 - 298)}{8,31 \cdot 298 \cdot 373} = 10,18$$

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{10,18} = 2,65 \cdot 10^4$$

Таким образом, скорость реакции возрастет в $2,64 \cdot 10^4$.

Задача 7.

Как изменится скорость реакции, протекающей в газовой фазе, если температуру уменьшить от 70 до 30 $^\circ\text{C}$? Температурный коэффициент равен двум ($\gamma = 2$).

Решение:

Зависимость скорости реакции от температуры передается правилом Вант-Гоффа:

$$\frac{V_2}{V_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

При постановке известных данных в уравнение получаем:

$$\frac{V_2}{V_1} = 2^{\frac{30-70}{10}} = 2^{-4} = \frac{1}{16} \quad \text{получим} \quad V_2 = \frac{1}{16}V_1$$

Таким образом, при уменьшении температуры на 40°C скорость реакции уменьшится в 16 раз.

Задача 8. Реакция при температуре 50°C протекает за 2 минуты 15 сек. За сколько времени закончится эта реакция при температуре 70°C , если в данном интервале температурный коэффициент скорости реакции равен 3?

Решение:

При увеличении скорости с 50 до 70°C скорость реакции в соответствии с правилом Вант-Гоффа возрастает:

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} \quad \frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = 3^{\frac{70-50}{10}} = 3^2 = 9$$

То есть, скорость реакции увеличивается в 9 раз

В соответствии с определением, скорость реакции обратно пропорциональна времени реакции, следовательно:

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = \frac{\tau_{T_1}}{\tau_{T_2}} \quad \text{тогда} \quad \tau_{T_2} = \tau_{T_1} \cdot \frac{V_{T_1}}{V_{T_2}}$$

Учитывая, что $\tau_1 = 135\text{c}$ (2мин 15с), определим время при температуре 70°C :

$$\tau_{T_2} = \tau_{T_1} \cdot \frac{V_{T_1}}{V_{T_2}} = 135 \cdot \frac{1}{9} = 15\text{c} \quad \text{Ответ: за 15 секунд.}$$

Задача 9. Определить энергию активации и предэкспоненциальный множитель по следующим данным:

| | | | | |
|---|-------|-------|------|------|
| T_i, K | 909 | 888 | 870 | 851 |
| $k_i, \left(\frac{\text{дм}^3}{\text{моль}}\right) \cdot \text{с}^{-1}$ | 20,60 | 10,90 | 5,92 | 3,24 |

Решение:

Зависимость константы скорости k от температуры T описывается основным уравнением химической кинетики (уравнением Аррениуса):

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$$

После логарифмирования уравнения получим:

$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$ Видно, что в координатах $\ln k - \frac{1}{T}$ график этой функции представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой есть отношение E/R , т.е. $\operatorname{tg} \alpha = \frac{E}{R}$

Для построения графика сведем ранее определенные данные в таблицу:

| | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|
| T_i, K | 909 | 888 | 870 | 851 |
| $k_i, \left(\frac{\text{дм}^3}{\text{моль}}\right) \cdot \text{с}^{-1}$ | 20,60 | 10,90 | 5,92 | 3,24 |
| $\frac{10^3}{T}, \text{K}^{-1}$ | 1,100 | 1,126 | 1,149 | 1,175 |
| $-\ln k_i$ | 3,88 | 4,52 | 5,13 | 5,73 |

По данным таблицы построим зависимость $\ln k - \frac{1}{T}$:

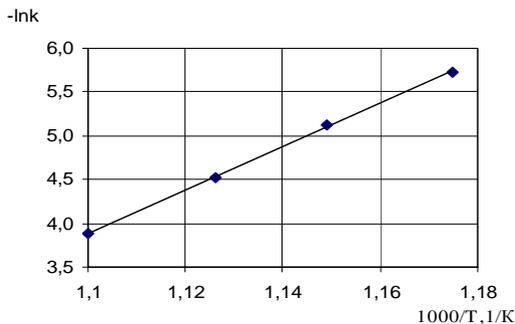


Рис. 4.7. Зависимость логарифма константы скорости k от обратной температуры $1/T$

Из рисунка определяем тангенс наклона:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{-5,62 - (4,16)}{(1,175 - 1,10) \cdot 10^{-3}} = -22462$$

Тогда энергия активации будет равна:

$$E = 22462 \cdot 8,31 = 186750 (\text{Дж} / \text{моль})$$

Значение предэкспоненциального множителя найдем из уравнения $\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T}$, подставив в него любую пару значений $\ln k$ и ,

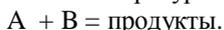
взятых из рисунка. Например, при $\frac{1}{T} = 1,15 \cdot 10^{-3}$; $\ln k = -5,12$.

Тогда: $\ln k_0 = \ln k + \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} = -5,12 + \frac{186750}{8,31} \cdot 1,15 \cdot 10^{-3} = 20,711$

Откуда $k_0 = e^{20,711} = 9,88 \cdot 10^8$.

3.5. Задачи к разделу «Химическая кинетика»

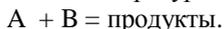
Задача 1. При постоянной температуре протекает гомогенная реакция:



В моменты времени $t_0=0$, t_1 , t_2 , t_3 мин концентрация вещества А равняется C_0 , C_1 , C_2 , C_3 моль/л (см. табл.3.). Начальные концентрации реагентов одинаковы.

Аналитическим методом определить порядок реакции. Рассчитать константу скорости реакции и момент времени, к которому прореагирует 90 % вещества А.

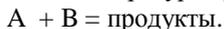
Задача 2. При постоянной температуре протекает гомогенная реакция:



В моменты времени $t_0=0$, t_1 , t_2 , t_3 мин концентрация вещества А равняется C_0 , C_1 , C_2 , C_3 моль/л (см. табл.3.). Начальные концентрации реагентов одинаковы.

Методом подбора координат определить порядок реакции. Рассчитать константу скорости реакции и момент времени, к которому прореагирует 90 % вещества А.

Задача 3. При постоянной температуре протекает гомогенная реакция:



В моменты времени $t_0=0$, t_1 , t_2 , t_3 мин концентрация вещества А равняется C_0 , C_1 , C_2 , C_3 моль/л (см. табл.3.). Начальные концентрации реагентов одинаковы.

Методом периода полупревращения определить порядок реакции. Рассчитать константу скорости реакции и момент времени, к которому прореагирует 90 % вещества А.

Таблица 3

Исходные данные к задачам 1,2,3.

| № | t_1 , МИН | t_2 , МИН | t_3 , МИН | C_0 , МОЛЬ/Л | C_1 , МОЛЬ/Л | C_2 , МОЛЬ/Л | C_3 , МОЛЬ/Л |
|----|-------------|-------------|-------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1 | 2 | 4 | 6 | 1 | 0,5 | 0,25 | 0,125 |
| 2 | 2 | 6 | 14 | 1 | 0,5 | 0,25 | 0,125 |
| 3 | 3 | 6 | 9 | 1 | 0,5 | 0,25 | 0,125 |
| 4 | 3 | 9 | 21 | 1 | 0,5 | 0,25 | 0,125 |
| 5 | 8 | 12 | 14 | 0,8 | 0,4 | 0,20 | 0,10 |
| 6 | 2 | 4 | 6 | 0,8 | 0,4 | 0,20 | 0,10 |
| 7 | 2 | 6 | 14 | 0,8 | 0,4 | 0,20 | 0,10 |
| 8 | 4 | 6 | 7 | 0,8 | 0,4 | 0,2 | 0,10 |
| 9 | 5 | 10 | 15 | 1 | 0,5 | 0,25 | 0,125 |
| 10 | 5 | 15 | 35 | 1 | 0,5 | 0,25 | 0,125 |
| 11 | 6 | 9 | 10,5 | 1 | 0,5 | 0,25 | 0,125 |
| 12 | 6 | 12 | 18 | 1,6 | 0,8 | 0,40 | 0,20 |
| 13 | 2 | 6 | 14 | 1,6 | 0,8 | 0,40 | 0,20 |
| 14 | 2 | 4 | 6 | 1,6 | 0,8 | 0,40 | 0,20 |
| 15 | 8 | 12 | 14 | 0,8 | 0,4 | 0,20 | 0,10 |
| 16 | 6 | 12 | 14 | 0,8 | 0,4 | 0,20 | 0,104 |
| 17 | 4 | 12 | 28 | 1 | 0,5 | 0,25 | 0,125 |
| 18 | 4 | 8 | 12 | 1,6 | 0,8 | 0,4 | 0,20 |
| 19 | 2 | 6 | 22 | 1,6 | 0,8 | 0,4 | 0,2 |
| 20 | 2 | 6 | 22 | 1,2 | 0,6 | 0,3 | 0,15 |
| 21 | 3 | 15 | 63 | 1,2 | 0,6 | 0,3 | 0,15 |
| 22 | 3 | 15 | 63 | 1 | 0,5 | 0,25 | 0,13 |

Задача 4. Определить декадный коэффициент скорости реакции с энергией активации 60 кДж/моль при начальных значениях температуры 20 °С, 1400 °С (в горне доменной печи) и 1650 °С (в сталеплавильном конвертере).

Задача 5. Степень превращения перекиси бензоила в диэтиловый эфир (реакция первого порядка) при температуре 60 °С за 10 мин составляет 75,2%. Вычислить константу скорости реакции.

Задача 6.

Определить порядок реакции $H_2O_2 = H_2O + 0,5O_2$, идущей в водном растворе. В ходе реакции концентрация перекиси определялась

титрованием раствором перманганата калия. Получены следующие данные:

| | | | | |
|--|------|------|-----|-----|
| Время от начала опыта τ , мин | 0 | 10 | 20 | 30 |
| Объем раствора перманганата на титрование, см ³ | 21,6 | 12,4 | 7,2 | 4,1 |

Задача 7. В бимолекулярной реакции при одинаковой исходной концентрации обоих реагирующих веществ за 10 мин взаимодействует по 25% исходного количества каждого вещества. Определить период полупревращения.

Задача 8. Декадный температурный коэффициент скорости реакции равен 3. Во сколько раз возрастет скорость этой реакции при повышении температуры от 30 до 100⁰C?

Задача 9. Экспериментально найдена константа скорости реакции первого порядка при различных температурах:

| | | | | |
|-------------------------------|------|-------|-------|-------|
| $t, ^\circ\text{C}$ | 20 | 40 | 60 | 80 |
| $k \cdot 10^3, \text{c}^{-1}$ | 9,60 | 18,16 | 23,40 | 28,85 |

Определить графически и аналитически энергию активации этой реакции.

Задача 10. Разложение некоторого вещества является реакцией второго порядка с энергией активации 23,1 кДж/моль. При 300 К разложение этого вещества происходит со скоростью 95% в час. Рассчитать температуру, при которой это вещество разлагается со скоростью 77,5% за 1 минуту.

Задача 11. Реакция первого порядка прошла на 75% за 10 мин. Определите константу скорости.

Задача 12. Период полупревращения радиоактивного изотопа ¹³⁷Cs равен 29,7 года. Через какое время количество этого изотопа составит менее 1% от исходного?

Задача 13. Определите общий порядок сложной реакции, если константа скорости имеет размерность $л^{1/2} \cdot моль^{-1/2} \cdot с^{-1}$.

Задача 14. Период полупревращения для реакции первого порядка при $T = 260K$ составляет 693 мин. Найти время за которое при $T = 350K$ прореагирует $2/3$ исходного состава.

Задача 15. Как изменится скорость (моль/мин) реакции синтеза аммиака $1/2 N_2 + 3/2 H_2 = NH_3$, если уравнение реакции записать в виде $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$?

Задача 16. Чему равен порядок элементарных реакций: а) $Cl + H_2 = HCl + H$; б) $2NO + Cl_2 = 2NOCl$?

Задача 17. В некоторой реакции целого порядка (n), $A=B$ концентрация исходного вещества 1,0 моль/л была достигнута за 5,0 мин при начальной концентрации 3,0 моль/л и за 6,25 мин при начальной концентрации 6,0 моль/л. Установите порядок реакции.

Задача 18. Время полураспада вещества при 323 K равно 100 мин, а при 353 K - 15 мин. Определите температурный коэффициент скорости.

Задача 19. Для реакции термического разложения этана получены следующие константы скорости реакции первого порядка:

| | | | | | |
|---------------------------|-----|-----|------|------|-------|
| T, K | 823 | 843 | 863 | 883 | 903 |
| $k \cdot 10^{-3}, с^{-1}$ | 2,5 | 8,2 | 23,1 | 57,6 | 141,5 |

Постройте график зависимости k от T и $\ln k$ от $1/T$. Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

Задача 20. Константы скорости разложения органической кислоты в водном растворе следующие:

| | | | | |
|--------------------------|-----|------|-----|------|
| T, K | 273 | 293 | 313 | 333 |
| $k \cdot 10^5, мин^{-1}$ | 2,5 | 47,5 | 576 | 5480 |

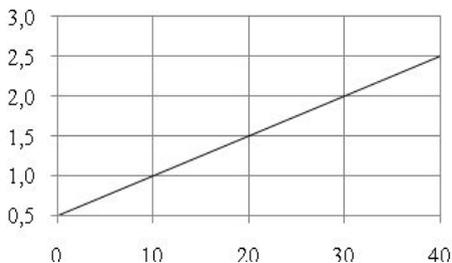
Постройте график зависимости $\ln k$ от $1/T$ и определите энергию активации. Вычислите предэкспоненциальный множитель k_0 в уравнении Аррениуса ($k = k_0 \cdot e^{-E_a/RT}$), период полураспада ($\tau_{1/2}$) для этой реакции при 373 K, если эта реакция первого порядка.

Задача 21. Две реакции одинакового порядка имеют равные предэкспоненциальные множители, но их энергии активации

различаются на 42 кДж/моль. Определите соотношение констант скоростей этих реакций при 600 К.

Задача 22. Определить порядок и константу скорости по нижеприведенному рисунку:

$1/C$



$\tau, \text{мин}$

Задача 23. Константа скорости омыления уксусноэтилового эфира едким натром при 282 К равна 2,37, а при 287 К - 3,2. При какой температуре константа скорости будет равна 4?

Задача 24. Константы скорости реакции второго порядка при 328 и 298К соответственно равны 10^{-2} и 10^{-3} л/моль·мин. Вычислите начальную скорость этой реакции при начальных концентрациях, равных 0,01 моль/л и температуре 343 К.

Задача 25. Во сколько раз возрастет скорость некоторой реакции при повышении температуры со 130°C до 195°C если энергия активации этой реакции равна 66 кДж/моль?

Задача 26. В реакции второго порядка при одинаковой исходной концентрации реагентов - 0,5 моль/л, за 90 мин реагирует половина реагентов. За какое время прореагирует 90% веществ? Какова константа скорости реакции?

Задача 27. Изобразить на одном графике линии, выражающие зависимости $\ln k = f(1/T)$ для двух реакций, у которых $k_1^0 > k_2^0$ и $E_1 > E_2$.

4. РАСТВОРЫ

4.1. Способы выражения состава раствора

Раствором называют однофазную систему, образованную двумя или более компонентами, состав которой можно изменять непрерывно в определенных пределах. Растворы могут быть жидкими, твердыми или газообразными. Последние часто называют газовыми смесями.

Состав раствора (концентрацию) наиболее часто выражают следующими способами:

- массовым процентом (w),
- мольной долей (x_i),
- числом молей растворенного вещества в 1 дм³ раствора, (молярность C_2),
- числом молей растворенного вещества в 1 кг растворителя (моляльность m_2).

При переходе от одного способа выражения концентрации к другому нужно знать молекулярные массы компонентов и плотности соответствующих растворов.

В ряде случаев применяют понятие *моль раствора* – такое количество раствора, в котором сумма чисел молей компонентов равна единице; и *молярный объем* – объем одного моля раствора V_m .

$$n_1 = X_1, \quad n_2 = X_2, \quad V_m = (n_1 M_1 + n_2 M_2) / d = (X_1 M_1 + X_2 M_2) / d, \quad (4.1)$$

где M_i – молярные массы компонентов, n_i – число молей компонентов, d – плотность раствора.

4.2. Парциальные молярные величины

Любые экстенсивные термодинамические свойства раствора ($Z_{\text{раств}}$) определяются температурой, давлением, природой компонентов и их числом:

$$Z_{\text{раств}} = \varphi(T, P, n_1, n_2, \dots) \quad (4.2)$$

К таким свойствам относятся: внутренняя энергия U , энтальпия H , энергия Гиббса G , объем раствора и другие свойства, пропорциональные количеству раствора.

Парциальной молярной величиной свойства данного компонента (\bar{Z}_i) называют изменение свойства раствора $Z_{\text{раств}}$ при добавлении одного моля данного компонента при постоянных температуре давлении и концентрациях других компонентов. То есть:

$$\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z_{\text{раств}}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, (j \neq i)} \quad (4.3)$$

Так, парциальный молярный объем компонента i определится соотношением:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V_{\text{раств}}}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j, (j \neq i)} \quad (4.4)$$

Парциальные молярные свойства подчиняются правилу аддитивности:

$$\overline{V_{\text{раств}}} = \sum n_i \bar{V}_i. \quad (4.5)$$

Различают *аналитический* и *графический методы* определения парциальных молярных величин компонентов растворов. Аналитический метод использует зависимость общего свойства раствора $Z_{\text{раств}} = \varphi(n_i)$, которая дифференцируется по n_i . В графическом методе это дифференцирование выполняется графически и в основном этот метод используется для бинарных систем. Исходной является зависимость молярного свойства $Z_{\text{раств}}$, например молярного объема, от мольной доли второго компонента, и строится график в координатах $Z_{\text{раств}} - n_2$. При заданной концентрации к полученной кривой проводят касательную, которая отсекает на осях ординат отрезки, равные парциальным молярным свойствам соответствующих компонентов.

Следует отметить, что парциально молярное значение энергии Гиббса \bar{G}_i компонента в растворе принято называть химическим потенциалом компонента μ_i , то есть: $\bar{G}_i = \mu_i$. Химический потенциал зависит от природы компонента и от состава раствора. В общем виде эта зависимость определяется соотношением:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (4.6)$$

В нем μ_i^0 - значение химического потенциала компонента в стандартном состоянии, а a_i - термодинамическая активность его в растворе.

4.3. Идеальные растворы. Закон Рауля

В теории растворов одной из главных является задача выявления зависимости свойств компонента от его концентрации в растворе. Для этого используют различные модели растворов. Простейшей из них

является модель *идеальный раствор*. Идеальным (совершенным) считается раствор, соответствующий следующим двум допущениям.

Первое. Идеальный раствор образуется компонентами, частицы которых энергетически неразличимы, т.е. энергии взаимодействия ε однородных частиц 1 – 1 и 2 – 2 и разнородных 1 – 2 одинаковы.

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \varepsilon_{12} \quad (4.7)$$

При образовании таких растворов не выделяется и не поглощается теплота, а объем раствора равен точно сумме объемов компонентов. Таким образом, идеальный раствор образуется из компонентов без теплового и объемного эффектов.

Второе. Энтропия компонента идеального раствора считается, как в смеси идеальных газов:

$$S_i = S_i^0 - R \ln x_i \quad (4.8)$$

Другой простейшей моделью раствора является предельно (бесконечно) разбавленный раствор. Это такой раствор, в котором концентрация растворенного вещества настолько мала, что энергией взаимодействия частиц растворенного вещества можно пренебречь $\varepsilon_{22}=0$. Если из такого раствора удалить растворитель, то оставшееся растворенное вещество станет идеальным газом. Предельная концентрация растворенного вещества, при которой раствор еще обладает свойствами бесконечно разбавленного, зависит от природы составляющих его компонентов. Так, в расплаве железа концентрация водорода составляет тысячные доли процента, но раствор не является предельно разбавленным. При комнатных температурах раствор мочевины в воде можно считать предельно разбавленным при концентрации несколько процентов.

Поскольку концентрация растворенного вещества очень мала, ближайшими соседями частиц растворителя являются частицы растворителя, то для растворителя предельно разбавленный раствор является идеальным. Для него должен выполняться закон Рауля:

$$\frac{P_1}{P_1^0} = a_1 = x_1 = 1 - x_2 \quad (4.9)$$

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x_2 \quad (4.10)$$

Таким образом, *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно мольной доле растворенного вещества в растворе*. Это правило было сформулировано Раулем на

основании экспериментов и вошло в литературу как закон Рауля. Растворы, для которых это правило выполняется для всех компонентов, называются идеальными. *Любой неидеальный раствор может быть разбавлен растворителем до такой степени, что давление насыщенного пара растворенного вещества станет пропорциональным его концентрации.* Это правило стало называться законом Генри.

$$P_2 = K_G \cdot c_2 \quad (4.11)$$

где P_2 - давление пара (газа) растворенного вещества над раствором;

c_2 - содержание растворенного вещества в растворе, выраженное в любых единицах концентрации;

K_G – коэффициент пропорциональности, константа Генри, зависящий от температуры и способа выражения концентрации.

Закон Генри часто используют для выражения зависимости растворимости газа в жидкости от его давления. Из уравнения (4.11) следует:

$$c_2 = \frac{1}{K_G} P_2 = K'_G \cdot P_2 \quad (4.12)$$

То есть растворимость газа в жидкости пропорциональна его давлению. Коэффициент пропорциональности K'_G (константа Генри) зависит от температуры и природы раствора.

Если при растворении вещество меняет молекулярную форму, закон Генри меняет вид. Так, при растворении в жидком железе водорода, азота, кислорода эти вещества диссоциируют на атомы, и закон Генри приобретает вид:

$$c_2 = K'_G \sqrt{P_2} \quad (4.13)$$

Уравнение (4.13) получило название закона квадратного корня или закона Сивертса.

4.4. Температура кипения и замерзания разбавленных растворов

При добавлении к растворителю нелетучего вещества снижается давление пара над раствором, поэтому температура кипения становится более высокой, чем у чистого растворителя. Повышение температуры кипения $\Delta T_k = T_{\text{кип}} - T_k^0$ раствора моляльности m_2 равно:

$$\Delta T_k = K_{\text{сб}} \cdot m_2 \quad (4.14)$$

Эбулиоскопическая константа $K_{эб}$ зависит только от свойств растворителя, как следует из уравнения:

$$K_{эб} = \frac{R(T_{кип}^0)^2 M_1}{1000\Delta H_{исп1}} \quad (4.15)$$

где M_1 – молярная масса растворителя, а $\Delta H_{исп1}$ – молярная теплота его испарения.

Если растворитель и растворенное вещество не образуют твердого раствора, то из раствора кристаллизуется чистый растворитель при температуре более низкой по сравнению с чистым растворителем:

$$\Delta T_{кр} = K_{кр} \cdot m_2 \quad (4.16)$$

Здесь $\Delta T_{кр} = T_{кр1}^0 - T_{кр}$ – понижение температуры кристаллизации раствора; $K_{кр}$ – криоскопическая константа, зависящая только от свойств растворителя:

$$K_{кр.1} = \frac{R(T_{кр}^0)^2 M_1}{1000\Delta H_{пл1}} \quad (4.17)$$

В уравнении (4.17) $\Delta H_{пл1}$ – молярная теплота плавления растворителя.

Если измерить повышение температуры кипения раствора нелетучего вещества или понижение его температуры отвердевания, можно определить молярную массу растворенного вещества по уравнениям:

$$M_2 = \frac{1000K_{эб}g_2}{g_1\Delta T_{кип}} \quad (4.18)$$

$$M_2 = \frac{1000K_{кр}g_2}{g_1\Delta T_{кр}} \quad (4.19)$$

В уравнениях g_1 и g_2 – массы растворителя и растворенного вещества соответственно.

4.5. Осмотическое давление разбавленных растворов

Осмотическое давление растворенного вещества равно гидростатическому давлению, необходимому, чтобы прекратить проникновение растворителя в раствор через разделяющую их полупроницаемую перегородку. Осмос чрезвычайно важен в биологических системах. В металлургии и технологии твердого топлива осмос почти не встречается. Для разбавленных растворов Вант-Гофф показал, что осмотическое давление равно тому давлению, которое

оказало бы растворенное вещество, если бы оно занимало объем раствора при температуре раствора. Осмотическое давление π связано с молярной концентрацией соотношением:

$$\pi = c_2 \cdot RT \quad (4.20)$$

4.6. Закон распределения. Экстракция

В системе, состоящей из двух несмешивающихся жидкостей третье вещество, способное в них растворяться, распределяется между ними в соответствии с законом распределения. Этот закон утверждает, что отношение активностей третьего компонента в двух равновесных фазах не зависит от концентрации и количеств веществ, участвующих в распределении:

$$\frac{a_1}{a_2} = K_{расп.}; \quad (4.21)$$

где a_1, a_2 – активности распределяющегося вещества в первой и второй фазах; $K_{расп.}$ – константа распределения, зависящая от природы веществ и температуры.

Для разбавленных растворов активности вещества можно заменить концентрациями, и закон распределения получим в виде:

$$\frac{c_1}{c_2} = L \quad (4.22)$$

L – коэффициент распределения вещества, равный отношению равновесных концентраций третьего вещества в двух контактирующих жидкостях. Для разбавленных растворов $L \approx K$.

Если в первой фазе молекулы распределяющегося вещества ассоциируют по схеме $2A = A_2$, а диссоциация или ассоциация во второй фазе отсутствует соотношение (4.22) принимает вид:

$$L = \frac{\sqrt{c_1}}{c_2} \quad (4.23)$$

На распределении вещества между двумя фазами основаны многие технологические процессы в металлургии и химической технологии, в частности, процессы экстрагирования. Экстракция – извлечение вещества из раствора при помощи растворителя, практически нерастворимого в данном растворе. На практике для достаточно полного извлечения растворенного вещества из раствора применяют дробную экстракцию.

Растворенное вещество экстрагируют из раствора несколько раз небольшими порциями соответствующего экстрагента. После n операций экстрагирования одинаковыми порциями экстрагента в исходном растворе остается g_n вещества:

$$g_n = g_0 \left(\frac{LV_1}{LV_1 + V_2} \right)^n \quad (4.24)$$

где g_0 – исходная масса экстрагируемого вещества объемом V_1 ; V_2 – объем растворителя, употребляемый на одно экстрагирование; L – коэффициент распределения.

4.7. Примеры решения задач

Пример 1. Плотность 25%-ного водного раствора NaBr равна 1,223 г/см³. Выразить состав раствора в молярных долях, в моляльности и молярности.

Решение: Определим число молей соли в 100 г раствора. Молекулярная масса NaBr равна 102,9, следовательно

$$n_{\text{NaBr}} = 25/102,9 = 0,243 \text{ моль.}$$

Число молей воды в 100 г раствора $n_{\text{H}_2\text{O}} = 75/18 = 4,167$ моль.

Молярная доля NaBr:

$$X_{\text{NaBr}} = n_{\text{NaBr}} / (n_{\text{NaBr}} + n_{\text{H}_2\text{O}}) = 0,243/4,410 = 0,0551.$$

Моляльность раствора равна $m_2 = 0,243 \cdot 1000/75 = 3,239$ моль на 1000г воды.

Объем 100 г раствора $V = 100/1,223 = 81,77$ см³.

Молярность, или число молей соли в 1 л раствора: $C_2 = 0,243 \cdot 1000/81,77 = 2,97$ моль/л.

Пример 2. Объем водного раствора хлорида натрия описывается уравнением $V_{\text{раств}} = 55,55 V_{\text{H}_2\text{O}} + 16,4m + 2,5m^2 - 1,2m^3$. m-моляльность раствора. Определить объем раствора и парциальный объем хлорида натрия при моляльности раствора $m = 0,5$ моль/1000 г воды.

Решение: $\bar{V}_2 = \frac{dV}{dm} = 16,4 + 5m - 3,6m^2$. При $m=0,5$ получим

$$\bar{V}_2 = \frac{dV}{dm} = 16,4 + 5 \cdot 0,5 - 3,6 \cdot 0,5^2 = 18,0 \text{ см}^3 / \text{моль}$$

$$V_{\text{раств}} = 55,55 \cdot 18 + 16,4 \cdot 0,5 + 2,5 \cdot 0,5^2 - 1,2 \cdot 0,5^3 = 1008,7 \text{ см}^3.$$

Ответ. 1008,7 см³; 18,0 см³/моль.

Пример 3. Парциально-молярный объем растворенного вещества в разбавленном растворе растворителя равен $\bar{V}_2 = a + bm$. Выразить парциально-молярный объем через a, b, m и количественные характеристики растворителя.

Решение: Масса растворителя $g_1 = 1000$ г, число молей растворителя $1000/M_1$.

Число молей растворенного вещества $n_2 = m$. $V = n_1 \cdot \bar{V}_1 + n_2 \cdot \bar{V}_2$

$$V = \int (a + bm) dm = 1000 + am + 0,5bm^2$$

Поскольку раствор разбавленный, парциально-молярный объем растворителя равен его мольному объему $\bar{V}_1 = V_1 = (M_1/d)$; $n_1 = 1000/M_1$; $n_2 = m$;

$$V = 1000 + am + 0,5bm^2 = (1000/M_1) \cdot (M_1/d) + m(a + bm)$$

$$\bar{V}_2 = (1000 + am + 0,5bm^2) - 1000/d / m$$

Пример 4. При 25 °С давление паров воды равно 3159,68 Па. Определить давление паров воды над 10%-ным раствором глицерина ($C_3H_5(OH)_3$), считая раствор идеальным.

Решение: Определим молярную долю глицерина в растворе. Исходная масса раствора 100 г содержит 10 г глицерина ($M_2=92$) и 90 г воды ($M_1=18$). Определим молярную долю глицерина X_2 :

$$X_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{\frac{10}{92}}{\frac{10}{92} + \frac{90}{18}} = 0,0216$$

По уравнению закона Рауля:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = x_2 = \frac{3159,68 - P_1}{3159,68} = 0,0216$$

$$P_1 = 3159,68 - 0,0216 \cdot 3159,68 = 3079,69 \text{ Па}$$

Ответ: 3079,69 Па.

Пример 5. При 22 °С растворимость сероводорода H_2S в анилине при давлении 0,513 кПа равна 10,6 г/л, а при той же температуре и давлении H_2S 1,526 кПа она равна 31,6 г/л. Выполняется ли закон Генри?

Решение:

По закону Генри растворимость газа в жидкости прямо пропорциональна его давлению: $C_2 = K_f \cdot P$. Константа Генри не зависит от давления газа. Определим значение константы при условиях задачи.

$$K_1 = 0,514/10,6 = 0,484 \text{ кПа} \cdot \text{л/г.}$$

$$K_2 = 1,526/31,6 = 0,483 \text{ кПа} \cdot \text{л/г.}$$

Ответ: Закон Генри соблюдается.

Пример 6. Определить температуру кипения четыреххлористого углерода CCl_4 при добавлении 2,5 массовых процентов серы. Температура кипения растворителя 349,8 К. Удельная теплота испарения растворителя равна 195,72 Дж/кг.

Решение: Повышение температуры кипения описывается уравнением:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_{\text{кип}}^0 T_{\text{кип}}^0 M_1}{1000 \Delta H_{\text{исп}}^0} m_2 = \frac{R(T_{\text{кип}}^0)^2 m_2}{1000 l_{\text{исп}}^0}$$

$l_{\text{исп}}$ - удельная теплота испарения, равная молярной теплоте испарения, деленной на молекулярную массу. В результате получим:

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{8,315 \cdot 349,8^2}{1000 \cdot 195,72} \cdot \frac{2,5 \cdot 1000}{97,5 \cdot 32} = 4,16 \text{ K}$$

Раствор будет кипеть при температуре:

$$349,8 + 4,16 = 353,96 \text{ K}$$

Ответ: 353,96 K.

Пример 7. Определить температуру замерзания водного раствора мочевины (карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), содержащего 6,0 г в 100 г раствора. Криоскопическая константа воды равна 1,86 град·1000/моль.

Решение:

Определим моляльность раствора:

$$m_2 = 1000 \cdot g_2 / (M_2 \cdot g_1) = 1000 \cdot 6,0 / (94 \cdot 60) = 1,064 \text{ моль/кг H}_2\text{O}$$

$$\Delta T_{\text{кр}} = K_{\text{кр}} \cdot m_2 = 1,86 \cdot 1,064 = 1,98 \text{ град.}$$

$$\text{Тогда } T_{\text{кр}} = 273 - 1,98 \approx 271 \text{ K} \approx -2,0 \text{ }^\circ\text{C}$$

Ответ: 271 K.

Пример 8. Раствор, содержащий 0,8712 моль/л тростникового сахара, при $T = 291 \text{ K}$ изотоничен с раствором хлорида натрия концентрации 0,50 моль/л. Определить изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа) и кажущуюся степень диссоциации хлорида натрия.

Решение:

Осмотическое давление растворенного вещества определяется уравнением: $\pi = RTc_2$.

Поскольку растворы сахара и хлорида натрия изотоничны, получим:

$$\pi = RTc_{\text{сах}} = iRTc_{\text{NaCl}}$$

$$i = \frac{c_{\text{сах}}}{c_{\text{NaCl}}}$$

$$i = \frac{c_{\text{сах}}}{c_{\text{NaCl}}} = \frac{0,8712}{0,50} = 1,743 = 1 + \alpha(\gamma - 1)$$

При диссоциации хлорида натрия получаются 2 иона ($\gamma=2$) получим $\alpha = i-1 = 0,743$.

Ответ: 74,3 %.

Пример 9. Коэффициент распределения этилового спирта между четыреххлористым углеродом и водой равен 0,0244. Каковы будут концентрации (моль/л) спирта в равновесных растворах, если 0,1 моль распределяется между 300 мл воды и 500 мл CCl_4 ?

Решение:

Обозначим CCl_4 как первый растворитель, а водный слой будет вторым. Пусть n_1 - молей спирта, перешедших в органический слой, тогда n_2 - число молей спирта, оставшегося в воде. В этом случае концентрации спирта в обеих фазах составят:

$$c_1 = \frac{n_1 \cdot 1000}{V_1} = \frac{1000n_1}{500}$$

$$c_2 = \frac{n_2 \cdot 1000}{V_2} = \frac{1000(0,1 - n_1)}{300}$$

$$L = \frac{c_1}{c_2} = \frac{n_1 \cdot 300}{500(0,1 - n_1)} = 0,0244$$

$n_1 = 0,0039$ моль;

Концентрации спирта в фазах составят:

$$c_1 = \frac{0,0039 \cdot 1000}{500} = 0,0078 \text{ моль / л}$$

$$c_2 = \frac{0,0961 \cdot 1000}{300} = 0,3203 \text{ моль / л}$$

Ответ: 0,0078 и 0,3203 моль/л

4.8. Задачи к разделу «Растворы»

Задача 1. В 1 дм^3 (1 л) водного раствора бромид натрия содержится 0,3219 кг соли. Плотность раствора равна $1238,2 \text{ кг/м}^3$. Выразить концентрацию раствора молярностью, моляльностью, молярных долях и массовых процентах.

Задача 2. Плотность 60%-ного раствора ортофосфорной кислоты равна 1426 кг/м^3 . Определить количество молей кислоты в 1 м^3 раствора, в 1000 г растворителя и мольную долю кислоты в растворе.

Задача 3. Объем раствора хлорида натрия связан с числом молей соли n_2 , растворенной в 1000 г воды, уравнением $V = 1000 + 16,4n_2 + 2,5 n_2^2 - 1,2 n_2^3$. Определить парциально-молярный объем хлорида натрия в растворе моляльности 0,5.

Задача 4. Удельный объем водного раствора $V_{уд}$ перекиси водорода связан с массовой долей w перекиси водорода уравнением:
 $V_{уд} = 1,003(1-w) + 0,6935w - 0,036w(1-w)$. Определить парциально-молярные значения объемов воды и перекиси водорода в растворе с $w=0,4$.

Задача 5. Плотность 60%-ного водного раствора метанола равна $0,8946 \text{ г/см}^3$. Парциально-молярный объем воды в этом растворе равен $16,8 \text{ см}^3/\text{моль}$. Определить парциально-молярный объем спирта.

Задача 6. В 20%-ном водном растворе метанола CH_3OH парциально-молярные объемы воды и спирта равны соответственно 18 и $37,8 \text{ см}^3/\text{моль}$. Определить молярный объем раствора.

Задача 7. Определить относительное понижение давления насыщенного пара над раствором, если $0,01$ моля нелетучего вещества, растворено в 500 г воды.

Задача 8. Молярный объем водного раствора азотной кислоты меняется с молярной долей кислоты, как приведено в таблице:

| | | | | | | |
|---|------|------|------|------|------|------|
| X_{HNO_3} | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1 |
| $V_{\text{р-ра}}, \text{ см}^3/\text{моль}$ | 18,0 | 18,5 | 20,3 | 29,0 | 36,5 | 47,8 |

Определить графическим методом парциально-молярные объемы \bar{V}_i компонентов в растворе концентрации $X_{\text{HNO}_3} = 0,5$ и сравнить их молярными объемами V_i^0 .

Задача 9. Молярный объем расплавов системы $\text{Fe} - \text{Si}$ при 1550°C меняется с молярной долей кремния, как приведено в таблице:

| | | | | | | |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| X_{Si} | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1 |
| $V, \text{ см}^3/\text{моль}$ | 8,0 | 8,3 | 8,7 | 9,2 | 9,8 | 10,9 |

Определить графическим методом парциально-молярные объемы \bar{V}_i компонентов в растворе концентрации $X_{\text{Si}} = 0,3$ и сравнить их молярными объемами V_i^0 .

Задача 10. Сколько процентов глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) нужно растворить в воде, чтобы давление водяного пара было на 1% ниже давления насыщенного пара воды.

Задача 11. При температуре $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ давление насыщенного пара воды равно $4,241\text{ кПа}$. Какой должна быть мольная доля нелетучего вещества, чтобы снизить давление пара до $4,024\text{ кПа}$?

Задача 12. При температуре $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении водорода 100 кПа растворимость водорода в жидком железе равна $2,5 \cdot 10^{-3}\text{ мас.}\%$. Определить константу Генри и растворимость водорода в железе при давлении водорода 1 кПа . При растворении молекулы водорода диссоциируют на атомы.

Задача 13. При температуре $1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении азота 100 кПа растворимость азота в жидком железе равна $0,045\text{ мас.}\%$. Определить константу Генри и растворимость азота в железе при давлении азота 1 кПа . При растворении молекулы азота диссоциируют на атомы.

Задача 14. Определить давление паров воды над $5,0\%$ -ным раствором серной кислоты (H_2SO_4) при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, если при этой температуре давление насыщенного пара воды равно $2,337\text{ кПа}$.

Задача 15. Давление насыщенного водяного пара при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно $7,375\text{ кПа}$. Определить давление насыщенного пара воды над раствором CuCl_2 концентрации $10\text{ мас.}\%$.

Задача 16. Определить давление паров воды над $2,31\%$ -ным раствором аммиака NH_3 при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, если при этой температуре давление насыщенного пара воды равно $2,337\text{ кПа}$.

Задача 17. Определить относительное понижение давления пара над раствором, содержащим $0,05$ молей нелетучего вещества в $500\text{ г H}_2\text{O}$.

Задача 18. Давление паров воды при $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ равно $7,3754\text{ кПа}$. Вычислить давление паров воды при той же температуре, если в 360 г воды растворить $18,412\text{ г}$ глицерина ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$).

Задача 19. Определить относительное понижение давления пара над водным 10% -ным раствором H_3PO_4 .

Задача 20. При температуре $376\text{ }^{\circ}\text{C}$ давление паров ртути равно 100 кПа . Определить давление паров ртути над раствором нелетучего серебра с мольной долей $0,05$.

Задача 21. Раствор, содержащий 5 г нелетучего вещества в 25 г CCl_4 , кипит при $81,5^\circ\text{C}$. Определить молярную массу вещества, если температура кипения растворителя $76,8^\circ\text{C}$ и эбуллиоскопическая константа равна $5,02$.

Задача 22. Сколько глицерина ($M=92$) надо растворить в 1000 г воды, чтобы понизить температуру замерзания на $0,1$ град? $K_{\text{кр}}=1,86$.

Задача 23. Криоскопическая константа уксусной кислоты равна $3,9$ град·1000/моль, а температура кристаллизации $16,7^\circ\text{C}$. Определить молярность примеси раствора уксусной кислоты, замерзающего при $16,1^\circ\text{C}$.

Задача 24. Чистая ртуть кипит при 357°C , а 10%-ный раствор нелетучего олова при $368,6^\circ\text{C}$. Определить молярную теплоту испарения ртути.

Задача 25. Чистый кадмий затвердевает при 321°C , а 10%-ный раствор висмута в кадмии – при 312°C . Определить теплоту плавления кадмия.

Задача 26. Коэффициент распределения SO_2 между водой и хлороформом равен $0,953$. Сколько воды нужно добавить к 1 литру хлороформа, чтобы извлечь $12,5\%$ SO_2 ?

Задача 27. Коэффициент распределения лимонной кислоты между водой и эфиром равен 155 . Сколько воды нужно добавить к 25 мл раствора кислоты в эфире, чтобы извлечь из него 50% кислоты?

Задача 28. Коэффициент распределения уксусной кислоты между водой и эфиром равен $1,87$. Сколько воды нужно добавить к 50 мл раствора кислоты в эфире, чтобы извлечь из него 50% кислоты?

Задача 29. Коэффициент распределения серы между металлом и оксидным расплавом (шлаком) при 1550°C равен 10 . Определить концентрацию серы в шлаке при ее содержании в металле $0,045\%$.

5. ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Электрохимия – раздел физической химии, изучающий закономерности перехода энергии химических реакций в электрическую и наоборот. Эти процессы происходят в растворах электролитов и расплавах и имеют большое значение в металлургии и химической технологии.

5.1. Электролитическая диссоциация

Электролиты – это вещества, которые подвергаются электролитической диссоциации, вследствие чего их растворы или расплавы пропускают электрический ток. С физической точки зрения это проводники второго рода. В них электрический ток переносится ионами (электрически заряженными атомами или группой атомов).

Электролитическая диссоциация данного электролита в растворе характеризуется степенью диссоциации α , которая равна доле исходных молекул, распавшихся на ионы. Одно – одновалентный электролит типа уксусной кислоты CH_3COOH , диссоциирует по схеме:



Константа равновесия этого процесса называется константой диссоциации K_d связана со степенью диссоциации и молярной концентрацией C уравнением:

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (5.2)$$

Константа диссоциации слабых электролитов зависит от температуры и природы веществ.

5.2. Электропроводность растворов электролитов

Электрическое сопротивление R проводника зависит от его природы, длины l , площади поперечного сечения S :

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (5.3)$$

где ρ - удельное сопротивление проводника.

Величина, обратная удельному сопротивлению, называется удельной электропроводностью:

$$\chi = \frac{1}{\rho}$$

(5.4)

Это проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами площадью 1 м^2 и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

В системе СИ размерность удельной электропроводности $\text{ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, или $1 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$; в системе СГС - $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. $1 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Удельная электропроводность раствора определяется экспериментально. Электропроводность раствора определяют по уравнению:

$$\chi = \frac{l}{SR} = \frac{\text{const}}{R}$$

(5.5)

где *const* – постоянная ячейки, определяемая ее конструкцией, то есть формой электродов и расстоянием между ними.

Для физико-химического анализа более удобна молярная электропроводность λ , так как эта величина приведена к одному моль – эквиваленту электролита. Молярная электропроводность λ связана с удельной электропроводностью χ соотношением:

$$\lambda = \frac{\chi}{c_2} \quad (5.6)$$

Молярная электропроводность λ – это электропроводность такого объема раствора электролита данной концентрации, который (раствор) содержит один моль – эквивалент данного электролита и который помещен между двумя плоско – параллельными электродами, расположенными друг от друга на расстоянии 1 м .

Размерность λ – $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Для слабых электролитов молярная электропроводность монотонно уменьшается с ростом концентрации раствора, так как при этом уменьшается степень диссоциации электролита.

$$\lambda = \alpha \cdot \lambda_{\infty} \quad (5.7)$$

Здесь λ_{∞} - предельная молярная электропроводность, когда степень диссоциации электролита равна единице, то есть когда он диссоциирован полностью. Эта величина экспериментально не определяется, а рассчитывается согласно первому закону Кольрауша.

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{+} + \lambda_{\infty}^{-}$$

(5.8)

В этом уравнении λ_{∞}^{+} и λ_{∞}^{-} предельные молярные электропроводности ионов, зависящие от природы иона и температуры. Их называют подвижностями ионов можно найти в справочнике. Для слабых разбавленных электролитов $\lambda_{\infty}^{+} \approx \lambda_{+}$ и $\lambda_{\infty}^{-} \approx \lambda_{-}$.

Через молярные электропроводности можно выразить константу диссоциации слабого электролита:

$$K_{д} = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)}$$

(5.9)

Для сильных электролитов степень диссоциации близка к единице, однако с ростом концентрации электролита молярная электропроводность также монотонно уменьшается. Согласно второму закону Кольрауша, молярная электропроводность разбавленных растворов сильных электролитов хорошо описывается эмпирической формулой

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{c_2}, \quad (5.10)$$

где a – постоянная величина. Экстраполируя прямую линию, изображающую зависимость $\lambda = \varphi(\sqrt{c_2})$, до пересечения с осью ординат ($c_2=0$), определяют λ_{∞} .

5.3. Скорости и числа переноса ионов

В отсутствие электрического поля ионы и молекулы совершают хаотические тепловые движения. При наложении постоянного электрического поля заряженные частицы (ионы) приобретают направленное движение к катоду и аноду, перенося Q_{+} и Q_{-} кулонов электричества к соответствующим электродам. Количество положительных и отрицательных зарядов в растворе одинаково, они перемещаются с разными скоростями и переносят различное количество электричества. Числом переноса ионов называют долю (часть) электричества, перенесенного ионами данного сорта.

$$t_{+} = \frac{Q_{+}}{Q} = \frac{Q_{+}}{Q_{+} + Q_{-}}; \quad t_{-} = \frac{Q_{-}}{Q} = \frac{Q_{-}}{Q_{+} + Q_{-}} \quad (5.11)$$

Если напряженность равна единице (1В/м), скорость иона называют абсолютной v^0 . В этом случае получим для чисел переноса:

$$t_+ = \frac{v_+^0}{v_+^0 + v_-^0} ; \quad t_- = \frac{v_-^0}{v_+^0 + v_-^0} \quad (5.12)$$

Далее, поскольку подвижность иона связана с его скоростью $\lambda_+ = Fv_+^0$ и $\lambda_- = Fv_-^0$, где F – где F – число Фарадея, получим:

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad \text{и} \quad t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \quad (5.13)$$

$$t_+ + t_- = 1 \quad (5.14)$$

Известны системы, в которых электрический ток переносится в основном ионами одного сорта. Они называются униполярными электролитами. Такими электролитами являются многие силикатные расплавы, содержащие крупные многоатомные неподвижные анионы и потому являющиеся катионными проводниками.

5.4. Активность электролитов

Активность электролита в растворе выражается через активности его ионов, равные:

$$a_{\pm} = \gamma_+ m_+ ; a_- = \gamma_- m_- \quad (5.15)$$

где γ_+ и γ_- - коэффициенты активности ионов;
 m_+ и m_- - их моляльности.

Для предельно разбавленного раствора активность иона равна его концентрации, т.к. коэффициенты активности равны единице.

Поскольку активности ионов определить сложно, пользуются средним значением коэффициента активности:

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}} \quad (5.16)$$

Для бинарного раствора электролита типа NaCl средняя моляльность m_{\pm} равна моляльности m_2 .

Средняя активность электролита связана с активностями ионов соотношением:

$$a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-} \quad (5.17)$$

Средний коэффициент активностей ионов определяется аналогично:

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-} \quad (5.18)$$

Активность электролита: $a_2 = a_+ \cdot a_- = a_{\pm}^2$ (5.19)

Коэффициент активности определяется аналогично:

$$\gamma_2 = \gamma_+ \cdot \lambda_- = \gamma_{\pm}^2 \quad (5.20)$$

Теория сильных электролитов дает следующее соотношение для среднего коэффициента активностей:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A z_+ z_- \sqrt{J} \quad (5.21)$$

где z_+ , z_- – заряд иона; A – коэффициент, зависящий от температуры и природы растворителя. При 298 К в водных растворах он равен 0,509. J – ионная сила раствора электролита.

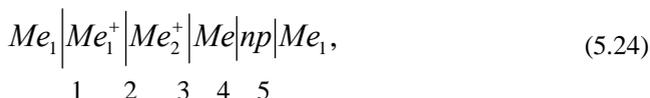
$$J = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (5.22)$$

Для бинарного электролита:

$$J = m_2 \quad (5.23)$$

5.5. Электродвижущие силы и электродные потенциалы

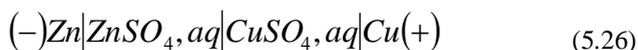
Устройства, в которых энергия окислительно-восстановительной реакции превращается в химическую, называются гальваническими элементами. Простейший гальванический элемент можно изобразить схемой:



где Me_1 и Me_2 – электроды; Me_1^+ и Me_2^+ – растворы солей, пр – проводник, соединяющий электроды.

На каждой границе раздела фаз возникает скачок потенциала. ЭДС гальванического элемента (E) равна алгебраической сумме всех скачков потенциала цепи: $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4 + \varepsilon_5$, (5.25)

ЭДС соответствует разности потенциалов на полюсах обратимого электрохимического элемента. Она считается положительной, если электрохимическая цепь записана так, что катионы проходят в растворе слева направо, и в том же направлении перемещаются электроны во внешней цепи. Левый электрод отрицателен, а правый – положителен. Если схему элемента записать наоборот, ЭДС его считается отрицательной. Примером является элемент Якоби-Даниэля, которому соответствует цепь:

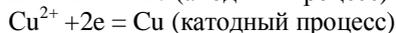
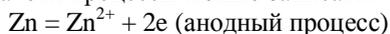


Вертикальной чертой обозначена граница между электролитами. Если устранен диффузный потенциал, эту границу раздела обозначают двойной вертикальной чертой:

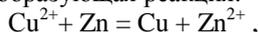


В схеме не показаны соединительные провода, а символы аq показывает, что растворы водные.

ЭДС элемента определяется природой растворов и электродов, поэтому ее представляют как разность потенциалов соответствующих электродов, т.е. его полуэлементов. $E = \varepsilon_+ - \varepsilon_-$, где ε_+ и ε_- - электродные потенциалы положительного и отрицательного электродов соответственно. На отрицательном электроде (аноде) протекает процесс окисления, а на положительном (катоде) – восстановления. Для медно-цинкового элемента эти процессы можно записать:



Суммарная токообразующая реакция:



или в полном виде:



Максимальная полезная работа $A_{\text{макс}}$ процесса равна убыли энергии Гиббса в изобарно-изотермическом процессе:

$$A_{\text{макс}}^1 = -\Delta G_{p,T} = zFE$$
 (5.29)

где $\Delta G_{p,T}$ – изменение энергии Гиббса реакции,

z – число моль-эквивалентов любого из веществ, претерпевающих превращение в реакции,

F – число Фарадея 96500 Кл/моль.

Изменение энтропии реакции рассчитывают по уравнению:

$$\Delta S_T = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$
 (5.30)

где $(\partial E / \partial T)_p$ – температурный коэффициент ЭДС.

Тепловой эффект токообразующей реакции рассчитывается по уравнению:

$$\Delta H = -zFE + TzF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$
 (5.31)

Поскольку константа равновесия связана со стандартным сродством реакции $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_a$, получим:

$$zFE^0 = RT \ln K_a; \quad (5.32)$$

где E^0 – стандартное значение ЭДС.

Фактическая ЭДС элемента равна:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \Pi_a \quad (5.33)$$

где Π_a – произведение фактических активностей ионов.

Таким образом, измеряя ЭДС гальванического элемента, можно определить термодинамические характеристики реакции.

5.6. Типы электродов

Электродный потенциал полуэлемента, то есть электрода, на котором протекает реакция: $Me^{z+} + ze = Me$, (где Me^{z+} и Me – окисленная и восстановленная форма вещества), рассчитывают по уравнению Нернста:

$$\varepsilon_{Me^{z+}/Me} = \varepsilon_{Me^{z+}/Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_o}{a_e} \quad (5.34)$$

где ε - потенциал электрода; ε^0 - стандартный потенциал электрода (при $a_o = a_e = 1$), a_o и a_e – активности восстановленной и окисленной формы вещества, вступающего в реакцию.

Электроды гальванических элементов делят на следующие основные типы:

Электроды первого рода – обратимые по катиону, имеющего общую природу с материалом электрода. Потенциал такого электрода возникает за счет реакции:



В соответствии с формулой Нернста, величина электродного потенциала таких электродов равна:

$$\varepsilon_{Me^{z+}/Me} = \varepsilon_{Me^{z+}/Me}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}, \quad (5.36)$$

Стандартное значение потенциала предполагает активность катионов металла, равную единице. В качестве примера рассмотрим медный электрод в растворе соли меди: $Cu^{2+}|Cu$. Реакция на таком электроде: $Cu^{2+} + 2e = Cu$. Электродный потенциал в соответствии с уравнением Нернста запишется в виде:

$$\varepsilon_{Cu^{2+}} = 0,337 + \frac{8,31 \cdot T}{2 \cdot 96500} \ln a_{Cu^{2+}}$$

(5.37)

где 0,337 – стандартный электродный потенциал медного электрода (В).

Электроды второго рода состоят из металла, покрытого слоем его малорастворимой соли и погруженного в раствор хорошо растворимой соли, содержащей тот же анион. Потенциал такого электрода устанавливается за счет реакции:



Величина электродного потенциала определяется соотношением:

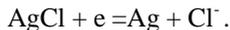
$$\varepsilon_{A^{z-}/MA,M} = \varepsilon_{A^{z-}/MA,M}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{A^{z-}} \quad (5.39)$$

где $a_{A^{z-}}$ - активность анионов в растворе.

Примером может быть хлорсеребряный электрод



его потенциал устанавливается за счет реакции:

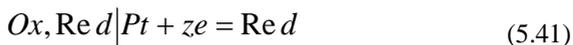


Формула Нернста для этого электрода запишется в виде:

$$\varepsilon_{Cl^- / AgCl, Ag} = 0,222 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (5.40)$$

где 0,222 – величина стандартного электродного потенциала данного электрода (В).

Окислительно-восстановительные электроды состоят из инертного металла (золото, платина, графит), погруженного в раствор соли, содержащий окисленную и восстановленную формы вещества. Электродная реакция для простейшего случая заключается в изменении заряда ионов:



где Ox и Red - окисленная и восстановленная формы вещества. Величина электродного потенциала такого электрода равна:

$$\varepsilon_{Ox, Red | Pt} = \varepsilon_{Ox, Red | Pt}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (5.42)$$

Примером может служить электрод из платины, опущенной в раствор хлоридов олова (II) и (IV). Потенциал такого электрода равен:

$$\varepsilon_{Sn^{4+}, Sn^{2+} | Pt} = 0,150 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Sn^{4+}}}{a_{Sn^{2+}}} \quad (5.43)$$

где 0,150 – величина стандартного электродного потенциала данного электрода.

5.7. Примеры решения задач

Пример 1. Константа диссоциации масляной кислоты C_3H_7COOH равна $1,54 \cdot 10^{-5}$. Определить степень диссоциации кислоты в водном растворе при разведении $1/c=1024$ л/моль, концентрацию ионов водорода в нем и молярную (эквивалентную) электропроводность λ_{∞} , если $\lambda = 41,3 \cdot 10^{-4}$ Ом \cdot м²/моль \cdot с.

Решение:

Определим концентрацию кислоты:

$$C = 1/1024 = 0,000978 \text{ моль/л}$$

По уравнению (5.1) определим степень диссоциации кислоты:

$$1,54 \cdot 10^{-5} = \frac{0,000978 \cdot \alpha^2}{(1-\alpha)}, \quad \alpha = 0,118.$$

Тогда концентрация ионов водорода равна:

$$C_{H^+} = \alpha \cdot C = 0,118 \cdot 0,000978 = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Предельная молярная (эквивалентная) электропроводность раствора равна: $\lambda_{\infty} = \lambda/\alpha = 41,3/0,118 = 350$ См \cdot м²/с \cdot моль

Ответ: 0,118; 1,15 моль/л; 350 См \cdot м²/с \cdot моль.

Пример 2. Молярная (эквивалентная) электропроводность λ_{∞} раствора KCl равна $130,1 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹м²/с. Число переноса катиона калия равно 0,496. Определить подвижности ионов.

Решение:

Число переноса связано с подвижностями ионов уравнением:

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-}$$

Тогда $\lambda_- = t_- (\lambda_+ + \lambda_-) = t_- \cdot \lambda_{\infty} = 0,496 \cdot 130,1 \cdot 10^{-4} = 65,5 \cdot 10^{-4}$.

$$t_+ = 1 - t_- = 0,496. \quad \lambda_+ = 0,496 \cdot 130,1 \cdot 10^{-4} = 64,5 \cdot 10^{-4}$$

Ответ: $64,5 \cdot 10^{-4}$ и $65,5 \cdot 10^{-4}$ См \cdot м²/В \cdot с.

Пример 3. Абсолютные скорости движения ионов Ca^{2+} и NO_3^- соответственно равны $6,2 \cdot 10^{-8}$ и $7,4 \cdot 10^{-8}$ м/с. Определить числа переноса ионов.

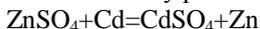
Решение:

$$t_+ = \frac{v_+^0}{v_+^0 + v_-^0} \quad \text{и} \quad t_- = 1 - t_+$$

Тогда $t_+ = 6,2 / (6,2 + 7,4) = 0,456$; $t_- = 1 - 0,456 = 0,544$

Ответ: 0,456 и 0,544.

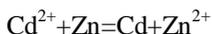
Пример 4. Вычислить константу равновесия реакции:



и максимальную полезную работу изобарно-изотермического процесса при 298 К и активностях ионов цинка 0,001 и кадмия 0,125. Стандартные электродные потенциалы равны:

$$\varepsilon_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}, \quad \varepsilon_{\text{Cd}^{2+}, \text{Cd}}^0 = -0,402 \text{ В}.$$

Решение: Согласно стандартным электродным потенциалам реакция запишется:



$$\text{Согласно уравнению } \ln K_a = -\frac{zFE^0}{RT}$$

$$\varepsilon^0 = -0,402 + 0,763 = 0,351 \text{ В}.$$

$$\ln K_a = \frac{2 \cdot 96500 \cdot 0,351}{8,31 \cdot 298} = 28,15$$

Тогда

$$K_a = 1,7 \cdot 10^{12}$$

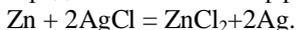
Рассчитаем ЭДС элемента:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} = 0,351 + \frac{8,31 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \ln \frac{0,125}{0,001} = 0,413 \text{ В}$$

$$A_{\text{макс}} = n \cdot F \cdot E = 2 \cdot 96500 \cdot 0,413 = 79700 \text{ Дж}$$

Ответ: $K_a = 1,7 \cdot 10^{12}$; $E = 79,7 \text{ кДж/моль}$.

Пример 5. Определить тепловой эффект реакции:



ЭДС элемента, работающего за счет этой реакции, равна 1,015 В при 273 К. Температурный коэффициент э.д.с. равен $\partial\varepsilon/\partial T = -4,02 \text{ В/К}$.

Решение:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E = -2 \cdot 96500 \cdot 1,015 = -195895 \text{ Дж}.$$

$$\Delta S = zF(\partial\varepsilon/\partial T)_P = -2 \cdot 96500 \cdot 4,02 = -77,59 \text{ Дж/К}.$$

$$\text{Тогда } \Delta H = \Delta G + T\Delta S = -195895 - 273 \cdot 77,59 = -217100 \text{ Дж}$$

Ответ: -217,1 кДж

Пример 6. Растворимость хлорида серебра в воде при 298 К равна $1,31 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Вычислить растворимость этой соли в растворе КСl с $C = 0,1$ моль/л. Для КСl средний коэффициент активности $\gamma_{\pm} = 0,769$.

Решение:

Произведение растворимости рассчитываем по уравнению: $\Pi_{\text{AgCl}} = a_+ \cdot a_- \approx C_+ \cdot C_- = (1,31 \cdot 10^{-5})^2 = 1,73 \cdot 10^{-10}$, где C_+ и C_- - концентрации ионов серебра и хлора. Будем считать, что обе соли сильные электролиты, то есть диссоциированы нацело. Поскольку концентрация ионов хлора от хлорида серебра незначительна, концентрация ионов серебра определяется в основном хлоридом калия, тогда:

$$a_{\text{Cl}^-} = \gamma_{\pm} \cdot c_{\text{Cl}^-} = 1,31 \cdot 10^{-5} \cdot 0,769 = 7,69 \cdot 10^{-2}$$

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{\Pi_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} = \frac{1,73 \cdot 10^{-10}}{7,69 \cdot 10^{-2}} = 2,25 \cdot 10^{-9}$$

Ответ: $2,25 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

5.8. Задачи к разделу «Электрохимия»

Задача 1. Абсолютные скорости движения ионов Sr^{2+} и Cl^- в разбавленном растворе при 291 К равны $5,2 \cdot 10^{-8}$ и $6,8 \cdot 10^{-8}$ м²/В·с. Определить подвижности и числа переноса ионов.

Задача 2. Эквивалентная (молярная) электропроводность при бесконечном разбавлении KClO_4 равна $12,28 \cdot 10^{-3}$ м²См/В·с. Число переноса аниона равно 0,481. Определить подвижности ионов.

Задача 3. Эквивалентная (молярная) электропроводность раствора хлорида калия приведена в таблице:

| | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|
| C, моль/л | 0,02 | 0,01 | 0,005 | 0,001 |
| λ , м ² См/с В · 10 ³ | 13,83 | 14,13 | 14,36 | 14,69 |

Определить графически предельную электропроводность λ_{∞} .

Задача 4. Число переноса хлорид - аниона в бесконечно разбавленном растворе хлорида аммония равно 0,502. Молярная (эквивалентная) электропроводность при бесконечном разбавлении равна $13,05 \cdot 10^{-3}$ м²См/с В. Определить подвижности ионов.

Задача 5. Определить степень диссоциации воды при 25 °С, если электропроводность чистой воды равна $5,5 \cdot 10^{-10}$ См/м. Подвижности ионов при бесконечном разбавлении взять из справочника.

Задача 6. Постоянная const измерительной ячейки равна $6,0 \cdot 10^{-3}$ м⁻¹. В ячейку залили раствор уксусной кислоты концентрации 0,01 моль/л. Электрическое сопротивление ячейки равно 5770 Ом. Определить эквивалентную электропроводность раствора.

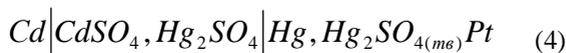
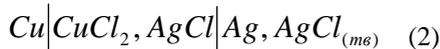
Задача 7. Определить активность HCl в водном растворе при $m=0,02$ моль/кг, если известно, что средний коэффициент активности HCl равен 0,894.

Задача 8. Определить активность и среднюю активность сульфата цинка в 0,1 моляльном растворе, если $\gamma_{\pm}=0,148$.

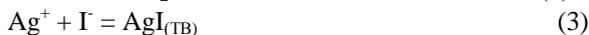
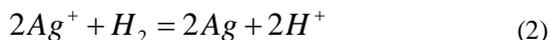
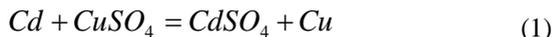
Задача 9. Ионная сила раствора хлорида калия равна 0,2. Какова его моляльность? Какова должна быть моляльность раствора хлорида бария в водном растворе, если ионная сила раствора равна 0,2?

Задача 10. Вычислить активность Na_2SO_4 , HCl и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в растворах с концентрацией этих электролитов 0,1м. Данные о среднем коэффициенте активности взять в справочнике.

Задача 11. Написать уравнения реакций, протекающих в приведенных ниже элементах.

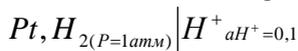


Задача 12. Как должны быть составлены элементы и полуэлементы, чтобы в них протекали реакции.



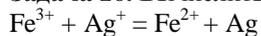
Задача 13. По данным о стандартных потенциалах установить, возможна ли реакция $\text{Ag}_{(тв)} + \text{Fe}^{3+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+$ в водном растворе при 298 К. Рассчитать константу равновесия реакции.

Задача 14. Определить потенциал электрода

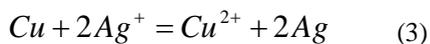
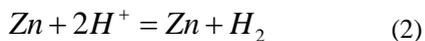
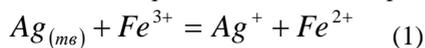


Задача 15. Определить стандартный электродный потенциал полуэлемента: $\text{Ag}, \text{AgI}_{(тв)} \left| \text{KI} \right. a_{\text{I}^-}=1$ по справочным данным о произведении растворимости AgI и нормальном электродном потенциале Ag, Ag^+ .

Задача 16. Вычислить константу равновесия реакции при 25 °С:



Задача 17. Пользуясь справочными данными о стандартных электродных потенциалах, определить константы равновесия следующих реакций:



6. АДСОРБЦИЯ

6.1. Теоретическая часть

Адсорбция – один из видов сорбционных процессов, заключающийся в поглощении вещества поверхностью другого. Вещество, поглощающее, называется адсорбентом, а поглощаемое – адсорбтивом.

Причиной возникновения адсорбции является асимметрия силового поля частиц адсорбента в его поверхности, приводящая к поглощению молекул газа или жидкости, с которыми контактирует адсорбент. По природе межмолекулярных сил, вызывающих адсорбцию, различают физическую и химическую адсорбцию.

Физическая адсорбция вызывается в основном межмолекулярными силами Ван-дер-Ваальса и является обратимой, иногда полимолекулярной и не является активационным процессом. При физической адсорбции выделяется небольшое количество теплоты. В основном этот вид адсорбции наблюдается при низких температурах (ниже комнатных) и уменьшается с температурой.

Химическая адсорбция вызвана взаимодействием химических (валентных) сил, поэтому необратима, в пределе мономолекулярная, и подобно химическим реакциям характеризуется энергией активации. При химической адсорбции выделяется теплота в большем количестве, чем при физической. Этот вид адсорбции наблюдается при повышенных температурах.

Адсорбция зависит от природы адсорбента и адсорбтива, концентрации (давления) и температуры. Влияние этих факторов в простейших случаях рассмотрено ниже.

При постоянной температуре влияние концентрации описывается уравнением Лэнгмюра:

$$a = a_{\max} \frac{KC}{1 + KC}, \quad (6.1)$$

где C – концентрация адсорбента в растворе, K – константа равновесия процесса адсорбции, a – адсорбция, a_{\max} – максимальная адсорбция, т.е. при образовании на поверхности адсорбента мономолекулярного слоя адсорбтива. Обычно адсорбция выражается количеством вещества (моль) или его массой, поглощенного единицей поверхности или единицей

массы адсорбента: (моль/ м²) или (моль/г). Адсорбцию газа металлом часто выражают объемом газа при нормальных условиях, поглощенного одним или 100 г металла.

При адсорбции газа можно заменить концентрацию парциальным давлением газа:

$$a = a_{\max} \frac{KP}{1 + KP}. \quad (6.2)$$

Уравнения (6.1) и (6.2) при высоких значениях концентрации и давления приводят к максимальному значению адсорбции, т.е. при образовании на поверхности адсорбента мономолекулярного слоя адсорбтива. Эти уравнения можно привести к виду:

$$\frac{c}{a} = \frac{c}{a_{\max}} + \frac{1}{a_{\max} K} \quad \text{или} \quad \frac{p}{a} = \frac{p}{a_{\max}} + \frac{1}{a_{\max} K}. \quad (6.3)$$

В координатах $\frac{c}{a} = \varphi(c)$ или $\frac{p}{a} = \varphi(p)$ изотерма адсорбции

представляет прямую линию с угловым коэффициентом $\frac{1}{a_{\max}}$. Таким

образом, если в опыте адсорбция не достигает максимального значения, то это значение можно определить по угловому коэффициенту прямой в указанных координатах.

Влияние температуры на равновесие процесса адсорбции качественно определяется принципом Ле Шателье. Этот процесс сопровождается выделением теплоты, поэтому при повышении температуры адсорбция убывает. Это справедливо только для равновесия физической и химической адсорбции, т.е. при низких и высоких температурах. В области средних температур, зависящих от природы системы, часто наблюдают увеличение адсорбции, связанное с отсутствием равновесия и переходом от физической адсорбции к химической. Количественно влияние температуры описывается уравнением изобары адсорбции:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}, \quad (6.4)$$

$$\text{или} \quad \Delta H_{adc} = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{a_{\max,2}}{a_{\max,1}} \quad (6.5)$$

Таким образом, для определения теплового эффекта адсорбции $\Delta H_{адс}$ достаточно определить величину предельной адсорбции a_{max} при двух различных температурах T_1 и T_2 .

Если известна площадь S_0 , занимаемая одной молекулой адсорбтива при образовании на поверхности адсорбента мономолекулярного слоя адсорбированного вещества, можно определить величину площади поверхности адсорбента, занятой одной молекулой адсорбтива. На этом основано определение удельной поверхности пористых веществ, то есть, поверхности одного грамма адсорбента:

$$S_{уд} = \frac{N_0 S_0 a_{max}}{m_{адс}}, \quad (6.6)$$

где N_0 – число Авогадро; $m_{адс}$ - масса адсорбента, г.

Особое положение занимает адсорбция растворенного вещества на поверхности жидкого раствора. Состав поверхностного слоя раствора отличается от состава объема раствора ввиду асимметрии силового поля молекул на границе раствор – газ. Концентрация молекул со слабым силовым полем на поверхности раствора превышает их концентрацию в глубине раствора. Такие вещества называют поверхностно-активными (ПАВ). В водных растворах поверхностно-активными являются практически все органические водорастворимые вещества. В расплавах на основе железа – это кислород, сера, фосфор. Неорганические соли поверхностно-инактивны, то есть повышают поверхностное натяжение. По отношению к жидкому железу поверхностно-инактивными являются молибден, вольфрам, хром.

Уравнения для расчета избытка вещества на поверхности растворов довольно сложные. Для разбавленных растворов Гиббс предложил уравнение для определения адсорбции растворенного вещества:

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c_2} \right)_S, \quad (6.7)$$

где Γ_2 - адсорбция растворенного вещества на поверхности раствора, то есть разность его концентраций в поверхности и в объеме раствора, выражаемая в молях на единицу поверхности раствора. Адсорбция вещества на поверхности раствора Γ_2 является аналогом адсорбции вещества твердым адсорбентом a , рассмотренной выше. Различное обозначение – дань памяти Гиббсу. Величина производной от

поверхностного натяжения раствора по концентрации растворенного вещества $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial c_2}\right)_s$ называется его поверхностной активностью. Таким

образом, определив изменение поверхностного натяжения раствора в зависимости от его концентрации, можно определить величину адсорбции растворенного вещества на поверхности раствора. Измерив поверхностное натяжение раствора различных концентраций и продифференцировав в различных точках полученную изотерму поверхностного натяжения, находят изменение адсорбции Γ_2 при различных концентрациях. Полученная изотерма адсорбции $\Gamma_2 = \varphi(c_2)$ описывается уравнением Лэнгмюра, а величина максимальной адсорбции обозначается Γ_∞ . Тогда величина площади, занимаемой в насыщенном слое молекулой растворенного вещества, определится уравнением:

$$S_0 = \frac{1}{N_0\Gamma_\infty} \quad (6.8)$$

6.2. Примеры решения задач

Пример 1. К активированному углю массой 3 г прилили 100 мл водного раствора уксусной кислоты концентрации 1,5 моль/л. После установления равновесия адсорбции определили остаточную концентрацию кислоты в растворе 0,53 моль/л. Определить величину адсорбции кислоты углем и удельную поверхность адсорбента, считая адсорбцию предельной, а площадь, занимаемую молекулой кислоты в адсорбционном слое, равной $30 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

Решение

Определим адсорбцию кислоты углем:

$$a = \frac{(c_1 - c_2)V}{1000m_{\text{адс}}} = \frac{(1,5 - 0,53) \cdot 100}{1000 \cdot 3} = 0,0323 \text{ моль/г}$$

Удельная поверхность адсорбента составляет:

$$S_{\text{уд}} = N_0 S_0 a_{\text{макс}} = 6.06 \cdot 10^{23} \cdot 30 \cdot 10^{-20} \cdot 0,0323 = 587 \text{ м}^2/\text{г}$$

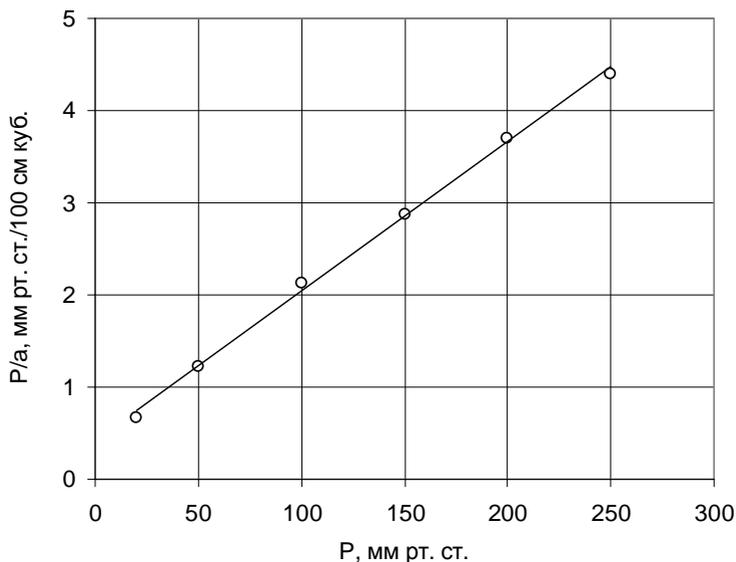
Ответ. 0,0323 моль/г; 587 м²/г.

Пример 2. В таблице приведена адсорбция азота (a) на активированной меди при 90 К и разных давлениях (P).

| | | | | | | |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| P , мм Hg | 20 | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 |
| a , $\text{см}^3 / 100\text{г}$ | 30 | 39 | 47 | 52 | 54 | 57 |
| P/a , мм/100 см^3 | 0,66 | 1,22 | 2,13 | 2,88 | 3,70 | 4,39 |

Определить максимальную адсорбцию a_{\max} и удельную поверхность меди, если $S_0 = 10,3 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.

Решение. Изотерма адсорбции не достигла насыщения, поэтому величину a_{\max} найдем графически.



Определим величину P/a , добавив еще одну строку таблицы. На графике видно, что зависимость практически линейная. Прямая линия проходит через вторую и четвертую точки. Угловой коэффициент прямой равен 0,0168. Тогда

$$a_{\max} = \frac{1}{0,068} = 59,5 \frac{\text{см}^3}{100\text{г}},$$

$$a_{\max} = \frac{1}{0,0168} = 59,5 \text{ см}^3 / 100\text{г} = \frac{59,5}{22400} = 2,65 \cdot 10^{-3} \text{ моль} / 100\text{г},$$

$$S_{\text{уд}} = \frac{N_0 S_0 a_{\text{max}}}{m_{\text{адс}}} = \frac{6,06 \cdot 10^{23} \cdot 10,3 \cdot 10^{-20} \cdot 2,65 \cdot 10^{-3}}{100} = 1,25 \text{ м}^2 / \text{г}.$$

Ответ: 2,65 ммоль/100г; 1,25 м²/г.

Пример 3. Химическая адсорбция СО на палладии при температуре

370 К равна 99 см³/100 г Pd, а при 470 К 27,5 см³/100 г. Определить тепловой эффект адсорбции.

Решение. Тепловой эффект адсорбции может быть рассчитан, если известна величина адсорбции, как минимум, при двух различных температурах:

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{8,31 \cdot 470 \cdot 370}{470 - 370} \ln \frac{27,5}{99} = -18510 \text{ Дж} / \text{моль}$$

Ответ: -18,5 кДж/моль.

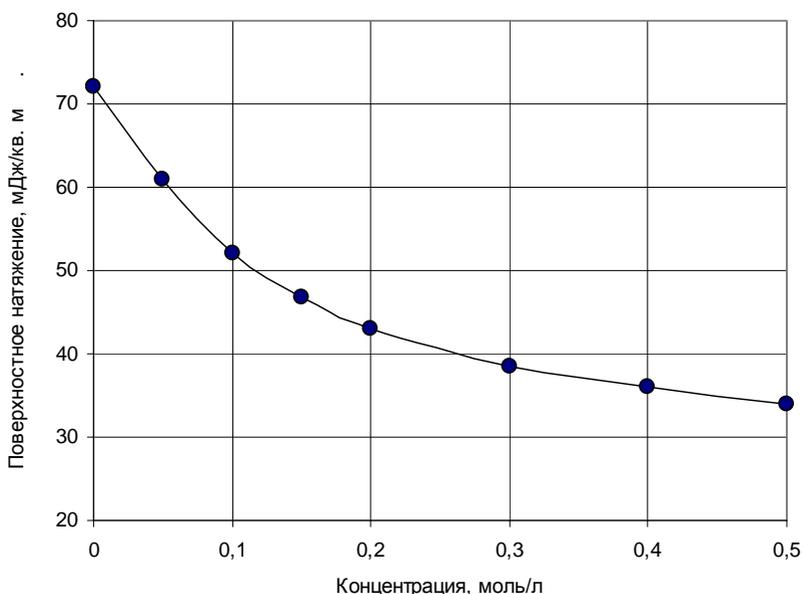
Пример 4. В таблице приведены значения поверхностного натяжения водных растворов бутанола при 25 °С. Концентрация бутанола $C_{\text{проп}}$ выражена молярностью.

| | | | | | | | |
|-------------------------------|----|------|------|------|------|------|-----|
| $C_{\text{проп}}$, моль/л | 0 | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0,30 | 0,5 |
| σ , мДж/м ² | 72 | 62 | 54 | 48 | 44 | 38 | 35 |

1. Определить адсорбцию спирта на поверхности расплава.
2. Построить изотерму адсорбции спирта.
3. Определить величину предельной адсорбции Γ_{∞} .
4. Определить площадь в поверхности, приходящуюся на молекулу бутанола.

Решение

На рисунке приведена изотерма поверхностного натяжения раствора.



Для определения адсорбции спирта на поверхности раствора по уравнению Гиббса нужно продифференцировать изотерму на рис.1 в различных точках, то есть при различных концентрациях. Для этого следует в выбранной точке кривой провести касательную и горизонталь. Эти две прямые отсекают на ординате отрезок, обозначенный далее $\Delta\sigma$. Этот отрезок пропорционален величине адсорбции Γ :

$$\Gamma = \Delta\sigma/(RT).$$

Дифференцирование кривой на рисунке приводит к результатам (см. следующую таблицу).

| С, моль/л | 0 | 0,05 | 0,10 | 0,15 | 0,20 | 0,3 |
|---|---|------|------|------|------|-----|
| $\Delta\sigma$, мДж/м ² | | 8 | 12 | 14 | 15 | 15 |
| $\Gamma \cdot 10^6$, моль/м ² | 0 | 3,2 | 4,8 | 5,6 | 6,0 | 6,0 |

Как следует из этой таблицы, адсорбция спирта на поверхности раствора достигает насыщения при концентрации 0,20 моль/л. Она равна $6,0 \cdot 10^{-6}$ моль/м². Тогда площадь, занимаемая молекулой спирта в поверхности раствора, составит:

$$S_0 = 1 / (N_0 \cdot \Gamma_\infty) = 1 / (6,06 \cdot 10^{23} \cdot 6,0 \cdot 10^{-6}) = 27,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2.$$

Ответ. $6,0 \cdot 10^{-6}$ моль/м²; $27,5 \cdot 10^{-20}$ м².

Пример 5. По данным адсорбции CO₂ на активированном угле при температуре 393 К, приведенным в таблице:

| | | | | | |
|---------------------------------------|------|------|------|-------|------|
| Г, моль/г · 10 ³ | 70 | 91 | 102 | 107,3 | 108 |
| Р, н/м ² · 10 ³ | 6,65 | 13,3 | 26,6 | 39,9 | 53,2 |

1. Построить кривую адсорбции $\Gamma = f(p)$.
2. Графическим методом определить константы уравнения Лэнгмюра.
3. Определить удельную активность поверхностного сорбента.

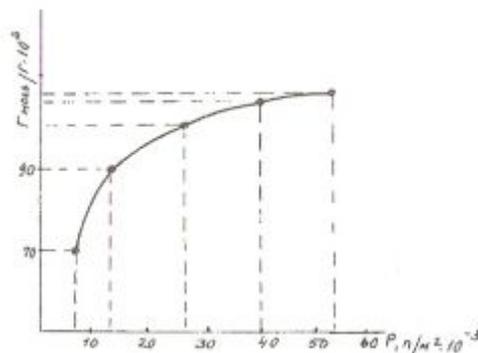


Рис. 38

Решение. На основе данных таблицы строим график (рис.38) в координатах $\Gamma = f(p)$. Получаем кривую зависимости количества адсорбируемого вещества Γ от равновесного давления P при постоянной температуре – изотерму адсорбции.

Уравнение адсорбции Лэнгмюра имеет следующий вид:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \cdot \frac{bp}{1 + bp},$$

где Γ – адсорбция; Γ_∞ – предельная адсорбция; b – константа, характеризующая поверхностную активность сорбента; p – равновесное давление.

Для определения констант Γ_∞ и b графическим методом преобразуем уравнением Лэнгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} B} \cdot \frac{1}{P}$$

Найдем значения $1/\Gamma$ и $1/P$:

| | | | | | |
|------------------|------|-------|--------|-------|-------|
| $1/\Gamma$ | 14,3 | 11,0 | 9,8 | 9,4 | 8,3 |
| $1/P \cdot 10^3$ | 0,15 | 0,075 | 0,0375 | 0,025 | 0,018 |

Строим график (рис. 39) в координатах $1/\Gamma=f(1/P)$. Это график прямой, не проходящей через начало координат, и отсекающей на оси ординат отрезок, равный $1/\Gamma_{\infty}$.

$$1/\Gamma_{\infty} = 8; \Gamma_{\infty} = 1/8 = 0,125 \text{ моль/г};$$

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{14,3 - 8}{0,15 \cdot 10^3} = 42 \cdot 10^3$$

$$\frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot B = 42 \cdot 10^3; \quad \frac{1}{0,125} B = 42 \cdot 10^3; \quad B = 1,9 \cdot 10^{-4}.$$

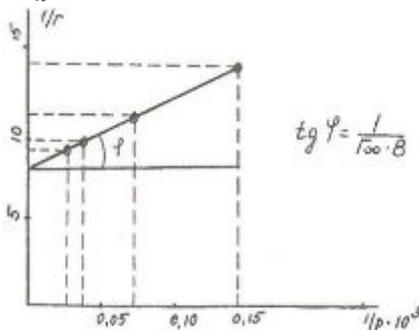


Рис. 39

Определим удельную активность поверхности сорбента $S_{уд}$ по уравнению:

$$S_{уд} = \Gamma_{\infty} N S_0,$$

где Γ_{∞} - предельная адсорбция на данном адсорбенте; S_0 - площадь, занимаемая одной молекулой адсорбированного вещества в насыщенном адсорбированном слое; N - число Авогадро ($6,024 \cdot 10^{23}$ молекул в 1 моле вещества).

Примем S_0 для молекулы CO_2 $10,1 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекула}$. Тогда

$$S_{y\delta} = \Gamma_{\infty} N S_0 = 0,125 \cdot 6,024 \cdot 10^{23} \cdot 10,1 \cdot 10^{-20} = 7,6 \cdot 10^3 \text{ м}^2 / \Gamma.$$

Пример 6. Определить поверхностный избыток концентрации Γ , если при 20°C поверхностное натяжение 0,125 и 2,25 М растворов масляной кислоты равно $57,1 \cdot 10^3$ и $39,1 \cdot 10^3$ Н/м.

Решение. Найдём среднюю концентрацию двух растворов:

$$C_{cp} = \frac{0,125 + 2,25}{2} = 1,187 \text{ М}.$$

Находим Γ , пользуясь приближенным уравнением Гиббса:

$$\Gamma \cong - \frac{C}{RT} \cdot \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1} = - \frac{1,187}{8,314 \cdot 293} \cdot \frac{(39,1 - 57,1) \cdot 10^{-3}}{2,25 - 0,125} \\ = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль} / \text{м}^2.$$

Пример 7. Определить площадь, занимаемую молекулами N_2 на 1 см^2 , адсорбированными слюдой при температуре 90 К при насыщении, если $\Gamma_{\infty} = 2,31 \cdot 10^{-10} \text{ моль} / \text{см}^2$, а объем моля жидкого азота 35 см^3 .

Решение. Определим число молекул, приходящихся на 1 см^2 :

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 2,31 \cdot 10^{-10} = 1,39 \cdot 10^{14} \text{ молекул} / \text{см}^2.$$

Допустим, что расстояние между молекулами в адсорбированном азоте не меньше, чем в жидком азоте. Определим объем, занимаемый одной молекулой в адсорбированном азоте:

$$V = \frac{35}{6,02 \cdot 10^{23}} = 5,81 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3 / (\text{на } 1 \text{ молекулу}).$$

С некоторым приближением можно считать, что молекула имеет форму куба. Обозначим ребро этого куба l см. Тогда площадь, занимаемая молекулой азота, равна:

$$l^2 = \sqrt[3]{V^2} = \sqrt[3]{(5,81 \cdot 10^{-23})^2} = 1,5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2.$$

Площадь, занимаемая молекулами N_2 на 1 см^2 , равна:

$$1,5 \cdot 10^{-15} \cdot 1,39 \cdot 10^{14} = 0,21 \text{ (часть см}^2\text{)}, \text{ или } 21\%.$$

6.3. Задачи к разделу «Адсорбция»

Задача 1. Определить удельную поверхность активированного угля, если максимальная адсорбция a_{\max} аминала равна $2,20 \cdot 10^{-3}$ моль/м², а площадь, занимаемая молекулой спирта при насыщении, $S_0 = 30 \cdot 10^{-20}$ м².

Задача 2. Адсорбция азота медным порошком при 100 °С приведена в таблице. Площадка, занимаемая молекулой в насыщенном адсорбционном слое, $S_0 = 15 \cdot 10^{-20}$ м².

| | | | | | | |
|--------------------------------|----|----|-----|-----|-----|------|
| $P_{N_2}, \text{ммHg}$ | 20 | 50 | 100 | 150 | 200 | 300 |
| $a, \text{см}^3 / 100\text{г}$ | 29 | 39 | 47 | 52 | 54 | 54,5 |

Определить максимальную адсорбцию a_{\max} в см³/100г и в моль/г, и удельную поверхность адсорбента.

Задача 3. Максимальная физическая адсорбция СО на 100 г палладия при температуре 63 К равна 85 см³, а при 150 К 50 см³.

Химическая адсорбция на таком металле при 273 К равна 97 см³, а при 473 К 25 см³. Определить тепловой эффект физической и химической адсорбции.

Задача 4. Адсорбция кислорода на платиновой черни (тонкий порошок платины) меняется с температурой и давлением как приведено в таблице. Построить на одном графике изотермы адсорбции и определить тепловой эффект адсорбции.

| | | | | | | |
|---|-----|-----|----|----|----|----|
| $P_{O_2}, \text{ммHg}$ | 2,0 | 5,0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
| $a, \text{см}^3 / 100\text{г}, (273\text{K})$ | 37 | 51 | 54 | 57 | 57 | 57 |
| $a, \text{см}^3 / 100\text{г}, (310\text{K})$ | 24 | 30 | 35 | 39 | 40 | 40 |

Задача 5. При температуре 90К адсорбция азота на активированной меди меняется с давлением азота (см. таблицу). Определить адсорбцию азота

при насыщении a_{\max} и рассчитать удельную поверхность адсорбента, если $S_0 = 10,3 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекула}$.

| | | | | | | |
|--------------------------------|----|----|-----|-----|-----|-----|
| $P_{N_2}, \text{ммHg}$ | 20 | 50 | 100 | 150 | 200 | 250 |
| $a, \text{см}^3 / 100\text{г}$ | 27 | 39 | 47 | 52 | 54 | 55 |

Задача 6. Адсорбция водорода на железном катализаторе при насыщении $a_{\max} = 60 \text{ см}^3 / 100\text{г}$. $S_0 = 5,0 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2/\text{молекула H}_2$.
Определить удельную поверхность адсорбента.

Задача 7. В таблице приведены значения поверхностного натяжения расплава железа при 1600°C с добавками серы.

| | | | | | | | |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| [S], ат% | 0 | 0,03 | 0,07 | 0,10 | 0,20 | 0,30 | 0,40 |
| $\sigma, \text{мДж} / \text{м}$ | 1800 | 1690 | 1610 | 1540 | 1400 | 1310 | 1220 |

1. Определить адсорбцию серы на поверхности расплава.
2. Построить изотерму адсорбции серы.
3. Определить величину предельной адсорбции Γ_∞ .
4. Определить площадь в поверхности, приходящуюся на атом серы.

Задача 8. В таблице приведены значения адсорбции серы на поверхности расплава железа при 1600°C .

| | | | | | | | |
|---|---|------|------|------|------|------|------|
| [S], ат. % | 0 | 0,03 | 0,07 | 0,10 | 0,20 | 0,30 | 0,40 |
| $\Gamma_S \cdot 10^6, \text{моль} / \text{м}$ | 0 | 2,9 | 5,1 | 8,4 | 10,5 | 12,2 | 12,2 |

1. Построить изотерму адсорбции серы.
2. Определить величину предельной адсорбции Γ_∞ .
3. Определить площадь в поверхности, приходящуюся на атом серы.

Задача 9. В таблице приведены значения поверхностного натяжения расплава железа при 1600°C с добавками кислорода.

| | | | | | | | |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| [O], ат% | 0 | 0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,07 | 0,11 | 0,17 |
| σ , мДж / м ² | 1800 | 1690 | 1500 | 1420 | 1300 | 1200 | 1100 |

1. Определить адсорбцию кислорода на поверхности расплава.
2. Построить изотерму адсорбции кислорода.
2. Определить величину предельной адсорбции Γ_{∞} .
3. Определить площадь в поверхности, приходящуюся на атом кислорода.

Задача 10. В таблице приведены значения адсорбции кислорода на поверхности расплава железа при 1600⁰С.

| | | | | | | | |
|---|---|------|------|------|------|------|------|
| [O], ат.% | 0 | 0,01 | 0,02 | 0,04 | 0,07 | 0,11 | 0,17 |
| $\Gamma_o \cdot 10^6$, моль / м ² | 0 | 5,2 | 9,5 | 12,8 | 14,0 | 14,1 | 14,1 |

1. Построить изотерму адсорбции кислорода.
2. Определить величину предельной адсорбции Γ_{∞} .
3. Определить площадь в поверхности, приходящуюся на атом кислорода.

Задача 11. В таблице приведены значения поверхностного натяжения расплавов германия с добавками висмута при 400⁰С. Концентрация висмута выражена в атомных процентах.

| | | | | | | | |
|---------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| [Bi], ат.% | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| σ , мДж / м ² | 605 | 555 | 540 | 480 | 465 | 445 | 437 |

Определить адсорбцию Bi на поверхности расплава.

Построить изотерму адсорбции Bi.

Определить величину предельной адсорбции Γ_{∞} .

Определить площадь в поверхности, приходящуюся на атом Bi

Задача 12. В таблице приведены значения адсорбции висмута на поверхности расплава Ge-Bi при 400⁰С.

| | | | | | | | |
|--|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| [Bi], ат.% | 0 | 5 | 7 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| $\Gamma_{Bi} \cdot 10^6$, моль / м ² | 0 | 2,0 | 3,5 | 4,1 | 5,5 | 5,5 | 5,5 |

Построить изотерму адсорбции висмута.

Определить величину предельной адсорбции Γ_{∞} .

Определить площадь в поверхности, приходящуюся на атом висмута.

Задача 13. В таблице приведены значения адсорбции висмута на поверхности расплава In-Bi при 1000 °С.

| | | | | | | | |
|--|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| [Bi], ат.% | 0 | 5 | 7 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| $\Gamma_{Bi} \cdot 10^6$, моль / м ² | 0 | 2,0 | 3,5 | 4,1 | 5,5 | 5,5 | 5.5 |

1. Построить изотерму адсорбции висмута.
2. Определить величину предельной адсорбции Γ_{∞} .
3. Определить площадь в поверхности, приходящуюся на атом висмута.

Задача 14. В таблице приведены значения поверхностного натяжения водных растворов пропанола при 25 °С. Концентрация пропанола $C_{\text{проп}}$ выражена молярностью.

| | | | | | | | |
|---------------------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $C_{\text{проп}}$, моль/л | 0 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,6 | 1,0 |
| σ , мДж / м ² | 72 | 62 | 54 | 48 | 44 | 38 | 35 |

Определить адсорбцию спирта на поверхности раствора.

Построить изотерму адсорбции спирта.

Определить величину предельной адсорбции Γ_{∞} .

Определить площадь в поверхности, приходящуюся на молекулу пропанола.

Задача 15. В таблице приведены значения поверхностного натяжения водных растворов аминола при 25 °С. Концентрация аминола $C_{\text{амин}}$ выражена молярностью.

| | | | | | | | |
|---------------------------------|----|------|------|------|------|------|------|
| $C_{\text{амин}}$, моль/л | 0 | 0,02 | 0,04 | 0,06 | 0,08 | 0,10 | 0,15 |
| σ , мДж / м ² | 72 | 62 | 54 | 48 | 44 | 38 | 35 |

Определить адсорбцию спирта на поверхности раствора.

Построить изотерму адсорбции спирта.

Определить величину предельной адсорбции Γ_{∞} .

Определить площадь в поверхности, приходящуюся на молекулу аминола.

Задача 16. Используя уравнение Лэнгмюра, найти величину адсорбции азота на цеолите при равновесном давлении 359 Па, если $\Gamma_{\infty} = 36,9 \cdot 10^{-9}$ кг/кг, а константа $b=0,156$.

Задача 17. Удельная поверхность активированного угля равна $400 \text{ м}^2/\text{г}$. Плотность этилового спирта при температуре 293 К равна $789,5 \text{ кг}/\text{м}^3$. Найти максимальное количество этилового спирта, которое может быть адсорбировано 1 г угля при этой температуре. Принять, что спирт адсорбируется мономолекулярным слоем.

Задача 18. Удельная поверхность активированного угля равна $400 \text{ м}^2/\text{г}$. Плотность хлороформа при температуре 293 К равна $1489 \text{ кг}/\text{м}^3$. Найти максимальное количество хлороформа, которое может быть адсорбировано 1 г угля при этой температуре. Принять, что хлороформ адсорбируется мономолекулярным слоем.

Задача 19. Удельная поверхность активированного угля равна $400 \text{ м}^2/\text{г}$. Плотность метилового спирта при температуре 293 К равна $800 \text{ кг}/\text{м}^3$. Найти максимальное количество метилового спирта, которое может быть адсорбировано 1 г угля при этой температуре. Принять, что спирт адсорбируется мономолекулярным слоем.

Задача 20. Используя эмпирическое уравнение адсорбции $\Gamma = KP^\alpha$ с константами $K=0,023$, $\alpha = 0,4$, постройте изотерму адсорбции CO_2 на активированном угле при температуре 313 К в интервале давлений от 300 до 4000 Па .

Задача 21. В зависимости от давления газа 1 г древесного угля адсорбируется определенное количество фосгена. Результаты приведены в таблице. На основании этих данных найти константы уравнения Лэнгмюра.

| Р, Па | Г, мг/г | Р, Па | Г, мг/г |
|-------|---------|-------|---------|
| 5799 | 15 | 28994 | 56 |
| 11598 | 28 | 34793 | 63 |
| 17396 | 38 | 40592 | 69 |
| 23195 | 47 | 46390 | 75 |

Задача 22. В зависимости от давления газа 1 г древесного угля адсорбирует определенное количество углекислого газа. Результаты приведены в таблице. На основании этих данных найти константы уравнения Лэнгмюра.

| | | | |
|-------|---------|--------|---------|
| P, Па | Г, мг/г | P, Па | Г, мг/г |
| 13300 | 6,6 | 66500 | 24,2 |
| 26600 | 12,1 | 79800 | 27,3 |
| 39900 | 16,7 | 93100 | 30,1 |
| 53200 | 20,7 | 106400 | 32,8 |

Задача 23. Каждый 1 м² слюды адсорбирует определенное количество фосгена при температуре 273 К. Результаты приведены ниже:

| | | | | | |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P, Па | 0,37 | 0,91 | 1,58 | 3,15 | 7,53 |
| Г, мг/м ² | 0,123 | 0,197 | 0,258 | 0,327 | 0,366 |

Найти константы уравнения Лэнгмюра и адсорбцию газа при давлении 5 Па.

Задача 24. Каждый квадратный метр слюды адсорбирует определенное количество углекислого газа при температуре 155 К. Результаты приведены в таблице:

| | | | | | |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P, Па | 0,48 | 1,19 | 2,06 | 4,10 | 9,80 |
| Г, мг/м ² | 0,054 | 0,086 | 0,112 | 0,143 | 0,159 |

Найти константы уравнения Лэнгмюра и адсорбцию газа при давлении 7 Па.

Задача 25. Используя графический метод и метод наименьших квадратов, найти константы уравнения Лэнгмюра по экспериментальным данным адсорбции CO₂ на цеолите при температуре 293 К.

| | | | | | | |
|-----------------------------------|-------|------|------|------|------|------|
| $\Gamma \cdot 10^3$, кмоль/кг | 86 | 112 | 152 | 174 | 178 | 188 |
| $P \cdot 10^{-3}$, Па | 0,665 | 1,33 | 3,99 | 9,97 | 13,3 | 26,6 |

Задача 26. Используя графический метод и метод наименьших квадратов, найти константы уравнения Лэнгмюра по экспериментальным данным адсорбции CO₂ на цеолите при температуре 291 К.

| | | | | | |
|-----------------------------------|------|------|------|-------|------|
| $\Gamma \cdot 10^3$, кмоль/кг | 70 | 91 | 102 | 107,3 | 108 |
| $P \cdot 10^{-3}$, Па | 6,65 | 13,3 | 26,6 | 39,9 | 53,2 |

Задача 27. 50 мл раствора уксусной кислоты с концентрацией 0,198 н взбалтывались с 6 г угля. После достижения равновесия на титрование 10 мл раствора пошло 22 мл щелочи NaOH с концентрацией 0,05 н. Какое количество кислоты адсорбируется 1 г угля?

Задача 28. Найти поверхностную активность уксусной кислоты, если водный раствор ее с концентрацией 0,12 н имеет поверхностное натяжение 70,8 мДж/м². Поверхностное натяжение воды равно 72,2 мДж/м².

Задача 29. При концентрации уксусной кислоты в водном растворе, равной 0,15 моль/л, поверхностное натяжение раствора равно 65 мДж/м², а при концентрации, равной 0,42 моль/л, поверхностное натяжение оказалось равным 57 мДж/м². Найти адсорбцию уксусной кислоты при концентрации 0,35 моль/л при температуре 298 К.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Жуховицкий А.А. , Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1999, 688 С.
2. Пономарева К.С., Гугля В.Г., Никольский Г.С. Сборник задач по физической химии: Учеб. пособие. - М.: МИСИС, 2007.-340с.3. Бокштейн Б.С., Менделеев М.И. Краткий курс физической химии. -М.: МИСиС, 2002, 232 С.
4. Краткий справочник физико-химических величин. Под редакцией А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. Санкт-Петербург «Иван Федоров», 2003. 240С.
5. Основы физической химии. Теория и задачи: Учебное пособие для вузов. Под редакцией Еремина В.В. и др. – М.: «Экзамен», 2005, 365 С.
6. Учебное пособие по физической химии. Касаткина И.В. – М.: «Научный мир», 2007, 345 С.
7. А.Д. Зимон. Популярная физическая химия. – М.: Научный мир, 2005, 204 С.
8. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. – «Мир», 2002, 461 С.
9. Грызунов В.И., Серженко Л.Ф., Шамова В.А. Сборник задач по физической химии. - М.: МИСиС, 2003, - 178с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Ответы к задачам раздела «Газовые законы. Первый закон термодинамики. Термохимия»

Задача 1. $3,4 \cdot 10^{-3}$ молей.

Задача 2. 0,57 Дж.

Задача 3. 25,2% -гелий, 74,8% аргон.

Задача 4. 465 г, 8,3 кг/м³, 0,0179 кг/м³.

Задача 5. 78, C₆H₆.

Задача 6. 116, C₆H₁₂O₂.

Задача 7. 1,16 атм, $n_1 = 0,846$, $n_2 = 1,15$.

Задача 8. азот.

Задача 9. 205,5 молей

Задача 10. 400 Дж, 95,6 кал

Задача 11. 3696 Дж.

Задача 12. 387 Дж

Задача 13. 37791 Дж

Задача 14. 1284 Дж

Задача 15. -923 Дж.

Задача 16. 191 К

Задача 17. - 481,8 Дж.

Задача 18. 925 Дж.

Задача 19. $W = Q = 7419$ Дж, $\Delta U = \Delta H = 0$.

Задача 20. $Q = \Delta U = 2593$ кДж, $\Delta H = 3630$ кДж.

Задача 21. адиабатический процесс: $T_1 = 244$ К, $T_2 = 97,6$ К, $V_2 = 4$ л, $W = -\Delta U = 918,8$ Дж, $\Delta H = -1526,7$ Дж; изотермический процесс: $T_1 = T_2 = 244$ К, $V_2 = 10$ л, $W = 2334,7$ Дж, $\Delta U = \Delta H = 0$.

Задача 22. 525135 Дж.

Задача 23. $\Delta U = 10589,7$ Дж, $\Delta H = 13067$ Дж.

Задача 24. $\Delta U = 19,2$ кДж, $\Delta H = 23,7$ кДж.

Задача 25. 0,452 кДж/(кг К).

Задача 25. 46,7 Дж/(моль К).

Задача 26. 8037 кДж.

Задача 27. $C_p(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 123,14 + 72,17^{-3}t$.

Ответы к задачам раздела «Второй закон термодинамики. Расчет изменения энтропии»

Задача 1. 3,36 Дж/К.

Задача 2. 550 К.

Задача 3. 745 Дж/К.

Задача 4. 212,5 Дж/(моль К).

Задача 5. 30,4 Дж/ моль•К; 0,061 Дж/ моль•К.

Задача 6. -178,13 Дж/(моль К).

Задача 7. - 12,7 Дж/К.

Задача 8. 13,5 Дж/К.

Задача 9. -1,5 Дж/К.

Задача 10. 1,77 Дж/К.

Задача 11. 11,3 Дж/К.

Задача 12. 17 Дж/К.

Задача 13. 1,79 Дж/К.

Задача 14. 95,4 Дж/К.

Задача 15. 33 Дж/К.

Задача 16. $\Delta S_{\text{Fe}} = -64,82$ Дж/К, $\Delta S_{\text{H}_2\text{O}} = 75,31$ Дж/К, $\Delta S_{\text{сист.}} = 10,49$ Дж/К.

Задача 17. 37,1 Дж/К.

Задача 18. 246,8 Дж/К.

Задача 19. 31,06 Дж/К.

Задача 20. 70,1 Дж/(моль К).

Задача 23. 117,3 К.

Задача 24. 649,7 К.

Ответы к задачам раздела «Химическое равновесие. Константа равновесия. Изотерма, изобара химической реакции. Константа равновесия и изменение энергии Гиббса при химической реакции»

Задача 1. $12,3 \cdot 10^{-3}$.

Задача 3. 1,1 моля; 2,1 моля; $K_p = K_x = 1,4$.

Задача 4. 1,8 моля; 2,4 моля; $K_p = K_x = 4$.

Задача 5. 1,6 моля; 2,6 моля; $K_p = K_x = 0,15$.

Задача 6. 0,2 моля; 3,6 моля; $K_p = K_x = 4,17$.

Задача 7. $x_A = 0,191$; $x_B = 0,452$; $x_C = 0,071$; $x_D = 0,286$; $1,78 \cdot 10^{-3}$; 15,68 кДж/моль

Задача 8. $x_A = 0,178$; $x_B = 0,031$; $x_C = 0,116$; $x_D = 0,675$; 9,60; -5,60 кДж/моль.

Задача 9. $x_A = 0,111$; $x_B = 0,333$; $x_C = 0,111$; $x_D = 0,444$; $6,57 \cdot 10^{-2}$; 6,74 кДж/моль.

Задача 10. $x_A = 0,286$; $x_B = 0,380$; $x_C = 0,286$; $x_D = 0,048$; $1,73 \cdot 10^{-3}$; 15,74 кДж/моль.

Задача 11. 0,65 и 4,55 моля; 0,65.

Задача 12. 0,5 и 3 моля; 0,56.

Задача 13. 1 и 2 моля; 0,5.

Задача 14. 60 %, 40 %.

Задача 15. 94,72%, 5,28%.

Задача 16. 88,73%, 11,27%.

Задача 17. 50%.

Задача 18. 8,42.

Задача 19. 0,42.

Задача 20. $K_P = 2,65$, $K_X = 2,02$.

Задача 21. 12,6 %, 54 атм.

Задача 22. 20,7 %, 6,7 атм.

Задача 23. 72,16%, 27,84%, 17 г.

Задача 24. 89,47 %, 10,53%.

Задача 25. 105,9 атм.).

Задача 26. 19,4 атм.

Задача 27. 0,68.

Задача 28. 0,15.

Задача 29. 0,015.

Задача 30. 0,15.

Задача 31. 0,674.

Задача 32. $X_{CO} = 0,04$; $X_{H_2O} = 0,64$; $X^{H_2} = 0,16$; $X^{CO_2} = 0,16$.

Задача 33. слева – направо.

Задача 34. справа – налево.

Задача 35. да.

Задача 36. нет.

Задача 37. нет.

Задача 38. да.

Задача 39. нет.

Задача 40. да.

Задача 41. 0,18.

Задача 42. $2,38 \cdot 10^3$

Задача 43. $3 \cdot 10^{-4}$

Задача 44. 45,4.

Задача 45. 366 К.

Задача 46. 464 К.

Задача 47. 639,3 К.

Задача 48. 806,8 К.

Задача 49. 2220 К.

Задача 50. 948 К.

Задача 51. -222526 Дж.

Задача 52. $1,523 \cdot 10^{15}$.

Задача 53. $\Delta H_T^0 = 150206 + 49,606T$, $\Delta S_T^0 = -110,259 + 49,606 \ln T$

$\Delta C_p = 49,606$ Дж/К, $K_p = 50,5$.

Задача.

54.

$$\Delta_r H_T^0 = 63987 + 261,87T - 35,567 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,205 \cdot 10^{-6}T^3;$$

$$\Delta_r C_p = 261,87 - 71,13 \cdot 10^{-3}T + 12,615 \cdot 10^{-6}T^2.$$

Задача 55. 9,37 кДж/моль; 2,77 кДж/моль; - 16,5 Дж/(К моль).

**Ответы к задачам раздела «Фазовые равновесия в
однокомпонентных системах. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса»**

Задача 1. 4,1 атм.

Задача 2. 0,147 см³/г.

Задача 3. 139,9 кДж\кг.

Задача 4. 1 градус.

Задача 5. 365,4 К

Задача 6. 8,6 °С

Задача 7. 27,6 кДж/моль

Задача 8. 65,4 °С

Задача 9. -19,344 °С

Задача 10. $(\ln P = 16,72 - \frac{49602}{T})$, $\Delta H_{\text{субл}} = 412,39$ кДж/моль

Задача 11. $\ln P = 16,00 - \frac{1046}{T}$, $\Delta H_{\text{исп}} = 8,7$ кДж/моль.

Задача 12. $\ln P = 17,65 - \frac{19509}{T}$, $\Delta H_{\text{исп}} = 162,20$ кДж/моль

Задача 13. 17,93 кДж/моль.

Задача 14. $\Delta H_{\text{исп}} = 20,80$ кДж/моль, 260 К

- Задача 15.** $\Delta H_{исп} = 34,08$ кДж/моль, 350,4 К.
- Задача 16.** $\Delta H_{исп} = 48,50$ кДж/моль, 489,15 К, $\Delta S_{исп} = 99$ Дж/(К· моль)
- Задача 17.** 337,26 К, 1145,2 мм.рт.ст., 20,03 кДж/моль.
- Задача 18.** 196,0 К, 11,1 мм.рт.ст., 8,53 кДж/моль.
- Задача 19.** 280 К, 5260 Па, 10,48 кДж/моль.
- Задача 20.** 306,6 К, 0,91 мм.рт.ст., 13,1 кДж/моль.
- Задача 21.** 356,6 °С, 59,1 кДж/моль.
- Задача 22.** $t = -36,6^\circ\text{C}$.
- Задача 23.** 11,3 Дж/град.
- Задача 24.** 140 Дж/г.
- Задача 25.** $5,2 \cdot 10^4$ Па
- Задача 26.** $2,3 \cdot 10^{-2}$ м³/кмоль.
- Задача 27.** $4,3 \cdot 10^4$ Па ; 99 Дж/моль·К.
- Задача 28.** $3,8 \cdot 10^7$ Па .
- Задача 29.** 0,02 град.
- Задача 30.** T = 295,86 К; $\Delta H_{исп} = 36432$ Дж.
- Задача 31.** 0,01 град.
- Задача 32.** -0,0075 град/атм.
- Задача 33.** 24930 Дж/моль.
- Задача 35.** 233.6°С.
- Задача 36.** 8.7°С.
- Задача 37.** -20°С.
- Задача 38.** 27.6 кДж· моль⁻¹ .

**Ответы к задачам раздела «Диаграммы плавкости
двухкомпонентных систем.
Применение правила фаз и правила рычага»**

Задача 1 Компоненты полностью взаимно растворимы и в твердом и в жидком состоянии.

Задача 2 Т. 1. Жидкий раствор, содержащий 70% C_3H_8 ; т. 2. Жидкий раствор, содержащий 50% C_3H_8 , и твердый раствор, содержащий 10% C_3H_8 ; т. 3. Твердый C_5H_{12} и жидкий C_5H_{12} ; т. 4. Твердый раствор, содержащий 55% C_5H_{12} .

Задача 3 Т. 1. Две; т. 2. Одна; т. 3. Нуль; т. 4. Две.

Задача 4 $+1^\circ$, -30° ; 81% C_5H_{12} .

Задача 6 0,32 кг жидкого раствора и 0,23 кг твердого раствора.

Задача 7 Т. 1. Две фазы: кристаллы А и кристаллы В; т. 2. Две фазы: кристаллы А и расплав; т. 3. Одна фаза: расплав; т. 4. Три фазы: кристаллы А, кристаллы В и расплав; т. 5. Три фазы: кристаллы А, кристаллы В и расплав.

Задача 8 Система гомогенна выше 250° .

Задача 9 200° , 250° , 30% В. Наиболее низкая температура плавления при 70% А

Задача 11 0,345 кг·В

Задача 12 Диаграмма плавкости двух неизоморфно кристаллизующихся веществ, образующих устойчивое химическое соединение и полностью взаимно растворимых в жидком состоянии.

Задача 13 а) 250° , 250° ; б) 250° , 800° ; в) 840° , 840° ; г) 600° , 810° .

Задача 14 Твердая эвтектика существует в областях А и Б. В области А она состоит из кристаллов А и кристаллов химического соединения. В области Б она состоит из кристаллов В и кристаллов химического соединения.

Задача 15 Кристаллы химического соединения начнут выпадать при 720° . Кристаллы В вообще выпадать не будут.

Задача 16 Т. 1. Нуль; т. 2. Нуль; т. 3. Одна; т. 4. Одна.

Задача 17 15 кг·А.

Задача 18 Между компонентами образуется термически неустойчивое химическое соединение, содержащее 48 масс.%. $BaSiO_3$. Верхний предел его существования в твердом состоянии равен 1309° .

Задача 19 1260° , 1345° . Первые капли расплава имеют эвтектический состав: 73 масс.%. $BaSiO_3$.

Задача 20 Т. 1. Расплав; т. 2. Тв. $CaSiO_3$ + расплав; т. 3. Тв. $CaSiO_3$ + расплав + тв. хим. соед.; т. 4. Тв. $BaSiO_3$; т. 5. Тв. $BaSiO_3$ + тв. хим. соед.

Задача 21 100% · $CaSiO_3$.

Задача 23 58 кг $CaSiO_3$

Задача 24 Висмут и свинец ограниченно взаимно растворимы в твердом состоянии и полностью растворимы в жидком состоянии.

Задача 25 Т. 1. Жидкий расплав; т. 2. Твердый раствор свинца в висмуте

и жидкий расплав; т. 3. Два твердых раствора; т. 4. Твердый раствор висмута в свинце.

Задача 26 Начало плавления 230° , конец плавления 333° . Первые капли жидкости содержат 72% свинца.

Задача 27 Твердый раствор $\text{Bi} - \text{Pb}$ при 113° можно получить при содержании висмута от 0 до 10% и от 90 до 100%. При понижении температуры растворимость падает.

Задача 29 В равновесии находятся твердый раствор свинца в висмуте (8,4 кг) и твердый раствор висмута в свинце (42,0 кг).

Задача 30 60% LiCl , 40% KCl .

Ответы к задачам раздела «Химическая кинетика»

Задача 4. 2,06; 1,026; 1,015. Скорость возрастет на 106 %, на 2,6 % и на 1,5 %.

Задача 5. 0,14[мин⁻¹].

Задача 6. $n=2$

Задача 7. 0,03мин.

Задача 8. 2187

Задача 9. $E_{\text{акт}} = 15,4$ кДж/моль.

Задача 10. $T = 404\text{K}$.

Задача 11. $k = 0,14$ [мин⁻¹].

Задача 12. $\tau = 197$ лет.

Задача 13. $n = 1,5$

Задача 14. $\tau = 1,7$ мин.

Задача 15. уменьшиться в 2 раза.

Задача 16. а) 2; б) 3.

Задача 17. 2.

Задача 18. 0,53

Задача 19. $E_{\text{акт}} = 346$ кДж/моль, $k_0 = 3,3 \cdot 10^5$

Задача 20. $E_{\text{акт}} = 74$ кДж/моль, $k_0 = 0,05$

Задача 21. 0,00023

Задача 22. $n=2$, $K=0,05$

Задача 23. 294,5 K

Задача 24. $2,65 \cdot 10^{-6}$ моль/л*с

Задача 25. $5,46 \cdot 10^8$ раз

Задача 26. $K=0,022$, $\tau = 818$ мин.

Ответы к задачам раздела «Растворы»

- Задача 1. 3,128 моль/л; 3,414 моль/1000 г H₂O; 26 мас %.
- Задача 2. 8,732 кмоль/м³; 15,31 моль/1000 г; 0,216.
- Задача 3. 18 см³/моль.
- Задача 4. Ответ: $\tilde{V}_{\text{H}_2\text{O}}=17,3\text{см}^3/\text{моль}$, $\tilde{V}_{\text{H}_2\text{O}_2}=22,8\text{см}^3/\text{моль}$.
- Задача 5. 39,72 см³/моль.
- Задача 6. 20,44 см³/моль.
- Задача 7. 0,00036.
- Задача 8. 11,0 и 38,0 см³/моль.
- Задача 9. 7,6 и 10,2 см³/моль.
- Задача 10. 4,91 %.
- Задача 11. 0,05 кПа.
- Задача 12. $2,5 \cdot 10^{-4}$ %/кПа, $2,5 \cdot 10^{-4}$ %.
- Задача 13. $4,5 \cdot 10^{-2}$ %/кПа, $4,5 \cdot 10^{-3}$ %.
- Задача 14. 2,103 кПа.
- Задача 15. 7,2556 кПа.
- Задача 16. 2,280 кПа.
- Задача 17. 0,0018.
- Задача 18. 7,3006 кПа.
- Задача 19. 0,0360.
- Задача 20. 95 кПа.
- Задача 21. 213,6 г/моль.
- Задача 22. 4,946 г.
- Задача 23. 0,154 моль/1000 г.
- Задача 24. 54672 Дж/моль.
- Задача 25. 19472 Дж/моль.
- Задача 26. 0,175 л.
- Задача 27. 1,08 мл.
- Задача 28. 93,5 мл.
- Задача 29. 0,45 %.

Ответы к задачам раздела «Электрохимия»

- Задача 1. $\lambda_+ = 5,018 \cdot 10^{-3}$; $\lambda_- = 6,562 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot \text{См}$;
- Задача 2. $\lambda_+ = 5,907 \cdot 10^{-3}$ $\lambda_- = 7,373 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot \text{См} / \text{с В}$.
- Задача 3. $14,70 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot \text{См} / \text{с В}$.
- Задача 4. $6,786 \cdot 10^{-3}$, $6,264 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot \text{См} / \text{с В}$.
- Задача 5. $1,81 \cdot 10^{-9}$.
- Задача 6. $10,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} / \text{м}^2$.

- Задача 7.** $3,2 \cdot 10^{-4}$.
Задача 8. $2,19 \cdot 10^{-4}$; $1,48 \cdot 10^{-2}$.
Задача 9. 0,2; 0,0666.
Задача 10. $a_1 = 3,64 \cdot 10^{-4}$; $6,36 \cdot 10^{-3}$; $1,01 \cdot 10^{-4}$.
Задача 13. $K_a = 2,99$.
Задача 14. -0,059 В.
Задача 15. 0,152 В.
Задача 16. 3,0.
Задача 17. 0,035; $6,3 \cdot 10^{25}$; $3,9 \cdot 10^{15}$.

Ответы к задачам раздела «Адсорбция»

- Задача 1.** Ответ: $400 \text{ м}^2/\text{г}$;
Задача 2. Ответ: $55 \text{ см}^3/100 \text{ г}$; $2,45 \cdot 10^{-5} \text{ моль/г}$; $2,23 \text{ м}^2/\text{г}$.
Задача 3. Ответ: -457 Дж/моль ; $-16,0 \text{ кДж/моль}$.
Задача 4. Ответ: -6730 Дж/моль .
Задача 5. Ответ: $56 \text{ см}^3/100\text{г}$; $2,55 \cdot 10^{-3} \text{ моль/100г}$; $1,56 \text{ м}^2/\text{г}$.
Задача 6. Ответ: $0,811 \text{ м}^2/\text{г}$.
Задача 7. Ответ: $1,41 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^2$; $11,7 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.
Задача 8. Ответ: $1,22 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^2$; $13,5 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.
Задача 9. Ответ: $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^2$; $11,7 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.
Задача 10. Ответ: $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/м}^2$; $11,6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.
Задача 11. Ответ: $3,7 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$; $4,4 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$.
Задача 12. Ответ: $55 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$; $3,0 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$.
Задача 14. Ответ: $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$; $29,4 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$.
Задача 15. Ответ: $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$; $29,4 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$.
Задача 17. Ответ: 0,145 г.
Задача 18. Ответ: 0,307 г.
Задача 19. Ответ: 0,13 г.
Задача 20. Ответ: 173,9; $1,62 \cdot 10^{-5}$
Задача 21. Ответ: 75,19; $7,2 \cdot 10^{-6}$
Задача 22. Ответ: 0,4115; 1,0995
Задача 23. Ответ: 0,1786; 0,8559
Задача 24. Ответ: 0,1943; $9,7 \cdot 10^{-4}$
Задача 25. Ответ: 0,1171; $2,46 \cdot 10^{-4}$
Задача 26. Ответ: 0,7мг/г
Задача 27. Ответ: 11,7мг/г
Задача 28. Ответ: 0,43
Задача 29. Ответ: $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^2$

Учебное текстовое электронное издание

**Дюльдина Эльвира Владимировна
Клочковский Станислав Павлович
Свечникова Наталья Юрьевна
Смирнов Андрей Николаевич
Шерстобитов Михаил Афанасьевич
Юдина Светлана Владимировна**

**ПРАКТИЧЕСКИЕ И КОНТРОЛЬНЫЕ РАБОТЫ ПО
ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Учебное пособие

Издается полностью в авторской редакции
1,85 Мб
1 электрон. опт. диск

г. Магнитогорск, 2013 год
ФГБОУ ВПО «МГТУ»
Адрес: 455000, Россия, Челябинская область, г. Магнитогорск,
пр. Ленина 38

ФГБОУ ВПО «Магнитогорский государственный
технический университет им. Г.И. Носова»
Кафедра химической технологии неметаллических материалов и
физической химии
Центр электронных образовательных ресурсов и
дистанционных образовательных технологий
e-mail: ceor_dot@mail.ru