

30 коп.

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ СССР

145

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ
ПО ВЫСШЕМУ ОБРАЗОВАНИЮ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

для студентов-заочников
химико-технологических
и технологических специальностей
высших учебных заведений



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1988

*Утверждено
Учебно-методическим кабинетом
по высшему образованию*

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
И КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

для студентов-заочников химико-технологических
и технологических специальностей
высших учебных заведений

Издание третье, исправленное
и дополненное



МОСКВА «ВЫСШАЯ ШКОЛА» 1988

ББК 24.5
Ф50
УДК 541.1

Физическая химия: Методические указания и контрольные задания для студентов-заочников химико-технологических и технологических специальностей высших учебных заведений. — 3-е изд., испр. и доп. — М.: Высш. шк., 1988. — 152 с.

Методические указания и контрольные задания в брошюре даются с программой и предназначены для студентов-заочников высших учебных заведений по химико-технологическим и технологическим специальностям.

Ф 1708000000(4309000000)—181 153—87
001(01)—88

ББК 24.5
541

Учебное издание

Игорь Владимирович Кудряшов
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Зав. редакцией *С. Ф. Кондрашкова*
Редактор *Т. С. Костян*
Мл. редакторы *С. М. Ерохина, Л. С. Макаркина*
Художественный редактор *Е. Д. Косырева*
Технический редактор *Ю. А. Хорева*
Корректор *С. К. Завьялова*

Н/К

Изд. № Хим-839. Сдано в набор 10.06.87. Подп. в печать 25.01.88. Формат 60×90¹/₁₆. Бум. тип. № 1. Гарнитура литературная. Печать высокая. Объем 9,5 усл. печ. л. 9,63 усл. кр.-отт. 10,72 уч.-изд. л. Тираж 16 000 экз. Зак. 1516. Цена 30 коп.

Издательство «Высшая школа», 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., д. 29/14.

Московская типография № 8 Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
101898, Москва, Центр, Хохловский пер., 7

© Министерство высшего и среднего специального образования СССР, 1988, с изменениями

ОБЩИЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Изучение физической химии дает возможность понять законы химии и физики, а также предсказывать химические явления и управлять ими. Поэтому знание физической химии для будущих инженеров-технологов открывает большие возможности для решения многообразных задач, встречающихся в практической деятельности на заводах и в научно-исследовательских институтах.

Для изучения курса студентам рекомендуется следующий порядок. Материал необходимо изучать последовательно, по программе и учебнику. При этом особое внимание следует обратить на усвоение понятий, определений, законов, вывод уравнений и на решение задач. Изучаемый материал студентом конспектируется. Проработав тему, нужно записать в конспект ответы на вопросы для самопроверки, разобрать примеры, проверить свои знания путем решения типовых задач, а затем приступить к решению задач контрольной работы. Конспект курса с ответами на вопросы для самопроверки и зачтенные контрольные работы предъявляются на экзамене.

К лабораторным работам допускаются студенты, сдавшие экзамены по всему курсу. Если в процессе изучения курса появляются вопросы, их следует своевременно выяснять на аудиторных занятиях или путем письменной консультации с преподавателем.

Студент выполняет три контрольные работы — две по первой части и одну по второй. Выполнение контрольных работ состоит в решении комбинированных задач, к которому следует приступить только после усвоения соответствующих разделов курса. Отвечать на вопросы необходимо в той последовательности, в какой они записаны в условиях задач.

Графики, которые необходимо выполнить по условиям задач, вычерчиваются на миллиметровой бумаге или, в крайнем случае, на бумаге в клетку. Выполняя график, необходимо помнить следующее:

- 1) размер графика должен быть не меньше половины листа тетради;
- 2) на осях координат отмечаются через равные интервалы масштабные единицы;
- 3) масштаб выбирается таким образом, чтобы от точки пересечения координат до их конца расстояние было немного больше, чем разность между наибольшими и наименьшими значениями координат точек;
- 4) точки должны четко наноситься на график в соответствии с выбранным масштабом без нанесения дополнительных линий их координат;
- 5) точки соединяются плавной кривой таким образом, чтобы большинство из них попало на кривую или были в одинаковой мере отдалены по обе стороны кривой;
- 6) при нахождении производной графическим способом следует брать отношение фактических размеров отрезков, отсекаемых касательной на осях координат. Вариант каждого номера задачи выбирается по двум последним цифрам

цифра, написанного на студенческом билете и в зачетной книжке, к числу вариантов данной задачи. Если последние две цифры шифра меньше или равны числу вариантов задачи, нужно решить задачу, номер варианта которой равен последним двум цифрам шифра. Например, если последние цифры шифра 20, то студентом выполняется задача 20-го варианта. В том случае, когда последние две цифры больше числа вариантов задачи, решается задача, номер варианта которой равен остатку от деления последних двух цифр шифра на число вариантов задач. Например, если последние цифры шифра 48, число вариантов задачи 20, то студентом выполняется задача 8-го варианта. Если последние две цифры делятся без остатка на число вариантов данной задачи, решается задача по последнему варианту. Например, если последние две цифры шифра 80, а число вариантов 20, выполняйте задачу 20-го варианта.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Киреев В. А. Курс физической химии. М., 1975.
2. Курс физической химии /Под ред. Я. И. Герасимова. Т. I, М., 1970; т. II, М., 1973.
3. Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В. Сборник примеров и задач по физической химии. М., 1983.
4. Практикум по физической химии /Под ред. И. В. Кудряшова. М., 1986.
5. Краткий справочник физико-химических величин /Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. — Л., 1983.
6. Справочник химика. Л., 1971.

Дополнительная

7. Николаев Л. А., Тулупов В. А. Физическая химия. М., 1967.
8. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. М., 1963.
9. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М., 1978.
10. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. М., 1988.
11. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М., 1975.
12. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1984.
13. Панченко Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М., 1974.
14. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М., 1984.
15. Еремин Е. Н. Основы химической термодинамики. М., 1978.
16. Еремин Е. Н. Основы химической кинетики. М., 1976.
17. Физическая химия /Под ред. К. С. Краснова. М., 1982.

ПРОГРАММА

I. Введение

Предмет и содержание курса физической химии. Основные разделы курса. Значение физической химии для химической технологии. Исторические этапы развития физической химии. Теоретические методы физической химии: термодина-

мический, квантово-механический, квантово-статистический, молекулярно-кинетический. Экспериментальные методы физической химии.

Диалектико-материалистические основы физической химии.

Литература: [1, с. 16]; [2, т. I, с. 11—20].

II. Элементы учения о строении вещества и методы определения молекулярных констант. Молекулярные спектры

Основы квантово-механической теории химической связи. Метод молекулярных орбиталей. Общие понятия о квантово-механических методах расчета. Межчастичные взаимодействия в зависимости от агрегатного состояния вещества.

Общая характеристика молекулярных спектров. Законы поглощения света (закон Бугера — Ламберта, закон Беера). Вращательные спектры. Жесткий ротатор. Вычисление момента инерции и межатомных расстояний из вращательных спектров молекул. Колебания и колебательные спектры двухатомных молекул. Гармонические и ангармонические колебания. Определение энергии диссоциации двухатомных молекул. Колебательно-вращательные спектры двухатомных молекул.

Принципы теории колебаний и колебательных спектров многоатомных молекул. Квантово-механическое и классическое рассмотрение в гармоническом приближении. Силовые коэффициенты и их физический смысл. Характеристичность колебаний (по частоте, форме, интенсивности). Характеристические частоты. Инфракрасная спектроскопия. Спектры комбинационного рассеяния.

Электронно-колебательно-вращательные спектры, их характеристика. Применение спектроскопии в химии.

Литература: [1, с. 54—121].

III. Основы химической термодинамики

Первое начало термодинамики. Закон сохранения и превращения энергии. Внутренняя энергия, энтальпия, теплота и работа. Функции состояния и функции процесса. Основные формулировки первого начала термодинамики. Взаимосвязь теплоты, работы и изменения внутренней энергии в процессах. Вывод уравнений для расчета работы, изменения энтальпии и внутренней энергии в изотермическом, изобарическом, изохорическом и адиабатическом процессах идеального газа. Приложения первого начала термодинамики. Связь тепловых эффектов при постоянных объеме и давлении. Термодинамическое обоснование закона Гесса. Применение закона Гесса для расчета тепловых эффектов.

Стандартные состояния веществ. Таблицы теплот образования из простых веществ и сгорания соединений в стандартных условиях. Их применение для вычисления тепловых эффектов химических реакций. Применение первого начала термодинамики для установления взаимосвязи тепловых эффектов промежуточных стадий сложных процессов. Зависимость тепловых эффектов химических реакций, теплот растворения от температуры. Вывод и анализ уравнения Кирхгофа. Расчеты (аналитический и графический методы) тепловых эффектов химических реакций при различных температурах, теплот агрегатных превращений,

теплот растворения и разбавления. Калориметрические методы измерения тепловых эффектов.

Литература: [1, с. 237—269]; [2, т. 1, с. 23—74].

Второе начало термодинамики. Термодинамически обратимые и необратимые процессы. Работа и теплота обратимого процесса. Энтропия. Аналитическое выражение второго начала термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Применение энтропии как критерия равновесия и направления самопроизвольных процессов в изолированных системах. Вывод уравнений, выражающих зависимость энтропии твердых, жидких и газообразных веществ от температуры, давления, объема. Изменение энтропии при фазовых переходах. Вычисление изменения энтропии при охлаждении (нагревании) веществ и при фазовых переходах. Применение таблиц стандартных величин для расчетов изменения энтропии в ходе химических реакций при различных температурах и концентрациях. Энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал, свободная энергия). Энергия Гельмгольца (свободная энергия, изохорно-изотермический потенциал). Химический потенциал. Физический смысл этих величин. Уравнения Гиббса — Гельмгольца для отдельных веществ и химических реакций. Применение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в качестве критериев направления самопроизвольных процессов и равновесия в изотермических системах. Влияние температуры и давления на энергию Гиббса и энергию Гельмгольца, на химический потенциал веществ. Расчеты энергии Гиббса и Гельмгольца с применением таблиц стандартных величин, а также сравнительными методами.

Тепловая теорема Нернста. Формулировка теоремы. Следствия. Постулат Планка. Вычисление абсолютных стандартных величин энтропии веществ из термодинамических данных.

Литература: [1, с. 273—316]; [2, т. 1, с. 74—104].

Элементы термодинамики стационарных необратимых процессов. Стационарные и нестационарные необратимые процессы. Обобщенные термодинамические силы. Потоки. Теорема взаимности Онзагера. Взаимосвязь различных необратимых процессов. Скорость изменения энтропии в стандартных процессах. Условия, обеспечивающие стационарность. Соотношение между скоростью изменения энтропии и обобщенными силами. Области применения термодинамики необратимых процессов.

Литература: [1, с. 290—316]; [2, т. 1, с. 108—124].

Статистическое истолкование второго начала термодинамики и элементы статистической термодинамики. Термодинамическая вероятность состояния системы. Статистическая формулировка второго начала термодинамики. Вывод уравнений, связывающих энтропию и термодинамическую вероятность (соотношение Больцмана — Планка). Квантово-статистический метод расчета термодинамической вероятности. Квантово-статистический анализ термодинамического условия равновесия изолированной системы (при постоянных N и U энтропия максимальна). Статистические законы распределения молекул по квантовым состояниям для различных видов движений: поступательного, вращательного, колебательного, электронного, вращения атомных ядер. Статистическая сумма (статистический интеграл) состояний. Статистический вес. Вычисление поступательной, вращательной, колебательной и электронной сумм состояний. Вывод уравнений, связывающих термодинамические характеристики ($U, H, S, G, A, \mu, C_p, C_v$) с суммой состояний и молекулярными константами.

Литература: [1, с. 279—281]; [2, т. 1, с. 309—324].

Термодинамическая теория фазовых равновесий. Понятие «фаза», «компонент», «степень свободы». Вывод и анализ правила фаз Гиббса. Термодинамическое обоснование и анализ уравнений, выражающих условия равновесия в многокомпонентных, двухкомпонентных и однокомпонентных гетерогенных системах при постоянной температуре. Фазовые переходы первого и второго рода. Термодинамическое условие равновесия гетерогенной однокомпонентной системы при постоянной температуре.

Литература: [1, с. 323—326]; [2, т. 1, с. 329—333].

Однокомпонентные системы. Приведенные параметры. Вывод уравнения состояния в приведенных параметрах. Диаграммы состояния в координатах давление — температура и давление — объем. Принцип соответственных состояний. Фугитивность. Методы ее определения из опытных данных.

Связь между равновесным давлением, изменением объема, температурой и теплотой фазового перехода. Зависимость теплот фазовых переходов от температуры. Вывод, интегрирование и анализ уравнения Клапейрона — Клаузиуса. Применение его для определения теплот фазовых переходов и для вычисления равновесных давлений. Применение правила фаз для анализа состояний однокомпонентных систем (пояснение на диаграммах состояния).

Литература: [1, с. 330—340]; [2, т. 1, с. 122—147, 337—348].

Двухкомпонентные системы. Равновесие в двухкомпонентных системах. Общая характеристика растворенного состояния вещества.

Термодинамическое и молекулярно-кинетическое условия образования растворов. Роль межчастичных взаимодействий. Силы ближнего и дальнего взаимодействия. Явление сольватации. Учение Д. И. Менделеева о растворах; равноправие компонентов в определении природы раствора, необходимость учета всех сил взаимодействия не только между частицами компонентов, но и между продуктами их взаимодействия; динамичность всех процессов в растворе. Современная интерпретация этого учения.

Идеальные, предельно разбавленные, атермальные, регулярные растворы. Предельные законы Рауля. Причины отступления от них при переходе к молярным концентрациям, формальное отражение этих отклонений введением понятий активности и летучести (фугитивности) и коэффициентов активности и фугитивности. Парциальные молярные величины и относительные парциальные молярные величины. Методы их определения. Избыточные значения термодинамических функций и их использование для оценки реальных взаимодействий в растворах. Уравнения Гиббса — Дюгема. Выбор стандартных состояний для компонентов раствора. Вычисление активности компонентов по давлению пара, понижению температуры замерзания и из осмотического давления.

Термодинамическая теория растворимости. Влияние температуры на растворимость.

Специфические характеристики растворов высокомолекулярных веществ.

Особенности равновесий в системах газ — жидкий раствор. Зависимость растворимости газов от давления. Термодинамическое обоснование этой зависимости. Закон Генри. Его применение для идеальных и неидеальных систем. Зависимость растворимости газа от температуры, природы газа и растворителя. Применение закона Генри для расчета активностей растворенных газов.

Особенности равновесий в системах пар — непрерывные растворы летучих

жидкостей. Термодинамическая классификация этих растворов. Зависимость химических потенциалов, активностей, парциальных давлений и общего давления пара от состава раствора. Закон Коновалова. Азеотропные смеси. Взаимосвязь диаграмм общее давление — состав и температура кипения — состав для растворов. Положительные и отрицательные отклонения от идеальности. Их термодинамическое толкование. Диаграмма состав раствора — состав пара. Закон Вревского. Ограниченная взаимная растворимость жидкостей. Влияние температуры на взаимную растворимость. Диаграммы общее давление — состав и температура кипения — состав для системы с ограниченной взаимной растворимостью жидкостей. Давление пара над смесью взаимно нерастворимых жидкостей. Теоретические основы перегонки с водяным паром.

Особенности равновесий в системах кристаллы — жидкость и кристаллы — пар. Особенности термодинамической теории растворимости твердых веществ в жидкости. Уравнение Шредера. Изоморфизм. Работы В. Г. Хлопина. Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем. Работы Н. С. Курнакова и его школы. Физико-химический анализ. Его научное и практическое значение. Термический анализ, кривые охлаждения. Системы с неограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии; с простой эвтектикой; с ограниченной растворимостью в твердом состоянии; с образованием устойчивых и неустойчивых химических соединений. Зависимость электрического сопротивления, твердости и других свойств от состава изоморфно и неизоморфно кристаллизующихся сплавов металлов.

Литература: [1, с. 345—417]; [2, т. II, с. 149—232, 353—395].

Трехкомпонентные системы. Особенности равновесий в трехкомпонентных системах. Графическое выражение состава с помощью равностороннего треугольника. Диаграммы состояния тройной жидкой системы с ограниченной взаимной растворимостью (при постоянной температуре). Диаграмма плавкости трехкомпонентной неизоморфно кристаллизующейся системы. Ее проекция на плоскость. Применение этой диаграммы для описания гетерогенных равновесий в различных условиях. Закон распределения растворенного вещества между двумя фазами (закон Нернста — Шилова). Его термодинамическое обоснование. Коэффициент распределения. Экстракция. Высаливание и всаливание растворенных веществ (уравнение И. М. Сеченова). Применение закона распределения для определения активностей растворенных веществ.

Литература: [1, с. 420—423]; [2, т. I, с. 398—409].

V. Химическое равновесие

Динамическая и термодинамическая характеристики равновесия. Константа равновесия. Способы выражения константы равновесия в гомогенных системах. Вычисление состава равновесной смеси, выхода продукта, степени превращения исходных веществ, степени диссоциации. Влияние давления и добавок индифферентных газов на сдвиг равновесия. Особенности химического равновесия в растворах. Влияние растворителя. Взаимосвязь изменения энергии Гиббса в ходе реакции и химического сродства вещества. Вывод уравнения изотермы химической реакции Вант-Гоффа. Влияние температуры на химическое сродство. Гетерогенные реакции. Особенности выражения константы равновесия для гетерогенной реакции. Уравнение изотермы для гетерогенной реакции. Вывод уравнения изобары и изохоры химической реакции. Зависимость константы равновесия от температуры. Интегрирование уравнения изобары. Расчет констант равновесия с использо-

ванием таблиц стандартных величин термодинамических функций. Экспериментальные методы определения констант равновесия и химического сродства в гомогенных и гетерогенных системах. Методы определения тепловых эффектов, энергии Гиббса, энтропии химических реакций из опытных данных для химических равновесий и при различных температурах (графические и аналитические). Применение функций $(G^\circ - U_0^\circ)/T$ для расчета констант равновесия с суммами состояний. Расчеты химических равновесий и химического сродства в различных условиях.

Литература: [1, с. 427—484]; [2, т. I, с. 247—306].

VI. Электрохимия

Растворы и расплавы электролитов. Сильные и слабые электролиты. Термодинамика электролитической диссоциации (степень и константа диссоциации слабых кислот и оснований). Средние и ионные коэффициенты активности. Зависимость степени электролитической диссоциации от концентрации, природы растворителя, температуры, посторонних электролитов. Особенности диссоциации двух- и трехосновных электролитов. Механизм переноса тока в растворах и расплавах электролитов. Электрическая проводимость расплава и растворов. Удельная эквивалентная, молярная электрическая проводимость. Зависимость электрической проводимости слабых и сильных электролитов от концентрации и температуры. Предельная эквивалентная электрическая проводимость, методы ее определения. Подвижность ионов, их зависимость от температуры и природы ионов. Числа переноса. Закон независимого движения ионов. Методы измерения электрической проводимости растворов электролитов. Закон разбавления Оствальда. Применение измерения электрической проводимости для определения констант диссоциации и гидролиза, энтальпии и энтропии электролитической диссоциации, для аналитических целей (кондуктометрическое титрование).

Литература: [1, с. 616—656]; [2, т. II, с. 360—364; 397—429; 431—483].

Теория сильных электролитов. Особенности оптических и термодинамических свойств сильных электролитов. Зависимость коэффициентов активности и химических потенциалов сильных электролитов от концентрации. Основные понятия электростатической теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля. Ионная атмосфера. Радиус ионной атмосферы. Потенциал ионной атмосферы. Зависимость этих величин от ионной силы раствора, природы растворителя и температуры. Вывод и анализ уравнения, связывающего коэффициент активности ионов с ионной силой растворов. Взаимосвязь коэффициентов активности и осмотических коэффициентов. Расчеты коэффициентов активности, осмотических коэффициентов и химических потенциалов в растворах средних и высоких концентраций. Теория электрической проводимости сильных электролитов Дебая — Фалькенгагена — Онзагера.

Электрофоретический и релаксационный эффекты. Их влияние на электрическую проводимость. Особенности применения теории электролитов для расплавов.

Литература: [1, с. 5—16—556]; [2, т. II, с. 366—392].

Электродвижущие силы и электродные потенциалы. Современные представления о механизме возникновения электродных потенциалов и двойного электрического слоя. Работы Нернста, Изгарышева. Роль сольватации в возникновении электродного потенциала на границе металл — раствор. Обратимые электроды. Водородный электрод. Потенциалы в водородной шкале для водных и неводных

растворов. Термодинамический вывод уравнения, выражающего зависимость ЭДС гальванического элемента от активностей. Зависимость ЭДС от температуры. Уравнение Гиббса — Гельмгольца.

Классификация электродов. Электроды первого, второго рода, окислительно-восстановительные, мембранные, стеклянный электрод. Вывод и анализ уравнений, выражающих зависимость электродных потенциалов от активностей компонентов электродных реакций для электродов различных типов. Стандартные потенциалы. Типы гальванических элементов: химические, концентрационные. Диффузионный потенциал, механизм его возникновения и зависимость от активности и природы электролитов. Методы устранения диффузионных потенциалов. Цепи без переноса и с переносом. Методы измерения ЭДС гальванических элементов и электродных потенциалов. Электроды сравнения. Элемент Вестона. Определение коэффициентов активности на основании измерений ЭДС. Применение ЭДС для определения изменений термодинамических функций при электродных реакциях и констант равновесия. Относительная ионная энергия Гиббса, энтальпия, энтропия; их применение для расчетов термодинамических характеристик реакций. Применение измерений ЭДС для определения рН растворов и для аналитических целей (потенциометрическое титрование).

Литература: [1, с. 560—623]; [2, т. II, с. 488—569].

VII. Химическая кинетика и катализ

Кинетика гомогенных реакций в газовой фазе и растворах. Основные понятия формальной кинетики: скорость реакции, ее молекулярность и порядок. Зависимость скорости реакции от концентрации. Константа скорости. Кинетическая классификация необратимых гомогенных химических реакций. Реакции первого, второго, третьего, дробного, нулевого порядков. Кинетические уравнения (дифференциальные и интегральные) этих реакций. Вывод и анализ уравнений, выражающих зависимость концентрации от продолжительности этих реакций. Период полупревращения. Экспериментальные методы определения порядка реакций и константы скорости. Сложные реакции: двусторонние (обратимые), параллельные, последовательные, сопряженные. Стадии протекания сложных реакций, лимитирующая стадия. Расчет скорости реакции, константы скорости, концентрации через различные промежутки времени от начала реакции различных порядков. Кинетика реакций в потоке. Зависимость скорости и константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Методы определения энергии активации, предэкспоненциального множителя из экспериментальных кинетических данных. Особенности влияния температуры на кинетику реакций первого, второго и третьего порядков. Современные представления о механизме элементарного акта химической реакции. Теория активных соударений. Истолкование энергии активации в рамках этой теории. Стерический фактор. Принцип стационарных состояний и его применение для объяснения механизма мономолекулярных реакций.

Теория переходного состояния. Активированный комплекс. Вывод уравнения, выражающего зависимость скорости реакции от концентрации и температуры. Энтропия активации и ее связь со стерическим фактором для бимолекулярных и мономолекулярных реакций. Вывод уравнения, выражающего зависимость скорости реакции от концентрации и температуры. Сопоставление теории активных соударений и теории переходного состояния с опытными данными по кинетике реак-

ций в газовой фазе. Вычисление скоростей химических реакций с помощью теории переходного состояния и по методу активных соударений. Вычисление кинетических параметров с помощью этих теорий.

Кинетические особенности реакций в растворах. Особенности реакций между ионами и молекулами. Роль растворителя. Влияние электролитов на скорость реакций в растворах. Влияние сольватации на кинетические параметры реакции.

Литература: [1, с. 626—656]; [2, т. II, с. 13—178].

Кинетика фотохимических и цепных реакций. Общая характеристика фотохимических реакций. Квантовый выход. Кинетические уравнения фотохимических реакций.

Природа цепных и сенсibilизированных реакций. Работы Боденштейна, Н. Н. Семенова и его школы, Хиншельвуда. Механизм возникновения и обрыва цепи. Роль радикалов и колебательно-возбужденных молекул в цепных реакциях. Кинетические уравнения цепных реакций. Тепловой и цепной механизм воспламенения и взрыва. Влияние концентраций, давления и температуры на скорость цепных реакций. Расчет кинетики цепных реакций. Экспериментальные методы изучения кинетики цепных реакций.

Литература: [1, с. 658—675]; [2, т. II, с. 183—253].

Кинетика гетерогенных процессов. Диффузия в газах, жидкостях и твердых телах. Движущая сила диффузии в соответствии с термодинамикой необратимых процессов. Коэффициент диффузии и его зависимость от температуры. Законы Фика. Соотношение диффузионных и кинетических факторов скорости процесса. Стационарные состояния гетерогенных процессов. Вывод кинетического уравнения гетерогенной реакции первого порядка, сопровождаемой диффузией реагирующего вещества к зоне реакции. Скорость процесса в предельных случаях и при смешанном режиме. Влияние температуры и перемешивания на скорость гетерогенного процесса, лимитируемого стадией диффузии. Особенности кинетики реакций в системах из твердых фаз. Топохимические реакции. Экспериментальные методы изучения кинетики гетерогенных реакций, расчеты кинетики гетерогенных реакций.

Литература: [1, с. 681—684]; [2, т. II, с. 276—292].

Адсорбция. Изобара и изостера адсорбции. Физическая и активированная адсорбция. Их кинетические и термодинамические различия. Вывод изотермы монослойной адсорбции Ленгмюра. Другие виды изотерм. Экспериментальные методы определения адсорбции и константы адсорбционного равновесия. Природа адсорбционных сил. Энтальпия и энтропия адсорбции. Экспериментальные методы определения этих величин. Зависимость степени заполнения поверхности от температуры. Практическое применение адсорбции. Расчеты адсорбции и параметры адсорбционного равновесия из опытных данных. Особенности кинетики адсорбционных процессов.

Литература: [1, с. 489—514]; [2, т. I, с. 412—552].

Кинетика электрохимических реакций. Электролиз. Особенности электрохимических реакций. Зависимость скорости электродных процессов от потенциала. Концентрационная и химическая поляризация. Вывод уравнений процессов, контролируемых диффузией. Полярография. Кинетическое уравнение для медленной электрохимической реакции (стадии). Роль строения двойного электрического слоя по А. Н. Фрумкину. Нулевые точки металлов, знак и величина заряда поверхности электрода. Адсорбция на электродах. Современная теория замедленного разряда и ее приложение к катодному выделению водорода и другим

электродным процессам. Электрокристаллизация и анодное растворение металлов. Значение электролиза в технике.

Литература: [1, с. 602—623]; [2, т. II, с. 572—606].

Катализ. Классификация каталитических реакций. Катализаторы и ингибиторы. Катализ и химическое равновесие. Активность и селективность катализаторов. Влияние катализаторов на кинетические параметры реакций. Роль промежуточных взаимодействий в кинетике каталитических реакций.

Литература: [1, с. 667—669]; [2, т. II, с. 255—258].

Гомогенный катализ. Классификация гомогенно-каталитических реакций. Роль промежуточных продуктов. Вывод кинетических уравнений. Применение принципа стационарных состояний. Кислотно-основной, общий и специфический катализ. Расчеты скоростей гомогенно-каталитических реакций.

Литература: [1, с. 669—671]; [2, т. II, с. 258—276].

Гетерогенный катализ. Классификация гетерогенных каталитических реакций. Роль адсорбции в гетерогенном катализе. Вывод кинетического уравнения для стационарных систем. Каталитические реакции в потоке. Зависимость скорости каталитической реакции от температуры. Отравление катализаторов. Промотирование.

Механизм гетерогенных каталитических реакций. Мультиплетная теория А. А. Баландина. Принцип геометрического и энергетического соответствия. Теория активных ансамблей Н. И. Кобозева. Электронная теория гетерогенного катализа. Понятие о ферментативном катализе. Научные основы подбора и применения катализаторов.

Литература: [1, с. 687—698]; [2, т. II, с. 276—344].

РАЗДЕЛ I. ЭЛЕМЕНТЫ УЧЕНИЯ О СТРОЕНИИ МОЛЕКУЛ И МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КОНСТАНТ. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СПЕКТРЫ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Спектроскопия — наука, занимающаяся изучением поглощения или испускания электромагнитного излучения веществом в результате изменения его энергетического состояния.

По спектрам изучаемых объектов оптическая спектроскопия подразделяется на атомную и молекулярную.

Методами атомной спектроскопии определяют элементы, из которых состоит вещество. Существенно, что оно должно быть, хотя бы в очень малых количествах, разложено до атомов или ионов.

Молекулярная спектроскопия дает информацию не только об элементарном составе вещества, но и о том, как эти элементы соединены между собой, т. е. представление о молекулярном составе вещества. Преимущество молекулярной спектроскопии при изучении вещества состоит в том, что в процессе получения спектров химические соединения не изменяются, т. е. нет необходимости их как-то преобразовывать, например, в атомы, ионы или другие соединения. Следует обратить внимание на то, как с помощью молекулярной спектроскопии можно:

- 1) проводить идентификацию (отождествление) веществ;
- 2) проводить структурно-групповой (функциональный) анализ;

3) проводить количественный анализ;

4) проводить определение энергетических состояний (уровней) молекул, которые обычно выражают через такие постоянные, как межъядерное расстояние, частота колебаний, энергия электронных переходов, энергия диссоциации и т. д.;

5) определять строение молекул и вещества, т. е. пространственное расположение ядер и расстояние между ними;

6) следить за скоростью реакции;

7) определять тепловые эффекты (например, теплоту испарения или сублимации, теплоту реакции).

Каждый химик должен знать теорию спектров, чтобы квалифицированно выбрать тот или иной спектральный метод. При изучении теории спектров лучше всего рассмотреть энергетические состояния на наиболее простом примере двухатомных молекул.

Как и в случае атома, каждой волновой функции соответствуют свои квантовые энергетические состояния.

В приближении полную энергию молекулы можно представить как сумму отдельных видов энергии:

$$E = E_e + E_v + E_r,$$

где E_e — энергия электронной оболочки молекулы; E_v — энергия колебания ядер; E_r — энергия вращения молекулы.

Обычно $E_e \gg E_v \gg E_r$. Энергия первых вращательных состояний двухатомных молекул составляет величину порядка 0,1—200 см⁻¹, а колебательная — порядка 50—4000 см⁻¹. Энергия электронных состояний еще выше и обычно лежит в пределах от 10 000 до 100 000 см⁻¹.

Решение квантово-механического уравнения Шредингера дает следующее выражение для уровней колебательной энергии двухатомной молекулы:

$$E_v = hc \left[\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \dots \right],$$

где c — скорость света; h — постоянная Планка; ω_e — частота колебаний, м⁻¹; v — колебательное квантовое число, принимающее значения 0, 1, 2, 3...; $\omega_e x_e$ — коэффициент ангармоничности, м⁻¹.

Подобным образом квантовая механика позволяет получить выражение для вращательной энергии:

$$E_r = hc [B_e j(j+1)] = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1),$$

где B_e — вращательная постоянная, м⁻¹; j — вращательное квантовое число, принимающее значения 0, 1, 2, 3, ...; I — момент инерции, кг·м².

В простейшем случае для двухъядерной молекулы момент инерции

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} l^2 = \mu l^2,$$

где m_1, m_2 — масса первого и второго ядер; l — расстояние между ними; μ — приведенная масса, равная

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

В веществе молекулы находятся в непрерывном движении и могут изменять свои энергетические состояния как в результате соударений друг с другом или с другими частицами, так и при поглощении или испускании квантов света с энергией

$$E = h\tilde{\nu}.$$

При переходе из состояния с более высокой энергией E' в состояние с меньшей энергией E'' происходит выделение энергии в виде кванта света с волновым числом $\tilde{\nu}$, а при обратном переходе — поглощение:

$$\tilde{\nu} = \frac{E' - E''}{hc} = T' - T''.$$

Молекула имеет множество устойчивых энергетических состояний — электронных, колебательных и вращательных. За какой-то отрезок времени она может побывать в целом ряде таких состояний, так как после возбуждения молекула самопроизвольно (спонтанно) через 10^{-8} с переходит в более низкое энергетическое состояние. В случае большого числа молекул все они находятся в динамическом равновесии, распределяясь по всевозможным состояниям согласно статистическому закону Больцмана. В результате выделяется или поглощается большое число квантов различной энергии, которые образуют соответственно спектры испускания (эмиссионные спектры) или поглощения (абсорбционные спектры).

Существуют также спектры рассеяния. Они наблюдаются, когда энергия кванта света, взаимодействующего с молекулой, меньше энергии электронного возбуждения, т. е. когда электронная оболочка молекулы только «возмущается», а не перестраивается полностью, как при переходе молекулы в возбужденное электронное состояние. Это возбужденное состояние называется виртуальным состоянием, в котором молекула может находиться примерно 10^{-18} с. Из виртуального состояния молекула может перейти как в прежнее состояние, испустив квант света в произвольном направлении, так и вращательно- или колебательно-возбужденное состояние. Линии КР спектров могут быть представлены уравнением

$$\nu = \nu_0 \pm \nu_i.$$

В основе количественного молекулярного анализа по спектрам поглощения (электронным и инфракрасным) лежит закон Бугера—Ламберта—Беера, который связывает интенсивность света, падающего на вещество и прошедшего его с концентрацией вещества a толщиной поглощающего слоя. Эта связь выражается уравнением

$$I_\lambda = I_{0\lambda} e^{-a_\lambda c l},$$

где I_λ — интенсивность света с длиной волны λ , прошедшего вещество; $I_{0\lambda}$ — интенсивность света с длиной волны λ , падающего на вещество; a_λ — коэффициент поглощения для данной длины волны, $\lambda/(\text{моль} \cdot \text{см})$; c — концентрация вещества, моль/л; l — толщина поглощающего слоя, см.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. От чего зависит величина кванта энергии, излучаемая возбужденным атомом?
2. Что являлось экспериментальным подтверждением правильности основных понятий волновой механики?

3. Чем обуславливается ионная связь в NaCl и ковалентная связь в CSi?
4. В каких случаях образуется водородная связь?
5. Что характеризует каждое квантовое число?
6. Что понимают под сродством к электрону?
7. Что такое ионизационный потенциал и в каких единицах его выражают?
8. Как определяют электроотрицательность элемента и что характеризует эта величина у атома?
9. На основании каких экспериментальных данных и какими уравнениями определяют парахор соединения, молекулярную рефракцию и поляризацию молекул?
10. Как с помощью парахора или рефракции определяют структуру молекул?
11. На основании каких экспериментальных данных можно определить электронную, атомную и ориентационную поляризацию?
12. На основании каких опытов можно судить о наличии в молекуле электрического момента диполя и как его рассчитать?
13. Как рассчитать радиус молекулы, зная коэффициент преломления и плотность вещества в жидком состоянии при одной и той же температуре?
14. В каких единицах измеряют волновые числа?
15. В каких единицах выражают термы (энергетические состояния) в молекулярной спектроскопии?
16. Как связано волновое число с длиной волны?
17. В каких областях спектра проявляются переходы между вращательными состояниями молекулы?
18. В каких областях спектра проявляются переходы между колебательными состояниями молекулы?
19. В каких областях спектра проявляются переходы между электронными состояниями молекулы?
20. Каково соотношение между энергиями электронных E_e , колебательных E_v и вращательных E_r состояний молекулы?
21. Как изменяются расстояния между колебательными термами молекулы с увеличением колебательного квантового числа?
22. Как изменяются расстояния между вращательными термами молекулы с увеличением вращательного квантового числа?
23. Как изменяются расстояния между колебательными термами молекулы при приближении к диссоциационному пределу?
24. Как изменяется относительная заселенность N_i/N_0 вращательных состояний молекулы с увеличением вращательного квантового числа j ?
25. Как изменяется относительная заселенность N_i/N_0 колебательных состояний молекулы с увеличением колебательного квантового числа v ?
26. Каковы правила отбора для перехода между колебательными состояниями в ИК спектре поглощения двухатомных молекул?
27. Каковы правила отбора для переходов между колебательными состояниями полосатых (электронно-колебательно-вращательных) спектров двухатомных молекул?
28. Каковы правила отбора для переходов между вращательными состояниями двухатомных молекул в спектрах поглощения в далекой ИК области?
29. Каковы правила отбора для переходов между вращательными состояниями двухатомных молекул в колебательно-вращательных спектрах поглощения?

30. Проявляются ли (активные) колебания неполярных двухатомных молекул (например, N_2) в инфракрасных (ИК) спектрах и спектрах комбинационного рассеяния (КР)?
31. Проявляются ли (активные) колебания полярных двухатомных молекул (например, HCl) в инфракрасных (ИК) спектрах и спектрах комбинационного рассеяния (КР)?
32. Как изменяются расстояния между линиями вращательной структуры в колебательно-вращательном спектре с увеличением вращательного квантового числа j ?
33. Каково приближенное значение энергии диссоциации D_e ($см^{-1}$) для двухатомной молекулы, если ее колебательная частота $\omega_e = 1000$ $см^{-1}$, а ангармоничность $\omega_e x_e = 25$ $см^{-1}$?
34. На какую величину отличается энергия диссоциации двухатомной молекулы D_0 , определяемая экспериментально, от энергии диссоциации D_e , отсчитываемой от минимума кривой потенциальной энергии?
35. Напишите выражение для потенциальной энергии двухатомной молекулы в виде функции Морзе?
36. Как на основании изучения молекулярных спектров определяют радиус молекулы, собственную частоту колебаний?
37. Для чего необходимо химикам знать межъядерное расстояние и момент инерции молекул?
38. Какие молекулярные постоянные рассчитывают по чисто вращательным спектрам, проявляющимся в микроволновой и далекой инфракрасной областях спектра?
39. Какие молекулярные постоянные рассчитывают по колебательно-вращательным спектрам, проявляющимся в инфракрасной области?
40. Какова природа спектров комбинационного рассеяния? Как на основании этих спектров изучают структуру молекулы?
41. Какие молекулярные постоянные определяют из ИК и КР спектров веществ в конденсированном состоянии?
42. Как изменяется интенсивность стоксовых и антистоксовых линий в колебательном КР спектре двухатомной молекулы при повышении температуры?
43. На чем основан качественный и количественный спектральный анализ вещества?
44. Как определить рефрактометрическим методом концентрацию растворенного вещества?
45. Какие электроны в атоме приводят к образованию ковалентной связи?
46. Какие связи называют δ - и π -связями? Каково расположение электронных облаков в обоих случаях?
47. В чем заключаются основные идеи теории Бутлерова о химическом строении вещества и каково влияние их на развитие органической химии?
48. Какова причина направленности валентностей?
49. От чего зависит полярность молекул?
50. Как влияет полярность молекул на свойства вещества?
51. Какой физический смысл имеет площадь, ограниченная участком кривой Максвелла в пределах значения скорости от u до $u+du$?
52. Выведите уравнение для расчета числа двойных столкновений молекул данного газа в 1 $см^3$ за 1 с.

53. Каков физический смысл трех действительных корней уравнений Ван-дер-Ваальса V_1, V_2, V_3 на изотерме реального газа при данном давлении?
54. Можно ли с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса предсказать существование критического состояния вещества?
55. Какая температура для данного вещества называется критической? Как ее следует трактовать исходя из следующих результатов исследования реальных систем: а) расслоение смеси газов при больших давлениях и значениях температур выше критической для каждого газа в отдельности; б) возможность существования вещества в твердом состоянии при температуре выше критической; в) возможность непрерывного перехода вещества из газообразного состояния в жидкое, минуя расслоение системы на жидкую и газообразную фазы; г) уменьшение вязкости сжатого газа с увеличением температуры.
56. Как рассчитать теплоемкость C_v и C_p для одно- и двухатомных газов, исходя из молекулярно-кинетической теории?
57. Какими характерными особенностями отличаются твердые кристаллические тела от аморфных?
58. Какие известны типы кристаллических решеток в зависимости от характера связи между частицами, образующими кристаллическое тело?
59. На чем основан рентгеноструктурный анализ кристаллических тел? Какое уравнение лежит в основе всех существующих методов рентгеноструктурного анализа (методы Лауэ, Бреггов, Дебая — Шерера и др.)? Какова природа характеристического рентгеновского излучения?
60. Как рассчитать предельное значение атомной теплоемкости кристаллических тел исходя из молекулярно-кинетической теории?
61. Каковы теоретические основы электронографического метода исследования твердых тел?
62. Каким методом — рентгенографическим или электронографическим — следует пользоваться при изучении объемной структуры твердых тел и структуры их поверхности?
63. Является ли отсутствие у твердого тела температуры плавления достаточным критерием для того, чтобы не считать его кристаллическим?
64. Чем обуславливаются у жидкостей малая, по сравнению с газами, сжимаемость и малый термический коэффициент их расширения?
65. Что показывают рентгеноструктурные исследования жидкостей при температурах, близких к температурам замерзания, и как следует трактовать полученные результаты?
66. Чем обуславливаются общий характер уравнений, выражающих закон внутреннего трения (закон Ньютона) и первый закон диффузии (закон Фика)?
67. Какой физический смысл имеют коэффициент внутреннего трения и коэффициент диффузии, какие у них размерности?
68. В чем смысл закона Пуазейля? Для какого характера течения жидкости закон применим? Какой метод определения коэффициента вязкости основан на этом законе и в чем состоит этот метод?
69. В чем смысл закона Стокса и какой метод измерения вязкости на нем основан?
70. На чем основаны статический и динамический методы определения давления насыщенного пара?

71. Какова природа сил взаимодействия между молекулами (дипольное, ионно-дипольное и дисперсионное взаимодействия)? Какова зависимость энергии взаимодействия от характера межмолекулярных сил?

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Некоторая система имеет четыре уровня энергии E_n , обозначаемые квантовым числом n , со следующими значениями (Дж): $E_0=0$, $E_1=1,000 \cdot 10^{-18}$, $E_2=3,000 \cdot 10^{-18}$, $E_3=3,500 \cdot 10^{-18}$. Правило отбора для проходящего света в этой системе $\Delta n = \pm 1$ (или ± 3). Составить таблицу разности энергий, частот и волновых чисел (см^{-1}), соответствующих всем линиям, которые могут наблюдаться в спектре поглощения системы.

Решение.

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\Delta E \text{ Дж}}{6,625 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}};$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{\nu \text{ с}^{-1}}{2,998 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}}.$$

Полученные разности энергий приведены в табл. 1.

Таблица 1

	E , Дж	ν , с^{-1}	$\tilde{\nu}$, см^{-1}
$0 \rightarrow 1$	$1,000 \cdot 10^{-18}$	$1,51 \cdot 10^{15}$	$5,04 \cdot 10^4$
$0 \rightarrow 3$	$3,500 \cdot 10^{-18}$	$5,28 \cdot 10^{15}$	$1,76 \cdot 10^5$
$1 \rightarrow 2$	$2,000 \cdot 10^{-18}$	$3,02 \cdot 10^{15}$	$1,01 \cdot 10^5$
$2 \rightarrow 3$	$5,000 \cdot 10^{-18}$	$7,55 \cdot 10^{14}$	$2,52 \cdot 10^4$

Задача 2. Пользуясь справочной величиной момента инерции молекулы HI [5], рассчитать энергию вращения молекулы на квантовых уровнях 0, 1, 2 и 3.

Решение.

$$\epsilon_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j+1);$$

$$I_{\text{HI}} = 1,3 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \text{ [5];}$$

$$\frac{h^2}{8\pi^2} = 55,7 \cdot 10^{-70} \text{ Дж}^2 \cdot \text{с}^2; \quad \frac{h^2}{8\pi^2 I_{\text{HI}}} = 12,9 \cdot 10^{-23} \text{ Дж};$$

$$j = 0, \quad \epsilon_0 = 0;$$

$$j = 1, \quad \epsilon_1 = 12,9 \cdot 10^{-23} \cdot 1 \cdot 2 = 25,8 \cdot 10^{-23} \text{ Дж};$$

$$j = 2, \quad \epsilon_2 = 12,9 \cdot 10^{-23} \cdot 2 \cdot 3 = 77,5 \cdot 10^{-23} \text{ Дж};$$

$$j = 3, \quad \epsilon_3 = 12,9 \cdot 10^{-23} \cdot 3 \cdot 4 = 155 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}.$$

Задача 3. Рассчитать волновые числа (в см^{-1}) 1-й, 2-й и 3-й линий во вращательном спектре HI.

$$\epsilon_{j+1} - \epsilon_j = h\tilde{\nu}c; \quad \tilde{\nu} = \frac{\epsilon_{j+1} - \epsilon_j}{hc};$$

$$hc = 1,986 \cdot 10^{-25} \text{ Дж} \cdot \text{м} \text{ [5];}$$

$$\tilde{\nu}_1 = \frac{15,8 \cdot 10^{-23} - 0}{1,986 \cdot 10^{-25}} = 12,9 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1} = 13 \text{ см}^{-1};$$

$$\tilde{\nu}_2 = \frac{(77,5 - 25,8) \cdot 10^{-23}}{1,986 \cdot 10^{-25}} = 2,7 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1} = 27 \text{ см}^{-1};$$

$$\tilde{\nu}_3 = \frac{(155 - 77,5) \cdot 10^{-23}}{1,986 \cdot 10^{-25}} = 3,9 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1} = 39 \text{ см}^{-1}.$$

Задача 4. Рассчитать волновое число во вращательном спектре поглощения $^{19}\text{F}-^{79}\text{Br}$, которое соответствует переходу с вращательного квантового уровня $j-1$ на уровень $j-2$, если межъядерное расстояние $r_e = 2,7555 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение. Волновое число полосы поглощения во вращательном спектре можно определить по уравнению $\tilde{\nu} = 2B_e(j+1)$, где $B_e = h/(8\pi^2 I c)$ — вращательная постоянная, м^{-1} , которую необходимо вычислить. Момент инерции находим по уравнению

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_e^2 = \mu r_e^2,$$

где μ — приведенная масса, которая может быть выражена через атомные массы; приведенную массу вычислим по уравнению

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2} \frac{m_C}{12},$$

где A_1 и A_2 — атомные массы; m_C — масса атома кислорода, кг; $m_C/12 = 1,66 \times 10^{-27}$ кг.

$$\mu = \frac{19 \cdot 79}{19 + 79} \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 15,3 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} = 25,4 \cdot 10^{-27} \text{ кг};$$

$$I = 25,4 \cdot 10^{-27} (1,7555 \cdot 10^{-10})^2 = 78,355 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Тогда

$$2B_e = \frac{6,62 \cdot 10^{-34}}{8,3 \cdot 142 \cdot 3 \cdot 108 \cdot 78,355 \cdot 10^{-47}} = 0,714 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1};$$

$$\tilde{\nu} = 71,4 \cdot 2 = 142,8 \text{ м}^{-1}.$$

Задача 5. Вращательная постоянная молекулы $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ равна $2,27 \cdot 10^{-24}$ Дж. Рассчитайте межъядерное расстояние в этой молекуле.

Решение. Из выражения вращательной постоянной найдем момент инерции молекулы ICl:

$$I_{\text{ICl}} = \frac{h^2}{8\pi^2 B_e} = \frac{(6,626 \cdot 10^{-34})^2}{8,3 \cdot 142 \cdot 2,27 \cdot 10^{-24}} = 0,245 \cdot 10^{-44} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Зная момент инерции I_{HCl} ,
муле $I = \mu r_e^2$, где

$$\mu = \frac{m_1 m_{\text{Cl}}}{m_1 + m_{\text{Cl}}} = \frac{A_1 A_{\text{Cl}}}{A_1 + A_{\text{Cl}}} \frac{m_{\text{C}}}{12},$$

$$\mu = \frac{127 \cdot 35}{127 + 35} 1,66 \cdot 10^{-27} = 45,55 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Тогда межъядерное расстояние будет

$$r_e = \sqrt{\frac{I}{\mu}} = \sqrt{\frac{0,245 \cdot 10^{-44}}{45,55 \cdot 10^{-27}}} = 2,319 \cdot 10^{-10} \text{ м.}$$

Задача 6. Колебательная частота $^1\text{H}^35\text{Cl}$ (в волновых числах) равна 2989 см^{-1} . Изотопная атомная масса ^1H 1,008, ^{35}Cl 34,97 ат. ед. ($6,023 \cdot 10^{23}$ ат. ед. = 1 г). Выразить эту частоту в с^{-1} . Вычислить приведенную массу атомов HCl в атомных единицах и граммах. Вычислить силовую постоянную валентных колебаний HCl .

Решение.

1) $\frac{1}{\lambda} = 2989 \text{ см}^{-1}; \quad \nu = \frac{c}{\lambda} 2,998 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 2,989 \text{ см}^{-1} = 8,96 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1};$

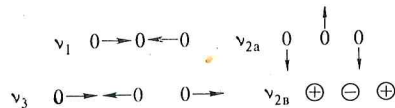
2) $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1,008 \cdot 34,97}{35,98} = 0,981 \text{ ат. ед.};$

$0,981 \text{ ат. ед.} \cdot \frac{1 \text{ г}}{6,023 \cdot 10^{23} \text{ ат. ед.}} = 1,63 \cdot 10^{-24} \text{ г};$

3) $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}; \quad K = 4\pi^2 \nu^2 \mu = 4\pi^2 (8,96 \cdot 10^{13})^2 \text{ с}^{-2} \cdot 1,63 \cdot 10^{-24} \text{ г} =$
 $= 4\pi^2 (8,96 \cdot 10^{13})^2 \text{ с}^{-2} \cdot 1,63 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 5,17 \cdot 10^3 \text{ Н/м.}$

Задача 7. Сделать серию эскизов, представляющих все возможные колебания молекулы диоксида углерода (молекула линейная), и указать, какие из этих колебаний будут активны в инфракрасной области.

Решение. Принцип неопределенности требует, чтобы $\Delta P \Delta X \geq \hbar$:



Любые колебания, которые сопровождаются изменением дипольного момента молекулы, должны быть активны в инфракрасной области: $\nu_3, \nu_{2a}, \nu_{2b}$. Заметим, что ν_{2a} и ν_{2b} имеют одинаковую частоту, и поэтому они являются вырожденными.

Задача 8. Пользуясь данными справочника [5], нарисовать в масштабе волновых чисел расположение 1, 2, 3 и 4-й полос в колебательном спектре HCl . Указать название полос. Обратить внимание на интенсивность. Привести схему колебательных квантовых уровней и указать переходы между ними.

Решение (рис. 1). Из справочника [5] находим:

$\tilde{\nu}_0 = 2886 \text{ см}^{-1} \text{ } 0 \rightarrow 1 \text{ основная полоса}$
 $\tilde{\nu}_1 = 5668 \text{ см}^{-1} \text{ } 0 \rightarrow 2 \text{ 1-й обертона}$
 $\tilde{\nu}_2 = 8347 \text{ см}^{-1} \text{ } 0 \rightarrow 3 \text{ 1-й обертона}$
 $\tilde{\nu}_3 = 10922 \text{ см}^{-1} \text{ } 0 \rightarrow 4 \text{ 3-й обертона}$

Задача 9. Пользуясь экспериментальными данными, приведенными в справочнике [5], рассчитать ω_e, x_e и D_0 для HCl .

Решение. Для определения ω_e и x_e достаточно знать волновые числа основного тона и 1-го обертона. Из справочника [5] находим значение $\tilde{\nu}_0 = 2886 \text{ см}^{-1}$ и $\tilde{\nu}_1 = 5668 \text{ см}^{-1}$. Известно, что

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_0 &= \omega_e (1 - 2x_e) \\ \tilde{\nu}_1 &= 2\omega_e (1 - 3x_e) \end{aligned} \quad \Big| \begin{matrix} 3 \\ 1 \end{matrix}$$

$$3\tilde{\nu}_0 = 3\omega_e - 6\omega_e x_e$$

$$\tilde{\nu}_1 = 2\omega_e - 6\omega_e x_e$$

$$3\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_1 = \omega_e$$

$$\omega_e = 3 \cdot 2886 - 5668 = 8658 - 5668 = 2990 \text{ см}^{-1};$$

$$x_e = \frac{\omega_e - \tilde{\nu}_0}{2}; \quad x_e = \frac{2990 - 2886}{2 \cdot 2990} = 1,74 \cdot 10^{-2}.$$

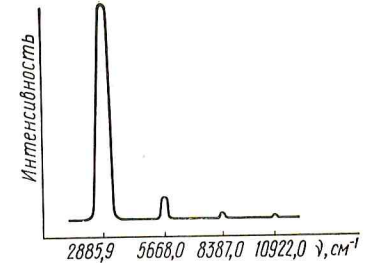


Рис. 1

Рассчитаем величину

$$D_0 = \frac{\hbar \omega_e c}{4x_e} (1 - x_e)^2 \text{ Н,}$$

$$D_0 = \frac{1,986 \cdot 10^{-23} \cdot 290}{4 \cdot 1,74 \cdot 10^{-2}} (1 - 1,74 \cdot 10^{-2}) 6,02 \cdot 10^{23} = 505 \text{ кДж/моль.}$$

Задача 10. Рассчитать волновые числа основного тона, 1-го и 2-го обертонов в колебательном спектре поглощения DF , если $\omega_e = 3001 \text{ см}^{-1}$, $\omega_e x_e = 47,97 \text{ см}^{-1}$.

Решение.

$$\tilde{\nu}_0 = \omega_e (1 - 2x_e) = \omega_e - 2\omega_e x_e;$$

$$\tilde{\nu}_1 = 2\omega_e (1 - 3x_e) = 2\omega_e - 6\omega_e x_e;$$

$$\tilde{\nu}_2 + 3\omega_e (1 - 4x_e) = 3\omega_e - 12\omega_e x_e;$$

$$\tilde{\nu}_0 = 3001 - 247,97 = 3001 - 96 = 2905 \text{ см}^{-1};$$

$$\tilde{\nu}_1 = 2 \cdot 3001 - 6 \cdot 47,97 = 6002 - 288 = 5714 \text{ см}^{-1};$$

$$\nu_2 = 3 \cdot 3001 - 12 \cdot 47,97 = 9003 - 575 = 8428 \text{ см}^{-1}.$$

Эти полосы располагаются в ближней инфракрасной области спектра.

Задача 11. Рассчитать границу колебательного спектра DF (волновое число последней полосы), если бы она наблюдалась.

Решение. Волновое число соответствует переходу с

$$v = 0 \text{ на } v_{\text{макс}} \quad \tilde{\nu} = \frac{\epsilon_{\text{макс}} - \epsilon_0}{hc};$$

$$\epsilon_{\text{макс}} = (v_{\text{макс}} + 1/2) h\omega_e c - (v_{\text{макс}} + 1/2)^2 hc\omega_e x_e;$$

$$\epsilon_0 = (0 + 1/2) h\omega_e c - (0 - 1/2)^2 hc\omega_e x_e;$$

$$v_{\text{макс}} = \frac{1}{2x_e} - \frac{1}{2};$$

$$v_{\text{макс}} = \frac{\omega_e}{2x_e\omega_e} - \frac{1}{2}; \quad v_{\text{макс}} = \frac{3001}{2 \cdot 47,97} - \frac{1}{2} = 31,3 - 0,5 \approx 31.$$

Рассчитаем $\epsilon_{\text{макс}}$ и $\tilde{\nu}$:

$$\epsilon_{\text{макс}} = (31,5 \cdot 3001 - 31,5^2 \cdot 47,97) 1,986 \cdot 10^{-23} =$$

$$= (94\,500 - 47\,700) 1,986 \cdot 10^{-23} = 93 \cdot 10^{-20} \text{ Дж};$$

$$\epsilon_0 = (0,5 \cdot 3001 - 0,25 \cdot 47,97) 1,986 \cdot 10^{-23} =$$

$$= (150 - 12) 1,986 \cdot 10^{-23} = 0,274 \cdot 10^{-20} \text{ Дж};$$

$$\tilde{\nu} = \frac{(93 - 0,274) 10^{-20}}{1,986 \cdot 10^{-23}} = 46\,700 \text{ см}^{-1}.$$

Задача 12. При облучении СВГ₄ светом ртутной лампы с длиной волны 22 943 см⁻¹ появляются линии комбинационного рассеяния при 22 271, 22 761, 22 820, 23 066, 23 125, 23 212, 23 615, 22 674 см⁻¹.

Начертить схему расположения линий в спектре комбинационного рассеяния и указать Stokesовы и антиStokesовы линии. Рассчитать собственные волновые числа внутримолекулярных колебаний.

Решение. Волновые числа внутримолекулярных колебаний (рис. 2)

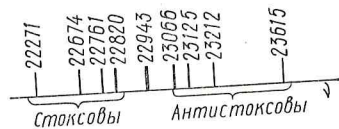


Рис. 2

$$\tilde{\nu}_1 = 23\,066 - 22\,943 = 22\,943 - 22\,820 = 123 \text{ см}^{-1};$$

$$\tilde{\nu}_2 = 23\,125 - 22\,943 = 22\,943 - 22\,761 = 182 \text{ см}^{-1};$$

$$\tilde{\nu}_3 = 23\,212 - 22\,943 = 22\,943 - 22\,674 = 269 \text{ см}^{-1};$$

$$\tilde{\nu}_4 = 23\,615 - 22\,943 = 22\,943 - 22\,271 = 672 \text{ см}^{-1}.$$

Задача 13. В спектре поглощения ¹⁹F—⁷⁹Br, растворенного в неполярном растворителе, обнаружены основная полоса поглощения и первый обертона. Их волновые числа соответственно равны 663,6·10² и 1318,20·10² м⁻¹. Определить частоту колебания атомов в молекуле, коэффициент ангармоничности, максимальное колебательное квантовое число, энергию колебания на нулевом и максимальном колебательных квантовых уровнях и энергию химической связи.

Решение. По уравнению для основной полосы поглощения $\tilde{\nu}_1 = \omega_e(1 - 2x_e)$; для первого обертона $\tilde{\nu}_2 = 2\omega_e(1 - 3x_e)$ определяем ω_e и x_e :

$$\omega_e(1 - 2x_e) = 663,60 \cdot 10^2; \quad 3\omega_e - 6\omega_e x_e = 1990,80 \cdot 10^2;$$

$$2\omega_e(1 - 3x_e) = 1318,20 \cdot 10^2; \quad 2\omega_e - 6\omega_e x_e = 1318,20 \cdot 10^2;$$

$$\omega_e = 672,60 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1};$$

$$2\omega_e x_e = (672,60 - 663,60) 10^2 = 9,00 \cdot 10^2;$$

$$\omega_e x_e = 4,50 \cdot 10^2 \text{ м}^{-1};$$

$$x_e = \frac{4,50 \cdot 10^2}{672,60 \cdot 10^2} = 6,69 \cdot 10^{-3}.$$

По уравнению

$$\frac{d\epsilon}{dv} = hv_e - 2\left(v - \frac{1}{2}\right) hv_e x_e;$$

$$v_{\text{макс}} = \frac{1 - x_e}{2x_e}.$$

Вычисляем $v_{\text{макс}}$:

$$v_{\text{макс}} = \frac{1 - 6,69 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 6,69 \cdot 10^{-3}} = \frac{0,993}{13,38 \cdot 10^{-3}} = 74,23 \approx 74.$$

Подставим ω_e , $\omega_e x_e$, $v=0$ и $v_{\text{макс}}$ в уравнение

$$\epsilon_{\text{кол}} = \left(v + \frac{1}{2}\right) hc\omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 hc\omega_e x_e;$$

$$\epsilon_0 = 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 (0,5 \cdot 672,60 \cdot 10^2 - 0,5^2 \cdot 4,5 \cdot 10^2) =$$

$$= 19,86 \cdot 10^{-26} (336,3 \cdot 10^2 - 1,1 \cdot 10^2) = 19,86 \cdot 10^{-26} \cdot 335,2 \cdot 10^2 = 0,66 \cdot 10^{-20} \text{ Дж};$$

$$\epsilon_{\text{макс}} = 19,86 \cdot 10^{-26} (74,5 \cdot 672,60 \cdot 10^2 - 74,5^2 \cdot 4,5 \cdot 10^2) =$$

$$= 19,86 \cdot 10^{-26} (501,09 \cdot 10^4 - 249,86 \cdot 10^4) = 19,86 \cdot 10^{-26} \cdot 251,23 \cdot 10^4 =$$

$$= 49,89 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}.$$

Разность энергии колебательного движения на максимальном и нулевом колебательном квантовом уровнях равна энергии разрыва связи. Умножив энергию разрыва связи на постоянную Авогадро, получим молярную энергию химической связи:

$$E_{\text{х.св}} = (49,89 \cdot 10^{-20} - 0,66 \cdot 10^{-20}) 6,02 \cdot 10^{26} =$$

$$= 49,23 \cdot 10^{-20} \cdot 6,02 \cdot 10^{26} = 296,35 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}.$$

Задача 14. Определить энергию диссоциации D_e в см⁻¹ для двухатомной молекулы, если ее колебательная частота $\omega_e = 1000$ см⁻¹, а ангармоничность $\omega_e x_e = 25$ см⁻¹.

Решение. Находим энергию диссоциации:

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} = \frac{1000^2}{4 \cdot 25} = 10\,000 \text{ см}^{-1}.$$

Задача 15. Определить долю молекул, находящихся на четвертом колебательном уровне при $T=1000$ К, если разность энергии на четвертом и нулевом уровнях 8000 см^{-1} .

Решение. Используя уравнение Больцмана

$$N_i = N_0 e^{\frac{\epsilon_i - \epsilon_0}{kT}}$$

определяем долю молекул, находящихся на четвертом колебательном уровне:

$$\frac{N_4}{N_0} = e^{\frac{\epsilon_4 - \epsilon_0}{kT}} = e^{\frac{800 \cdot 000 h c}{kT}} = e^{\frac{8 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж/с} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} \cdot 10^3 \text{ К}}} = e^{-11,5}$$

Задача 16. Для растворов оксигемоглобина в буферном растворе с рН 7 при 575 нм (ммк) в кювете толщиной 1 см получены следующие данные:

C , г/100 мл	0,03	0,05	0,10
T (% пропускания)	53,5	35,1	12,3

- подчиняется ли этот раствор закону Бера;
- чему равен молярный коэффициент поглощения, если $\mu=7300$;
- вычислить процент пропускания раствора содержащего 0,01 г на 100 мл, предположив подчинение его закону Бера.

Решение. а) $D = \epsilon Cl$; $D = 2 - \lg T$, где D — оптическая плотность; ϵ — молярный коэффициент поглощения. Если ϵ для растворов разных концентраций остается постоянным, то закон Бера соблюдается.

Пересчитываем концентрацию растворов в моль/л, рассчитываем величины D и ϵ :

C , г/100 мл	$C \cdot 10^5$, моль/л	D	$\epsilon \cdot 10^{-3}$, л/(моль·см)
0,03	4,11	0,272	6,63
0,05	6,85	0,455	6,65
0,10	13,7	0,910	6,63

Раствор подчиняется закону Бера;

б) молярный коэффициент поглощения $\epsilon = 6,64 \cdot 10^3$ л/(моль·см);

в) $C = 1,37 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $D = 6,64 \cdot 10^3 \cdot 1,37 \cdot 10^{-5} \cdot 1 = 0,091$.

Эту же величину можно получить, разделив оптическую плотность раствора с $C = 0,10$ г/100 мл на 10, так как закон Бера соблюдается:

$$\lg T = 2 - D; \lg T = 2 - 0,091 = 1,909; T = 81\%$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача 1. Вращательная постоянная молекулы $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$ равна $2,27 \cdot 10^{-24}$ Дж. Рассчитайте межъядерное расстояние в этой молекуле. [Ответ. $2,32 \cdot 10^{-10}$ м.]

Задача 2. Межъядерное расстояние в молекуле $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ равно $1,546 \cdot 10^{-10}$ м. Рассчитайте волновое число первой линии во вращательном спектре поглощения этого вещества. [Ответ. $1,29 \text{ см}^{-1}$.]

Задача 3. Момент инерции некоторой двухатомной молекулы равен $16,43 \times 10^{-47}$ кг·м². Рассчитайте разность волновых чисел (см^{-1}) соседних максимумов поглощения во вращательном спектре. [Ответ. $3,4 \text{ см}^{-1}$.]

Задача 4. Во вращательном спектре комбинационного рассеяния оксида углерода, возбуждаемом линией ртути 435,8 нм ($\nu = 22944,5 \text{ см}^{-1}$), получены ли-

нии со следующими волновыми числами: 22933,0; 22925,3; 22917,6; 22902,3; 22909. Определите вращательную постоянную B_e , момент инерции I_e и межъядерное расстояние r_e .

Задача 5. Волновые числа основной полосы и первого обертона в спектре поглощения $^{19}\text{F}^{35}\text{Cl}$ соответственно равны 773,5 и $1533,0 \text{ см}^{-1}$. Рассчитайте собственное волновое число (колебательную постоянную) и коэффициент ангармоничности. [Ответ. $787,5 \text{ см}^{-1}$; $8,9 \cdot 10^{-3}$.]

Задача 6. Для молекулы BrO $\omega_e = 777,8 \text{ см}^{-1}$, а $\omega_e x_e = 6,8 \text{ см}^{-1}$. Рассчитайте максимальное колебательное квантовое число и энергию диссоциации (кДж/моль) BrO . [Ответ. $57,261$ кДж/моль.]

Задача 7. Рассчитайте собственное волновое число (см^{-1}) молекулы, если максимальная колебательная энергия $1,115 \cdot 10^6$ Дж/моль, а максимальное квантовое число 157. [Ответ. 1183 см^{-2} .]

Задача 8. В спектре поглощения молекулы HF в близкой ИК области наблюдается ряд колебательно-вращательных полос поглощения, интенсивность которых резко падает с возрастанием их волнового числа, т. е. наблюдаются полосы основного колебания и его обертона.

Центры полос находятся при 3961,60; 7750,98; 11372,92; 14831,74; 18131,10 см^{-1} . Проведите отнесение полос к соответствующим колебательным переходам $\nu' - \nu''$ и определите частоту колебания ω_e , постоянную ангармоничности $\omega_e x_e$ и силовую постоянную K_e молекулы HF .

Задача 9. В ИК спектре поглощения молекулы HCl^{35} наблюдается последовательный ряд колебательно-вращательных полос поглощения, интенсивность которых сильно уменьшается с увеличением волновых чисел полос. Если центры полос находятся соответственно при 2885,98; 5667,98; 8346,78; 10922,80; 13396,22 см^{-1} , то какие им соответствуют колебательные переходы $\nu' - \nu''$? Определите частоту колебания ω_e , постоянную ангармоничности $\omega_e x_e$ и силовую постоянную K_e молекулы HCl .

Задача 10. Определены оптические плотности 0,15 М раствора $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ при различных длинах волн и в кюветах разной толщины:

$\lambda \cdot 10^{-10}$, м	4500	5000	5250	5500	6000	6500	7000
$l \cdot 10^{-2}$, м	1	2	2	1	0,5	1	2
D	0,480	0,255	0,300	0,405	0,323	0,375	0,240

Рассчитайте коэффициенты поглощения, $\text{м}^2/\text{кмоль}$ ($\text{см}^2/\text{моль}$); постройте график зависимости коэффициента поглощения от длины волны; определите концентрацию $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, если при $\lambda = 4750 \cdot 10^{-10}$ м в кювете длиной $3 \cdot 10^{-2}$ м (3 см) оптическая плотность раствора 0,750. [Ответ. $\epsilon = 200 \text{ м}^2/\text{кмоль}$ ($2 \times 10^3 \text{ см}^2/\text{кмоль}$), $C = 0,125 \text{ кмоль/м}^3$ ($0,125 \text{ моль/л}$).]

РАЗДЕЛ II. ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Термодинамический метод является одним из самых мощных методов физической химии. Он дает точные соотношения между энергией и свойствами системы, не требуя каких-либо сведений о строении молекул или механизме процессов. Термодинамика применяется к системам, находящимся в равновесии, и рассматривает только начальные и конечные состояния. Она не описывает протека-

ния процессов во времени, она только отвечает на вопрос, насколько глубоко должна пройти данная реакция, прежде чем будет достигнуто равновесие.

Приступая к изучению законов химической термодинамики, усвойте основные понятия и определения, которыми она пользуется. К таким понятиям относятся термодинамическая, открытая и закрытая, изолированная, гомогенная, одно- и многокомпонентная системы. Интенсивные свойства системы, которые количественно независимы от объема и массы системы, принято называть термодинамическими параметрами состояния.

Когда система под влиянием различных воздействий переходит от начального равновесного состояния к конечному, изменение любого ее свойства не зависит от пути процесса. Бесконечно малое изменение любого свойства — это полный дифференциал, интеграл от которого не зависит от пути интегрирования. Так как теплота и работа являются формами передачи энергии между внешней средой и системой и относятся к определенному процессу, они не могут быть функциями состояния системы. Бесконечно малое количество теплоты и работы обозначают δQ и δA .

Для бесконечно малого изменения состояния системы математическое выражение первого закона термодинамики примет вид $\delta Q = dU + \delta W = dU + p dV + \delta W'$, где δW — сумма всех элементарных работ, равная работе преодоления внешнего давления $p dV$ и прочих сил $\delta W'$ (так называемая полезная работа).

Теплота, получаемая системой, считается положительной, а отданная — отрицательной. Необходимо усвоить разницу понятий «теплота процесса» и «тепловой эффект процесса».

Теплота процесса — это количество теплоты, выделенной и поглощенной в любом процессе.

Тепловой эффект процесса — это количество теплоты, которая поглощается или выделяется в процессе, протекаемом термодинамически необратимо при постоянном объеме или давлении, если к тому же температура исходных веществ и продуктов реакции одинаковая и $W' = 0$.

Для понимания всех термодинамических расчетов, с которыми на протяжении курса придется встречаться, следует знать, какие процессы называют обратимыми и какие — необратимыми. Во всяком обратимом процессе равновесная система проходит через последовательный ряд равновесных состояний. Поэтому в таком процессе осуществляется максимальная работа, если она производится системой над внешней средой, и минимальная — в обратном случае. Отсюда вытекают характерные особенности обратимого процесса: его двусторонность, отличие внешних сил от внутренних на бесконечно малую величину, малое различие температур равновесной системы и внешней среды при протекании изотермического процесса, бесконечно медленное протекание процесса, отсутствие расхода энергии на разные потери.

Каким бы путем система ни вернулась в исходное состояние, ее свойства останутся неизменными, и только в обратимом процессе допускается возможность возвращения системы в первоначальное состояние без каких-либо изменений не только в самой системе, но и во внешней среде.

В обратимом процессе в каждый момент состояния системы известны все ее параметры, поэтому имеется возможность исходя из уравнения состояния любой параметр системы выразить через другие параметры, что крайне необходимо при интегрировании дифференциальных уравнений для расчета изменения свойств системы. Полученные уравнения позволяют рассчитать изменения свойств при

необходимом процессе, если он протекает от одного и того же начального к одному и тому же конечному состоянию.

Чтобы понять, что происходит в системе при изменении температуры и давления, необходимо знать, что внутренняя энергия системы складывается из кинетической энергии молекулярного движения, из энергии взаимного притяжения и отталкивания частиц, составляющих систему, из химической внутримолекулярной энергии, энергии электронного возбуждения, внутриядерной энергии, лучистой энергии и гравитационной энергии, обусловленной тяготением частиц друг к другу.

В отличие от первого закона термодинамики второй закон применим к явлениям, представляющим собой результат действия большого числа частиц, т. е. к явлениям, к которым применимы законы вероятности. Статистическая природа второго закона позволяет определять наиболее вероятный путь процесса. Наряду с другими формулировками второго закона термодинамики, которые подчас носят частный характер, обращаем внимание на формулировку, согласно которой за счет любого самопроизвольного процесса можно получить работу. Если при этом процесс будет протекать термодинамически обратимо, то работа будет максимальной, определяющей движущую силу процесса.

Исходя из основного уравнения второго начала термодинамики $dS \geq \delta Q/T$, надо уметь показать, что: 1) только в изолированной системе энтропия как функция состояния определяет направленность процессов и состояние равновесия независимо от характера процесса; 2) в неизолированных системах при соответствующих условиях направленность процессов, их состояние равновесия и движущая сила процесса (W_{\max}) определяются с помощью термодинамических потенциалов: A — энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал при $V, T = \text{const}$), G — энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал при p и $T = \text{const}$), U — внутренняя энергия (изохорно-изоэнтروпийный потенциал, V и $S = \text{const}$), H — энтальпия (изобарно-изоэнтропийный потенциал, p и $S = \text{const}$).

Все термодинамические потенциалы являются свойствами системы при любых условиях, но направленность процессов они определяют только при постоянстве соответствующих двух параметров.

Для практических расчетов пользуются абсолютными значениями энтропии в стандартном состоянии, вычисленными при помощи постулата Планка (энтропия чистых твердых веществ, образующих идеальные кристаллы, при абсолютном нуле равна нулю) и сведенными в таблицы. В справочниках, как правило, энтропия дается при 298 К и обозначается S_{298}° . Стандартным состоянием вещества называют состояние, в котором это вещество находится под давлением $1,0133 \cdot 10^5$ Па. От этих значений энтропии легко перейти к абсолютным значениям при любой температуре. Стандартное значение энтропии при температуре T обозначается S_T° . Другие термодинамические функции приводят в виде изменения $\Delta H_{f,T}^\circ$, $\Delta G_{f,T}^\circ$ и т. д., f указывает, что это функция образования.

В курсе физической химии приходится часто встречаться с понятием «химический потенциал», введенным в термодинамику Гиббсом. Химический потенциал какого-либо компонента в смеси равен частной производной термодинамического потенциала системы по количеству молей данного вещества:

$$\begin{aligned} \mu_i &= (\partial A / \partial n_i)_{V, T, n_1, n_2} = (\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_1, n_2} = \\ &= (\partial U / \partial n_i)_{V, S, n_1, n_2} = (\partial H / \partial n_i)_{p, S, n_1, n_2}. \end{aligned}$$

В каждом отдельном случае частная производная берется при постоянстве тех параметров, при которых термодинамический потенциал определяет направленность процесса, а также при постоянстве числа молей в системе всех веществ, кроме того вещества, для которого определяется химический потенциал. Таким образом, химический потенциал показывает, насколько изменится термодинамический потенциал системы при соответствующих условиях, если в бесконечно большой объем ее прибавить 1 моль данного вещества.

Подобно тому как температура является движущей силой при теплопередаче, химический потенциал — движущая сила, определяющая переход массы. Отсюда следует, что если данный компонент присутствует в равновесной системе в нескольких сосуществующих фазах, то значение его химического потенциала будет одинаковым в каждой фазе.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Дайте определение понятия «система». Система закрытая и открытая. Изолированная система. Гомогенная и гетерогенная системы.
2. Дайте определение понятия «теплота». Можно ли говорить о запасе теплоты? Докажите математически, что бесконечно малое изменение теплоты в общем случае не является полным дифференциалом. Укажите частные случаи, когда δQ обладает свойствами полного дифференциала.
3. Дайте определение понятия «работа». Можно ли говорить о запасе работы? Докажите, что в общем случае бесконечно малое изменение работы δW не является полным дифференциалом. Укажите частные случаи, когда δW обладает свойствами полного дифференциала.
4. Дайте определение функции состояния. Покажите, что любой параметр состояния можно рассматривать как функцию состояния, а теплота и работа не являются функциями состояния.
5. Какие формулировки первого закона термодинамики вам известны?
6. Напишите уравнение первого закона термодинамики и укажите, какие величины, входящие в это уравнение, зависят от пути процесса.
7. Можно ли представить процесс, протекающий при постоянном объеме, за счет которого получается работа?
8. Будет ли изменяться внутренняя энергия идеального газа при постоянной температуре, если этот газ подвергнуть изотермическому сжатию или расширению?
9. В изолированной системе протекает реакция сгорания водорода с образованием жидкой воды. Изменяются ли внутренняя энергия и энтальпия системы?
10. Каково соотношение между C_p и C_v для идеального газа?
11. Какие вы знаете интерполяционные уравнения, выражающие зависимость теплоемкости от температуры?
12. В каком соотношении находятся энтальпия и внутренняя энергия данной термодинамической системы?
13. В чем заключается квантовая теория теплоемкости Эйнштейна и Дебая?
14. Как, по Тарасову, изменяется теплоемкость слоистых твердых тел и материалов из высокомолекулярных соединений в зависимости от температуры вблизи абсолютного нуля?
15. На основании каких данных рассчитывают изменение внутренней энергии и энтальпии при изменении температуры, если при этом не происходят химиче-

ские реакции и фазовые превращения? Дайте математическое выражение этой зависимости.

16. Можно ли представить процесс, протекающий при постоянной температуре и сопровождающийся изменением внутренней энергии? Приведите пример.
17. Может ли производить работу изолированная система? Какая работа будет производиться в изолированной системе, состоящей из двух частей А и В, разделенных перегородкой, при выравнивании давлений? Если в изолированной системе протекает химическая реакция, производится ли при этом работа?
18. Что называется тепловым эффектом химической реакции?
19. Как рассчитывают тепловые эффекты реакции, которые не могут быть найдены экспериментально? Какие данные для этого необходимы?
20. Что называется теплотой образования и сгорания?
21. Докажите, что закон Гесса — частный случай первого закона термодинамики. При постоянном давлении тепловой эффект реакции $Q_p = \Delta H$, а при постоянном объеме $Q_v = \Delta U$ и поэтому не зависит от промежуточных реакций.
22. Объясните, почему в химических реакциях поглощается (выделяется) теплота. Выведите соотношение, связывающее Q_p и Q_v для: а) идеальных газов; б) реальных газов; в) жидких и твердых тел. Может ли Q_p равняться Q_v ?
23. Какими эмпирическими уравнениями зависимости теплоемкости от температуры пользуются при выводе интегрального уравнения Кирхгофа? Какова область (p и T) применения этих эмпирических уравнений?
24. Докажите, что закон Кирхгофа является следствием первого закона термодинамики. При каких условиях тепловой эффект реакции не зависит от температуры. Каков физический смысл величины ΔH_0 в выражении

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_p dT$$

25. Как на основании стандартных теплот образования соединений из простых веществ и уравнений зависимости теплоемкости от температуры для исходных веществ и продуктов реакции определить постоянную интегрирования уравнения Кирхгофа для данной химической реакции и дать для этой реакции уравнение зависимости теплового эффекта от температуры? Укажите, в каком температурном интервале можно пользоваться этим уравнением.
26. В каких случаях расчет теплового эффекта химических реакций с применением закона Гесса и следствий, вытекающих из него, может привести к неточным результатам?
27. В чем отличие обратимых и необратимых процессов? Зачем введено в термодинамику понятие обратимого процесса? Как рассчитать работу необратимого процесса? Покажите на примере, что работа обратимого процесса больше работы соответствующего необратимого процесса.
28. Докажите эквивалентность формулировок второго закона термодинамики Клаузиуса: «теплота не может переходить сама собой от холодного тела к теплему» и Томсона: «невозможно построить периодически действующую машину, которая непрерывно превращала бы теплоту в работу только за счет охлаждения одного тела без того, чтобы в окружающих телах не произошло одновременных каких-либо изменений».
29. Расскажите о принципе расчета изменения энтропии в необратимых процессах. Приведите примеры.

30. В каком случае изменение энтропии является критерием самопроизвольности процесса? При каких условиях для этой цели используются другие термодинамические функции?

31. Каков физический смысл термодинамических и химических потенциалов? Могут ли они быть отрицательными? В чем заключается различие между химическим и термодинамическим потенциалами?

32. В каких условиях термодинамические функции приобретают свойства потенциалов? Какие термодинамические потенциалы вы знаете? Как обозначается потенциал, характеристическими переменными которого являются p, T ?

33. Почему для расчета изменения энтропии, энергии Гиббса и Гельмгольца в необратимых процессах пользуются уравнениями, выведенными для обратимых процессов?

34. Какие функции состояния определяют направленность процесса в неизоллированной системе, если процесс протекает при постоянных V и T или p и T ?

35. Как на основании экспериментальных данных рассчитать ΔH и ΔG процессов?

36. Как зависит энергия Гиббса от температуры (при условии, что единственный вид работы — работа расширения)? Приведите математическое выражение этой зависимости.

37. Приведите уравнение (в дифференциальной форме) зависимости энергии Гиббса от давления и температуры (при отсутствии всех видов работы, кроме работы расширения).

38. При каких условиях внутренняя энергия системы может служить критерием направленности процесса. Как она изменяется в ходе самопроизвольного процесса в этих условиях?

39. Что такое термодинамическое равновесие? Каковы условия механического, термического, фазового и химического равновесий в системе? Выразите общие условия термодинамического равновесия системы с помощью термодинамических функций. Выведите условия механического, термического, фазового и химического равновесий из общих условий равновесия. Рассмотрите случаи: 1) $dS=0$; 2) $dG=0$.

40. Выведите уравнения для расчета изменения энтропии идеального газа при изменении его параметров.

41. Как определить изменение энтропии в процессе фазового превращения (испарения, плавления, возгонки)?

42. Достаточно ли знать величину теплового эффекта химической реакции при данной температуре, чтобы определить изменение энтропии химического процесса?

43. К какому значению стремится энтропия правильно образованного кристалла при приближении температуры к абсолютному нулю?

44. Как изменяется энтропия вещества при его нагревании? Изобразите эту зависимость графически.

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Смесь, состоящая из 0,8064 кг водорода, 9,6 кг кислорода и x кг азота, занимает при $p=1,487 \cdot 10^5$ Па и $T=298,2$ К объем $V=15$ м³. Определить парциальное давление газов.

Решение. Из уравнения состояния $pV=\sum nRT$ определяем общее количество киломолей газа в смеси:

$$\sum n = \frac{pV}{RT} = \frac{1,487 \cdot 10^5 \cdot 15}{8,315 \cdot 10^3 \cdot 298,2} = 0,9 \text{ кмоль.}$$

Число молей азота в смеси

$$n_{N_2} = \frac{g_{N_2}}{M_{N_2}} = \sum n - n_{O_2} - n_{H_2} = 0,9 - \frac{9,6}{32} - \frac{0,8064}{2,016} = 0,2 \text{ кмоль.}$$

По закону Дальтона $p_i = pX_i$, где p_i — парциальное давление газа, p — общее давление смеси:

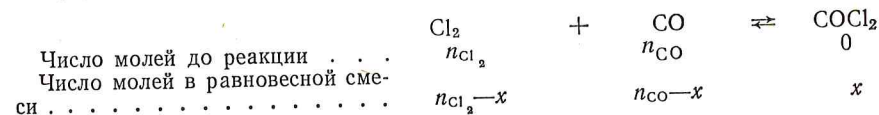
$$p_{N_2} = pX_{N_2} = 1,487 \cdot 10^5 \frac{0,2}{0,9} = 0,3304 \cdot 10^5 \text{ Па,}$$

$$p_{H_2} = 1,487 \cdot 10^5 \frac{0,4}{0,9} = 0,6608 \cdot 10^5 \text{ Па,}$$

$$p_{O_2} = p - p_{N_2} - p_{H_2} = (1,487 - 0,3304 - 0,6608) 10^5 = 0,4958 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Задача 2. Смешанные в объеме 19 м³ при $T=873$ К 14,1828 кг хлора и 5,602 кг СО частично взаимодействуют между собой с образованием СОСl₂. Равновесное давление устанавливается равным $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Определить парциальное давление каждого газа в равновесной смеси.

Решение. Реакция протекает по уравнению



$$\sum n = n_{Cl_2} + n_{CO} - x;$$

$$n_{CO} = \frac{g_{CO}}{M_{CO}} = \frac{5,602}{28,01} = 0,2 \text{ кмоль;}$$

$$n_{Cl_2} = \frac{g_{Cl_2}}{M_{Cl_2}} = \frac{14,1828}{70,914} = 0,2 \text{ кмоль.}$$

Из уравнения $pV=\sum nRT$ находим число молей СОСl₂ в равновесной смеси:

$$x = n_{CO} + n_{Cl_2} - \frac{pV}{RT} = 0,4 - \frac{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 19}{8,315 \cdot 10^3 \cdot 873} = 0,135 \text{ кмоль,}$$

таким образом:

$$\begin{aligned} \sum n &= (n_{Cl_2} - x) + (n_{CO} - x) + x = n_{CO} + n_{Cl_2} - x = \\ &= 0,065 + 0,065 + 0,135 = 0,265 \text{ кмоль;} \end{aligned}$$

$$p_{CO} = p_{Cl_2} = p \frac{n_{CO} - x}{\sum n} = 1,0133 \cdot 10^5 \frac{0,065}{0,265} = 0,2485 \cdot 10^5 \text{ Па;}$$

$$p_{COCl_2} = p - p_{Cl_2} - p_{CO} = (1,0133 - 2 \cdot 0,2485) 10^5 = 0,5163 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Задача 3. Объем V_1 1 кмоль водяного пара при $T=363,2$ К и $p=0,266 \times 10^5$ Па равен $110,85$ м³. Определить его объем, если давление увеличивается в два и четыре раза. Давление насыщенного пара воды при указанной температуре равно $0,7009 \cdot 10^5$ Па.

Решение. При увеличении давления в два раза ($p_2=0,532 \cdot 10^5$ Па) объем водяного пара уменьшается в два раза ($V_2=110,85/2=55,425$ м³), так как пар еще ненасыщенный. При увеличении давления в четыре раза внешнее давление ($p_3=1,064 \cdot 10^5$ Па) будет больше, чем давление насыщенного пара. Водяной пар сконденсируется, и объем конденсата будет равен объему 1 кмоль воды: $V_3=0,018$ м³.

Задача 4. Определить изменение энтальпии и внутренней энергии при нагревании азото-водородной смеси, состоящей из 1 кмоль N_2 и 3 кмоль H_2 , от $T_1=298$ К до $T_2=500$ К, если:

$$C_p^{N_2} = 29,176 \cdot 10^3 - 0,8380T + 2,0131 \cdot 10^{-3}T^2;$$

$$C_p^{H_2} = 27,3159 \cdot 10^3 - 5,2337T - 0,004187 \cdot 10^{-3}T^2.$$

Решение.

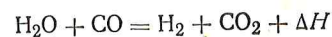
$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_{N_2} + \Delta H_{H_2} = \int_{298}^{500} C_p^{N_2} dT + 3 \int_{298}^{500} C_p^{H_2} dT = \int_{298}^{500} (C_p^{N_2} + 3C_p^{H_2}) dT = \\ &= \int_{298}^{500} (29,176 \cdot 10^3 - 0,8380T + 2,0131 \cdot 10^{-3}T^2) + \\ &+ 3(27,3159 \cdot 10^3 - 5,2337T - 0,004187 \cdot 10^{-3}T^2) dT = \\ &= 114,8439 \cdot 10^3 (500 - 298) - 3,87385 (500^2 - 298^2) + \\ &+ 2,0145 (500^3 - 298^3) \cdot 10^{-3} = 23852,88 \cdot 10^3 \text{ Дж.} \\ \Delta U &= U_2 - U_1; U_1 = H_1 - p_1V_1; U_2 = H_2 - p_2V_2; \\ \Delta U &= \Delta H - p_2V_2 + p_1V_1 = \Delta H - 4RT_2 + 4RT_1 = \\ &= 23852,88 \cdot 10^3 - 4 \cdot 8,315 \cdot 10^3 (500 - 298) = 17134,36 \cdot 10^3 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Задача 5. Чему равна работа при изотермическом ($T=308$ К) расширении от $p_1=4,0665 \cdot 10^5$ Па до $p_2=1,0133 \cdot 10^5$ Па смеси, состоящей из 48 кг O_2 и 2 кмоль N_2 ?

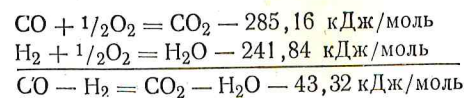
Решение.

$$W = \sum nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = 3,5 \cdot 2,303 \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 308 \ln \frac{5,0665 \cdot 10^5}{1,0133 \cdot 10^5} = 14429,5 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

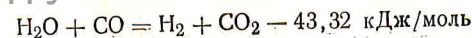
Задача 6. Из опытных данных известно, что теплота сгорания H_2 составляет $\Delta H_{H_2} = -241,84$ кДж/моль, а теплота сгорания CO в CO_2 составляет $\Delta H_{CO_2} = -285,16$ кДж/моль. Определить тепловой эффект реакции



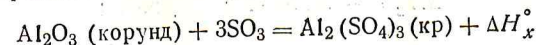
Решение. Имеем по условию задачи



В общем виде написании химическая реакция имеет вид

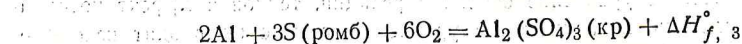
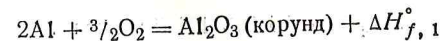


Задача 7. Определить тепловой эффект реакции



при 298 К и $1,0133 \cdot 10^5$ Па.

Решение. Для определения ΔH_x° воспользуемся следствием из закона Гесса. Тепловые эффекты образования исходных веществ и продуктов реакции из простых веществ находим в справочнике [6, т. 1]:



Энтальпия реакции	$\Delta H_{f,1}^\circ$	$\Delta H_{f,2}^\circ$	$\Delta H_{f,3}^\circ$
Теплота образования 10^{-3} , кДж/моль	-1675	-395,2	-3434,0

$$\Delta H_x^\circ = -3434 \cdot 10^6 + 1675,0 \cdot 10^6 + 3 \cdot 395,2 \cdot 10^6 = -573,4 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль.}$$

Задача 8. Определить теплоту образования метана, если теплота его сгорания

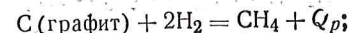
$$Q_p^{CH_4} = -\bar{Q}_p^{CH_4} = -890,964 \cdot 10^6 \text{ кДж/кмоль.}$$

Теплота сгорания водорода и углерода соответственно равна:

$$\Delta H = Q_p^{H_2} = -\bar{Q}_p^{H_2} = -286,043 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль,}$$

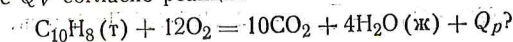
$$\Delta H = Q_p^C \text{ (графит)} = -\bar{Q}_p^C \text{ (графит)} = -353,796 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль.}$$

Решение.



$$Q_p = \sum (Q_p)_{\text{сгорание исх. веществ}} - \sum (Q_p)_{\text{сгорание прод. реакции}} = (-353,796 - 2 \cdot 286,043 + 890,964) \cdot 10^6 = -34,918 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль.}$$

Задача 9. На какую величину при $T=298$ К отличается тепловой эффект сгорания нафталина при постоянном давлении Q_p от теплового эффекта при постоянном объеме Q_v согласно реакции



Решение. $Q_p - Q_v = \Delta nRT$, где Δn — число киломолей продуктов реакции минус число киломолей исходных веществ в газообразном состоянии:

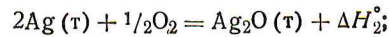
$$\Delta n = 10 - 12 = -2,$$

$$Q_p - Q_v = -2 \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 298 = -4955,7 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль.}$$

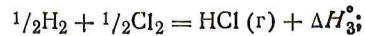
Задача 10. Найти теплоту образования $AgCl$ (т) на основании следующих данных:



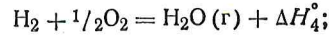
$$\Delta H_1^\circ = -324,928 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль};$$



$$\Delta H_2^\circ = -30,590 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль};$$

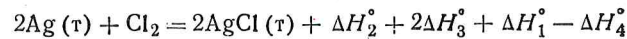
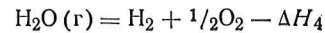
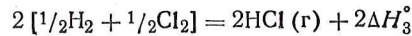
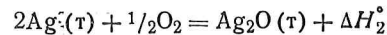
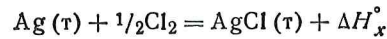


$$\Delta H_3^\circ = -92,378 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль};$$



$$\Delta H_4^\circ = -286,043 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}.$$

Решение. Рекомендуем решать задачу следующим приемом: 1) в рамке пишем термохимическое уравнение основной реакции, тепловой эффект которой необходимо определить; 2) записываем уравнения, в которые входят исходные вещества; 3) пишем уравнения реакции, в которые входят реагенты, таким образом, чтобы конечные продукты находились с правой стороны, после чего производим слева и справа сокращение формул одинаковых веществ; 4) последними записываются уравнения тех реакций, которые позволяют исключить вещества, не входящие в данную реакцию. Эти термохимические уравнения записываются таким образом, чтобы с обеих сторон оказались одни и те же вещества, что позволит их затем сократить:



Следовательно,

$$2\Delta H_x^\circ = 2Q_p = -2\bar{Q}_p = \Delta H_2^\circ + 2\Delta H_3^\circ + \Delta H_1^\circ - \Delta H_4^\circ = \\ = -30,590 - 2 \cdot 92,378 - 324,928 + 286,043 \cdot 10^6 = -254,251 \cdot 10^6 \text{ Дж}.$$

$$\Delta H^\circ = Q_p = -\bar{Q}_p = -127,125 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}.$$

Задача 11. Определить тепловой эффект при $T=500 \text{ К}$ реакции образования газообразного ацетона из метана и диоксида углерода: $2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = \text{CH}_3\text{COCCH}_3(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) + Q_p$, а также составить уравнение зависимости теплового эффекта от температуры для указанной реакции.

Как известно, зависимость теплового эффекта от температуры дается уравнением Кирхгофа:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 - \frac{\Delta c'}{T}.$$

Для определения Δa , Δb , Δc и $\Delta c'$ необходимо знать зависимость теплоемкости от температуры, выраженную уравнением

$$C_p = a + bT + cT^2 \text{ или } C_p = a + bT + c'/T^2$$

для исходных веществ и продуктов реакции.

Для нахождения ΔH_0 необходимо знать тепловой эффект реакции при какой-либо температуре, который обычно определяется на основании стандартных теплот образования соединений из простых веществ по уравнению

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum \Delta H_{298, \text{образ. прод. реакции}}^\circ - \sum \Delta H_{298, \text{образ. исх. вещества}}^\circ$$

Из [5] берем данные, необходимые для решения задачи, и заносим в табл. 2.

Таблица 2

Вещество	$\Delta H_{f, 298}^\circ \cdot 10^{-6}$, Дж/кмоль	$a \cdot 10^{-3}$	b	$c' \cdot 10^{-6}$	$c \cdot 10^3$	Температурный интервал
$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-242,000	30,146	11,305	—	—	273—2000
$\text{CH}_3\text{COCCH}_3(\text{г})$	-216,796	22,489	201,926	—	-63,576	298—1500
CO_2	-393,796	44,173	9,044	-8,541	—	298—2500
CH_4	-74,901	17,484	60,502	—	-1,118	240—1500

Решение.

$$\Delta H_{298}^\circ = [(\Delta H_{298}^\circ \text{H}_2\text{O} + \Delta H_{298}^\circ \text{CH}_3\text{COCCH}_3) - (\Delta H_{298}^\circ \text{CO}_2 + 2\Delta H_{298}^\circ \text{CH}_4)] = \\ = (-242,000 - 216,796) - (-393,796 - 2 \cdot 74,901) \cdot 10^6 = 84,752 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}.$$

Согласно уравнению Кирхгофа

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 - \frac{\Delta c'}{T},$$

или

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \\ + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right);$$

следовательно,

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298}^\circ - \Delta a \cdot 298 - \frac{\Delta b}{2} \cdot 298^2 - \frac{\Delta c}{3} \cdot 298^3 + \frac{\Delta c'}{298},$$

$$\frac{\Delta a}{2} = \sum a_{\text{прод. реакции}} - \sum a_{\text{исх. вещества}} = \\ = [(30,146 + 22,489) - (44,173 + 2 \cdot 17,484)] \cdot 10^3 = -26,512 \cdot 10^3;$$

$$\frac{\Delta b}{2} = \frac{1}{2} \left(\sum b_{\text{прод. реакции}} - \sum b_{\text{исх. вещества}} \right) =$$

$$= \frac{1}{2} (11,305 + 201,926) - (9,044 + 2 \cdot 60,502) = 41,591;$$

$$\frac{\Delta c}{3} = \frac{1}{3} \left(\sum c_{\text{прод.реакции}} - \sum c_{\text{исх.вещества}} \right) =$$

$$= \frac{1}{3} (-63,567 + 2 \cdot 1,118) \cdot 10^{-3} = -\frac{61,340 \cdot 10^{-3}}{3} = -20,446 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c' = (-8,541) \cdot 10^8 = 8,541 \cdot 10^8;$$

$$\Delta H_0 = 84752 \cdot 10^3 + 26,512 \cdot 10^3 \cdot 298 - 41,591 \cdot 298^2 +$$

$$+ 21,934 \cdot 10^{-3} \cdot 298^3 + \frac{8,541 \cdot 10^8}{298} = 97486,4 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль.}$$

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры выразится уравнением

$$\Delta H_T^\circ = 97486,4 \cdot 10^3 - 26,512 \cdot 10^3 T + 41,591 T^2 -$$

$$- 20,446 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} T^3 - \frac{8,541 \cdot 10^8}{T}.$$

$$\Delta H_{500}^\circ = 97486,4 \cdot 10^3 - 26,512 \cdot 10^3 \cdot 500 + 41,591 \cdot 500^2 -$$

$$- 20,446 \cdot 10^{-3} \cdot 500^3 - \frac{8,541 \cdot 10^8}{500} = 92179,4 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль.}$$

Задача 12. Определить изменение энтальпии, внутренней энергии и энтропии при переходе 2,7 кг воды, взятой при $p_1 = 1,0133 \cdot 10^5$ Па и $T_1 = 293$ К, в пар при $p_2 = 0,50665 \cdot 10^5$ Па и $T_2 = 373$ К. Принять, что $C_{p^*} \approx C_{V^*} = 4,187 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К). Удельная теплота испарения $l = 2260,98 \cdot 10^3$ Дж/кг. Считать пар идеальным газом.

Решение. Изменение свойства системы не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. Поэтому выберем любой путь, состоящий из отдельных обратимых стадий, и тогда изменение свойства в данном процессе будет равно сумме изменений свойства в каждой стадии.

Допустим, что процесс состоит из обратимых стадий: 1) нагрев воды при $p_1 = 1,0133 \cdot 10^5$ Па от $T_1 = 293$ К до $T_3 = 373$ К; 2) превращение воды в пар при $p = 1,0133 \cdot 10^5$ Па и $T_2 = 373$ К; 3) изотермическое расширение водяного пара при $T_2 = 373$ К от $p_1 = 1,0133 \cdot 10^5$ Па до $p_2 = 0,50665 \cdot 10^5$ Па.

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3;$$

$$\Delta H_1 = g \int_{293}^{373} C_p^* dT = 2,7 \cdot 4,187 \cdot 10^3 (373 - 293) = 904,392 \cdot 10^3 \text{ Дж;}$$

$$\Delta H_2 = gl = 2,7 \cdot 2260,98 \cdot 10^3 = 6104,646 \cdot 10^3 \text{ Дж;}$$

$$\Delta H_3 = 0,$$

так как, согласно закону Джоуля, энтальпия и внутренняя энергия идеального газа при постоянной температуре не зависят от давления или объема.

Следовательно,

$$\Delta H = 904,392 \cdot 10^3 + 6104,646 \cdot 10^3 = 7009,038 \cdot 10^3 \text{ Дж,}$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3, \text{ так как } C_p^* \approx C_V^*.$$

$$\Delta U_1 = \Delta H_1 = 904,392 \cdot 10^3 \text{ Дж,}$$

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 - p \Delta V = \Delta H - p(V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}).$$

Объемом жидкой фазы пренебрегаем.

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 - pV_{\text{п}} = \Delta H_2 - nRT_2 = 6104,646 \cdot 10^3 -$$

$$- \frac{2,7}{18} \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 373 = 5639,419 \cdot 10^3 \text{ Дж,}$$

$$\Delta U_3 = 0; \Delta U = 904,392 \cdot 10^3 + 5639,419 \cdot 10^3 = 6543,811 \cdot 10^3 \text{ Дж;}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3,$$

$$\Delta S_1 = g \int_{293}^{373} \frac{C_p^* dT}{T} = g C_p^* \ln \frac{T_2}{T_1} = 2,7 \cdot 4,187 \cdot 10^3 \cdot \ln \frac{373}{293} =$$

$$= 3,525 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{T_2} = \frac{6104,646 \cdot 10^3}{373} = 16,366 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\Delta S_3 = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{2,7}{18} \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot \ln \frac{1,0133 \cdot 10^5}{0,50665 \cdot 10^5} =$$

$$= 0,865 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\Delta S = 3,525 \cdot 10^3 + 16,366 \cdot 10^3 + 0,865 \cdot 10^3 = 20,756 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Задача 13. Определить изменение энтропии при смешении 1 кмоль аргона, взятого при $T_{\text{Ar}} = 293$ К и $p_{\text{Ar}} = 1,0133 \cdot 10^5$ Па с 2 кмоль азота, находящимися при $p_{\text{N}_2} = 1,0133 \cdot 10^5$ Па и $T_{\text{N}_2} = 323$ К. Давление смеси равно $p_{\text{см}} = 1,0133 \cdot 10^5$ Па. Принять аргон и азот идеальными газами, а теплоемкость каждого газа — величиной, постоянной в указанном интервале температур и равной: $C_V^* = 20,935 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·К), $C_V^{\text{Ar}} = 12,561 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·К).

Решение. Изменение энтропии ΔS в этом процессе равно изменению энтропии аргона и энтропии азота: $\Delta S = \Delta S^{\text{Ar}} + \Delta S^{\text{N}_2}$.

Обозначим через p_{Ar} и p_{N_2} парциальные давления компонентов после смешения газов.

Для решения задачи необходимо найти температуру смеси по уравнению

$$C_V^{\text{Ar}} n_{\text{Ar}} (T_{\text{см}} - T_{\text{Ar}}) = C_V^{\text{N}_2} n_{\text{N}_2} (T_{\text{N}_2} - T_{\text{см}}) =$$

$$= 12,561 \cdot 10^3 (T_{\text{см}} - 293) = 20,935 \cdot 10^3 \cdot 2 (323 - T_{\text{см}}),$$

$$T_{\text{см}} = 316,07,$$

$$\Delta S^{\text{Ar}} = C_p^{\text{Ar}} \ln T_{\text{см}}/T_{\text{Ar}} + R \ln p_{\text{Ar}}^\circ/p_{\text{Ar}},$$

$$\Delta S^{\text{N}_2} = 2 (C_p^{\text{N}_2} \ln T_{\text{см}}/T_{\text{N}_2} + R \ln p_{\text{N}_2}^\circ/p_{\text{N}_2}),$$

$$C_p = C_V + R.$$

Парциальное давление каждого газа определяем по закону Дальтона:

$$p_{Ar} = p_{см} X_{Ar} = 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 0,333 = 0,3374 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2,$$

$$p_{N_2} = p - p_{Ar} = (1,0133 - 0,3374) \cdot 10^5 = 0,6579 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2,$$

$$\Delta S^{Ar} = 20,876 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \lg \frac{316,07}{293} + 8,315 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \lg 3 =$$

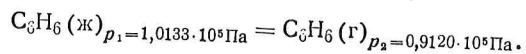
$$= 10,761 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}^{-1},$$

$$\Delta S^{N_2} = \left(29,250 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \lg \frac{316,07}{323} + 8,315 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \lg \frac{3}{2} \right) 2 =$$

$$= 5,598 \cdot 10^3 \text{ Дж/К}^{-1},$$

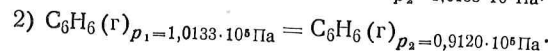
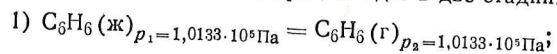
$$\Delta S = (10,761 + 5,598) \cdot 10^3 = 16,359 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Задача 14. Найти ΔF и ΔG для 1 кмоль бензола при следующем изотермическом процессе:



Нормальная температура кипения $T_{н.т.к.} = 353,3 \text{ К}$.

Решение. Представим себе, что процесс идет в две стадии:



Так как ΔG не зависит от пути процесса, то $\Delta G = \Delta G_I + \Delta G_{II}$; $dG = V dp - SdT$. В первой стадии T и p не изменяются; следовательно, $\Delta G_I = 0$. Во второй стадии T не изменяется; следовательно, $dG = V dp$. Если принять, что пары бензола — идеальный газ, то, осуществив замену $V = RT/p$, получим

$$\Delta G_{II} = \int_{p_1}^{p_2} dG = \int_{p_1}^{p_2} RT dp/p = RT \ln p_2/p_1 =$$

$$= 8,315 \cdot 10^3 \cdot 2,303 \cdot 353 \lg \frac{0,912 \cdot 10^5}{1,0133 \cdot 10^5} = -309,86 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

Соответственно $\Delta A = \Delta A_I + \Delta A_{II}$; $dA = -pdV - SdT$; в первой стадии T и p постоянны. Так как $V_{г} \gg V_{ж}$, то

$$\Delta A_I = \int_{V_{ж}}^{V_{г}} p dV = p \Delta V/V = -p(V_{г} - V_{ж}) = -pV_{г} =$$

$$= -RT = -8,315 \cdot 10^3 \cdot 353,3 = -2937,69 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль};$$

$$\Delta A_{II} = - \int_{V_1}^{V_2} RT d \ln V = -RT \ln V_2/V_1, \text{ при } T = \text{const } V_2/V_1 = p_1/p_2;$$

$$\Delta A_{II} = RT \ln p_2/p_1 = -8,315 \cdot 10^3 \cdot 353,3 \cdot 2,303 \lg \frac{0,912 \cdot 10^5}{1,0133 \cdot 10^5} =$$

$$= -309,86 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль};$$

$$\Delta A = -2937,69 \cdot 10^3 - 309,86 \cdot 10^3 = -3247,55 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль}.$$

Задача 15. Определить ΔH° , ΔU° , ΔA° , ΔG° и ΔS° при стандартных условиях для реакции $C_2H_2 + 2H_2O(\text{ж}) = CH_3COOH(\text{ж}) + H_2$. Необходимые данные возьмите из справочника [5].

Решение. В табл. 3 приведены данные, взятые из справочника [5].

Таблица 3

Вещество	$\Delta H_f^\circ, 298^\circ$ Дж/кмоль	$\Delta G_f^\circ, 298^\circ$ Дж/кмоль	$S^\circ, 298^\circ$ Дж/(кмоль·К)
$C_2H_2(\text{г})$	$226,910 \cdot 10^6$	$209,350 \cdot 10^6$	$200,963 \cdot 10^3$
$H_2O(\text{ж})$	$-286,043 \cdot 10^6$	$-237,361 \cdot 10^6$	$69,990 \cdot 10^3$
$CH_3COOH(\text{ж})$	$-487,367 \cdot 10^6$	$-392,741 \cdot 10^6$	$159,943 \cdot 10^3$
H_2	0	0	$130,680 \cdot 10^3$

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum (\Delta H_f^\circ, 298^\circ)_{\text{образ. прод. реакции}} - \sum (\Delta H_f^\circ, 298^\circ)_{\text{образ. исх. веществ}} =$$

$$= (-487,367 \cdot 10^6) - (-2 \cdot 286,043 + 226,910) \cdot 10^6 = 142,191 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль};$$

$$\Delta U_{298} = \Delta H_{298} - p \Delta V = \Delta H_{298} - \Delta n RT.$$

При расчете Δn учитываются стехиометрические коэффициенты только газообразных веществ:

$$\Delta n = n_{H_2} - n_{C_2H_2} = 1 - 1 = 0, \text{ следовательно, } \Delta U_{298} = \Delta H_{298}.$$

$$\Delta G_{298}^\circ = \sum \Delta G_f^\circ, 298^\circ, \text{ образ. прод. реакции} - \sum \Delta G_f^\circ, 298^\circ, \text{ образ. исх. веществ} =$$

$$= (-392,741 \cdot 10^6) - (-2 \cdot 237,361 + 209,350) \cdot 10^6 = -127,369 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль};$$

$$\Delta A_{298}^\circ = \Delta G_{298}^\circ - p \Delta V.$$

Как было доказано, данной реакцией $p \Delta V = 0$, следовательно,

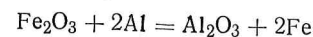
$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta A_{298}^\circ;$$

$$\Delta S_{298}^\circ = \sum (S^\circ, 298^\circ)_{\text{прод. реакции}} - \sum (S^\circ, 298^\circ)_{\text{исх. веществ}} =$$

$$= (130,680 + 159,943) - (200,963 + 2 \cdot 69,990) \cdot 10^3 = -50,023 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

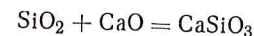
Задача 1. Определить теплоту реакции



если теплота образования Fe_2O_3 равна $821\,370 \text{ Дж/моль}$ и теплота образования Al_2O_3 равна $1\,668\,196 \text{ Дж/моль}$. [Ответ. $846\,826 \text{ Дж}$.]

Задача 2. Теплоты образования C_2H_2 , CO_2 и $H_2O(\text{ж})$ соответственно равны $226\,514$; $393\,137$ и $285\,565 \text{ Дж/моль}$. Сколько теплоты выделится при сгорании $5 \text{ моль } C_2H_2$? [Ответ. $6491,5 \text{ кДж}$.]

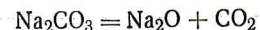
Задача 3. Теплота реакции



равна $89\,034 \text{ Дж}$. Определить теплоту образования $CaSiO_3$, если теплоты образования SiO_2 и CaO соответственно равны $858\,572$ и $634\,942 \text{ Дж/моль}$. [Ответ. $1\,582\,548 \text{ Дж/моль}$.]

Задача 4. Определить теплоту образования метана, если его теплота сгорания равна 889491,5 Дж/моль, а теплоты сгорания водорода и углерода соответственно равны 285 565 и 393 137 Дж/моль. [Ответ. 74 776 Дж/моль.]

Задача 5. Определить, сколько теплоты нужно затратить на разложение 5 кг Na_2CO_3 по уравнению

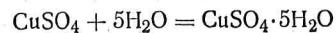


на основании следующих данных:



[Ответ. 15277,9 кДж.]

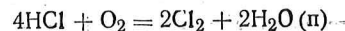
Задача 6. Теплота растворения безводной сернокислой меди равна 66 044 Дж/моль, теплота растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ равна 11 495 Дж/моль. Определить теплоту реакции



[Ответ. 77 539 Дж.]

Задача 7. Безводный Na_2CO_3 растворяется в большом избытке воды с выделением 22 990 Дж на 1 моль соли; теплота образования Na_2CO_3 равна 1132863,6 Дж/моль. Определить теплоту образования разбавленного раствора Na_2CO_3 в Дж/моль соли. [Ответ. 1155853,6 Дж/моль.]

Задача 8. Тепловой эффект реакции



при 298 К и постоянном давлении равен 114297,9 Дж. Теплота образования пара при тех же условиях равна 241595,6 Дж/моль. Определить теплоту образования HCl при постоянном давлении и 423 К, если средние удельные теплоемкости имеют следующие значения: $C_p^{\text{H}_2} = 14,5$; $C_p^{\text{CO}_2} = 0,489$; $C_p^{\text{HCl}} = 0,797$. [Ответ. 92570,3 Дж/моль.]

Задача 9. Молярные теплоемкости водяного пара, водорода и кислорода выражаются уравнениями:

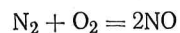
$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 30,09 + 11,29 \cdot 10^{-3}T;$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 28,87 + 0,50 \cdot 10^{-3}T;$$

$$C_p^{\text{O}_2} = 21,11 + 23,78 \cdot 10^{-3}T.$$

Теплота сгорания 1 г водорода с образованием жидкой воды при постоянном давлении и 218 К равна 142780,4 Дж. Удельная теплота испарения воды при 298 К равна 2441,1 Дж. Определить теплоту образования водяного пара при постоянном давлении и 373 К. [Ответ. 242 352 Дж/моль.]

Задача 10. Найти температурную зависимость теплового эффекта реакции



если при 298 К $\Delta H_{298}^\circ = -180\,576$ и молярные теплоемкости даются уравнениями:

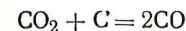
$$C_p^{\text{NO}} = 29,55 + 3,84 \cdot 10^{-3}T - 0,58 \cdot 10^5 T^{-2};$$

$$C_p^{\text{N}_2} = 27,8 + 4,26 \cdot 10^{-3}T;$$

$$C_p^{\text{O}_2} = 31,4 + 3,38 \cdot 10^{-3}T - 3,76 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

[Ответ. $\Delta H_p^\circ = -181495,6 + 0,167 + 20,59 \cdot 10^{-6}T^2 + 2,59 \cdot 10^5 T^{-1}$.]

Задача 11. Зависимость теплового эффекта реакции



от температуры выражается уравнением

$$\Delta H_T^\circ = 180467,3 + 8,218T - 1,028 \cdot 10^{-3}T^2 + 17,30 \cdot 10^5 T^{-1}.$$

Найти ΔC_p° при 1000 К. [Ответ. 4,431 Дж/К.]

Задача 12. При 300 К и $p=1$ атм 1 л азота смешан с 2 л кислорода. Определить изменение энтропии, считая азот и кислород идеальными газами. [Ответ. 0,643 Дж/К.]

Задача 13. Определить изменение энтропии при плавлении 1 кг меди. Удельная теплота плавления меди равна 173,89 Дж/г, температура плавления меди 1356 К. [Ответ. 128,24 Дж/К.]

Задача 14. Определить изменение энтропии при нагревании 1 г-атома серебра от 298 до 498 К. Атомная теплоемкость серебра выражается уравнением

$$C_p^{\text{Ag}} = 23,38 + 6,23 \cdot 10^{-3}T.$$

[Ответ. 13,23 Дж/(г-атом·К).]

Задача 15. Молярная теплоемкость CO выражается уравнением

$$C_p^{\text{CO}} = 26,51 + 7,67 \cdot 10^{-3}T.$$

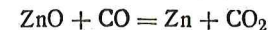
Вычислить молярную энтропию CO при 596 К и 2 атм, если $S_{298}^{\text{CO}} = 197,72$ Дж/(моль·К). [Ответ. 212,59 Дж/(моль·К).]

Задача 16. Воспользовавшись табличными данными, определить ΔS_{298}° для реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$. [Ответ. 176,31 Дж/К.]

Задача 17. Воспользовавшись табличными данными, определить ΔS_{500}° для реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. [Ответ. -98,56 Дж/К.]

Задача 18. Вычислить изменение энергии Гиббса, сопровождающее изотермическое сжатие 5 л кислорода, взятого при 298 К от 0,1 до 1 атм. [Ответ. 116,33 Дж.]

Задача 19. Определить стандартное изменение энергии Гиббса при 298 К для реакции



на основании следующих данных:

$$\Delta H_{f,298}^{\text{ZnO}} = -347650,6 \text{ Дж/моль}; \quad \Delta H_{f,298}^{\text{CO}} = -110418,9 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta H_{f,298}^{\text{CO}_2} = -393137,4 \text{ Дж/моль}; \quad S_{298}^{\text{ZnO}} = 43,89 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$S_{298}^{\text{CO}} = 197,72 \text{ Дж/(моль·К)}; \quad S_{298}^{\text{Zn}} = 41,59 \text{ Дж/(моль·К)};$$

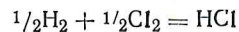
$$S_{298}^{\text{CO}_2} = 213,43 \text{ Дж/(моль·К)}. \quad [\text{Ответ. } 64,5 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}]$$

Задача 20. Вычислить изменение энергии Гиббса при 298 К для реакций:



если ΔG_{298}° для реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$ равна 5392,2 Дж. [Ответ. 5392,2 Дж; 296,8 Дж; 16770,2 Дж.]

Задача 21. Найти зависимость ΔG° от T для реакции



на основании следующих данных:

$$\Delta H_{298}^\circ = -92223,2; \Delta C_{298}^\circ = -95174,4;$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 29,05 - 0,836 \cdot 10^{-3}T + 2,0 \cdot 10^{-6}T^2;$$

$$C_p^{\text{Cl}_2} = 26,66 + 1,045 \cdot 10^{-3}T - 2,52 \cdot 10^{-5}T^2;$$

$$C_p^{\text{HCl}} = 26,5 + 4,59 \cdot 10^{-3}T + 1,087 \cdot 10^{-5}T^2.$$

[Ответ. $\Delta G_T^\circ = 89732,1 + 6,35 \ln T - 2,25 \cdot 10^{-3}T^2 + 16 \cdot 10^{-8}T^3 - 1,17 \cdot 10^5 T^{-1} - 52,42T$.]

РАЗДЕЛ III. ОСНОВЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Статистическая механика была создана для объяснения свойств веществ на основании свойств, составляющих эти вещества молекул, атомов, ионов и электронов. Как термодинамические свойства веществ, так и их реакционную способность можно рассчитывать с помощью статистической механики при условии, что имеются некоторые сведения о молекулах вещества, полученные спектроскопическим или иным методом. Чтобы освоить основы статистической термодинамики, необходимо изучить методы и результаты молекулярно-кинетической теории и квантовой механики.

В процессе изучения статистического метода расчета следует восстановить в памяти основные положения теории вероятности, а также усвоить следующий материал:

1. Связь между S и W , $S = k \ln W$.

2. Термодинамическая вероятность системы W . Число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию при неизменном равновесном состоянии, определяемом параметрами p , T и V .

3. Молекулярная сумма по состояниям Q представляет собой сумму множителей Больцмана, записанных для всех возможных энергетических состояний молекулы: $Q = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT}$.

В развернутом виде сумма по состояниям отдельной молекулы (молекулярная сумма по состояниям) записывается так:

$$Q = g_1 e^{-\epsilon_1/kT} + g_2 e^{-\epsilon_2/kT} + g_3 e^{-\epsilon_3/kT} + \dots$$

Сумму по состояниям можно записать также несколько иначе, если назвать состояние молекулы с наиболее низкой энергией нулевым состоянием, а соответствующую энергию нулевой энергией ϵ_0 и вырожденность нулевого уровня обозначить g_0 :

$$Q = g_0 e^{-\epsilon_0/kT} + g_1 e^{-\epsilon_1/kT} + g_2 e^{-\epsilon_2/kT} + \dots = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT},$$

где суммирование распространено на все возможные энергетические состояния молекулы.

Надо помнить, что для расчета термодинамических функций необходимо ввести более широкое понятие суммы по состояниям системы (Z). Рассматривая состояние системы в целом как функцию состояния составляющих ее частиц (молекул), необходимо различать два случая:

1) свойства системы зависят от того, какие именно отдельные частицы обладают теми или иными характеристиками, т. е. частицы считаются различными одна от другой;

2) свойства системы зависят только от числа частиц, распределенных в группы по признаку обладания упомянутыми характеристиками. Сами же частицы в этом случае неразличимы.

Для различимых частиц. Для системы, состоящей из N одинаковых молекул, каждая из которых может обладать одинаковым рядом энергетических состояний.

Если обозначить индексами i_1, i_2, \dots, i_N состояния N индивидуальных частиц, то при отсутствии взаимодействия между ними энергия системы выразится соотношением

$$E_{i_1, i_2, \dots, i_N} = \epsilon_{i_1} + \epsilon_{i_2} + \dots + \epsilon_{i_N}.$$

При этом каждое заданное значение индексов $i_1, i_2, i_3, \dots, i_N$ соответствовало бы отдельному состоянию системы в целом. Сумма по состояниям системы запишется в виде

$$Z = \sum e^{-(\epsilon_{i_1} + \epsilon_{i_2} + \dots + \epsilon_{i_N})/kT} = \left(\sum e^{-\epsilon_i/kT} \right)^N = Q^N,$$

где ϵ_i — энергетические состояния единственной молекулы; Q — молекулярная сумма по состояниям.

При записи вышеприведенного уравнения имеется в виду суммирование по i отдельным уровням. В случае учета вырождения, когда несколько уровней обладают одинаковой энергией, можно записать

$$Z = \left(\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \right)^N = Q^N,$$

где g_i — степень вырождения (статистический вес).

Таким образом, получено выражение для суммы по состояниям системы, состоящей из N различимых невзаимодействующих частиц (классическая статистика Максвелла — Больцмана).

Для неразличимых частиц. Рассматривается система, состояние которой определяется просто указанием числа частиц, находящихся в возможных энергетических состояниях. В отличие от статистики Максвелла — Больцмана здесь безразлично, какие именно частицы находятся в том или ином состоянии. Иными

словами, частицы считаются неразличимыми и здесь применяется квантовая статистика (Бозе — Эйнштейна и Ферми — Дирака).

Сумма по состояниям идеального газа, состоящего из N одинаковых молекул, представляется в виде

$$Z = \frac{1}{N!} \left(\sum_i g_i e^{-\epsilon_i/kT} \right)^N = \frac{1}{N!} Q^N.$$

Здесь суммирование произведено по всем уровням энергии, а не по каждому индивидуальному состоянию.

Сравнивая выражения суммы по состояниям для систем различных и неразличимых частиц, видим, что условие неразличимости частиц ведет к появлению в сумме по состояниям системы дополнительного множителя $1/N!$. Сумму по состояниям системы также называют большой суммой по состояниям.

Для того чтобы усвоить статистический метод расчета термодинамических параметров (обусловленных только данным видом энергии или одновременно различными видами энергии), необходимо уметь выводить уравнения, устанавливающие взаимосвязь между суммой по состояниям и значениями термодинамических функций (внутренней энергией, теплоемкостью, энтропией и др.).

Приступая к выводу уравнения для расчета внутренней энергии, следует усвоить следующие основные положения:

1. Общее число молекул в 1 моль вещества $N = \sum N_i$, где N_i — число молекул, имеющих одинаковую энергию, равную ϵ_i .

2. Внутренняя энергия системы равна $U = \sum \epsilon_i N_i$.

Для вычисления внутренней энергии системы продифференцируем большую сумму по состояниям по температуре при постоянном объеме:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_V = \frac{N}{N!} Q^{N-1} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V.$$

Умножаем производную на kT^2 , делим на Z :

$$kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = kT^2 N \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = \\ = \frac{g_1 \epsilon_1}{Q} e^{-\epsilon_1/kT} + \frac{g_2 \epsilon_2}{Q} e^{-\epsilon_2/kT} + \dots + \frac{g_i \epsilon_i}{Q} e^{-\epsilon_i/kT}.$$

Согласно уравнению $\frac{N_i}{N} = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/kT}}{Q}$ для 1 моль газа

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = \\ = (\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2 + \dots + \epsilon_i N_i + \dots) = \sum_i \epsilon_i N_i.$$

Расчет теплоемкости C_V для каждого вида движения:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V; \quad C_V = k \left[T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V + 2T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V \right] = \\ = Nk \left[T^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V + 2T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \right].$$

Исходя из уравнения Больцмана, устанавливающего связь между абсолютным значением энтропии и термодинамической вероятностью. ($S = k \ln W$, где $k = R/N$ — постоянная Больцмана), следует уметь вывести уравнение, связывающее энтропию с суммой по состояниям. Надо помнить, что если сумма по состояниям Z определяется энергетическими уровнями, абсолютной температурой и общим числом частиц, составляющих систему, величина W определяется видом распределения энергии системы среди различных частиц, т. е. числом частиц на каждом дискретном энергетическом уровне.

Термодинамическая вероятность связана с суммой по состояниям системы следующим уравнением:

$$\ln W = \ln Z + U/kT;$$

отсюда

$$S = k [\ln Z + T (\partial \ln Z / \partial T)_V].$$

Поступательная составляющая энтропии идеального газа может быть вычислена с помощью значений Z для неразличимых частиц и поступательной суммы по состояниям для молекулы идеального газа. Для неразличимых частиц

$$Z = \frac{Q^N}{N!}.$$

Используя приближенное соотношение Стирлинга для $\ln N!$ при больших N $\ln N! = N \ln N - N$, найдем

$$\ln Z = N \ln Q - N \ln N + N,$$

подставляя в уравнение энтропии, получим

$$S = Nk [\ln Q - \ln N + 1 + T (\partial \ln Q / \partial T)_V].$$

Поступательную сумму по состояниям для молекулы можно рассчитать по уравнению

$$Q_{\text{пост}} = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} V.$$

Зная массу частиц, давление и температуру, получим поступательную составляющую молярной энтропии идеального газа.

Вращательная составляющая молярной энтропии для жесткой линейной молекулы может быть получена с помощью определения Z для различных частиц и суммы состояний для жесткого ротатора.

Для различных частиц $Z = Q^N$, поэтому для энтропии

$$S = Nk [\ln Q + T (\partial \ln Q / \partial T)_V].$$

Сумма по состояниям для линейного жесткого ротатора имеет вид

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2},$$

где I — момент инерции; σ — фактор симметрии. А для нелинейной жесткой молекулы может быть приближенно определена как

$$Q_{\text{вр}} \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{8\pi^2 kT}{h^2} \right)^{3/2} (I_x I_y I_z)^{1/2}.$$

Составляющая молярной энтропии на каждую степень свободы гармонического колебания может быть вычислена с помощью суммы по состояниям

$$Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

Подставляя это значение в уравнение для определения колебательной составляющей энтропии, получаем для 1 моль

$$S_{\text{кол}} = R \left[\frac{h\nu/(kT)}{e^{-h\nu/kT} - 1} - \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \right]$$

Энтропия как сумма поступательной, вращательной и колебательной составляющих равна

$$S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вр}} + S_{\text{кол}}$$

Энергия Гельмгольца равна

$$A - A_0 = U - TS = -kT \ln Z,$$

а энергия Гиббса

$$G - G_0 = -kT \left[\ln Z - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_T \right]$$

Так как энергия Гиббса равна

$$G = A + pV = U - TS + pV,$$

то для 1 моль идеального газа получим

$$G - H_0 = A - U_0 + RT = -kT \ln Z + RT = -RT \ln \frac{Q}{N}$$

Следует еще раз обратить внимание на то, что во всех формулах, содержащих газовую постоянную R , расчет ведется на 1 моль, а также, что при абсолютном нуле значения термодинамических потенциалов равны, т. е.

$$U_0^\circ = H_0^\circ = A_0^\circ = G_0^\circ.$$

Энтальпия равна

$$H - H_0 = kT \left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right)_V + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_T \right],$$

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T, \quad \text{а} \quad pV = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_T.$$

Необходимо помнить, что $Z = Q^N$ — для различных частиц (вращение и колебание), $Z = \frac{Q^N}{N!}$ — для неразличимых частиц (поступательное движение).

Таким образом, определение термодинамических параметров и их составляющих сводится к нахождению суммы по состояниям. Для освоения этого раздела необходимо уметь рассчитывать сумму по состояниям хотя бы простейших молекулярных систем, поведение которых описывается на основании квантовых представлений и уравнения Шредингера. А именно: для частицы, свободно линейно-движущейся на поверхности, в замкнутом и ячеистом пространствах, а

также для линейного гармонического колебания и свободного вращения. В каждом случае необходимо знать величину энергии частиц. Этот раздел курса завершается расчетом константы равновесия методом статистической термодинамики. Как известно, $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p$.

В общем виде уравнение химической реакции



$$\Delta G_T^\circ = \sum \mu_{i,\text{прод.реакции}}^\circ - \sum \mu_{i,\text{исх.веществ}}^\circ$$

где μ_i° — химические потенциалы компонента при стандартном состоянии.

Необходимо обратить внимание на то, что химический потенциал i -го компонента смеси выражается $\mu_i = -kT \ln \frac{Q_i}{N_i} + U_{i0}$ или в расчете на 1 моль

$$\mu_i = N\bar{\mu}_i = -RT \ln \frac{Q_i}{N_i} + U_{i0}^\circ,$$

где U_{i0}° — молярная нулевая энергия компонента. Определение ΔG° связано с отсчетом энергии исходных веществ и продуктов реакции от одного и того же уровня, условно принятого за нуль.

Тогда химический потенциал будет равен

$$\mu_i^\circ = -RT \ln \frac{Q_i^\circ}{N_i} + U_{i0}^\circ,$$

где Q_i° и U_{i0}° — значения суммы по состояниям внутренней энергии при стандартных условиях, и тогда

$$\begin{aligned} \Delta G_T^\circ &= -RT \ln K_p = \sum \mu_{i,\text{прод.реакции}}^\circ - \sum \mu_{i,\text{исх.веществ}}^\circ = \\ &= -RT \ln \frac{\left(\frac{Q_C^\circ}{N} \right)^c \left(\frac{Q_D^\circ}{N} \right)^d}{\left(\frac{Q_A^\circ}{N} \right)^a \left(\frac{Q_B^\circ}{N} \right)^b} + \Delta U_0^\circ. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$K_p = \frac{\left(\frac{Q_C^\circ}{N} \right)^c \left(\frac{Q_D^\circ}{N} \right)^d}{\left(\frac{Q_A^\circ}{N} \right)^a \left(\frac{Q_B^\circ}{N} \right)^b} e^{-\frac{\Delta U_0^\circ}{RT}}.$$

ΔU_0° — изменение внутренней энергии (тепловой эффект реакции) для гипотетической стандартной реакции, протекающей при абсолютном нуле и давлении $p=1$ атм. Существует несколько методов определения $\Delta U_0^\circ = \Delta H_0^\circ$. Необходимо помнить, что при определении значения той или иной термодинамической функции, обусловленной одновременным изменением нескольких независимых форм движения, следует в уравнение для расчета термодинамических функций, обусловленных данной формой энергии, подставить значение полной суммы по со-

стояниям Q , равной произведению сумм по состояниям отдельных форм движения для молекулы $Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вращ}} Q_{\text{кол}}$.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Дайте определение термодинамической вероятности (W). Что такое микросостояние и чем оно отличается от макросостояния? Какова связь числа микросостояний с термодинамической вероятностью?

2. Дайте статистическое толкование энтропии. Предполагая, что между энтропией S и термодинамической вероятностью W состояния системы существует некоторая функциональная зависимость (принцип Больцмана), и используя общие свойства энтропии и вероятности, выведите соотношение $S = k \ln W$.

3. В чем основное отличие классической статистики от квантовой? Каким законом подчиняется поведение ансамбля частиц в первом и втором случаях?

4. Что называется молекулярной суммой по состояниям и как она рассчитывается для поступательной, вращательной и колебательной форм движения?

5. Каков физический смысл суммы по состояниям?

6. Выведите выражение, связывающее сумму по состояниям системы и молекулярную сумму по состояниям для различных и неразличимых частиц.

7. Какова связь термодинамической вероятности с суммой по состояниям системы для различных и неразличимых частиц?

8. Как перейти от суммы по состояниям одной молекулы к сумме по состояниям системы из N частиц в случае: а) идеального газа; б) неидеального газа; в) кристалла, образованного невзаимодействующими частицами одного вида; г) кристалла, образованного невзаимодействующими частицами двух видов?

9. Что такое статистический вес (степень вырождения)?

10. Как зависит сумма состояний от статистического веса (степени вырождения) данного энергетического уровня?

11. Почему для двухатомных молекул N_2 и NO при различии в моментах инерции около 17% вращательные суммы состояний при одной и той же температуре отличаются более чем в два раза?

12. Выведите уравнение, определяющее внутреннюю энергию, энтропию, теплоемкость и энергию Гельмгольца по сумме состояний.

13. Чему равна общая сумма по состояниям, если известна сумма по состояниям отдельных форм движения?

14. Как зависит тепловой эффект реакции $1/2 H_2 + 1/2 Cl_2 = HCl$, протекающей в газовой фазе, от температуры при средних температурах (когда вращательные уровни возбуждены, а колебательные нет), при высоких температурах (когда и колебательные уровни возбуждены)? Волновые числа колебаний H_2 , Cl_2 , HCl соответственно равны 4396; 5649; 2990 cm^{-1} .

15. Как определить константу равновесия данной реакции, пользуясь статистическим методом расчета?

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Определить общую сумму состояний CO при $p = 1,0133 \cdot 10^5$ Па и $T = 500$ К, если $Q_{\text{пост}} = 15,7 \cdot 10^{24}$; $Q_{\text{вр}} = 1,674 \cdot 10^2$; $Q_{\text{кол}} = 1,0019$; $Q_{\text{эл}} = 1$.

Решение. Отсчет энергии производится от энергии нулевого квантового уровня

$$Q = \sum_{i=0}^{i=\infty} g_i e^{-\frac{\epsilon_{\text{пост}} + \epsilon_{\text{вр}} + \epsilon_{\text{вн}} + \epsilon_{\text{кол}} + \epsilon_{\text{эл}}}{RT}}$$

или

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{вн}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}}$$

У двухатомных молекул отсутствует степень свободы внутреннего вращения, поэтому согласно уравнению

$$Q = Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} Q_{\text{кол}} Q_{\text{эл}} = 15,7 \cdot 10^{24} \cdot 1,674 \cdot 10^2 \cdot 1,0019 \cdot 1 = 26,3 \cdot 10^{26}$$

Задача 2. Определить поступательную сумму состояний O_2 при $p = 1,0133 \cdot 10^5$ Па и $T = 500$ К, считая кислород идеальным газом.

Решение. Поступательная сумма состояний для идеального газа

$$Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} v$$

$$\ln Q_{\text{пост}} = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi mk}{h^2} + \frac{3}{2} \ln T + \ln v$$

Для 1 моль идеального газа $nk = R$ и $v = 82,06 T / p$ cm^3 /моль (T в К и p в атм). Так же $m = M / (6,02 \cdot 10^{23})$, где M — масса грамм-молекулы, $k = 1,3804 \cdot 10^{-23}$ Дж/К и $h = 6,624 \cdot 10^{-27}$ Дж·с.

С помощью этих величин уравнение принимает вид

$$\ln Q_{\text{пост}} = \frac{3}{2} \ln 33,0 \cdot 10^{12} + \ln 82,06 + \frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln p$$

Для кислорода

$$\lg Q_{\text{пост}} = \frac{3}{2} \lg 33,0 \cdot 10^{12} + \lg 82,06 + \frac{3}{2} \lg 32 + \frac{5}{2} \lg 500 = 25,1959$$

$$Q_{\text{пост}} = 15,7 \cdot 10^{24}$$

Задача 3. Определить вращательную составляющую молекулярной суммы состояний HI при $T = 500$ К. Межъядерное расстояние $r = 1,609 \cdot 10^{-10}$ м.

Решение. Для определения вращательной составляющей молекулярной суммы состояний воспользуемся уравнением

$$Q = 8\pi^2 I kT / \sigma h^2$$

Степень симметрии HI равна единице $\sigma = 1$ (так как при полном обороте молекулы вокруг оси симметрии только один раз молекула воспроизводит исходное пространственное расположение). Момент инерции двухатомной молекулы может быть вычислен по уравнению

$$I = m_1 a^2 + m_2 b^2$$

где a и b — расстояния атомов от центра тяжести.

Момент инерции может быть выражен в функции межъядерного расстояния $r = a + b$; если использовать равенство моментов количества движения $m_1 a = m_2 b$,

то из последних двух уравнений

$$a = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r; \quad b = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r.$$

Подстановка этих выражений в уравнение момента инерции дает

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2.$$

Для молекулы водорода

$$I = \frac{1 \cdot 127 (1,609 \cdot 10^{-10})^2}{128 \cdot 6,02 \cdot 10^{26}} = 0,426 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Для двухатомной молекулы уравнение вращательной молекулярной суммы состояний может принять вид

$$\ln Q = \ln \frac{8\pi^2 k}{h^2} + \ln I + \ln T - \ln \sigma = \ln I + \ln T - \ln \sigma + 104,5265,$$

и тогда для молекулы HI получим

$$\ln Q = \lg 0,426 \cdot 10^{-46} + \ln 500 + 104,5265,$$

$$\ln Q = \lg 0,426 - 46 + \lg 500 + 45,446 = -0,3706 - 46 + 2,6989 + 45,444 = 1,7723; \quad Q_{\text{вр}} = 59,19.$$

Задача 4. Определить колебательную составляющую суммы состояний CO при $T=500$ К, если частота колебаний молекулы CO составляет $2,170 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$.
Решение. Определяем характеристическую температуру θ :

$$\theta = \frac{h\nu}{k} = \frac{hc\omega}{k} = 1,437 \cdot 10^{-2} \omega = 1,437 \cdot 10^{-2} \cdot 2,170 \cdot 10^5 = 3118 \text{ град.}$$

Колебательную составляющую $Q_{\text{кол}}$ вычисляем по уравнению

$$Q'_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-hc\omega/kT}} = \frac{1}{1 - e^{-6,236}}.$$

Определяем $e^{-6,236}$; $2,3026 \lg e^{-6,236} = -6,236$,

$$\lg e^{-6,236} = -\frac{6,236}{2,3026} = -2,7083 = \bar{3},2917,$$

$$e^{-6,236} = 1,957 \cdot 10^{-3}.$$

Отсюда

$$Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - 0,001957} = \frac{1}{0,998043} = 1,0019.$$

Задача 5. Рассчитать колебательную статистическую сумму по состояниям при 300 К для молекулы CO₂. Необходимые данные взять из справочника [5].

Решение. Колебательные статистические суммы по состояниям можно вычислить, если известны все частоты колебаний частицы:

$$Q_{\text{кол}} = \prod_1^{l=3n-6(5)} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_l/kT}}.$$

Число частот колебаний частицы определяют исходя из положения, что общее число степеней свободы частицы, состоящей из n атомов, равно числу степеней свободы n отдельных атомов. Так как атом может совершать только поступательное движение в пространстве (по трем составляющим), общее число степеней свободы n атомов равно $3n$, тогда число колебаний определим из уравнения: число колебаний равно $3n - 3 - m$.

Число 3 показывает, что любая сложная частица имеет 3 степени свободы поступательного движения; m — число степеней свободы вращательного движения. Для линейных симметричных молекул $m=2$, для всех остальных $m=3$. Следовательно, для молекулы CO₂ число частот будет $3 \cdot 3 - 3 - 2 = 4$. Частоты выразим через волновые числа $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \omega_4$. Они равны: $\omega_1 = \omega_2 = 658 \text{ см}^{-1}$; $\omega_3 = 1324 \text{ см}^{-1}$; $\omega_4 = 2320 \text{ см}^{-1}$.

Так как частоты колебаний обычно выражают в волновых числах ω , т. е. вместо ν приводят величину, обратную длине волны λ , то

$$\omega = 1/\lambda = \nu/c,$$

где c — скорость света.

Таким образом, показатель экспоненциального числа может быть записан в виде

$$\frac{h\nu}{kT} = \frac{hc\omega}{kT} = \frac{6,62 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10}}{1,37 \cdot 10^{-16}} \frac{\omega}{T} = 1,45 \frac{\omega}{T}.$$

При 300 К колебательная сумма по состояниям для CO₂ оказывается равной

$$Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-1,45\omega_1/T}} \frac{1}{1 - e^{-1,45\omega_2/T}} \frac{1}{1 - e^{-1,45\omega_3/T}} \frac{1}{1 - e^{-1,45\omega_4/T}} =$$

$$= \frac{1}{\left(1 - e^{-\frac{1,45 \cdot 658}{300}}\right)^2} \frac{1}{1 - e^{-\frac{1,45 \cdot 1324}{300}}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{1,45 \cdot 2320}{300}}} = 1,045,$$

т. е. лишь немногим больше единицы. При очень высоких температурах, например в процессе горения, она становится много больше единицы.

Задача 6. Определить поступательную составляющую внутренней энергии CO при $T=500$ К.

Решение. Согласно уравнению

$$U_{\text{пост}} - (U_0)_{\text{пост}} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V = RT \left(\frac{\partial \ln^2 Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V,$$

так как $(U_0)_{\text{пост}} = 0$, производную $\left(\frac{\partial \ln^2 Q_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_V$ рассчитываем по уравнению

$$Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \text{ и получаем}$$

$$U_{\text{пост}} = 1,5RT = 1,5 \cdot 8,314T = 12,4715T = 6,2357 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль.}$$

Задача 7. Определить вращательную составляющую внутренней энергии CO при $T=500$ К.

Решение. Согласно уравнению

$$U_{\text{вр}} - (U_0)_{\text{вр}} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{вр}}}{\partial T} \right) = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V; \quad (U_0)_{\text{вр}} = 0.$$

Производную $\left(\frac{\partial \ln Q_{\text{вр}}}{\partial T}\right)_V$ рассчитываем по уравнению

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}, \quad \text{тогда} \quad \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{вр}}}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T},$$

откуда

$$U_{\text{вр}} = RT = 8,314 \cdot 500 = 4,157 \cdot 10^3 \text{ Дж/кмоль.}$$

Задача 8. Определить колебательную составляющую внутренней энергии CO при 500 К.

Решение. Согласно уравнениям

$$U_{\text{кол}} - (U_0)_{\text{кол}} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{кол}}}{\partial T}\right) = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{кол}}}{\partial T}\right)_V;$$

$$(U - U_0)_{\text{кол}} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V = RT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{1}{1 - e^{-\theta/T}}\right);$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{1}{1 - e^{-\theta/T}}\right) = \frac{\theta/T^2 e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}};$$

$$(U - U_0)_{\text{кол}} = RT \frac{e^{-\theta/T} \theta/T}{1 - e^{-\theta/T}} = RT \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1}$$

при $\theta/T = 6,236$ и $e^{-\theta/T} = 1,957 \cdot 10^{-3}$ получаем

$$(U - U_0)_{\text{кол}} = 3,314 \cdot 500 \frac{6,236 \cdot 0,001957}{0,998043} = 0,0508 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

Величину $(U - U_0)_{\text{кол}}$ можно найти в таблице термодинамических функций Эйнштейна для линейного гармонического осциллятора, где $(U - U_0/T)$ приведены для различных значений θ/T .

По справочнику [5] находим

$\frac{\theta}{T}$	6,00	6,40
$\left(\frac{U - U_0}{T}\right)_{\text{кол}}$	0,1243	0,1050

Линейной интерполяцией находим

$$\begin{aligned} 0,40 - 0,0193 \\ 0,236 - x \end{aligned} \quad x = 0,0114;$$

$$\left(\frac{U - U_0}{T}\right)_{\text{кол}} = 0,1240 - 0,0114 = 0,1129 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К},$$

тогда $(U - U_0)_{\text{кол}} = 0,1129 \cdot 500 = 0,056 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$

Величина $(U - U_0)_{\text{кол}}$, рассчитанная по функции Эйнштейна, несколько выше вычисленной по сумме состояний. Отклонения объясняются тем, что линейная интерполяция применялась в сравнительно большом интервале аргумента.

Задача 9. Определить молекулярную теплоемкость C_V для газообразного Br_2 при 298 К, если известно, что волновое число 323 см^{-1} .

Расчет провести двумя способами: а) непосредственным вычислением, б) по данным справочника [5].

Решение.

$$a) C_V^\circ = R \left[\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \ln T}\right) + \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial \ln T^2}\right)_V \right];$$

$$C^\circ = C_{\text{пост}}^\circ + C_{\text{вр}}^\circ + C_{\text{кол}}^\circ;$$

$$C_{\text{пост}}^\circ = \frac{3}{2} R; \quad C_{\text{вр}}^\circ = R \text{ (для линейной, молекулы);}$$

$$C_{\text{вр}}^\circ = \frac{3}{2} \text{ (для нелинейной молекулы);}$$

$$C_{\text{кол}}^\circ = R \sum \frac{(\theta/T)^2 e^{\theta/T}}{e^{\theta/T} - 1}; \quad (\theta/T)_{\text{Br}_2} = 1,56;$$

$$C_{\text{кол}}^{\text{Br}_2} = 6,79 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К);}$$

$$C_V^\circ = \frac{5}{2} R + 6,79 = 27,58 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К),}$$

где θ — характеристическая температура;

б) гораздо проще теплоемкость можно вычислить с помощью справочника [5]:

$$C_V^\circ = \frac{5}{2} R + \sum C_E^\circ \left(\frac{\theta}{T}\right),$$

где C_E° — значение функции, табулированное в [5]:

$$C_V^\circ = \frac{5}{2} R + 6,81 = 27,59 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К).}$$

Эти значения совпадают с опытным значением теплоемкости, равным $27,62 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

Задача 10. Определить энтропию оксида углерода в состоянии идеального газа при 298 К и $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, если известно, что межатомное расстояние равно $d = 1,128 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ и частота колебаний связи $\omega = 2143 \text{ см}^{-1}$.

Решение. Поступательную составляющую при 298 К можно вычислить по уравнению $S_{298\text{пост}}^\circ = 12,47 \ln M + 108,70 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. При молекулярной массе, равной 28, $S_{298\text{пост}}^\circ = 12,47 \ln M + 108,70 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

Вращательную составляющую энтропии при 298 К для двухатомной молекулы можно вычислить по уравнению $S_{298\text{вр}}^\circ = R [\ln I' - \ln \sigma + 3,48]$.

Для двух атомов с атомной массой 12 и 16 момент инерции вычисляется по уравнению

$$I' = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} d^2,$$

отсюда

$$I' = \frac{12 \cdot 16}{12 + 16} (1,128 \cdot 10^{-8})^2 = 3,74 \cdot 10^{-16} \text{ г/моль} \cdot \text{см}^2.$$

Для двухатомных молекул с разными ядрами число симметрии $\sigma = 1$. Следовательно, $S_{\text{вр}}^{\circ} = 8,314(\ln 8,74 + 3,49) = 47,2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

Колебательную составляющую энтропии можно вычислить по уравнению

$$S_{\text{кол}} = R \left[\frac{x}{e^x - 1} - \ln(1 - e^{-x}) \right]; \quad x = h\nu/kT;$$

x для оксида углерода при $T = 298 \text{ К}$ равен

$$1,438 \cdot 2143 \frac{1}{298} = 10,35;$$

$$S_{298\text{кол}}^{\circ} = 8,314 \frac{10,35}{e^{10,35}} (1 - e^{-10,35}) = 0,00418 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Общая энтропия как сумма поступательной, вращательной и колебательной составляющих будет равна

$$S_{298}^{\circ} = S_{298\text{пост}}^{\circ} + S_{298\text{вр}}^{\circ} + S_{298\text{кол}}^{\circ} = 35,93 + 11,28 + 0,001 = 197,2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Это число совпадает со справочным значением $198 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

Задача 11. Определить тепловой эффект при $T=0$ для реакции $2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$ на основании следующих данных: константа равновесия реакции при $730,8 \text{ К}$ равна $0,0201$; моменты инерции: $I_{\text{H}_2} = 4,722 \cdot 10^{-48}$; $I_{\text{I}_2} = 7,509 \cdot 10^{-45}$; $I_{\text{HI}} = 4,341 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$; характеристические температуры: $\theta_{\text{H}_2} = 59,8 \cdot 10^2$; $\theta_{\text{I}_2} = 3,066 \cdot 10^2$; $\theta_{\text{HI}} = 32 \cdot 10^2$. Молекулярные массы $M_{\text{H}_2} = 2,016$; $M_{\text{I}_2} = 253,8$; $M_{\text{HI}} = 127,9$; $Q_{\text{эл}} = 1$ для всех веществ.

Решение. Искомый тепловой эффект находим из уравнения

$$K = \frac{Q_{\text{H}_2} Q_{\text{I}_2}}{Q_{\text{HI}}^2} e^{-\Delta H_0^{\circ}/RT}$$

Каждая функция распределения Q равна соответствующей сумме состояний, деленной на объем.

Так как молекулы всех веществ, участвующих в реакции, состоят из двух атомов, то для функций распределения получаем:

$$Q_{\text{H}_2} = \left(\frac{2\pi m_{\text{H}_2} kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I_{\text{H}_2} kT}{2h^2} (1 - e^{-\theta_{\text{H}_2}/T})^{-1};$$

$$Q_{\text{I}_2} = \left(\frac{2\pi m_{\text{I}_2} kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I_{\text{I}_2} kT}{2h^2} (1 - e^{-\theta_{\text{I}_2}/T})^{-1};$$

$$Q_{\text{HI}} = \left(\frac{2\pi m_{\text{HI}} kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 I_{\text{HI}} kT}{h^2} (1 - e^{-\theta_{\text{HI}}/T})^{-1}.$$

После подстановки в выражение для константы равновесия всех значений Q имеем

$$K = \frac{m_{\text{H}_2}^{3/2} I_{\text{H}_2} m_{\text{I}_2}^{3/2} I_{\text{I}_2} (1 - e^{-\theta_{\text{HI}}/T})^2}{2(1 - e^{-\theta_{\text{H}_2}/T}) 2(1 - e^{-\theta_{\text{I}_2}/T}) m_{\text{HI}}^3 I_{\text{HI}}^2} e^{-\Delta H_0^{\circ}/RT}$$

Для определения массы молекулы необходимо молекулярную массу умножить на $1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ ($1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$), но в нашем случае этот множитель сократится, поэтому величины масс молекул можно заменить молекулярными массами. Ниже даются результаты промежуточных вычислений:

$$m_{\text{H}_2}^{3/2} = (2,016)^{3/2} = 2,863,$$

$$m_{\text{I}_2}^{3/2} = (253,8)^{3/2} = 4043,$$

$$m_{\text{HI}}^3 = (127)^3 = 2,092 \cdot 10^6,$$

$$I_{\text{HI}}^2 = (4,341 \cdot 10^{-47})^2 = 1,885 \cdot 10^{-93},$$

$$(1 - e^{-\theta_{\text{H}_2}/T}) = 1 - e^{-59,8 \cdot 10^2 / 730,8} = 1,$$

$$(1 - e^{-\theta_{\text{I}_2}/T}) = 1 - e^{-3,066 \cdot 10^2 / 730,8} = 0,343,$$

$$(1 - e^{-\theta_{\text{HI}}/T}) = 1 - e^{-32,1 \cdot 10^2 / 730,8} = 0,975.$$

После подстановки получаем

$$0,0201 = \frac{2,863 \cdot 4,722 \cdot 10^{-48} \cdot 4043 \cdot 7,509 \cdot 10^{-45} \cdot 0,975}{4 \cdot 2,092 \cdot 10^6 \cdot 1,885 \cdot 10^{-93} \cdot 1 \cdot 0,343} e^{\Delta H_0^{\circ}/RT};$$

$$0,0201 = 0,074 e^{\Delta H_0^{\circ}/RT};$$

$$e^{-\Delta H_0^{\circ}/RT} = \frac{0,0201}{0,074} = 0,2716;$$

$$\Delta H_0^{\circ} = 2,3 \cdot 8,314 \cdot 730,8 \lg 0,2716 = -2,3 \cdot 8,314 \cdot 730,8 \cdot 0,5660 = -1890 \text{ Дж}.$$

Задача 12. Рассчитать константу равновесия реакции $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$ при 1000 К , если известно, что молекулы, участвующие в реакции, линейны. Межъядерное расстояние и волновые числа соответственно равны:

$$r_{\text{CO}} = 1,128 \cdot 10^{-8} \text{ см}; \quad \omega_{\text{CO}} = 2170 \text{ см}^{-1};$$

$$r_{\text{O}_2} = 1,207 \cdot 10^{-8} \text{ см}; \quad \omega_{\text{O}_2} = 1580 \text{ см}^{-1};$$

$$r_{\text{CO}_2} = 1,130 \cdot 10^{-8} \text{ см}; \quad \omega_{1\text{CO}_2} = 1389 \text{ см}^{-1}; \quad \omega_{2\text{CO}_2} = 2350 \text{ см}^{-1};$$

$$\omega_{3\text{CO}_2} = \omega_{4\text{CO}_2} = 668 \text{ см}^{-1}; \quad \Delta H_0^{\circ} = -287500 \text{ Дж/моль}.$$

Решение.

$$K_p = \frac{Q_{\text{CO}_2}}{Q_{\text{CO}} Q_{\text{O}_2}^{1/2}} e^{-\Delta H_0^{\circ}/RT};$$

$$K_p = \frac{Q_{\text{элCO}_2}}{Q_{\text{элCO}_2} Q_{\text{элO}_2}^{1/2}} \left(\frac{M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}} M_{\text{O}_2}^{1/2}} \right)^{3/2} \left[\frac{h^3 N^{5/2}}{(2\pi kT)^{3/2} eV} \right]^{1/2} \times$$

$$\times \frac{\sigma_{\text{CO}} \sigma_{\text{O}_2}}{\sigma_{\text{CO}_2}} \frac{I_{\text{CO}_2}}{I_{\text{CO}} I_{\text{O}_2}^{1/2}} \left(\frac{h^2}{8\pi kT} \right)^{1/2} \times$$

$$\times \frac{(1 - e^{-hc\omega_{\text{CO}}/kT})^{-1}}{(1 - e^{-hc\omega_{\text{CO}}/kT})^{-1} (1 - e^{-hc\omega_{\text{O}_2}/kT})^{-1/2}} e^{-\Delta H_0^{\circ}/RT}.$$

$$Q_{элCO_2} = 1; Q_{элCO} = 1; Q_{элO_2} = 3; M_{CO_2} = 44; M_{CO} = 28;$$

$$I_{CO} = 14,42 \cdot 10^{-40} \text{ с} \cdot \text{см}^2; I_{O_2} = 19,40 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2;$$

$$I_{CO_2} = \frac{1}{m_1 + m_2 + m_3} (m_1 m_2 r_{1-2}^2 + m_1 m_3 r_{1-3}^2 + m_2 m_3 r_{2-3}^2) =$$

$$= 70,4 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2; r_{1-2} = r_{2-3} = 0,113 \text{ нм}; r_{1-3} = 0,226 \text{ нм}.$$

$$K_p = \frac{1}{1 \sqrt{3}} 0,147 \cdot 0,32 \frac{6,72 \cdot 10^{-3}}{1,81 \cdot 1,46} \frac{\sqrt{3}}{2} 1,11 \cdot 10^{20} \cdot 2,01 \cdot 10^{-21} \cdot 2,82 \cdot 3,70 \cdot 10^{34} =$$

$$= 1,00 \cdot 10^{10},$$

где m_i — масса атомов в молекуле $m_1 = m_2 = m_o$; $m_3 = m_c$. Опытное значение этой константы $1,15 \cdot 10^{10}$.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача 1. Вычислить стандартное значение $(U_T^\circ - U_0^\circ)$; $S_T^\circ (A_T^\circ - A_0^\circ)$ одного моля газообразного гелия при $T = 298,2 \text{ К}$, $M_{He} = 4$; основное электронное состояние — невырожденное ($g_0 = 1$). [Ответ. $(U_T^\circ - U_0^\circ) = 3718,4 \text{ Дж/моль}$; $S_T^\circ = 126,04 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$; $(A_T^\circ - A_0^\circ) = 33861,3 \text{ Дж/моль}$.]

Задача 2. Вычислить стандартные значения $C_{p,T}^\circ$; $(H_T^\circ - H_0^\circ)$; $(G_T^\circ - G_0^\circ)$ одного моля газообразного гелия при $T = 298,2 \text{ К}$; $M_{He} = 4,0$; основное электронное состояние — невырожденное ($g_0 = 1$). [Ответ. $C_{p,T}^\circ = 20,786 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$; $(H_{298,2}^\circ - H_0^\circ) = 6197,36 \text{ Дж/моль}$; $(G_{298,2}^\circ - G_0^\circ) = -31382,33 \text{ Дж/моль}$.]

Задача 3. Вычислить энтропию для радикала SO при $T = 298,2 \text{ К}$, если известно, что межатомное расстояние равно $0,149 \text{ нм}$, волновое число 1124 см^{-1} ; электронная сумма по состояниям равна 3. [Ответ. $S_{298,2}^\circ = 222,0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.]

Задача 4. Вычислить стандартные значения энтальпии, энтропии и теплоемкости одного моля газообразного оксида углерода при $T = 500 \text{ К}$; $M_{CO} = 28$; $I = 14,49 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$; $\omega_e = 2,16999 \cdot 10^5 \text{ м}^{-1}$; $\sigma = 1$; основное электронное состояние — невырожденное ($g_0 = 1$). [Ответ. $H_{500}^\circ - H_0^\circ = 14600,8 \text{ Дж/моль}$; $C_{p,500}^\circ = 29,73 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$; $S_{500}^\circ = 212,65 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.]

Задача 5. Рассчитать $U^\circ - U_0^\circ$, S° , C_V° для HCN при $T = 298 \text{ К}$, если известно, что молекула линейная, расстояние $r_{C-N} = 0,106 \text{ нм}$; $r_{C-N} = 0,116 \text{ нм}$, волновые числа соответственно равны: $\omega_1 = 2000 \text{ см}^{-1}$; $\omega_2 = \omega_3 = 729 \text{ см}^{-1}$, $\omega_4 = 3451 \text{ см}^{-1}$. Электронная сумма по состояниям равна 1. [Ответ. $S_{298}^\circ = 217 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$; $C_V^\circ = 27,58 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.]

Задача 6. Рассчитать энтропию NO₂ при стандартных условиях, если известно, что молекула построена по типу равнобедренного треугольника с углом при вершине, равным 140° , стороной $0,118 \text{ нм}$, волновые числа равны: $\omega_1 = 1320 \text{ см}^{-1}$; $\omega_2 = 1621 \text{ см}^{-1}$; $\omega_3 = 648 \text{ см}^{-1}$. Электронная сумма по состояниям равна 1. [Ответ. $S_{298}^\circ = 239 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.]

Задача 7. Вычислить константу равновесия K_p реакции диссоциации молекулярного водорода при $T = 5000 \text{ К}$, используя значения молекулярных постоян-

ных молекулы H₂ $\omega_e = 4396,55 \text{ см}^{-1}$, $I_e = 0,459 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$. Энергия диссоциации при $T = 0 \text{ К}$ равна $D_0 = 431,9 \text{ кДж/моль}$. Основное электронное состояние молекулы H₂ и атома H невырожденное, число симметрии для H₂ равно $\sigma = 2$.

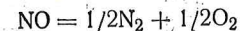
[Ответ. $K_p = 12,41 \text{ (атм)}$.]

Задача 8. Вычислить константу равновесия K_c реакции $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$, исходя из следующих значений молекулярных констант:

Вещество	M	$I \cdot 10^{47}$, кг·м ²	$\theta = \frac{hc\omega_e}{k}$	σ	D_0 , кДж/моль	g_0
HCl	36,46097	2,6115	4301,61	1	427,3	1
H ₂	2,01594	0,459	6325,71	2	431,9	1
Cl ₂	70,906	116,3	812,77	2	238,9	1

[Ответ. $K_c = 33,135$.]

Задача 9. Рассчитать константу равновесия реакции



при 1000 К , если известно, что электронная сумма по состояниям для оксида азота равна 2, для азота 1, для кислорода 3, расстояния $r_{N-O} = 0,115 \text{ нм}$, $r_{N-N} = 0,1094 \text{ нм}$, $r_{O-O} = 0,1207 \text{ нм}$, волновые числа соответственно равны: $\omega_{N-O} = 1880 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{N-N} = 2360 \text{ см}^{-1}$, $\omega_{O-O} = 1580 \text{ см}^{-1}$, $\Delta H_0^\circ = -90400 \text{ Дж/моль}$. [Ответ. $K = 1,53 \cdot 10^4$.]

Первая контрольная работа

Задача 1

По данным вращательных спектров были определены разности волновых чисел соседних полос поглощения или вращательных линий комбинационного рассеяния. Следует рассчитать момент инерции и межъядерное расстояние для молекулы A (табл. 4).

Таблица 4

Вариант	A	$\Delta \tilde{\nu} \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹	Вариант	A	$\Delta \tilde{\nu} \cdot 10^{-2}$, м ⁻¹
1	H—H	121,6	11	I—I	0,075
2	N—N	4,02	12	H—F	41,88
3	O—O	2,9	13	D—F	31,4
4	F—F	2,16	14	H— ³⁵ Cl	20,88
5	Na—Na	0,31	15	H— ³⁷ Cl	20,85
6	P—P	0,606	16	D—Cl	10,7
7	S—S	0,59	17	H—Br	16,71
8	Cl—Cl	0,49	18	D—Br	8,46
9	K—K	0,112	19	H—I	12,84
10	Br—Br	0,162	20	D—I	6,42

D — дейтерий.

По собственным частотам колебаний атомов в молекуле (волновых чисел $\nu_e/c = \omega_e$) и коэффициентам ангармоничности x (табл. 5):

Таблица 5

Вариант	Связь	$\omega_e \cdot 10^{-2},$ м ⁻¹	$x\omega_e \cdot 10^{-2},$ м ⁻¹	Вариант	Связь	$\omega_e \cdot 10^{-2},$ м ⁻¹	$x\omega_e \cdot 10^{-2},$ м ⁻¹
1	H—H	4395,2	117,99	11	B—Cl	839,1	5,11
2	Br—I	267,4	0,78	12	B—N	1514,6	12,3
3	H—Cl	2989,7	52,05	13	B—O	1885,4	11,69
4	H—Br	2649,7	45,21	14	C—N	2068,8	13,18
5	H—I	2309,5	39,73	15	C—O	2170,2	13,46
6	H—B	3266,0	49,0	16	Si—N	1151,7	6,56
7	Na—Na	159,2	0,726	17	Si—F	852,0	4,7
8	K—K	92,6	0,354	18	N—N	2359,6	14,46
9	Ca—F	586,7	2,86	19	N—O	1904,0	13,97
10	B—F	1400,6	1,12	20	N—S	1220,0	7,75

1) определить длину волны λ , волновое число $\tilde{\nu}$ и частоту максимумов поглощения, соответствующих переходам $v' \rightarrow v''$ с $v' = 0$ на $v'' = 1$ и на $v'' = v_{\max}$ при неизменном электронном состоянии (v — колебательное квантовое число);

2) установить, в каком участке спектра (инфракрасном, видимом или ультрафиолетовом) расположены полосы поглощения, соответствующие этим переходам;

3) определить энергию связи (Дж/кмоль) по спектральным данным, сопоставить полученную величину с данными, приведенными в справочнике [6, т. 1]; объяснить причину расхождения величин;

4) рассчитать $\epsilon_{\text{кол}}$ на десяти первых колебательных квантовых уровнях;

5) построить график $\epsilon_{\text{кол}} = f(v)$;

6) определить долю молекул, находящихся на десяти первых колебательных квантовых уровнях при $T = 1000$ К;

7) рассчитать сумму $\sum N_i \epsilon_{i, \text{кол}}$ на десяти первых колебательных квантовых уровнях при $T = 1000$ К.

Задача 3

Вычислить стандартную теплоту образования соединения из простых веществ, если известна его теплота сгорания (табл. 6) при $T = 298$ К и давлении $1,0133 \times 10^5$ Па.

Принять, что продукты сгорания — оксиды $\text{CO}_2(\text{г})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$ и N_2 . Теплоты сгорания простых веществ: $C_{\text{граф}} + \text{O}_2 = \text{CO}_2(\text{г}) - 393,795 \cdot 10^3$ Дж/моль; $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) - 286,043 \cdot 10^3$ Дж/моль.

Вариант	Вещество	$\Delta H_{\text{сгор}} \cdot 10^{-3},$ Дж/моль	Вариант	Вещество	$\Delta H_{\text{сгор}} \cdot 10^{-3},$ Дж/моль
1	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ (т) мочевина	-634,749	11	C_4H_{10} (г) бутан	-2879,191
2	CH_3NO_2 (ж) нитрометан	-709,278	12	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ (ж) амиловый спирт	-3323,222
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (ж) гликокол	-981,852	13	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ (т) фенол	-3024,851
4	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (ж) этиленгликоль	-1180,315	14	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ (т) гидрохинон	-2862,519
5	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (ж) глицерин	-1662,239	15	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ (ж) анилин	-3398,588
6	$\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ (ж) диметиламин	-1774,229	16	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$ (т) бензойная кислота	-3229,014
7	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (ж) ацетон	-1787,012	17	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (ж) пиридин	-2577,140
8	C_4H_6 (г) бутадиен-1,2	-2595,647	18	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ (ж) валериановая кислота	-2853,859
9	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$ (г) акрилонитрил	-1945,699	19	C_7H_8 (ж) толуол	-3950,769
10	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (ж) пропиловый спирт	-2011,853	20	C_8H_{18} (г) октан	-5516,163

Задача 4

1. Выразить зависимость теплового эффекта реакции (табл. 7) от температуры, если известен тепловой эффект этой реакции при $T = 298$ К, и уравнение зависимости $C_p = \varphi(T)$ [5].

Таблица 7

Вариант	Реакция	T, К
1	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$	500
2	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 2\text{Cl}_2$	600
3	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{т}) = \text{NH}_3 + \text{HCl}$	500
4	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	1200
5	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	800
6	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	500
7	$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	400
8	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	700
9	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$	400
10	$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	350
11	$1/2 \text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$	900
12	$1/2 \text{S}_2 + 2\text{CO}_2 = \text{SO}_2 + 2\text{CO}$	800
13	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3(\text{г})$	600
14	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{г})$	400
15	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	900
16	$4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = \text{S}_2(\text{г}) + 4\text{CO}_2$	700
17	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2(\text{г})$	400
18	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	900
19	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	800
20	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$	500

Вариант	Вещество (г)	g, кг	T ₁	T ₂	Плавление		Испарение		Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)		
					T _{пл}	$\Delta H_{пл} \cdot 10^{-3}$, Дж/моль	T _{нпк}	$\Delta H_{исп} \cdot 10^{-3}$, Дж/моль	C _p ^т · 10 ⁻³	C _p ^ж · 10 ⁻³	C _p ^г · 10 ⁻³
1	Br	20	240	350	265,9	10,551	332,2	20,733	0,674	0,461	0,225
2	H ₂ O	27	260	400	273,2	6,138	373,2	45,069	0,570	4,187	1,919
3	Hg	50	220	650	234,3	2,332	620,2	63,642	0,137	0,139	0,104
4	CCl ₄	15	250,3	370	250,3	2,512	349,9	30,021	—	0,846	0,543
5	HCOOH	20	260	400	281,5	12,687	373,7	23,112	1,620	2,135	1,058
6	CH ₃ OH	25	175,3	400	175,3	3,170	337,9	35,296	—	2,512	1,371
7	CH ₃ COOH	30	260	430	289,8	11,724	391,4	24,410	2,039	2,057	1,197
8	CHCl ₃	20	209,7	350	209,7	9,211	334,4	29,323	—	0,963	0,545
9	(CH ₃) ₂ CO	25	160	350	178,6	5,719	329,2	31,886	2,261	2,177	1,129
10	(C ₂ H ₅) ₂ O	20	140	350	156,9	7,537	307,2	26,713	1,256	2,215	1,934
11	H—C ₆ H ₁₂	40	143,5	330	143,5	8,421	309,3	25,813	—	2,261	1,667
12	C ₆ H ₆	25	260	400	278,7	9,836	353,3	30,774	1,468	1,842	1,046
13	H—C ₆ H ₁₄	30	177,8	350	177,8	13,038	341,9	28,890	—	2,248	1,162
14	C ₆ H ₅ CH ₃	50	160	400	178,2	6,624	383,8	33,538	0,921	1,884	1,281
15	C ₆ H ₁₂	40	260	400	279,7	2,679	354,2	30,733	1,507	1,842	1,233
16	C ₁₀ H ₈	50	300	550	353,5	19,302	491,2	43,541	1,612	2,094	1,023
17	C ₈ H ₅ C ₂ H ₅	25	286,5	450	286,5	17,125	411,4	36,691	—	1,964	1,891
18	C ₈ H ₁₀ o-ксилол	30	277,9	450	277,9	11,282	419,2	36,720	—	1,717	1,226

2. Вычислить тепловой эффект реакции при температуре T и определить, насколько при этой температуре отличается Q_p от Q_v (тепловой эффект реакции при постоянном давлении от теплового эффекта при постоянном объеме).

Задача 5

1. Найти изменение энтропии g кг вещества при нагревании (охлаждении) в интервале температур от T_1 до T_2 , если известны температуры плавления и кипения, средние теплоемкости, теплоты плавления и испарения (табл. 8).

2. Вычислить изменения энтропии, энергии Гиббса, энергии Гельмгольца, внутренней энергии, энтальпии и работу расширения, если 1 моль вещества, пары которого подчиняются законам идеальных газов, переходит при нормальной температуре кипения из жидкого в парообразное состояние.

Задача 6

Для вещества А (табл. 9), находящегося в состоянии идеального газа, при температурах T_1 , T_2 и T_3 и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па определить: 1) составляющие суммы состояний (поступательную, колебательную); 2) общую сумму состояний; 3) составляющие внутренней энергии (поступательную, вращательную, колебательную); 4) $(U^\circ - U_0^\circ)$; 5) составляющие теплоемкости (поступательную, вращательную, колебательную); 6) теплоемкость C_p° ; 7) вывести уравнение зависимости $C_p^\circ - f(T)$ в виде $C_p^\circ = a + bT + cT^2$, справедливое в интервале температур от T_1 до T_3 ; 8) составляющие энтропии (поступательную, вращательную, колебательную); 9) энтропию S_T° ; 10) составляющие функции $(G^\circ - H_0^\circ/T)$ (поступательную, вращательную, колебательную); 11) общую функцию $(G^\circ - H_0^\circ/T)$.

Таблица 9

Вариант	Вещество А	T ₁	T ₂	T ₃
1	⁷⁹ Br— ⁷⁹ Br	300	500	1000
2	⁷⁹ Br— ⁷⁹ Br	300	600	900
3	¹² C— ¹⁶ O	200	400	800
4	¹³ C— ¹⁶ O	300	600	1000
5	³⁵ Cl— ³⁵ Cl	400	800	1000
6	³⁵ Cl— ¹⁹ F	300	600	1000
7	¹⁹ F— ¹⁹ F	200	500	1200
8	² H— ² H	200	400	900
9	¹ H— ¹ H	300	600	1000
10	² H— ³ H	300	500	900
11	³ H— ³ H	400	600	1200
12	¹ H— ³ H	300	500	1000
13	¹ H— ⁷⁹ Br	400	600	1200
14	¹ H— ³⁵ Cl	300	500	1000
15	¹ H— ¹⁹ F	200	400	800
16	¹ H— ¹²⁷ I	300	600	1200
17	¹⁴ N— ¹⁴ N	200	500	1000
18	³¹ P— ³¹ P	400	600	1200
19	¹²⁷ I— ¹²⁷ I	400	600	800
20	¹²⁷ I— ³⁵ Cl	300	500	1000

Данные о частотах колебаний и межъядерных расстояниях, необходимые для расчета, взяты из справочника [6, т. 1]. Учтите, что основное электронное состояние соответствует величине Σ .

РАЗДЕЛ IV. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И УЧЕНИЕ О РАСТВОРАХ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Ознакомившись с сущностью физико-химического анализа, его значением, освоившись с понятиями «фаза», «компонент», «степени свободы», обратите внимание на следующее.

Фаза не является понятием, адекватным понятию агрегатного состояния. В однокомпонентных системах могут находиться в равновесном состоянии две фазы одинакового агрегатного состояния серы, например, моноклинная, ромбическая.

В тех случаях, когда число компонентов в системе меньше числа веществ, выбор веществ в качестве компонентов произволен. Когда же в равновесной системе имеются две фазы с тождественным составом, то независимо от числа веществ система будет вести себя как однокомпонентная. Так, азеотропная смесь, состоящая из любого числа веществ,— система однокомпонентная, так как состав пара и жидкости одинаков. Такой вывод является следствием из правила фаз Гиббса, а не эмпирическим правилом.

Число степеней свободы определяется числом компонентов и фаз, находящихся в равновесной системе. Оно может быть равным нулю, единице, двум, трем и т. д. Необходимо в каждом отдельном случае уметь сделать практические выводы в зависимости от числа степеней свободы, помня, что выбор параметра в качестве степени свободы произволен. Следует пользоваться правилом фаз при изучении однокомпонентных (диаграммы состояния воды, серы), двухкомпонентных и простейших трехкомпонентных систем (жидкие смеси, сплавы и растворы твердых веществ в жидких растворителях).

На изучении опытных данных диаграмм состав — давление, состав — температура кипения бинарных безгранично смешивающихся жидких смесей основаны два закона Коновалова и три закона Вревского, а на изучении двух- и трехкомпонентных систем — правило рычага.

Изучая перегонку смесей, уясните, что различные виды перегонки (перегонка в равновесии, простая перегонка и ректификация) основаны на различии состава пара и жидкости.

Необходимо приобрести навыки чтения диаграмм состав — свойство различных бинарных жидких смесей, диаграмм плавкости и простейших диаграмм трехкомпонентных систем. Чтение диаграммы заключается в безошибочном определении в любой точке на диаграмме числа компонентов, степеней свободы, фаз их состава и массового соотношения, а также в определении температур начала и конца кристаллизации, плавления, кипения и конденсации. Надо знать, на основании каких экспериментальных данных строятся различные диаграммы.

Чтобы лучше понять те допущения, которые делаются при приближенном и более точном интегрировании уравнения Клапейрона — Клаузиуса, просмотрите график зависимости плотности сосуществующего жидкого и парообразного веще-

ства [1, рис. 46, с. 159] и график зависимости теплоты испарения жидкости от температуры [1, рис. 85, с. 227].

В разделе «Свойства разбавленных растворов нелетучих веществ» изучаются: осмотическое давление, понижение давления пара растворителя над раствором, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора. Надо уметь показать взаимосвязь между этими свойствами, знать термодинамический вывод закона Рауля, уравнений для расчета понижения температуры замерзания и повышения температуры кипения раствора, уравнений для расчета криоскопической и эбуллиоскопической постоянных. Выводы уравнений будут более осмысленны, если вы поймете, что жидкость закипает, когда давление пара над раствором становится равным внешнему давлению, а замерзание, т. е. появление первых кристаллов твердой фазы, происходит, когда давление насыщенных паров над твердой фазой и жидкостью будет одинаковым.

Кроме того, необходимо знать вывод уравнения Шредера, определяющего зависимость растворимости твердого вещества от температуры при образовании идеального раствора.

Во всех уравнениях, выражающих связь между концентрацией идеального раствора и каждым его свойством, значение свойства не зависит от природы растворителя (осмотическое давление, относительное понижение давления пара) или не зависит от природы растворенного вещества (изменение температур замерзания и кипения растворов), а определяется только числом частиц растворенного вещества. Это обстоятельство послужило основанием для физической теории растворов и позволило понять свойства разбавленных растворов электролитов, в уравнения расчета которых вводится коэффициент Вант-Гоффа, учитывающий увеличение числа частиц вследствие диссоциации.

Необходимо освоить химическую теорию растворов, в развитии которой большая роль принадлежит Д. И. Менделееву. На положениях этой теории основаны современные представления о процессах растворения, при этом всегда учитывается влияние полярности молекул растворителя на растворимость данного вещества.

Следует различать понятия дифференциальной и интегральной теплот растворения и разбавления.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что называется фазой, компонентом и степенью свободы?
2. Как определяется число компонентов системы?
3. Что показывает число степеней свободы?
4. Сколько фаз и степеней свободы на плоскости, на линиях и в тройных точках на диаграмме состояния воды и диаграмме состояния серы? При каких условиях система имеет минимум степеней свободы и чему он равен?
5. Как вывести уравнение Клапейрона — Клаузиуса исходя из равенства в момент равновесия (удельных и молярных) значений энергии Гиббса вещества в сосуществующих фазах?
6. Как и почему изменяется теплота испарения от температуры? Какого значения она достигает при критической температуре?
7. Почему молярный (удельный) объем ненасыщенного пара уменьшается, а объем жидкости увеличивается с ростом температуры и когда их значения становятся равными?

8. В каких координатах зависимость между давлением насыщенного пара и температурой выражается на диаграмме прямой линией и как при этих условиях определяется среднее значение теплоты испарения (возгонки)?
9. Как определить при заданной температуре теплоту испарения, если зависимость давления насыщенного пара от температуры $p=f(T)$?
10. Какая зависимость между температурой плавления и давлением наиболее типична для большинства веществ? Почему у воды и некоторых других веществ эта зависимость имеет другой характер?
11. Выведите уравнение Клапейрона — Клаузиуса с учетом зависимости теплоты испарения от температуры и проинтегрируйте его.
12. В чем заключается правило Трутона? Как, зная нормальную температуру кипения, дать приближенную зависимость давления пара от температуры в координатах $\lg p-1/T$?
13. Какова связь между теплотой возгонки, испарения и плавления в тройной точке?
14. Чем обуславливаются различные углы, образованные осью абсцисс (T) и касательной, проведенной в тройной точке к кривой испарения и кривой возгонки в координатах давление насыщенного пара — температура?
15. Какая величина называется парциальной молярной (в частности, парциальный молярный объем, энтальпия, теплоемкость, энергия Гиббса \bar{G} и Гельмгольца \bar{A})?
16. Каким закономерностям подчиняются парциальные молярные величины? Уравнение Гиббса — Дюгема.
17. Какие методы расчета парциальных молярных величин вы знаете?
18. В чем сущность аналитического метода вычисления парциальных молярных величин, его недостатки?
19. В чем заключаются графические методы определения парциальных молярных величин?
20. Какое значение имеет уравнение Гиббса — Дюгема — Маргулиса для описания двухкомпонентных жидких систем (идеальные и регулярные растворы)?
21. Что такое интегральная и дифференциальная теплота растворения и как она определяется?
22. Пусть S_A и S_B — молярные энтропии индивидуальных веществ А и В, которые представляют собой идеальные газы. Чему равны парциальные молярные энтропии \bar{S}_A и \bar{S}_B в системе из n_A молей А и n_B молей В, если получена идеальная газовая смесь?
23. Что представляет собой химический потенциал? Напишите все способы его выражения через термодинамические потенциалы.
24. Выведите уравнение для химического потенциала одного из компонентов данного состава смеси идеальных и неидеальных газов.
25. Химический потенциал исследуемого компонента в насыщенном растворе равен μ_i^* , в ненасыщенном μ_i , в пересыщенном μ_i^m . Каково соотношение между ними?
26. Что называется раствором?
27. В каких единицах выражают концентрацию раствора и какова зависимость между различными единицами концентраций?
28. Что такое осмотическое давление, как его можно измерить и каким закономерностям оно подчиняется в разбавленных растворах неэлектролитов и электролитов?

29. От чего зависит изотонический коэффициент Вант-Гоффа?
30. Как зависит давление насыщенного пара раствора от концентрации нелетучего растворенного вещества при данной температуре? Чему равно относительное изменение давления пара над раствором при любой температуре? Выведите уравнение закона Рауля.
31. Как пройдут кривые зависимости давления пара раствора нелетучего вещества различных концентраций, если их наносить на диаграмму состояния чистого растворителя? Можно ли на этих диаграммах показать, как изменяются температуры кипения и замерзания раствора в зависимости от его концентрации, а при постоянных концентрациях — зависимость от значения коэффициента Вант-Гоффа различных растворов электролитов?
32. Как вывести уравнение зависимости изменения температуры кипения раствора нелетучего вещества от концентрации? Приведите уравнение, позволяющее рассчитать эбуллиоскопическую постоянную.
33. Вывести уравнение зависимости изменения температуры замерзания раствора от концентрации растворенного нелетучего вещества (неэлектролита), если при замерзании выпадают кристаллы чистого растворителя, и уравнение, позволяющее рассчитать криоскопическую постоянную.
34. Как можно экспериментально определить и теоретически рассчитать эбуллиоскопическую и криоскопическую постоянные?
35. Назовите методы определения молекулярных масс неэлектролитов и степени диссоциации электролитов, основанные на изучении свойств разбавленных растворов?
36. Какими соображениями необходимо руководствоваться при выборе растворителя для криоскопического и эбуллиоскопического методов определения молекулярных масс?
37. Будут ли 5%-ные (по массе) растворы сахара и глюкозы изотоническими при одинаковой температуре?
38. Будут ли 0,1 М растворы глюкозы, сахара, мочевины, NaCl и Na₂SO₄ замерзать при одинаковой температуре? Покажите это на графике.
39. Одинаковым или разным будет относительное изменение давления пара 0,1 М раствора вещества А в бензоле и воде?
40. Как зависит растворимость газов от давления, каким законом эта зависимость выражается? При каких условиях растворимость газов подчиняется закону Генри?
41. Как зависит растворимость газов от температуры и концентрации твердого растворенного вещества?
42. В чем заключается физико-химический метод анализа?
43. Какой жидкий раствор называют идеальным, каковы его основные признаки и при каких условиях он образуется?
44. Чем обуславливаются положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля? Приведите примеры различных типов бинарных жидких неограниченно смешивающихся растворов.
45. В чем заключаются первый и второй законы Коновалова? Поясните эти законы на диаграммах: состав — температура кипения и состав — давление.
46. Какой закон Вревского определяет зависимость изменения состава равновесного пара над жидкостью одинакового состава от изменения температуры?
47. Можно ли исходя из правила фаз предвидеть изменение состава азеотропной смеси?

48. С помощью какого закона Вревского можно определить, как изменится состав азеотропной смеси при изменении ее температуры кипения? Сформулируйте этот закон.

49. В чем заключаются перегонка в равновесии, простая перегонка и ректификация? Поясните различные виды перегонок на диаграмме состав — температура кипения.

50. Назовите типы бинарных жидких растворов с ограниченной растворимостью. Приведите примеры.

51. На чем основана перегонка с водяным паром, когда ее применяют и как определяется расход водяного пара на каждый килограмм отгоняемого вещества?

52. В чем заключается правило прямолинейного диаметра Алексеева?

53. На чем основан термический анализ? Можно ли предвидеть характер кривых охлаждения?

54. Какой вид имеют диаграммы равновесия двух веществ: 1) с простой эвтектикой; 2) вещества образуют между собой устойчивое химическое соединение; 3) соединение разлагается, не достигнув температуры плавления (на диаграмме скрытый максимум); 4) вещества неограниченно растворяются как в твердом, так и в жидком состоянии; 5) вещества ограниченно растворяются в твердом состоянии; 6) вещества ограниченно растворяются в жидком состоянии?

На каждой из перечисленных диаграмм покажите: а) значение отдельных площадей, линий, точек, число компонентов, степеней свободы, фаз, их состав и массовое соотношение; б) начало и конец плавления любого сплава. Постройте кривые охлаждения сплавов различных составов, объясните при этом процессы, протекающие на отдельных участках кривых охлаждения. Сплавы каких составов имеют постоянную температуру плавления?

55. В каких случаях с помощью уравнения Шредера можно определить: 1) теплоты плавления компонентов А и В, если дана диаграмма плавкости; 2) эвтектическую точку, если известны температура и теплоты плавления компонентов А и В, образующих сплав?

56. В чем различие понятий: «эвтектическая точка», «эвтектическая температура» и «эвтектика»?

57. Как изображается состав трехкомпонентной системы по методу Гиббса и по методу Розебума? Какой вид имеет диаграмма состояния для простой трехкомпонентной системы?

58. В чем заключается закон распределения Нернста — Шилова?

59. В чем заключается процесс экстрагирования, какова его теоретическая основа?

60. Как следует вести процесс экстрагирования, чтобы достигнуть полноты извлечения вещества с определенным объемом растворителя?

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Теплота плавления нафталина при температуре плавления нафталина $T=353,3$ К равна $148,639 \cdot 10^3$ Дж/кг. Найти изменение точки плавления при изменении давления на $1,0133 \cdot 10^5$ Па, если разность удельных объемов $\Delta V = V(ж) - V(т) = 0,146 \cdot 10^{-3}$ м³/кг.

$$\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{пл}}{T \Delta V}; \quad \Delta T = \frac{\Delta p T \Delta V}{\Delta H_{пл}} = \frac{1,0133 \cdot 10^5 \cdot 353,3 \cdot 0,146 \cdot 10^{-3}}{148,639 \cdot 10^3} = 0,0351^\circ\text{C}.$$

Задача 2. Удельная теплота испарения этилового спирта $\Delta H = 887,644 \times 10^3$ Дж/кг. Давление насыщенного пара при $T_1 = 343$ К равно $0,721 \cdot 10^5$ Па. Определить давление пара при $T_2 = 353$ К.

Решение. Принимая в этом интервале температур $\Delta H_{исп}$ величиной постоянной, определяем p_2 по уравнению

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{исп}}{2,303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right).$$

Так как R отнесено к 1 кмоль вещества, теплоту испарения следует также брать из расчета на 1 кмоль. Молекулярная масса спирта 46,0 кг, поэтому $\Delta H_{исп} = 847,644 \cdot 10^3 \cdot 46$, и тогда

$$\lg p_2 = \frac{\Delta H_{исп}}{2,303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) + \lg p_1 = \frac{887,644 \cdot 10^3 \cdot 46,0 (353 - 343)}{2,303 \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 343 \cdot 353} + \lg 0,721 \cdot 10^5 = 4,8755;$$

$$p_2 = 0,7509 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Задача 3. Зависимость давления насыщенного пара толуола от температуры выражается уравнением

$$\lg p = - \frac{2866,53}{T} - 6,71 \lg T + 29,775.$$

Определить молярную теплоту испарения при нормальной температуре кипения $T_{нтк} = 383,3$ К.

Решение.

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{2,303 \cdot 2866,53}{T^2} - \frac{6,7}{T};$$

$$\Delta H = 2,303R \cdot 2866,53 - 6,7RT = 2,303 \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 2866,53 - 6,7 \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 383,3 = 33,505 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}.$$

Задача 4. На основании плотности водных растворов метилового спирта при $T = 293,2$ К

спирт, % (по массе)	0	20	40	60	80	90	100
d , г/мл	0,9982	0,9666	0,9345	0,8946	0,8469	0,8202	0,7917

вычислить с применением метода пересечений парциальные объемы воды и спирта V_{H_2O} и $V_{C_2H_5OH}$ для указанных концентраций.

Решение. Пересчитывая плотности в удельные объемы, а затем по уравнению $V_{ср} = V_{ул} \sum N_i M_i$ — в средние молярные объемы, строим график в коор-

динах $V_{cp} = \varphi(X_{CH_3OH})$ (рис. 3). Затем, проводя касательные к кривой в точках, отвечающих указанным концентрациям, находим \bar{V}_{H_2O} и \bar{V}_{CH_3OH} . На рис. 3 показано определение \bar{V}_{H_2O} и \bar{V}_{CH_3OH} для $N_{CH_3OH} = 0,60$. Промежуточные и окончательные результаты сведены в табл. 10.

Таблица 10

Спирт, % (по массе)	V_i , мл/г	M_{cp}	V_{cp} , мл/моль	\bar{V}_{H_2O}	\bar{V}_{CH_3OH}
20	1,035	19,8	20,5	18,0	37,8
40	1,070	21,8	23,3	17,5	39,0
60	1,118	24,4	27,3	16,8	39,8
80	1,181	27,8	32,7	15,4	40,4
90	1,219	29,7	36,3	15,0	40,5

Результаты расчета показывают, что процесс смешения спирта с водой сопровождается уменьшением объема.

Задача 5. Объем раствора NaCl как функция состава для системы определяется уравнением

$$V_{общ} = 55,51V_{H_2O} + 16,4m + 2,5m^2 - 1,2m^3,$$

где m — моляльность NaCl.

Определить парциальный и кажущийся полярные объемы хлорида натрия в его полумоляльном растворе.

Решение. Найдем уравнение для парциального молярного объема NaCl. Продифференцируем исходное уравнение задачи:

$$\partial V_{общ} / \partial m = \bar{V}_2 = 16,4 + 5m - 3,5m^2.$$

$$\text{Для } m = 0,5 \quad \bar{V}_2 = 18,0.$$

Определим кажущийся молярный объем при $m = 0,5$. Кажущееся молярное свойство растворенного вещества Φ_{x_2} — это величина, определяемая по уравнению

$$\Phi_{x_2} = \frac{x_{общ} - n_1 x_1}{m},$$

где $x_{общ}$ — значение свойства раствора, содержащего m молей растворенного вещества в 1000 граммах растворителя; x_1 — значение молярного свойства для чистого вещества. Следовательно, $n_1 = 1000/M_1$. Для водного 0,5 М раствора NaCl кажущийся молярный объем

$$\Phi_{x_2} = \frac{x_{общ} - 55,51x_1}{m}; \quad \Phi_{V_{NaCl}} = \frac{1008,675 - 1000}{0,5} = 17,85;$$

$x_{общ} = V_{общ} = 1008,675$ по уравнению, приведенному в условии задачи;
 $x_1 = V_{H_2O} = 18 \text{ см}^3/\text{моль}.$

Задача 6. При $T = 295 \text{ К}$ и давлении 51 987 Па растворимость H_2S в анилине равна 10,6 кг/м³, а при давлении 154 628 Па и той же температуре — 31,6 кг/м³. Соблюдается ли при этих условиях закон Генри?

Решение. Найдем отношение давления к растворимости, которая является концентрацией раствора, находящегося в равновесии с газовой фазой. Это отношение есть коэффициент Генри, не зависящий от давления:

$$\frac{51\,987}{10,6} = 4904,4; \quad \frac{154\,628}{31,6} = 4893,3.$$

Сравнение полученных величин позволяет ответить положительно на вопрос, поставленный в задаче.

Задача 7. Давление пара водного раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, на 2% ниже давления пара чистой воды. Определить моляльность раствора.

Решение. Так как нелетучее растворенное вещество не дает паров, давление пара раствора совпадает с давлением пара растворителя над раствором, поэтому можно воспользоваться уравнением

$$(p_1^\circ - p_1) / p_1^\circ = X_2.$$

Приняв за 100 давление пара чистого растворителя p_1° и подставив 98 вместо p_1 , получим

$$\frac{100 - 98}{100} = X_2, \text{ или } X_2 = 0,02.$$

Для определения моляльности m найдем число молей растворенного вещества в 1 кг воды из уравнения

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

где n_1 — число молей воды.

В нашем случае $n_1 = 1000/18 = 55$. Заменим соответствующие значения и получим $0,02 = n_2 / (55,56 + n_2)$, откуда $n_2 = m = 1,134$.

Задача 8. Удельная теплота испарения воды при температуре кипения равна $2,464 \cdot 10^6$ Дж/кг. Определить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,05 кмоль нелетучего растворенного вещества в 200 кг воды.

Решение. Определим повышение температуры кипения по уравнению $\Delta T_{кип} = K_{эб} m$.

Сначала находим $K_{эб}$, а затем $\Delta T_{кип}$:

$$K_{эб} = \frac{RT^2}{1000l} = \frac{8,315 \cdot 10^3 \cdot 373^2}{1000 \cdot 2,464 \cdot 10^6} = 0,513 \text{ (град} \cdot 1000 \text{ г/моль)}.$$

Моляльность раствора $m = 0,05 \cdot 5 = 0,25$. $\Delta T_{кип} = 0,513 \cdot 0,25 = 0,128$. Искомая температура кипения раствора $T_{кип} = 373 + 0,128 = 373,128 \text{ К}$.

Задача 9. Водный раствор, содержащий нелетучее растворенное вещество, замерзает при 271,5 К. Определить температуру кипения раствора и давление пара раствора при 298 К. Криоскопическая константа воды 1,86; эбуллиоскопическая константа воды 0,513; давление пара чистой воды при 298 К 3167,2 Па.

Решение. Понижение температуры замерзания равно $1,5^\circ$. По понижению температуры замерзания, зная криоскопическую константу, находим моляльность:

$$m = \frac{\Delta T_z}{K_{кр}} = \frac{1,5}{1,86} = 0,807.$$

По уравнению $\Delta T_{кип} = K_{об} m$; $\Delta T_{кип} = 0,513 \cdot 0,807 = 0,414^\circ$, откуда температура кипения раствора $T_{кип} = 373,2 + 0,414 = 373,614$ К.

Давление пара раствора находим по уравнению $p_1 = p_1^0 N_1$; заменив N_1 отношением $n_1/(n_1+n_2)$, получим

$$n_1 = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ и } n_2 = m = 0,807;$$

следовательно,

$$p_1 = 3167,2 \frac{55,56}{55,56 + 0,807} = 3121,6 \text{ Па.}$$

Задача 10. Раствор, содержащий 0,8718 кмоль тростникового сахара в 1 м^3 , при 291 К изосмотичен с раствором хлорида натрия, содержащего 0,5 кмоль NaCl в 1 м^3 раствора. Определить кажущуюся степень диссоциации и коэффициент Вант-Гоффа для хлорида натрия.

Решение. Для раствора сахара осмотическое давление определяем по уравнению $\pi = c_1 RT_1$, где c_1 — концентрация сахара в растворе. Для раствора поваренной соли осмотическое давление рассчитываем по уравнению $\pi = i c_2 RT$, где c_2 — концентрация поваренной соли в растворе, i — множитель Вант-Гоффа.

Так как по условию задачи осмотические давления для этих растворов равны, то $c_1 RT = i c_2 RT$, откуда $i = c_1/c_2$, или $i = 0,8713 : 0,5 = 1,743$.

По уравнению $i = 1 + \alpha(v-1)$ определяем кажущуюся степень диссоциации. Так как молекула хлорида натрия в растворе распадается на два иона, то $v = 2$

$$\alpha = \frac{1,743 - 1}{2 - 1} = 0,743.$$

Задача 11. Давление насыщенных паров бензола и дихлорэтана при $T = 313$ К соответственно равно 20328,3 и 20661,5 Па. Принять, что раствор, полученный при смешении 0,3 моль бензола и 0,9 моль дихлорэтана, идеальный. Определить состав пара, находящегося в равновесии с раствором (рис. 4). Молярная доля бензола в растворе $X_{C_6H_6} = 0,25$.

Решение. По уравнению

$$\frac{p_{C_2H_4Cl_2}^0 (1 - X_{C_6H_6}^ж)}{p_{C_6H_6}^0 X_{C_6H_6}^ж} = \frac{1 - X_{C_6H_6}^r}{X_{C_6H_6}^r}$$

находим

$$\left(\frac{1}{X_{C_6H_6}^r} - 1 \right) = \frac{20661,5}{20328,3} \left(\frac{1}{0,25} - 1 \right);$$

$$\frac{1}{X_{C_6H_6}^r} = 1 + 2,55 = 3,55; \quad X_{C_6H_6}^r = 0,282,$$

т. е. в парах бензола больше, чем в жидкой фазе.

Задача 12. Проследить процесс охлаждения и нагревания системы, изображенной на диаграмме температура — состав (рис. 5), определить состав газовой и жидкой фаз для ряда температур, применив закон Коновалова и правило рычага.

Решение. Рассмотрим диаграмму температура кипения — состав (при $p = \text{const}$), на которой по оси абсцисс отложен состав, а по оси ординат — температура.

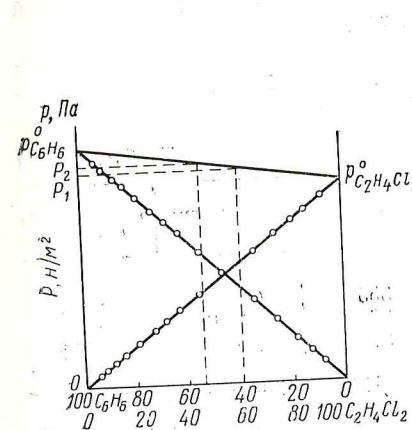


Рис. 4

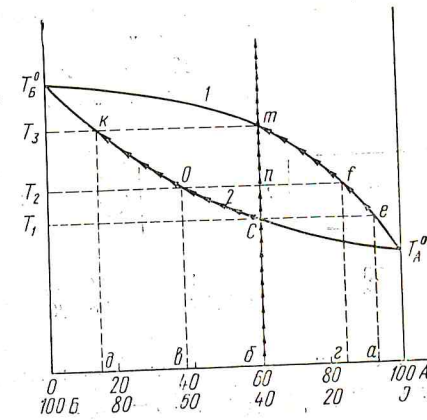


Рис. 5

Более летучий компонент А имеет меньшую температуру кипения T_A К, а менее летучий компонент Б имеет большую температуру кипения T_B К. Кривая 1 показывает состав пара, 2 — состав равновесной с ним жидкости при заданной температуре. Выше кривой 1 находится область пара, ниже кривой 2 — область жидкости, а между кривыми — область влажного пара.

Если жидкость состава б поместить в цилиндр под поршнем, который будет находиться под постоянным давлением p , и нагревать ее, то при температуре T_1 появится первый пузырек пара состава а, так как находящийся в равновесии с жидкостью пар имеет также температуру T . При нагревании системы при том же давлении p до температуры T_2 температура кипения жидкости будет непрерывно меняться по кривой жидкости от точки С до О, а температура пара — по кривой пара от е до f соответственно, как показано стрелками. Состав жидкости изменится от б до в, а пара — от а до г.

При дальнейшем нагревании температура кипения жидкости будет изменяться от О до к, а равновесного пара — от f до m. При температуре T_3 в пар перейдут последние следы жидкости, так как при этой температуре и давлении p состав равновесного пара станет равным исходному составу жидкости. Массовое соотношение между паром и жидкостью при любой температуре от T_1 до T_3 будет определяться по правилу рычага, согласно которому если данная система распалась на две равновесные системы, то все три системы будут находиться на одной прямой, параллельной оси состава. Массовое соотношение между полученными системами определяется с помощью рычага, длина которого равна прямой, соединяющей равновесные составы полученных фаз. Точка опоры рычага

соответствует составу исходной системы, а плечи рычага будут обратно пропорциональны массам полученных фаз. Например, при температуре T_2 масса пара так относится к массе жидкости, как плечо рычага On к плечу nf . Общая масса всей жидкости и пара при этих условиях будет равна длине рычага Of .

Если взять пар данного состава и охлаждать его, то наблюдается обратная картина. Когда температура достигнет кривой пара, начнется его конденсация. Состав пара и жидкости будет непрерывно изменяться в соответствии с кривой пара и жидкости. Последние следы пара исчезнут при температуре, при которой состав жидкости станет равным исходному составу пара.

Задача 13. Для очистки от нелетучих примесей толуол перегоняется с водяным паром при $p = 99308,5$ Па. При какой температуре будет происходить перегонка? Для расчета пользуйтесь данными табл. 11.

Таблица 11

T	$p_{H_2O}, \text{ кг/см}^2$	$p_{C_6H_5CH_3}, \text{ Па}$	T	$p_{H_2O}, \text{ кг/см}^2$	$p_{C_6H_5CH_3}, \text{ Па}$
333	0,2031	18 595	353	0,4829	38 617
343	0,3177	26 980	363	0,7149	53 933
			373	1,0332	74 275

Решение. Пересчитав p_{H_2O} в Па, строим график (рис. 6): $p_{H_2O} = \varphi(T)$ — кривая 1; $p_{C_6H_5CH_3} = \varphi(T)$ — кривая 2 и $p_{\text{общ}} = \varphi(T)$ — кривая 3. По графику находим, что температура кипения смеси при $p = 99308,5$ Па равна примерно 357 К.

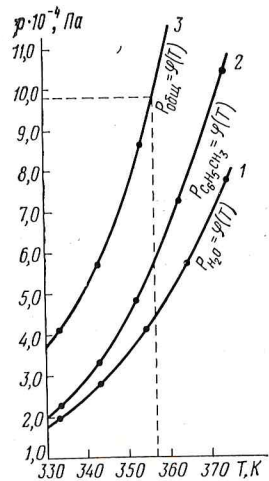


Рис. 6

Задача 14. Водный 0,02 н. раствор пикриновой кислоты находится в равновесии с 0,07 н. раствором ее в бензоле. Вычислить коэффициент распределения пикриновой кислоты между бензолом и водой, если в бензольном растворе кислота имеет нормальную молекулярную массу, а в воде частично диссоциирована, причем ее константа диссоциации равна 0,164.

Решение. Для нахождения коэффициента распределения пикриновой кислоты между бензолом и водой надо концентрацию кислоты в бензоле разделить на значение концентрации недиссоциированной ее части в воде, равное $0,02(1-\alpha)$:

$$K = \frac{0,07}{0,02(1-\alpha)}$$

Степень диссоциации можно найти, зная величину константы диссоциации:

$$0,164 = \frac{0,02\alpha^2}{(1-\alpha)}; \quad 0,02\alpha^2 + 0,164\alpha - 0,164 = 0; \quad \alpha = 0,9.$$

Зная α , находим константу распределения: $K = 35$.

Задача 15. Коэффициент распределения иода между водой и сероуглеродом равен 0,0017. Раствор иода, содержащий $1 \cdot 10^{-3}$ кг иода в $1 \cdot 10^{-3}$ м³ воды, взбал-

тывают с сероуглеродом. До какой величины уменьшится масса иода в водном растворе, если: 1) $1 \cdot 10^{-3}$ м³ водного раствора иода взболтать с $5 \cdot 10^{-5}$ м³ сероуглерода; 2) $1 \cdot 10^{-3}$ м³ водного раствора иода взболтать последовательно с пятью отдельными порциями сероуглерода по $10 \cdot 10^{-6}$ м³ каждая (каждый раз после взбалтывания смесь разделять в делительной воронке).

Решение. 1. Производилось всего одно экстрагирование, следовательно, оставшаяся масса иода в водном растворе

$$g_1 = g_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right) = 1 \cdot 10^{-3} \frac{0,0017 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{(0,0017 + 0,05) 1 \cdot 10^{-3}} = 0,022 \cdot 10^{-3} \text{ кг.}$$

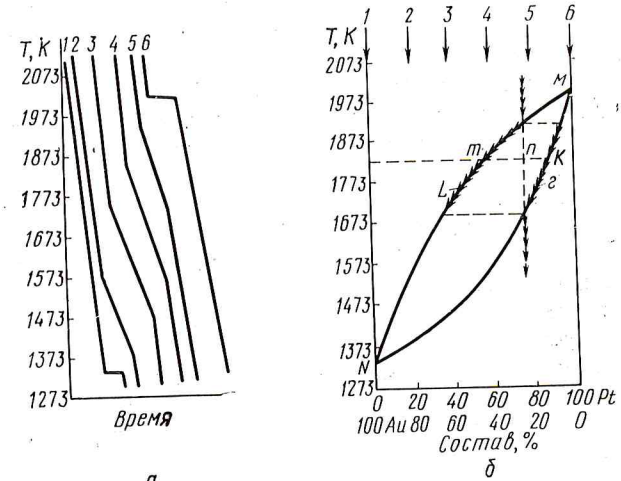


Рис. 7

Экстрагировано $0,967 \cdot 10^{-3}$ кг.

2. При пяти экстрагированиях следует применить уравнение

$$g_5 = g_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^5; \quad V_2 = 0,01 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3;$$

$$g_5 = 1 \cdot 10^{-3} \left(\frac{0,0017 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{(0,0017 \cdot 1 + 0,01) 1 \cdot 10^{-3}} \right)^5 = 0,00065 \cdot 10^{-3} \text{ кг.}$$

При этом экстрагировано $0,999935 \cdot 10^{-3}$ кг иода. При затрате одной и той же массы сероуглерода в первом случае было экстрагировано 96,7% иода, а во втором — по существу весь иод.

Задача 16. По кривым охлаждения для системы золото — платина (рис. 7) построить диаграмму состав — свойство и ответить на вопросы: 1) при какой температуре начнет отвердевать жидкая система, содержащая 75% платины; 2) при какой температуре система затвердевает полностью (при очень медленном охлаждении); 3) каков состав первых выпавших кристаллов; 4) определить массу золота и платины в твердом и жидком состояниях при охлаждении 3 кг этого сплава до температуры 1850 К; 5) каков состав последней капли жидкого расплава.

пересекаются в одной так называемой эвтектической точке. Выше кривых в зоне I вся система находится в жидком состоянии. В зоне II сосуществуют кристаллы алюминия и расплав, состав которого при каждой температуре определяется в соответствии с кривой не на оси состава. В зоне III сосуществуют кристаллы кремния и расплав. В зоне IV вся система находится в твердом состоянии.

Так как длина горизонтальной площадки, соответствующая количеству эвтектики, то это свойство можно использовать для определения концентрации компонентов в эвтектической точке. Для этого строится треугольник Таммана. Длины горизонтальных площадок *аб*, *вг*, *де*, *жз*, *ик* (рис. 8) откладывают вертикально вниз от эвтектической горизонтальной в точках, отвечающих составам смеси (рис. 8, б). Пересечение линий, проведенных через их нижние концы (*б*, *г*, *е*, *з*, *к*, *м*, *н*), дает состав эвтектики. Охлаждение смеси представлено на диаграмме стрелками.

1. Кристаллизация смеси, содержащей 60% кремния, начнется при $T = 1443$ К.

2. В твердую фазу переходит кремний, расплав будет обогащаться алюминием.

3. При охлаждении системы, содержащей 40% кремния, до $T = 1073$ К некоторая масса кремния выделяется в виде кристаллов. Для определения массы твердой и жидкой фаз применяется правило рычага: масса кристаллов кремния так относится к массе жидкой фазы, как отрезок *ур* относится к отрезку *рс*. Если масса системы 2 кг,

$$\frac{x}{2-x} = \frac{4}{19,5} = 0,205; \quad x = 0,332 \text{ кг.}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача 1. Плотности жидкого и твердого олова при температуре плавления (505,1 К) соответственно равны 6,988 и 7,184 г/см³. Теплота плавления олова равна 7064,2 Дж/моль. Определить температуру плавления олова под давлением $1,0133 \cdot 10^7$ Па. [Ответ. 50,43 К.]

Задача 2. Давление пара метилового спирта при 293,2 К равно $125,30 \cdot 10^2$ Па, а при 310,2 К — $345,78 \cdot 10^2$ Па. Определить среднее значение теплоты испарения спирта в указанном интервале температур. [Ответ. $\Delta H_{\text{исп}} = 38627,4$ Дж/моль.]

Задача 3. Давление пара жидкого брома изменяется с температурой по уравнению

$$\lg p \text{ (мм рт. ст.)} = -\frac{2210}{T} - 4,08 \lg T + 19,82.$$

Найти: 1) уравнение зависимости теплоты испарения брома от температуры; 2) изменение энтропии при испарении 1 моль брома при температуре кипения (331,2 К). [Ответ. $\Delta H = 42218 - 33,86 T$; $\Delta S = 93,63$ Дж/(моль·К).]

Задача 4. Молярная теплота испарения CCl_4 изменяется с температурой по уравнению $\Delta H = 45812,8 - 44,01 T$. Определить давление пара CCl_4 при 333,2 К, если известно, что CCl_4 кипит при 348,2 К под давлением $1,0133 \cdot 10^5$ Па. [Ответ. $623,84 \cdot 10^2$ Па.]

Задача 5. Объем раствора как функция состава для системы $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ определяется уравнением

$$V_{\text{общ}} = 55,55V_{\text{H}_2\text{O}} + 16,4m + 2,5m^2 - 1,2m^3,$$

где m — молярная концентрация растворенного вещества. Определить парциальный и кажущийся молярные объемы 0,5 М раствора NaCl. [Ответ. $\bar{V}_2 = 18,0$ мл/моль; $\varphi V_{\text{NaCl}} = 17,35$ мл/моль.]

Задача 6. Определить графически парциальный молярный объем CuSO_4 в растворе, моляльность которого $m = 0,3$, отложив на оси абсцисс число молей соли в 1000 г воды, а на оси ординат — объем раствора, содержащего 1000 г воды. Для решения воспользоваться табл. 12. [Ответ. 8,75 см³/моль.]

Таблица 12

Содержание CuSO_4 в растворе, %	Плотность раствора, г/см ³	Содержание CuSO_4 в растворе, %	Плотность раствора, г/см ³
1,912	1,0190	4,462	1,0450
3,187	1,0319	5,737	1,0582

Задача 7. Определить парциальную молярную теплоемкость КОН в 10, 20 и 30%-ном растворах на основании данных табл. 13. [Ответ. — 1,760, — 0,986, — 0,619 Дж/(кг·К).]

Таблица 13

Число молей КОН в 100 г H_2O	Удельная теплоемкость раствора, Дж/(г·К)	Число молей КОН в 100 г H_2O	Удельная теплоемкость раствора, Дж/(г·К)
0,0000	4,176	0,5951	3,235
0,0940	3,896	0,7652	3,11
0,1985	3,699	0,9636	3,001
0,3152	3,524	1,1910	2,905
0,4465	3,377		

Задача 8. Вычислить активность и рациональный коэффициент активности ацетона в водном растворе, если $X_{\text{ацетон}} = 0,318$, $p_{\text{ацетон}} = 152$ мм рт. ст. $p_{\text{ацетон}}^{\circ} = 229$ мм рт. ст. Дайте заключение о характере отклонения раствора от идеальности. [Ответ. $a_{\text{ацетон}} = 0,664$; $\gamma_{\text{ацетон}} = 2,09$, положительное.]

Задача 9. При 291 К в 1 л воды растворили 1 л CO_2 , давление CO_2 равно $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Определить молярность раствора, над которым давление CO_2 при 291 К равно $199,9 \cdot 10^2$ Па. [Ответ. $8,262 \cdot 10^{-3}$ моль/л.]

Задача 10. Сколько молей нелетучего растворенного вещества содержится в 1000 г воды, если давление пара этого раствора при 373,62 К равно $1010,68 \cdot 10^2$ Па? Удельная теплота испарения воды равна 2253,0 Дж/г. [Ответ. 0,96.]

Задача 11. Водный раствор кипит при 374,2 К. Чему равно внешнее давление, если давление пара воды при 374,2 К равно $1049,74 \cdot 10^2$ Па и молярная доля растворенного вещества равна 0,043? [Ответ. $1004,54 \cdot 10^2$ Па.]

Задача 12. Раствор, содержащий 5 г нелетучего растворенного вещества в 25 г CCl_4 , кипит при 354,7 К. Определить молекулярную массу растворенного вещества, если известно, что CCl_4 кипит при 350,0 К и его эбуллиоскопическая константа равна 5,02. [Ответ. 213,6.]

Задача 13. Сколько глицерина ($M = 92$) необходимо растворить в 1000 г воды, чтобы понизить ее температуру замерзания на 0,1 К? Криоскопическая константа воды равна 1,85. [Ответ. 4,946 г.]

Задача 14. Коэффициент распределения SO_2 между водой и хлороформом равен 0,953. Сколько воды необходимо добавить к 1 л раствора SO_2 в хлороформе, чтобы извлечь 25% SO_2 ? [Ответ. 0,3497 л.]

Задача 15. При 298 К раствор иода в воде, содержащий 0,1524 г иода в 1 л, находится в равновесии с раствором иода в хлороформе, содержащем 19,63 г иода в 1 л. Растворимость иода в воде равна 0,340 г/л. Какова растворимость иода в хлороформе? [Ответ. 4381 г/л.]

Задача 16. Водный раствор слабого электролита, моляльность которого 0,1, замерзает на 0,208° ниже, чем чистый растворитель. Определить степень диссоциации, если известно, что электролит распадается на два иона и криоскопическая константа воды равна 1,86. [Ответ. $\alpha=0,119$.]

Задача 17. Раствор, содержащий 0,015 кг KCl в 0,1 кг H₂O, замерзает при 271,54 К. Определить коэффициент Вант-Гоффа, степень диссоциации и давление пара этого раствора при 298 К, если давление пара воды при этой температуре равно 3166,67 Па. Криоскопическая постоянная воды 1,86. Принять степень диссоциации KCl в указанном пределе температур не зависящей от T. [Ответ. $i=1,57$, $p=3144,5$ Па, $\alpha=0,57$.]

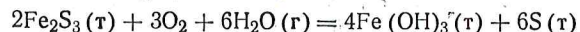
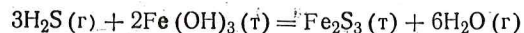
Задача 18. По диаграмме температур кипения [5] определить состав паровой и жидкой фаз смеси эфира с 20% (молярными) четыреххлористого углерода при T=328 К. [Ответ. Пар — 10% (молярных) CCl₄; жидкость — 30% (молярных) CCl₄.]

Задача 19. Вода и этиловый спирт образуют азеотропную смесь с температурой кипения 351,33 К и состоящую из 95,57% спирта и 4,43% воды. Температура кипения воды 373 К, спирта 351,5 К. Что будет отгоняться и что будет находиться в кубовом остатке при ректификации смесей, содержащих: а) 40% спирта и 60% воды; б) 98% спирта и 2% воды? [Ответ. а) Отгоняется азеотропная смесь, остается часть воды; б) отгоняется азеотропная смесь, остается часть спирта.]

Задача 20. При перегонке бромбензола с водяным паром кипение наступает под давлением 1,01·10⁵ Па при 368,45 К. Так как бромбензол практически в воде нерастворим, а парциальные давления паров воды и бромбензола при указанной температуре соответственно равны 8,52·10⁴ и 1,613·10⁴ Па, вычислить, сколько килограммов бромбензола переходят в дистиллят совместно с 1 кг воды? [Ответ. 1,65 кг.]

Задача 21. Жидкость, не смешивающаяся с водой, перегоняется с водяным паром при T=343 К и p=32,85 Па. При этом полученный дистиллят содержит 19,42% (мас.) жидкости. Вычислить молекулярную массу этой жидкости, если вода при 343 К имеет давление паров 311,52 Па. [Ответ. 145,1.]

Задача 22. Методы очистки газов от сернистых соединений основаны на реакциях:



Определите в этой системе число фаз, число компонентов и число степеней свободы. [Ответ. $\Phi=4$, $K=4$, $C=2$.]

Задача 23. Построить кривые охлаждения сплавов алюминий — кремний с содержанием кремния 0,5; 10; 60; 100%. Для построения кривых охлаждения воспользуйтесь диаграммой состояния этих сплавов (см. рис. 8, б) и вычислите массовое соотношение твердой и жидкой фаз в расплаве, содержащем 70% кремния при 1273 К. Определите массу твердого кремния, выпавшую при этой температуре из 10 кг расплава, и состав жидкой фазы. [Ответ. Перегибы на кривых и площадки: 923, 873, 873, 873, 1423, 1673°С, 4,64 кг, 44%.]

Задача 24. Медь и никель образуют непрерывный ряд твердых растворов [5]. Расплав, содержащий 60% никеля, охлаждали до 1573 К, после чего жидкую фазу сливали; выпавшие кристаллы твердого раствора расплавляли при 1773 К и жидкий расплав вновь охлаждали до 1623 К. Какой состав твердой и жидкой фаз и сколько выпало твердой фазы при первичном и повторном охлаждении, если масса исходного расплава 20 кг? Воспользовавшись этой диаграммой состояния, построить кривые охлаждения сплавов, содержащих 40; 60; 100% никеля. Сколько степеней свободы имеет система, содержащая 60% никеля при 1573 К? [Ответ. При первичном охлаждении твердая фаза 7,5 кг с 80% никеля, жидкая — с 40% никеля; при вторичном охлаждении твердая фаза 7,5 кг с 80% никеля, жидкая — с 60% никеля; кривые имеют перегибы при 1373, 1553, 1473, 1623, 1533, 1723 К; система многовариантная.]

РАЗДЕЛ V. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Учение о химическом равновесии является одним из основных разделов курса физической химии. В нем на основе первого и второго законов термодинамики, имеющих общий характер, а также тепловой теоремы Нернста и постулата Планка, называемых третьим законом термодинамики, решаются вопросы, связанные с расчетом химического равновесия, устойчивости веществ и направленности процесса, выяснением оптимальных условий режима в процессе химического превращения, позволяющим добиться максимального выхода желаемых веществ.

Необходимо знать, как можно, не прибегая к исследованию химического превращения, связанного с затратой больших средств, на основании термических и термохимических данных для исходных веществ и продуктов реакции теоретически предсказать возможность осуществления данного процесса и произвести расчеты выходов при различных условиях его протекания.

Вот почему усвоить этот раздел — значит не только осмысленно выводить уравнения изотермы, изохоры, изобары химической реакции, понять сущность третьего закона термодинамики, но и уметь производить расчеты констант химического равновесия, выраженных различным образом, расчеты выходов продуктов реакций при различных условиях опыта, тепловых эффектов реакции на основании экспериментальных данных по изучению равновесного состояния реакции. Только при этих условиях можно научиться решать кардинальные вопросы синтеза новых веществ и интенсификации существующих производств.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Условия равновесия с позиций кинетики и термодинамики. В чем сходство и различие подхода к условиям равновесия с позиций кинетики и термодинамики?

2. Дайте определение понятия химического равновесия. Динамический характер химического равновесия. Что такое обратимые реакции и в чем различие понятия «обратимость реакции» и «обратимость термодинамического процесса»?

3. Может ли постоянство концентраций реагирующих веществ свидетельствовать о химическом равновесии? Ответ пояснить примерами.

4. Через какие величины можно выразить константу химического равновесия? Связь между константами равновесия, выраженными различными способами.
5. Как выразить константу равновесия (K_p) через степень превращения и через молярные доли участников реакции? Приведите примеры реакций, в которых более целесообразно пользоваться теми или иными характеристиками процесса (степень диссоциации, степень превращения, молярные доли, давление).
6. Почему при высоких давлениях K_p меняет свое значение? Что такое фугитивность и коэффициент фугитивности? В каких случаях давление целесообразно заменить фугитивностью? В каких условиях $K_p = K_f$ и в каких они отличаются?
7. Выразить константу равновесия реакции, протекающей в растворе, через активность и молярные доли. Отличаются ли эти константы друг от друга? Зависит ли константа равновесия от природы растворителя?
8. Определить условия равновесия для гетерогенных химических реакций. Напишите константу равновесия реакции, в которой участвуют вещества, находящиеся в разных фазовых состояниях. Объясните, почему при записи K_f мы используем характеристики только газообразных веществ?
9. В каких единицах должно быть выражено давление CO_2 в реакции $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$, чтобы значение ΔG_T° , рассчитанное по уравнению $\Delta G_T^\circ = -RT \ln p_{\text{CO}_2}$, соответствовало стандартному?
10. Константы равновесия реакций $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ и $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$ записываются одинаково. Покажите, почему численные значения констант этих реакций при одной и той же температуре различны.
11. Какие термодинамические и молекулярно-кинетические признаки характеризуют равновесное состояние?
12. От чего зависят K_p и K_c реакций?
13. Как, исходя из принципа Ле Шателье, предвидеть влияние температуры на константу равновесия?
14. В находящуюся в равновесии реакцию смесь добавляется инертный газ: а) при сохранении общего давления; б) при сохранении общего объема. Изменится ли константа равновесия? Изменится ли выход продуктов реакции, выраженный: а) в молярных долях, б) в молях?
15. Как определить, в каком направлении пойдет реакция в данных условиях? Что является критерием направленности процесса химического превращения? Каково условие достижения равновесного состояния?
16. Что называется максимальной и максимально полезной работой химической реакции? При каких условиях она могла бы быть полезной?
17. Какая связь между максимально полезной работой, константой равновесия, начальным давлением (концентрацией) исходных веществ и продуктов реакции при постоянной температуре? Дайте вывод изотермы химической реакции.
18. В чем заключается принцип Берглю — Томсена, предложенный для измерения химического сродства? Почему он не применим для химических реакций при любой температуре?
19. В чем сущность теории Гиббса — Гельмгольца и Вант-Гоффа о химическом сродстве?
20. От чего зависит химическое сродство? Что называется стандартным химическим сродством?
21. Как зависит направление процесса от концентраций (парциальных давлений) реагирующих веществ?

22. Как влияет температура на химическое равновесие в экзо- и эндотермических реакциях? Может ли изменение температуры привести к изменению направления реакции?

23. Как рассчитать температуру, при которой произойдет изменение направления реакции?

24. Как термодинамически, исходя из изотермы химической реакции, обосновать закон действующих масс? В чем сущность этого закона?

25. Выведите уравнение зависимости константы равновесия от температуры.

26. Как производится приближенное и уточненное интегрирование уравнения изобары химической реакции?

27. Назовите методы расчета ΔG_T° и, следовательно, константы равновесия на основании термических и термохимических данных. Что называют третьим законом термодинамики?

28. В чем заключается тепловая теорема Нернста и какое практическое значение она имеет?

29. В чем заключается постулат Планка? На основании каких экспериментальных данных можно рассчитать абсолютное значение энтропии при любых условиях?

30. Как с помощью постулата Планка, используя закон Гесса и уравнение Кирхгофа, рассчитать энергию Гиббса химической реакции, константу равновесия и равновесный выход при различных температурах?

31. В чем заключается метод расчета ΔG_T° реакций по уравнению Темкина — Шварцмана? Как это уравнение выводится?

32. Как сместить равновесие реакции при постоянной температуре? Как влияют давление, содержание инертного газа и концентрации исходных веществ и продуктов реакции на равновесный выход?

33. Как на основании экспериментальных данных определить константу равновесия химической реакции при различных температурах? Как рассчитать тепловой эффект реакции, зная K_p и K_c при разных температурах?

34. Почему синтез аммиака, несмотря на экзотермичность реакции, проводят при высоких температурах?

35. В каких координатах зависимость константы равновесия от температуры выражается прямой линией? Какой наклон имеет эта прямая в случае экзо- и эндотермической реакции?

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Определить состав смеси к моменту равновесия для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$, если известно, что при $T = 930,5 \text{ K}$ константа равновесия $K_c = 1$ и до реакции в смеси было по 1 моль CO и H_2O .

Решение. Предположим, что к моменту равновесия прореагировало x моль CO , следовательно, остается $(1-x)$ моль. Так как вещества реагируют в эквивалентных количествах, H_2O прореагировало также x моль. Осталось $(1-x)$ моль. В результате реакции образовалось согласно уравнению реакции x моль CO_2 и x моль H_2 . Считаем объем смеси равным V , имеем концентрации в момент равновесия:

$$c_{\text{CO}} = \frac{1-x}{V}, \quad c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1-x}{V}, \quad c_{\text{CO}_2} = \frac{x}{V}, \quad c_{\text{H}_2} = \frac{x}{V}.$$

Константа равновесия будет

$$K_c = \frac{c_{\text{CO}_2} c_{\text{H}_2}}{c_{\text{CO}} c_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{x \cdot x}{(1-x)(1-x)} = \frac{x^2}{(1-x)^2}$$

Так как по условию $K_c = 1$, $1 = x^2/(1-x)^2$. Отсюда $x = 1/2$. Следовательно, к моменту равновесия смесь будет состоять из $1/2$ моль CO; $1/2$ моль H_2O ; $1/2$ моль CO_2 ; $1/2$ моль H_2 .

Задача 2. При $T = 2773$ К вода частично диссоциирует на кислород и водород. 1 м³ получившейся смеси при этих условиях весит 0,7757 кг; степень диссоциации равна 4,1%. Определите K_c и K_p для реакции.

Решение.



Концентрация до реакции $\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V}$ 0 0

В состоянии равновесия $\frac{n_{\text{H}_2\text{O}}(1-\alpha)}{V}$ $\frac{n_{\text{H}_2}\alpha}{V}$ $\frac{n_{\text{O}_2}\alpha}{2V}$

где

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{g_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{0,7757}{18} = 0,0431.$$

Подставляем значения равновесных концентраций в выражение константы равновесия:

$$K_c = \frac{c_{\text{H}_2}^2 c_{\text{O}_2}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{\alpha^3 n_{\text{H}_2\text{O}}}{2(1-\alpha)^2 V} = \frac{(0,041)^3 \cdot 0,7757}{2(1-0,041)^2 \cdot 18} = 1,614 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^3.$$

$$K_p = K_c RT = 1,614 \cdot 10^{-6} \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 2773 = 37,215 \text{ Па.}$$

Задача 3. Константа равновесия K_p реакции $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$ при $T = 336,2$ К равна $1,27 \cdot 10^5$ Па. Определить состав равновесной смеси в молярных процентах, если давление равновесной смеси при указанных условиях $p = 1,01 \cdot 10^5$ Па.

Решение. Количество N_2O_4 , которое было до реакции, примем за единицу, тогда



Из закона Дальтона следует, что

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = p X_{\text{N}_2\text{O}_4} = p \frac{1-\alpha}{1+\alpha}$$

или

$$p_{\text{NO}_2} = p - p_{\text{N}_2\text{O}_4};$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{4p\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

откуда

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4p + K_p}} = \sqrt{\frac{1,27 \cdot 10^5}{4 \cdot 1,01 \cdot 10^5 + 1,27 \cdot 10^5}} = 0,4488.$$

Молярные проценты компонентов смеси будут равны:

$$X_{\text{N}_2\text{O}_4} \% = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \cdot 100 = \frac{0,512 \cdot 100}{1,488} = 34,40\%$$

$$X_{\text{NO}_2} \% = 100 - X_{\text{N}_2\text{O}_4} \% = 65,60\%$$

Задача 4. Определить состав смеси в момент равновесия для реакции, проходящей в доменной печи $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$, если при $T = 1273$ К константа равновесия $K_p = 2,5$.

Решение. Так как рассматриваемая реакция является гетерогенной, то в выражение константы равновесия не должны входить концентрации, остающиеся постоянными, т. е. концентрации FeO и Fe. Кроме того, так как в нашем случае $\Delta n = 0$, $K_c = K_p$. Таким образом,

$$K_p = K_c = \frac{[\text{CO}]}{[\text{CO}_2]} = p_{\text{CO}} / p_{\text{CO}_2}.$$

Обозначим через x прореагировавшее количество CO в процентах от объема, тогда к моменту равновесия в газовой смеси будет

$$\text{CO} = 100 - x,$$

$$\text{CO}_2 = x$$

и, следовательно,

$$K_p = K_c = \frac{100 - x}{x} = 2,5,$$

откуда $x = 28,6$. Следовательно, в момент равновесия в смеси находится

$$\text{CO} = 100 - 28,6 = 71,4\%; \quad \text{CO}_2 = 28,6\%.$$

Задача 5. Для реакции $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ приводятся константы K_p при нескольких температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	600	620	640	660	680	700	720	740	760	780	800
$K_p, \text{мм рт. ст.}$	26	34	45	60	81	104	137	175	219	265	319

Построить график $K_p = f(T)$ и $\lg K_p = f(1/T)$. Определить графически тепловой эффект реакции ΔH при 1013 К и средний тепловой эффект в температурном интервале от 600 до 800°С.

Решение. На основании приведенных данных строим график $K_p = f(T)$ (рис. 9). В точке $T_1 = 1013$ К проводим касательную, тангенс угла наклона касательной равен $\frac{dK_p}{dT}$; в уравнение изобары подставляем значения $\frac{dK_p}{dT}$, K_p и температуру; получаем

$$\Delta H_{T_1=1013\text{К}} = \frac{tg \alpha_1 RT^2}{K_{p_1}} = \frac{2,115 \cdot 8,314 \cdot 1013^2}{175} = 103\,110 \text{ Дж/моль}$$

Затем строим график $\lg K_p = f(1/T)$ (рис. 10); определяем тангенс наклона прямой, тогда

$$\Delta H_{\text{ср}} = 2,3R \cdot tg \alpha_2 = 2,3 \cdot 8,314 \cdot tg \alpha_2 = 2,3 \cdot 8,314 \cdot 0,52 \cdot 10^4 = 99\,435 \text{ Дж/моль}$$

Задача 6. При $T=676$ К константа равновесия реакции $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$ равна $K_p = 1,0133 \cdot 10^5$ Па. Найти уравнение зависимости K_p от температуры, если известно, что при $T=298$ К тепловой эффект реакции $\Delta H_{298} = 118,031 \cdot 10^6$ Дж/кмоль, а

$$\Delta C_p = 11,22 \cdot 10^3 - 1,759T - \frac{14,32 \cdot 10^8}{T^2}.$$

Решение.

$$K_p^* = \frac{P_{\text{MgO}} P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{MgCO}_3}}.$$

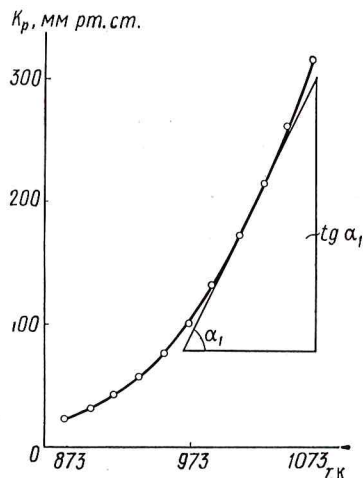


Рис. 9

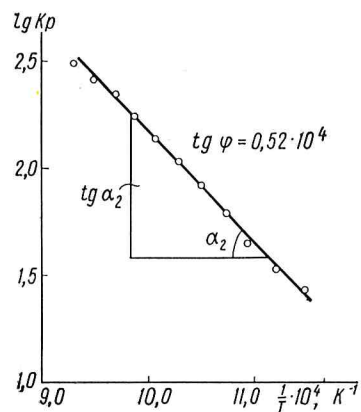


Рис. 10

При каждой температуре давление насыщенного пара есть величина постоянная, поэтому $P_{\text{MgO}}/P_{\text{MgCO}_3}$ так же, как и K_p^* , зависит только от температуры, когда константу равновесия данной реакции можно выразить так: $K_p = P_{\text{CO}_2}$. Согласно уравнению изобары Вант-Гоффа

$$\lg K_p = \frac{\Delta H_0}{2,303RT} + \frac{\Delta a}{R} \lg T + \frac{\Delta b}{4,606R} T + \frac{\Delta c}{13,818R} T^2 + \frac{\Delta c'}{4,606R} T^{-2} + I';$$

ΔH_0 находим по уравнению Кирхгофа

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 - \frac{\Delta c'}{T}.$$

По известному тепловому эффекту при $T=298$ К определяем

$$\Delta H_0 = 118,031 \cdot 10^6 - 11,220 \cdot 10^3 \cdot 298 + \frac{1,759 \cdot 298^2}{2} - \frac{14,32 \cdot 10^8}{298} = 109,960 \text{ Дж/кмоль}.$$

Постоянную I определяем по K_p реакции при $T=676$ К:

$$\lg 1,0133 \cdot 10^5 = -\frac{109,960 \cdot 10^6}{2,303 \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 676} + \frac{11,22 \cdot 10^3 \lg 676}{8,315 \cdot 10^3} - \frac{1,759 \cdot 676}{4,606 \cdot 8,315 \cdot 10^3} - \frac{14,34 \cdot 10^8}{4,606 \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 676^2} + I,$$

откуда

$$I = 9,5959.$$

Таким образом, зависимость K_p от T будет выражена уравнением

$$\lg K_p = -\frac{5742,2}{T} + 1,349 \lg T - 0,0459 \cdot 10^{-3} T - \frac{0,374}{T^2} + 9,5959.$$

Задача 7. Определить при $T=600$ К и равновесном давлении $p=0,5 \cdot 10^6$ Па степень термической диссоциации SO_3 . Реакция протекает по уравнению $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$. При указанной температуре $\Delta G_{600}^\circ = 82,274 \cdot 10^6$ Дж/кмоль.

Решение. Из уравнения $\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p$ находим K_p :

$$-\lg K_p = \frac{\Delta G_T^\circ}{2,303RT} = \frac{82,274 \cdot 10^6}{2,303 \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 600} = 7,161,$$

откуда $K_p = 6,902 \cdot 10^{-8}$.

Обозначим степень диссоциации через α и примем исходное количество SO_3 за единицу. Находим константу равновесия K_p :

	2SO_3	$=$	2SO_2	$+$	O_2
до реакции	1		0		0
в состоянии равновесия	$1-\alpha$		α		$\frac{\alpha}{2}$

Исходя из закона Дальтона, находим парциальные давления:

$$p_{\text{O}_2} = p \frac{\alpha}{2(1+\frac{\alpha}{2})}; \quad p_{\text{SO}_2} = p \frac{\alpha}{1+\frac{\alpha}{2}}; \quad p_{\text{SO}_3} = p \frac{(1-\alpha)}{1+\frac{\alpha}{2}};$$

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_3}^2} = \frac{p \alpha^3}{2(1-\alpha)^2 (1+\frac{\alpha}{2})}.$$

При малом значении K_p степень термической диссоциации также будет малой величиной, которой можно пренебречь в знаменателе:

$$K_p \approx \frac{p \alpha^3}{2} \quad \text{или} \quad \alpha = \sqrt[3]{\frac{2K_p}{p}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 6,902 \cdot 10^{-8}}{0,5}} = 1,403 \cdot 10^{-4}.$$

Задача 8. На основании стандартных данных для исходных веществ и продуктов реакции, приведенных в справочнике [5], рассчитать константу равновесия K_p для реакции $\text{PbSO}_4 = \text{PbO} + \text{SO}_3$ при $T=350$ К.

Решение. Задачу следует решать по уравнению Темкина — Шварцмана, согласно которому

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = \Delta H_{298}^\circ - T \Delta S_{298}^\circ - T (M_0 \Delta a + M_1 \Delta b + M_2 \Delta c + M_{-2} \Delta c'),$$

где
$$M_0 = 1g \frac{T}{298,2} - 1 + \frac{298,2}{T},$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n+1)} + \frac{(298,2)^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{(298,2)^n}{n} \text{ при } n \neq 0.$$

Необходимые для решения задачи данные приведены в табл. 14.

Таблица 14

Вещество	$\Delta H_{298}^\circ \cdot 10^{-6}$ Дж/кмоль	$S_{298}^\circ \cdot 10^{-4}$ Дж/(кмоль·К)	Дж/(кмоль·К)			T=350 К		
			a·10 ⁻³	b	c'·10 ⁻⁸	M ₀	M ₁ ·10 ⁻³	M ₋₂ ·10 ⁻⁵
SO ₃ (г)	-395,461	256,416	57,362	26,880	-13,063	—	—	—
PbO (т. жел)	-218,017	69,504	44,382	26,748	—	0,0196	0,0065	0,0184
PbSO ₄ (т)	-916,953	147,382	45,889	129,797	16,790	—	—	—

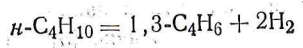
$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= (\Delta H_{298}^\circ)_{SO_3} + (\Delta H_{298}^\circ)_{PbO} - (\Delta H_{298}^\circ)_{PbSO_4} = \\ &= (-395,461 - 218,017 + 916,953) \cdot 10^6 = 304,236 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}; \\ \Delta S_{298}^\circ &= (S_{298}^\circ)_{SO_3} + (S_{298}^\circ)_{PbO} - (S_{298}^\circ)_{PbSO_4} = \\ &= (256,416 + 69,504 - 147,382) \cdot 10^3 = 178,538 \cdot 10^3; \\ \Delta a &= a_{SO_3} + a_{PbO} - a_{PbSO_4} = (57,362 + 44,382 - 45,889) \cdot 10^3 = \\ &= 55,855 \cdot 10^3; \\ \Delta b &= b_{SO_3} + b_{PbO} - b_{PbSO_4} = 26,880 + 26,748 - 129,797 = -76,169; \\ \Delta c' &= c'_{SO_3} + c'_{PbO} - c'_{PbSO_4} = (-13,063) - 16,790 = -29,853 \cdot 10^8; \\ \Delta G^\circ &= 304,236 \cdot 10^6 - 350 \cdot 178,538 \cdot 10^3 - 350 (0,0196 \cdot 55,855 \cdot 10^3 - \\ &- 0,0065 \cdot 10^3 \cdot 76,169 - 0,0184 \cdot 10^{-5} \cdot 29,853 \cdot 10^8) = 241,561 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}; \\ \Delta G_T^\circ &= -2,303RT \lg K_p, \end{aligned}$$

откуда

$$K_p = \frac{241,561 \cdot 10^6}{2,303 \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 350} = -36,041;$$

$$K_p = p_{SO_3} = 1,099 \cdot 10^{-36} \text{ Па.}$$

Задача 9. Определить константу равновесия реакции



при 800 К.

Решение. Рассчитаем ΔG_{800}° по уравнению

$$\frac{\Delta G_T^\circ}{T} = \Delta \left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^\circ}{T}$$

Величины $\left(\frac{G_{800}^\circ - H_0^\circ}{T} \right)$ и ΔH_0° найдем в справочнике [5]:

Вещество	1,3-C ₄ H ₆	H ₂	n-C ₄ H ₁₀
$\left(\frac{G_{800}^\circ - H_0^\circ}{T} \right)$, Дж/(моль·К)	-298,07	-130,482	-333,17
H_0° , кДж/моль	125,95	0	-97,981

Для реакции находим

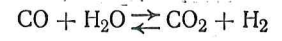
$$\Delta \left(\frac{G_{800}^\circ - H_0^\circ}{T} \right) = -225,864 \text{ Дж/К}; \quad \Delta H_0^\circ = 223,931 \text{ кДж}$$

и по стандартному средству вычислим K_p :

$$\begin{aligned} \lg K_p (\text{атм}) &= -\frac{1}{2,3R} \left[\Delta \left(\frac{\Delta G_{800}^\circ - H_0^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta H_0^\circ}{T} \right] = \\ &= \frac{1}{19,1445} \left(-225,864 + \frac{223,931 \cdot 10^3}{800} \right) = -2,823, \\ K_p &= 0,0015. \end{aligned}$$

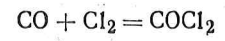
ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача 1. Константа равновесия реакции



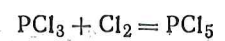
при 1080 К равна 1. Сколько % (моль) CO и H₂O должна была содержать исходная смесь, чтобы в состоянии равновесия оказалось по 20% CO₂ и H₂? [Отв. 27,64 и 72,36% (моль).]

Задача 2. При 823 К и 1 атм из 1 моль CO и 1 моль Cl₂ к моменту достижения равновесия образуется 0,2 моль COCl₂. Определить K_p и K_c реакции



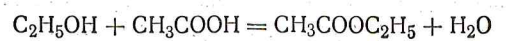
[Отв. 0,563; 38.]

Задача 3. При 510 К константа равновесия K_p реакции



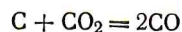
равна 1. Определить: 1) степень диссоциации PCl₅ под общим давлением 5 атм; 2) при каком давлении степень диссоциации PCl₅ будет равна 20%; 3) сколько хлора нужно добавить к 1 моль PCl₅, чтобы при 5 атм степень диссоциации понизилась до 20%. [Отв. 0,41; 24 атм; 3,8 моль.]

Задача 4. Константа равновесия реакции



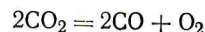
равна 3,8. Сколько образовалось эфира, если смешать: а) 1 моль спирта и 1 моль кислоты; б) 1 моль спирта и 2 моль кислоты; в) 0,5 моль спирта и 1,5 моль кислоты? [Ответ. 0,661 моль; 0,839 моль; 0,45 моль.]

Задача 5. Под общим давлением $1,0133 \cdot 10^5$ Па при $T=1000$ К константа равновесия K_p реакции



равна 1,862. Определить состав газовой фазы в состоянии равновесия. [Ответ. 72,16 и 27,84% (моль).]

Задача 6. Константа равновесия реакции



K_p равна $10^{-20,4}$ при $T=1000$ К. Вычислить константу равновесия этой реакции при $T=2000$ К, если среднее значение теплового эффекта $\Delta H = -560788,8$ Дж. [Ответ. $1,896 \cdot 10^{-6}$.]

Задача 7. Давление диссоциации $HgCl \cdot NH_3$ равно $46,92 \cdot 10^2$ Па при 440 К и $88,24 \cdot 10^2$ Па при 458 К. Определить среднее значение теплового эффекта реакции $HgCl \cdot NH_3 = HgCl + NH_3$. [Ответ. $-58687,2$ Дж.]

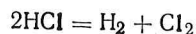
Задача 8. Тепловой эффект реакции



в температурном интервале от 475 до 575 К может быть принят равным $-91458,4$ Дж. Степень диссоциации PCl_5 при 475 К и $1,0133 \cdot 10^5$ Па равна 0,428. Определить степень диссоциации PCl_5 при 575 К и $2,0266 \cdot 10^5$ Па. [Ответ. 0,929.]

Задача 9. Давление диссоциации $CaCO_3$ при 1150 К равно $0,688 \cdot 10^5$ Па. Тепло диссоциации $\Delta H = -167200$ Дж. Определить температуру, при которой давление диссоциации $CaCO_3$ равно $1,0133 \cdot 10^5$ Па. [Ответ. 1179 К.]

Задача 10. Константа равновесия реакции

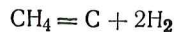


может быть выражена уравнением

$$\lg K_p = -\frac{9586}{T} + 0,44 \lg T - 2,16.$$

Определить тепловой эффект этой реакции при $T=1000$ К. [Ответ. $-186779,1$ Дж.]

Задача 11. Константа равновесия реакции



выражается уравнением

$$\lg K_p = -\frac{3348}{T} + 5,937 \lg T - 1,861 \cdot 10^{-3}T + 0,11 \cdot 10^{-6}T^2 - 11,79.$$

Найти уравнения зависимости ΔH° от T и ΔC_p° от T . [Ответ. $\Delta H^\circ = 63954 + 49,45T - 35,53 \cdot 10^{-3}T^2 + 4,18 \cdot 10^{-6}T^3$; $\Delta C_p^\circ = 49,45 - 71,06 \cdot 10^{-3}T + 12,54 \cdot 10^{-6}T^2$.]

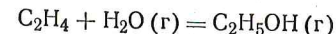
Задача 12. Построить график зависимости $\lg K_p$ от $1/T$ и найти температуру, при которой степень диссоциации N_2O_4 равна 50% при $p=1$ атм. Константа равновесия K_p реакции $N_2O_4 = 2NO_2$ имеет следующие значения:

T, K	273	291,5	325,2
K_p	$1,54 \cdot 10^{-2}$	$7,94 \cdot 10^{-2}$	1

[Ответ. 329 К.]

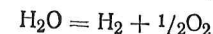
Задача 13. Найти парциальное давление NH_3 в равновесной смеси, состоящей из NH_3 , H_2 и N_2 при 298 К, если парциальное давление H_2 и N_2 равно 1 атм и $\Delta G_{298}^\circ NH_3 = 16619,7$ Дж. [Ответ. 830,1 атм.]

Задача 14. Рассчитать по уравнению Темкина — Шварцмана константу равновесия для реакции



при $T=500$ К. Необходимые данные возьмите из соответствующей таблицы справочника [5]. [Ответ. $K_p = 8,233 \cdot 10^{-4}$ Па $^{-1}$.]

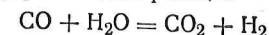
Задача 15. Степень диссоциации водяного пара по реакции



и углекислоты по реакции

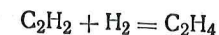


при $p=1,0133 \cdot 10^5$ Па и $T=1500$ К соответственно равны: $\alpha_1 = 2,21 \cdot 10^{-4}$; $\alpha_2 = 4,8 \cdot 10^{-4}$. Найти константу равновесия реакции



при $T=1500$ К. [Ответ. $K_p = 0,31$.]

Задача 16. На основании справочных данных $\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right)$ и ΔH_0° [5] определите константу равновесия K_p реакции



при 500 К. [Ответ. $1,654 \cdot 10^{12}$.]

Вторая контрольная работа

Задача 1

По зависимости давления насыщенного пара от температуры и плотности данного вещества А в твердом и жидком состояниях (d_t и d_j в кг/м 3) в тройной точке (тр. т):

- 1) построить график зависимости $\lg p$ от $1/T$;
 - 2) определить по графику координаты тройной точки;
 - 3) рассчитать среднюю теплоту испарения и возгонки;
 - 4) определить приближенно температуру кипения вещества при нормальном давлении;
 - 5) определить теплоту плавления вещества при температуре тройной точки;
 - 6) вычислить dT/dp для процесса плавления при температуре тройной точки;
 - 7) вычислить температуру плавления вещества при давлении p , Па;
 - 8) вычислить изменение энтропии, энергии Гиббса, энергии Гельмгольца, энтальпии и внутренней энергии для процесса возгонки 1 кмоль вещества в тройной точке;
 - 9) определить число термодинамических степеней свободы при следующих значениях температуры и давления: а) $T_{тр.т.}$, $p_{тр.т.}$; б) $T_{н.т.к.}$, $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па; в) $T_{н.т.к.}$, $p_{тр.т.}$.
- Необходимые для расчета данные взять из табл. 15.

Вариант	Состояние				Условия
	твердое		жидкое		
	T, К	p, Па	T, К	p, Па	
1	268,2	401,2	269,2	505	M=18 p=40,5·10 ⁵ Па d _τ =918 d _ж =1000
	269,2	437,2	272,2	533,2	
	270,2	475,9	273,2	573	
	271,2	517,2	275,2	656	
	272,2	533,2	278,2	760	
			283,2	982	
		288,2	1 600		
2	248	7 998	260	23 327	M=27 p=800·10 ⁵ Па d _τ =718 d _ж =709
	254,4	13 300	265	27 190	
	258	17 995	270	31 860	
	259	19 995	278	40 290	
	260	23 327	282	47 990	
3	55	1 333	60	12 663	M=28 p=500·10 ⁵ Па d _τ =1026 d _ж =808
	58	3 999	64	17 329	
	59,2	11 997	66	22 394	
	63	14 663	67,8	27 993	
	64	17 329	69	21 993	
			71	39 990	
4	100	4 132	105	17 329	M=30 p=900·10 ⁵ Па d _τ =1272 d _ж =1260
	104	8 531	112	29 653	
	107	14 663	114	34 738	
	109	19 995	115	38 657	
	110,5	25 367	116	46 435	
	112	29 653	117	53 053	
5	229,2	133,3	273,2	4 786	M=32 p=300·10 ⁵ Па d _τ =837 d _ж =825
	248	694,5	282,5	6 665	
	257	1 333	298,2	12 697	
	267,2	2 966	306,7	16 396	
	273,2	4 786	312,5	18 929	
			316,5	21 328	
6	173	7 330	190	31 192	M=34 p=450·10 ⁵ Па d _τ =1010 d _ж =980
	178	11 600	196	38 657	
	183	16 795	200	46 655	
	184	19 995	207	55 986	
	190	31 192	215	69 476	
			221	77 314	
7	196	101 325	212	592 751	M=44 p=750·10 ⁵ Па d _τ =1542 d _ж =1510
	203	190 491	220	648 480	
	213	402 360	223	674 824	
	220	648 480	239	1 005 114	
			241	1 065 237	
			241	1 131 722	

Вариант	Состояние				Условия
	твердое		жидкое		
	T, К	p, Па	T, К	p, Па	
8	276,6	1 413	277,2	1 826	M=46 p=950·10 ⁵ Па d _τ =1240 d _ж =1230
	278,2	1 706	279,2	2 052	
	279,2	1 879	281,4	2 372	
	280,2	2 066	283,2	2 626	
	281,4	2 372	285,2	2 932	
			288,7	3 279	
9	230	26 260	236	63 315	M=52 p=350·10 ⁵ Па d _τ =3010 d _ж =2955
	233	31 458	246	78 647	
	237	39 990	248	83 979	
	240	49 997	249	86 645	
	243	58 518	252,5	96 942	
	245	66 650	253,5	100 508	
10	1758,2	22,68	1832	187	M=52,5 p=500·10 ⁵ Па d _τ =6800 d _ж =6750
	1788,2	63,98	1873,2	300	
	1810,2	99,97	1905	387	
	1835,2	115,99	1938	486	
	1873,2	300,00	1956	573	
			1991	800	
		2040	973		
11	242,1	1 333	293	26 600	M=58 p=700·10 ⁵ Па d _τ =822 d _ж =812
	252,4	2 666	303	37 724	
	263,8	5 332	308	46 188	
	271,2	7 998	311	51 720	
	280,9	13 330	313	56 186	
	293,0	26 660	316	63 317	
12	183,2	333,3	201	4 665,5	M=64 p=1000·10 ⁵ Па d _τ =1600 d _ж =1560
	188,0	586,5	203,7	5 305	
	196,2	1 850	214	7 198	
	199,2	3 000	216	7 998	
	203,7	5 305	230,2	13 328	
			244	21 728	
13	131	1 333	137	6 665	M=68 p=200·10 ⁵ Па d _τ =1450 d _ж =1434
	135	1 999,5	141	7 331,5	
	137	2 666	145	8 664,5	
	139,5	3 999	146	9 997,5	
	141,5	5 332	149	12 663	
	144	7 998	151,4	15 996	
146	9 997,5				
14	273,2	3 265,8	274,2	3 730	M=78 p=900·10 ⁵ Па
	274,2	3 465,8	275,2	4 000	
	276,2	3 923,3	276,2	4 160	

Вариант	Состояние				Условия
	твердое		жидкое		
	T, К	p, Па	T, К	p, Па	
	277,2 278,2	4 305,6 4 530	278,2 283,2 290,2	4 530 6 050 8 930	$d_{\tau}=893$ $d_{\text{ж}}=890$
15	177,3 180 182,0 184 185,5	15 996 19 995 23 994 28 659 32 992	180 185,5 188 191 194 196,8	26 660 32 992 37 057 43 456 51 987 59 985	$M=81$ $p=300 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $d_{\tau}=1626$ $d_{\text{ж}}=1610$
16	99 101,9 103 104,5 107,2 115,5	10 675 13 995 17 330 19 995 26 660 68 649	111 115,5 117 118 119 119,6	63 984 68 649 72 782 77 980 82 646 87 711	$M=83,5$ $p=800 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $d_{\tau}=3330$ $d_{\text{ж}}=2150$
17	272,5 273,4 275,7 277,2 279,2 281,7	3 332,5 3 599,1 4 065,6 4 398,9 5 065,4 5 798,6	275,7 280,2 281,7 283,3 285,2 287,5	4 878,8 5 598,6 5 798,6 6 198,6 6 931,6 7 731,4	$M=84$ $p=120 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $d_{\tau}=796$ $d_{\text{ж}}=788$
18	353,2 363,2 373,2 383,2 393,2	39,99 79,98 186,6 393,2 679,8	363,2 393,2 395,2 400,7 403,7 408,7	186,6 679,8 733,1 973,1 1133 1399,6	$M=122$ $p=850 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $d_{\tau}=1105$ $d_{\text{ж}}=1095$
19	205,2 208 209,2 213,2 216,4 220 224,2	16 796 19 195 22 662 29 859 35 991 45 988 59 985	219,2 224,2 226,7 229,2 231,2 232,7	55 319 59 985 66 650 75 981 83 979 87 975	$M=127,5$ $p=500 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $d_{\tau}=2970$ $d_{\text{ж}}=2850$
20	334,6 338,4 343,2 348,2 353,2 353,7	266,6 352,2 533,2 733,1 1 039,7 1 266,3	248,2 353,7 358,2 363,8 368,8 373,8	1 046 1 266,3 1 399 1 666 2 066 2 466	$M=128$ $p=180 \cdot 10^5 \text{ Па}$ $d_{\tau}=1145$ $d_{\text{ж}}=982$

Задача 2

При температуре T давление пара раствора концентрации c , % (по массе) неизвестного нелетучего вещества в жидком растворителе равно p Па, плотность этого раствора см. в табл. 16. Зависимость давления насыщенного пара от температуры над жидким и твердым чистым растворителем приведена в табл. 15:

Таблица 16

Вариант	c, % (по массе)	Молекулярная масса растворителя	p, Па	T, К	$d \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
1	0,5	18	1 598	288,2	1,000
2	8	27	38 714	278	0,750
3	5	28	31 740	69	0,850
4	8,5	30	33 841	114	1,300
5	5	32	16 108	306,7	1,590
6	9	34	55 000	207	1,985
7	8	44	650 000	223	1,500
8	7	46	2 375	283,2	1,210
9	5	52	91 912	252,5	2,900
10	4,5	52,5	776	1991	6,800
11	5	58	35 896	303	3,560
12	6	64	7 328	216	1,590
13	3	68	12 420	149	1,780
14	3	78	5 807	283,2	0,750
15	6	81	49 431	195	1,210
16	5	83,5	84 990	119,6	2,160
17	2,5	84	5 962	283	0,790
18	5	122	1 024	403,7	1,120
19	4	127,5	59 030	226	2,880
20	5	128	1 219	358	1,145

- 1) вычислить молекулярную массу растворенного вещества;
- 2) определить молярную и моляльную концентрации раствора;
- 3) вычислить осмотическое давление раствора;
- 4) построить кривую $p=f(T)$ для данного раствора и растворителя;
- 5) определить графически температуру, при которой давление пара над чистым растворителем будет равно p Па;
- 6) определить графически повышение температуры кипения при давлении p раствора данной концентрации c ;
- 7) вычислить эбуллиоскопическую постоянную всеми возможными способами и сравнить эти величины между собой при нормальной температуре кипения ($T_{н.т.к.}$);
- 8) определить понижение температуры замерзания раствора;
- 9) вычислить криоскопическую постоянную.

Задача 3

Дана зависимость состава жидкой (x) и газообразной (y) фаз от температуры (T) для бинарной жидкой системы А—В при постоянном давлении p . Составы x и y выражены в молярных процентах вещества А (табл. 17):

1. Построить график зависимости состава пара (y) от состава жидкой фазы (x) при $p=\text{const}$.

Вариант	Система	Молярный состав, А%		Т, К	Молярный состав, А%		Т, К
		х	у		х	у	
1	А—HNO ₃ В—H ₂ O при $p=10,333 \cdot 10^4$ Па	0,0	0,0	373	40,2	60,2	394,0
		8,4	0,6	379,5	46,5	75,9	391,0
		12,3	1,8	385	53,0	89,1	385
		22,1	6,6	391,5	61,5	92,1	372
		30,8	16,6	394,6	100,0	100,0	357
		38,3	38,3	394,9			
2	А—HNO ₃ В—C ₂ H ₂ O ₂ при $p=10,079 \cdot 10^4$ Па	0,0	0,0	391,1	40,0	47,0	400,3
		10,0	3,0	395,1	50,0	82,0	393,3
		20,0	8,0	399,5	60,0	96,0	378,0
		33,3	34,0	401,6	100,0	100,0	358,3
3	А—HF В—H ₂ O при $p=10,133 \cdot 10^4$ Па	4,95	0,8	374,6	44,4	63,3	381,7
		9,2	1,8	375,8	50,3	81,0	374,7
		18,9	6,4	379,8	52,2	86,2	371,9
		22,8	10,6	381,4	56,0	92,2	369,9
		27,9	17,8	383,3	58,2	95,8	359,6
		33,8	30,5	384,7	61,7	98,9	352,0
		34,4	32,1	385,0	79,8	98,2	318,1
		35,8	35,8	385,4	87,9	99,5	306,5
		39,7	47,5	384,4	100,0	100,0	292,4
		4	А—H ₂ O В—C ₆ H ₄ O ₂ при $p=10,333 \cdot 10^4$ Па	0,0	0,0	435,0	30,0
2,0	10,0			431,8	50,0	90,8	370,9
4,0	19,0			427,8	90,8	90,8	370,9
6,0	36,0			419,0	96,0	91,8	370,9
8,0	68,0			395,5	98,0	92,0	371,1
10,0	81,1			382,5	99,0	94,5	371,6
20,0	89,0			373,6	100,0	100,0	373,0
5	А—H ₂ O В— <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ O при $p=10,133 \cdot 10^4$ Па			3,9	26,7	384,5	55,2
		4,7	29,9	383,6	57,7	75,0	365,8
		5,5	32,3	382,6	97,5	75,2	365,7
		7,0	35,2	381,8	98,0	75,6	366,0
		25,7	62,9	370,9	98,8	80,8	366,7
		27,5	64,1	370,2	99,2	84,3	368,4
		29,2	65,5	369,7	99,4	88,4	369,8
		30,5	66,2	369,3	99,7	92,9	371,7
		49,6	73,6	366,5	99,9	98,1	372,5
		50,6	74,0	366,4			
		6	А—H ₂ O В— <i>изо</i> -C ₄ H ₁₀ O при $p=10,133 \cdot 10^4$ Па	13,5	40,1	370,8	60,5
15,0	42,0			370,1	67,0	67,0	362,2
15,9	43,7			369,6	97,5	67,2	362,5
17,2	44,6			369,0	97,8	67,3	363,1
39,7	62,6			363,3	98,6	71,4	364,5
40,5	63,3			363,2	99,1	78,2	366,4
56,4	66,0			362,5	99,8	95,7	371,9

Вариант	Система	Молярный состав, А%		Т, К	Молярный состав, А%		Т, К
		х	у		х	у	
7	А—H ₂ O В—C ₆ H ₁₂ O (2-метил-3-бутил-2-ол) при $p=10,246 \cdot 10^4$ Па	0,0	0,0	377,5	87,5	68,1	364,3
		18,9	42,7	367,8	91,6	69,1	364,3
		34,2	55,3	365,3	94,9	70,3	364,8
		53,8	63,4	364,3	97,7	75,7	366,4
		66,7	65,7	364,1	99,5	91,0	369,0
		75,7	66,9	364,2	100,0	100,0	373,3
		82,4	67,5	364,25			
		8	А—CS ₂ В—CH ₃ COCH ₃ при $p=10,133 \cdot 10^4$ Па	0,0	0,0	329,2	44,8
1,9	8,3			327,0	53,6	62,7	312,3
4,8	18,5			324,4	65,3	66,1	312,1
13,4	35,1			319,6	78,9	70,5	312,3
18,6	44,3			317,0	87,9	76,0	313,5
29,1	52,8			314,4	96,8	88,6	316,5
38,0	57,4			313,3	100,0	100,0	319,3
9	А—CH ₃ OH В—CCl ₄ при $p=10,133 \cdot 10^4$ Па			0,0	0,0	349,7	55,0
		0,2	2,0	349,1	56,6	55,2	328,7
		0,4	12,0	345,4	72,5	59,1	329,0
		1,3	24,2	340,6	76,4	60,3	329,4
		1,7	26,4	339,9	81,3	63,0	329,8
		3,0	38,3	335,0	83,8	64,9	330,1
		5,1	44,5	332,4	88,3	69,6	331,2
		10,7	49,0	330,2	91,8	75,3	332,5
		12,4	50,0	330,0	94,8	82,3	333,9
		24,8	52,2	329,3	97,9	91,0	335,8
		40,1	53,7	328,8	99,3	96,7	337,1
		45,3	54,1	328,8	100,0	100,0	337,7
		10	А—CH ₃ OH В—C ₆ H ₆ при $p=9,670 \cdot 10^4$ Па	0,0	0,0	351,6	24,9
2,4	17,5			341,2	64,5	64,5	329,4
3,6	30,1			336,9	78,5	66,6	329,9
4,7	43,5			333,3	84,7	71,3	330,6
4,7	48,7			331,8	90,2	77,1	331,3
5,9	51,1			330,7	94,1	84,4	332,6
6,3	51,1			330,5	98,3	93,6	334,9
6,3	53,4			330,3	100,0	100,0	336,1
9,2	54,6			329,8			
11	А—CH ₃ OH В—C ₆ H ₆ при $p=10,133 \cdot 10^4$ Па			0,0	0,0	363,2	58,6
		2,8	31,0	342,4	69,5	62,5	330,6
		5,0	39,5	339,8	81,7	65,5	331,1
		5,7	42,0	338,7	88,3	70,0	331,9
		9,0	48,5	334,4	90,2	73,0	332,9
		11,8	56,5	332,0	94,5	82,2	333,2
		27,0	57,5	331,0	96,8	90,0	335,4
		44,0	58,5	330,8	98,8	94,2	336,4

Вариант	Система	Молярный состав, А%		Т, К	Молярный состав, А%		Т, К
		х	у		х	у	
12	А—С ₂ Н ₆ О В—С ₆ Н ₆ при $p=10,000 \cdot 10^4$ Па	0,0	0,0	342,8	62,9	50,5	341,4
		4,0	15,1	348,2	71,8	54,9	342,0
		15,9	35,3	342,5	79,8	60,6	343,3
		29,8	40,5	341,2	87,2	68,3	344,8
		42,1	43,6	340,8	93,9	78,7	347,4
		53,7	46,6	341,0	100,0	100,0	351,1
13	А—С ₃ Н ₆ О В—СН ₃ ОН при $p=10,133 \cdot 10^4$ Па	0,0	0,0	337,7	60,0	65,6	329,1
		4,8	14,0	335,9	80,0	80,0	328,6
		17,6	31,7	333,1	95,0	94,0	328,6
		28,0	42,0	331,3	98,2	97,6	329,1
		40,0	51,6	330,2	100,0	100,0	329,5
14	А—С ₃ Н ₆ О В—СНCl ₃ при $p=9,760 \cdot 10^4$ Па	0,0	0,0	332,9	53,6	59,8	334,3
		7,9	6,0	333,3	61,8	69,8	333,3
		14,3	11,6	334,2	71,5	79,2	331,9
		18,6	16,0	334,8	77,0	84,8	331,2
		26,6	23,5	335,2	82,1	90,1	330,2
		39,4	39,4	335,4	91,5	95,4	329,0
		46,2	52,0	335,0	100,0	100,0	328,2
15	А—С ₂ Н ₆ О В—СНCl ₃ при $p=10,000 \cdot 10^4$ Па	0,0	0,0	334,3	75,5	83,2	332,9
		18,6	10,3	336,0	82,7	89,0	331,8
		34,0	31,8	336,8	89,2	93,6	330,8
		46,8	51,5	336,4	94,9	97,3	330,0
		57,8	65,2	335,2	100,0	100,0	329,0
		67,3	75,7	334,0			
16	А—С ₃ Н ₈ О В—Н ₂ О при $p=10,133 \cdot 10^4$ Па	0,0	0,0	373,0	50,0	45,2	360,9
		1,0	11,0	368,0	60,0	49,2	361,3
		2,0	21,6	365,0	70,0	55,1	362,0
		4,0	32,0	363,5	80,0	64,1	363,5
		6,0	35,1	362,3	85,0	70,4	364,5
		10,0	37,2	361,5	90,0	77,8	365,8
		20,0	39,2	361,1	96,0	90,0	367,0
		30,0	40,4	360,9	100,0	100,0	370,3
		40,0	42,4	360,8			
17	А—С ₄ Н ₁₀ О В—С ₆ Н ₁₂ О ₂ (бутилацетат) при $p=0,668 \cdot 10^4$ Па	0,0	0,0	325,6	59,1	50,4	324,2
		18,0	22,5	324,5	76,5	64,5	325,3
		28,2	32,2	324,1	86,8	75,2	326,5
		35,5	36,3	323,8	92,1	83,3	327,7
		37,0	37,0	323,7	100,0	100,0	329,1
		43,5	41,6	323,8			

Вариант	Система	Молярный состав, А%		Т, К	Молярный состав, А%		Т, К
		х	у		х	у	
18	А—С ₄ Н ₁₀ О В—С ₆ Н ₁₂ О ₂ (бутилацетат) при $p=2,200 \cdot 10^4$ Па	0,0	0,0	353,6	61,3	57,8	349,5
		16,1	21,0	351,2	77,7	70,5	350,2
		31,3	37,5	349,9	87,3	80,7	351,3
		47,4	47,9	349,4	100,0	100,0	353,3
19	А—С ₄ Н ₁₀ О В—С ₆ Н ₁₂ О ₂ (бутилацетат) при $p=10,133 \cdot 10^4$ Па	0,0	0,0	399,0	72,2	74,1	389,9
		21,9	33,4	394,2	77,9	78,6	389,8
		37,2	48,2	391,9	84,7	84,4	390,0
		51,4	58,0	390,9	89,6	88,0	390,1
		66,4	69,2	390,1	100,0	100,0	390,5
20	А—СCl ₃ В—СН ₃ ОН при $p=10,000 \cdot 10^4$ Па	0,0	0,0	337,9	28,7	48,8	328,9
		2,9	8,3	337,1	38,5	54,2	327,5
		6,3	16,1	335,4	51,8	58,9	326,7
		10,3	24,0	333,7	70,72	67,8	326,7
		15,2	32,3	332,1	84,7	82,3	330,0
		21,2	41,2	330,5	100,0	100,0	334,4

2. Построить график зависимости состав — температура кипения.

3. Определить температуру кипения системы, содержащей a мас. доли, % компонента А; каков состав первого пузырька пара, при какой температуре исчезнет последняя капля жидкости и каков ее состав (табл. 18).

Таблица 18

Вариант	T_1	a	b	v	Вариант	T_1	a	b	v
1	388	55	81	19	11	335	10	4,4	56,4
2	394	60	61,2	38,8	12	345	75	64	36
3	383	65	67,4	32,6	13	329,25	60	73	27
4	372	50	15,8	84,2	14	334,5	55	37,2	62,8
5	368	50	19,6	80,4	15	336	55	37,2	62,8
6	365	35	68,8	31,2	16	365	80	93	7
7	367	25	6,4	93,6	17	325	65	54,2	45,8
8	317	25	30,4	69,6	18	350,5	75	65,5	34,5
9	333	25	27,1	72,9	19	390,25	65	54,2	45,8
10	331	80	62,2	37,8	20	330,5	25	55,5	44,5

4. Определить состав пара, находящегося в равновесии с жидкой бинарной системой, кипящей при T_1 .

5. При помощи какого эксперимента можно установить состав жидкой бинарной системы, если она начинает кипеть при T_1 (при наличии диаграммы состав — температура кипения)?

6. Какой компонент и в каком количестве может быть выделен из системы, состоящей из *b* кг вещества А и *v* кг вещества В?

7. Какого компонента и какое количество надо добавить к указанной в п. 6 смеси, чтобы получилась азеотропная смесь?

8. Сколько вещества А (кг) будет в парах и в жидкой фазе, если 2 кг смеси, содержащей *a*% вещества А, нагреть до температуры *T*₁?

9. Определить вариантность системы в азеотропной точке.

Задача 4

1. Построить диаграмму фазового состояния (диаграмму плавкости системы А—В) на основании данных о температуре начала кристаллизации двухкомпонентной системы (табл. 19).

Таблица 19

Вариант	Система	Состав А, молярное содержание %	T, К начала кристаллизации	Состав А, молярное содержание %	T, К начала кристаллизации
1	А—KCl В—SnCl ₂	0	512	40	460
		5	507	45	481
		10	496	50	497
		15	479	52,5	583
		20	477	55	658
		25	481	70	853
		30	478	80	952
35	473	100	1050		
2	А—KCl В—PbCl ₂	0	769	45	693
		10	748	50	703
		20	713	55	733
		25	701	65	811
		30	710	75	893
		33,5	713	90	1003
40	707	100	1048		
3	А—KCl В—MnCl ₂	0	923	50	769
		8	895	60	731
		15	865	65	705
		25	815	66	701
		34	745	75	705
		36	722	85	925
		38	735	100	1047
40	747				
4	А—Li ₂ CO ₃ В—K ₂ CO ₃	0	1133	50	788
		9	1050	54,5	778
		20	955	62	765
		33	765	66,6	798
		39,5	773	83,5	911
		44,2	778	100	983

Вариант	Система	Состав А, молярное содержание %	T, К начала кристаллизации	Состав А, молярное содержание %	T, К начала кристаллизации
5	А—MgSO ₄ В—Cs ₂ SO ₄	0	1292	55	1048
		10	1241	60	1083
		20	1193	63	1098
		30	1116	65	1113
		40	1013	70	1163
		45	953	80	1238
		47	969	90	1323
		50	999	100	1397
6	А—Li ₂ SO ₄ В—Cs ₂ SO ₄	0	1293	65	983
		10	1216	75,5	903
		20	1113	77,5	906
		25	1063	80	910
		31	953	85	905
		35	963	89,5	893
		45	1003	90	910
		50	1011	95	1055
55	1007	100	1129		
7	А—KI В—CdI ₂	0	658	53	504
		10	643	55	515
		30	596	60	575
		45	520	65	656
		47	470	80	833
		49	468	100	951
8	А—CsCl В—SrCl ₂	0	1147	50	1180
		10	1124	60	1158
		15	1089	70	1071
		20	1059	80	877
		25	1102	85	862
		35	1155	95	875,8
		40	1166	100	876,8
9	А—RbCl В—SrCl ₂	0	1147	55	968
		10	1089	65	896
		20	1004	70	827
		30	906	75	853
		40	964	80	879
		45	975	90	960
		50	978	100	999

Вариант	Система	Состав А, молярное содержание %	Т, К начала кристаллизации	Состав А, молярное содержание %	Т, К начала кристаллизации
10	А—KCl В—CaCl ₂	0	1043	40	1027
		5	1023	45	1015
		10	978	55	961
		18,5	911	67	873
		20	828	70	899
		25	980	90	1021
		35	1022	100	1049
11	А—CuCl В—CsCl	0	912	65	542
		10	868	66,6	547
		20	814	70	541
		35	645	75	521
		45	571	80	541
		50	549	90	623
		60	533	100	695
12	А—CdCl ₂ В—TiCl	0	702	50	699
		10	656	57,5	697
		20	604	67,5	673
		28	572	80	754
		30	589	85	777
		36,5	645	95	823
		47	694	100	841
13	А—SrBr ₂ В—KBr	0	1003	57	832
		10	972	66,7	847
		25	872	75	843
		29	829	82	835
		33,3	832	85	851
		40	826	95	897
		50	807	100	916
14	А—InCl ₃ В—NaCl	0	1073	53	983
		13,3	1052	61,6	753
		22,2	1033	66,8	680
		35,8	989	74,6	641
		37,6	975	80,6	622
		40	983	81,6	642
		47	999	84,8	697
		50,6	1003	100	859
15	А—FeCl ₃ В—TiCl	0	702	35	525
		10	658	37	506
		22	598	45	533
		26	535	52	553
		29	549	62	560
		33	563	100	585

Вариант	Система	Состав А, молярное содержание %	Т, К начала кристаллизации	Состав А, молярное содержание %	Т, К начала кристаллизации
16	А—NiF ₂ В—KF	0	1121	23,8	1212
		4,9	1099	26	1224
		9,2	1060	30,3	1289
		13,4	1120	37,9	1359
		15,2	1141	46,7	1397
		18,4	1168	50,5	1403
		21,8	1193	58	1391
17	А—KI В—PbI ₂	0	685	45	618
		10	668	50	622
		20	640	55	651
		25	622	60	695
		30	579	70	773
		31	594	80	858
		35	603	90	914
		40	610	100	959
18	А—SrBr ₂ В—LiBr	0	825	50	768
		5	813	50	773
		20	772	66,6	803
		30	736	85	865
		34	720	100	916
		40	744	—	—
19	А—LiNO ₃ В—PbNO ₃	0	585	50	464
		10	535,5	60	457,6
		20	489	65	449
		22	479	70	567
		32,5	424	80	598
		36	438	90	519,5
		40	449,5	100	527
20	А—MgCl ₂ В—TiCl	0	708	50	767
		5	698	66,6	796
		15	682	75	658
		28	635	90	950
		33,3	685	100	991

2. Обозначить точками: I — жидкий плав, содержащий $a\%$ вещества А при температуре T_1 ; II — плав, содержащий $a\%$ вещества А, находящийся в равновесии с кристаллами химического соединения; III — систему, состоящую из твердого вещества А в равновесии с расплавом, содержащим $b\%$ вещества А; IV — равновесие фаз одинакового состава; V — равновесие трех фаз (табл. 20).

3. Определить составы химических соединений.

4. Определить качественные и количественные составы эвтектик.

5. Вычертить все типы кривых охлаждения, возможные в данной системе, указать, каким составам на диаграмме эти кривые соответствуют.

Таблица 20

Вариант	T_1, K	a	b	v	z	∂	T_2, K
1	483	45	75	5	25	75	463
2	753	30	75	5	25	75	703
3	873	40	80	10	40	80	733
4	923	40	75	10	40	86	768
5	1173	55	90	10	40	72	1023
6	1173	40	95	10	40	95	973
7	723	55	75	10	40	70,5	503
8	1173	35	90	10	50	75	1093
9	1073	35	85	5	35	85	923
10	1023	25	75	5	25	85	923
11	773	55	80	10	25	60	533
12	773	42	80	10	40	90	643
13	973	60	90	10	50	75	844
14	1033	45	95	10	45	75	983
15	673	30	50	5	30	50	543
16	1273	15	—	5	20	40	1113
17	773	40	75	10	40	80	603
18	873	50	80	10	50	90	753
19	523	40	75	10	40	95	443
20	923	50	80	10	50	85	703

6. В каком физическом состоянии находятся системы, содержащие $v, z, \partial\%$ вещества А при температуре T_1 ? Что происходит с этими системами, если их охладить до температуры T_2 ?

7. Определить число фаз и число термодинамических степеней свободы системы при эвтектической температуре и содержании А, % (по объему): а) 95; б) 5.

8. При какой температуре начнет отвердевать сплав, содержащий $v\%$ вещества А? При какой температуре он отвердеет полностью? Каков состав первых выпавших кристаллов?

9. При какой температуре начнет плавиться сплав, содержащий $z\%$ вещества А? При какой температуре он расплавится полностью? Каков состав первых капель сплава?

10. Вычислить теплоты плавления веществ А и В.

11. Какой компонент и в каком количестве выкристаллизуется, если 2 кг сплава, содержащего $a\%$ вещества А, охладить от T_1 до T_2 ?

Данные о температурах начала кристаллизации систем приведены в табл. 19.

Задача 5

Газообразные вещества А и В реагируют по заданному уравнению реакции с образованием газообразного вещества С (табл. 21).

1. Выразить K_p и K_c через равновесное количество вещества С, равное x , если исходные вещества А и В взяты в стехиометрических количествах при равновесном давлении в системе p , Па, и температуре T , К.

Вариант	Уравнение реакции	Вариант	Уравнение реакции
1	$A+B=1/2C$	11	$2A+1/2B=3C$
2	$1/2A+B=2C$	12	$2A+3B=2C$
3	$3A+B=C$	13	$3A+1/2B=3C$
4	$2A+3B=3C$	14	$3A+1/2B=2C$
5	$2A+1/2B=2C$	15	$1/2A+1/2B=2C$
6	$3A+1/2B=C$	16	$1/2A+1/2B=3C$
7	$A+2B=C$	17	$A+3B=3C$
8	$A+B=3C$	18	$3A+B=C$
9	$1/2A+B=2C$	19	$A+2B=2C$
10	$1/2A+B=3C$	20	$A+2B=3C$

2. Рассчитать величины K_p и K_c при $T=500 K$, если $p=9\ 730\ 960 Pa$, а $x=0,45$.

Задача 6

Гетерогенная реакция протекает при постоянной температуре T (табл. 22).

Таблица 22

Вариант	Реакция	T, K	$p_1 \cdot 10^{-2}, Pa$	$p_2 \cdot 10^{-2}, Pa$	$p_3 \cdot 10^{-2}, Pa$	$V \cdot 10^3, m^3$
1	$C+2H_2=CH_4$	600	600	186	100	8
2	$C+2H_2=CH_4$	700	700	84	50	10
3	$C+2H_2=CH_4$	800	700	37	25	3
4	$C+2H_2=CH_4$	500	600	250	200	5
5	$2C+2H_2=C_2H_4$	1400	68\ 400	480	300	7
6	$2C+2H_2=C_2H_4$	1800	68\ 400	1290	800	9
7	$2C+2H_2=C_2H_4$	2000	68\ 400	2050	1000	11
8	$2C+O_2=2CO$	773	10	705	800	2
9	$2C+O_2=2CO$	873	100	572	500	4
10	$2C+O_2=2CO$	973	300	293	300	6
11	$2CuCl+H_2=2Cu+2HCl$	673	500	361	500	4
12	$2CuCl+H_2=2Cu+2HCl$	773	500	215	400	6
13	$Sn+2H_2O(r)=SnO_2+2H_2O$	1073	50	690	800	3
14	$SnO_2+2H_2=Sn+2H_2O(r)$	1073	500	152	200	8
15	$SnO_2+2H_2=Sn+2H_2O(r)$	973	400	167	200	6
16	$SnO_2+2H_2=Sn+2H_2O(r)$	1173	700	680	100	2
17	$SnS+H_2=Sn+H_2S$	783	10	745	900	5
18	$SnS+H_2=Sn+H_2S$	1196	50	670	700	7
19	$PbS+H_2=Pb+H_2S$	783	5	755	900	8
20	$PbS+H_2=Pb+H_2S$	973	10	745	800	3

1. Определить стандартное сродство веществ А и В при температуре T , пользуясь справочником [5].

2. Вычислить константы K_p и K_c равновесия реакции при температуре T .

3. Определить количество прореагировавшего твердого вещества А (взятого в избытке), если объем системы равен $V m^3$, а исходное давление газа В равно p_1 (объемом твердой фазы можно пренебречь).

4. Определить изменение энергии Гиббса, отнесенное к началу реакции, если исходные давления газообразных веществ В и С соответственно равны p_2 и p_3 , а реакция идет при температуре T , К.

5. Как влияет давление на равновесный выход продуктов реакции?

Задача 7

Зависимость константы равновесия реакции (табл. 23) от температуры выражается уравнением типа

$$\lg K = \frac{a}{T} + b \lg T + cT + d.$$

Таблица 23

Вариант	Реакция	K_p	T, K
1	$2H_2 + CO \rightleftharpoons CH_3OH (г)$	$K_p = \frac{p_{CH_3OH}}{p_{H_2}^2 p_{CO}}$	390
2	$4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O (г) + 2Cl_2$	$K_p = \frac{p_{Cl_2}^2 p_{H_2O}^2}{p_{HCl}^4 p_{O_2}}$	750
3	$NH_4Cl (т) \rightleftharpoons NH_3 + HCl$	$K_p = p_{HCl} p_{NH_3}$	500
4	$2N_2 + 6H_2O \rightleftharpoons 4NH_3 + 3O_2$	$K_p = \frac{p_{O_2}^3 p_{NH_3}^4}{p_{H_2O}^6 p_{N_2}^2}$	2000
5	$4NO + 6H_2O (г) \rightleftharpoons 4NH_3 + 5O_2$	$K_p = \frac{p_{O_2}^5 p_{NH_3}^4}{p_{NO}^4 p_{H_2O}^6}$	1000
6	$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO + O_2$	$K_p = \frac{p_{O_2} p_{NO}^2}{p_{N_2O_4}}$	700
7	$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$	$K_p = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}$	400
8	$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg + H_2O (г)$	$K_p = p_{H_2O}$	600
9	$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$	$K_p = p_{CO_2}$	1000
10	$Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaO + H_2O (г)$	$K_p = p_{H_2O}$	700

Вариант	Реакция	K_p	T, K
11	$S_2 + 4H_2O \rightleftharpoons 2SO_2 + 4H_2$	$K_p = \frac{p_{H_2}^4 p_{SO_2}^2}{p_{S_2} p_{H_2O}^4}$	1000
12	$S_2 + 4CO_2 \rightleftharpoons 2SO_2 + 4CO$	$K_p = \frac{p_{CO}^4 p_{SO_2}^2}{p_{CO_2}^4 p_{S_2}}$	900
13	$2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$	$K_p = \frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2 p_{O_2}}$	700
14	$SO_2 + Cl_2 \rightleftharpoons SO_2Cl_2$	$K_p = \frac{p_{SO_2Cl_2}}{p_{SO_2} p_{Cl_2}}$	400
15	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O (г)$	$K_p = \frac{p_{H_2O} p_{CH_4}}{p_{CO} p_{H_2}^3}$	1000
16	$4CO + 2SO_2 \rightleftharpoons S_2 + 4CO_2$	$K_p = \frac{p_{CO_2}^4 p_{S_2}}{p_{CO}^4 p_{SO_2}^2}$	900
17	$COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2$	$K_p = \frac{p_{CO} p_{Cl_2}}{p_{COCl_2}}$	400
18	$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O (г)$	$K_p = \frac{p_{H_2O}^2 p_{CH_4}}{p_{CO_2} p_{H_2}^4}$	900
19	$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons H_2O (г) + CO$	$K_p = \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{p_{CO_2} p_{H_2}}$	1000
20	$2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$	$K_p = \frac{p_{O_2} p_{CO}^2}{p_{CO_2}^2}$	300

Коэффициенты a, b, c и d приведены в табл. 24.
 1. Определить константу равновесия при температуре T .
 2. Построить график зависимости $\lg K = \varphi(1/T)$ в пределах температур от $(T-400)$ до $(T+100)$ градусов Кельвина.
 3. Указать, как изменяется константа равновесия с изменением температуры.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Вариант	a	b	c	d
1	3 724	-9,1298	0,00308	3,408
2	5 750	-2,136	-0,000857	-4,710
3	-9 650	1,83	-0,00324	28,239
4	-66 250	-1,75	0	-10,206
5	-47 500	-1,75	0	-13,706
6	-5 749	1,75	-0,0005	7,898
7	-2 692	1,75	-0,00483	1,943
8	-4 600	0,623	-0,00102	17,776
9	-9 680	-1,385	0,000219	17,756
10	-5 650	0,67	0,000414	9,616
11	-13 810	-0,877	0,00267	8,386
12	-23 000	4,34	-0,00162	2,256
13	10 373	1,222	0	-18,806
14	2 250	-1,75	0,000455	2,806
15	9 874	-7,14	0,00188	-1,372
16	23 000	-4,34	0,0000002	-2,576
17	5 020	1,75	0	3,848
18	2 203	0	-0,0000516	2,300
19	7 674	-6,23	0,000906	-1,292
20	-29 500	1,75	-0,001215	8,295

4. Определить тепловой эффект реакции ΔH при температуре T .
5. Указать, как влияет давление на равновесный выход продуктов реакции.
6. Определить стандартное сродство реагирующих веществ и изменение энтропии ΔS° при температуре T .

Задача 8

Найти K_p и равновесный выход по методу Темкина — Шварцмана, если исходные вещества взяты в стехиометрических соотношениях (табл. 25). В момент равновесия температура T и давление p . (Необходимые данные взять из справочника [5].)

Таблица 25

Вариант	Реакция	T, K	$p \cdot 10^{-5}, Pa$
1	$2C_2H_5OH (r) \rightleftharpoons CH_3COCH_3 (r) + 3H_2 + CO$	400	0,5
2	$CH_4 + 2PCl_5 \rightleftharpoons 2PCl_3 + CH_2Cl_2 + 2HCl$	500	0,7
3	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons CH_3COOH (r)$	400	3,0
4	$2H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CHOH (r) + H_2O (r)$	500	4,0
5	$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons HCOOH (r)$	400	3,0
6	$CO + H_2O (r) \rightleftharpoons HCOOH (r)$	600	6,0
7	$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH (r) + H_2O (r)$	700	4,0
8	$C_2H_6 + CO \rightleftharpoons CH_3COCH_3 (r)$	400	3,0
9	$C_2H_4 + H_2O (r) \rightleftharpoons CH_3CH_2OH (r)$	600	5,0
10	$CH_4 + 4PCl_5 \rightleftharpoons CCl_4 + 4PCl_3 + 4HCl$	300	1,0
11	$SO_2 + Cl_2 \rightleftharpoons SO_2Cl_2$	300	3,0
12	$CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$	300	4,0
13	$SiO_2 (кварц) + 4HF \rightleftharpoons SiF_4 (r) + 2H_2O (r)$	700	2,0
14	$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	800	0,5
15	$C_3H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + H_2$	700	0,75

Электрохимия занимается изучением закономерностей, связанных с взаимным превращением химической и электрохимической форм энергии. Химические реакции сопровождаются обычно поглощением или выделением теплоты — тепловым эффектом реакции, а не электрической энергии.

В электрохимии рассматриваются реакции или протекающие за счет подведенной извне электрохимической энергии, или служащие источником ее получения. Такие реакции называются электрохимическими. Очевидно, что электрохимические реакции с термодинамической точки зрения не идентичны химическим, поэтому электрохимия должна рассматриваться как самостоятельный раздел физической химии, выделившийся в самостоятельную науку.

Чтобы понять процесс образования ионов в растворе, обратите внимание на величину энергии гидратации, сопоставив ее с величинами тепловых эффектов реакций.

Изучая удельную и эквивалентную электрические проводимости, влияние различных факторов на их значение, уясните, что величину удельной и эквивалентной электрической проводимости различных электролитов определяют валентность ионов, их абсолютная скорость и число ионов в единице объема (в случае удельной электрической проводимости) и в объеме, содержащем килограмм-эквивалент массы (в случае эквивалентной электрической проводимости). Тогда станет понятным влияние на удельную и эквивалентную электрическую проводимости размера иона (кристаллографического радиуса), степени сольватации, природы растворителя, температуры, концентрации электролита и неэлектролита, вязкости раствора и особенно в случае сильных электролитов наличия электростатического взаимодействия между ионами, приводящего к образованию ионных атмосфер.

Переходя к изучению свойств сильных электролитов, необходимо знать, какие экспериментальные данные явились основанием для появления теории сильных электролитов. Рассматривая основные положения электростатической теории сильных электролитов по Дебаю и Гюккелю, обратите внимание на неточности, допущенные при расчете коэффициента активности соли и ионов, которые привели к тому, что полученные уравнения для расчета коэффициента активности применимы только к разбавленным растворам.

При изучении гальванических элементов обратите внимание на то, что скачок потенциала всегда возникает при соприкосновении двух проводников одного и того же или разного рода. Выясните, какие факторы определяют значение потенциалов. Уясните разницу между понятиями «потенциал на границе металл — раствор» и «электродный потенциал». Необходимо ознакомиться с принятой классификацией электродов (первого, второго рода и редокс-электроды) и различными типами гальванических элементов.

Выводу уравнения Нернста для расчетов электродных потенциалов и ЭДС любого гальванического элемента должна предшествовать запись уравнения протекающего в нем процесса. В концентрационных элементах ток возникает за счет выравнивания концентрации ионов или вещества электрода, а в химических элементах — за счет химической реакции.

Необходимо знать метод и схему измерения электрической проводимости и ЭДС гальванических элементов, а также применение кондуктометрического метода для титрования окрашенных растворов, определения константы диссоциации, произведения растворимости, энергии Гиббса и теплоты диссоциации; применение потенциометрии для определения рН растворов, активности ионов растворов; определение изменения термодинамических параметров химической реакции.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что представляет собой энергия сольватации? Есть ли различие между терминами «энергия сольватации» и «теплота сольватации»? Чем отличается «реальная энергия сольватации» от «химической энергии сольватации»?
2. Как экспериментальным путем определить энергию сольватации? Можно ли определить энергию сольватации каждого вида ионов?
3. Какие существуют способы расчета теплоты сольватации?
4. Можно ли предсказать, у какого из ионов Li^+ , Rb^+ , Ca^{2+} теплота сольватации больше?
5. За счет чего главным образом получается большая энергия, необходимая для разрушения сравнительно прочных ионных кристаллических решеток при растворении электролитов?
6. Что называется удельной электрической проводимостью? Какова размерность этой величины? Нарисуйте графики зависимости удельной электрической проводимости от концентрации и разведения для сильных и слабых электролитов. Зависит ли эта величина от температуры?
7. Что называется эквивалентной электрической проводимостью? Какова размерность этой величины? Нарисуйте на одном графике, соблюдая масштаб, зависимость эквивалентной электрической проводимости от разведения для растворов следующих электролитов: KCl , KOH , HCl , CH_3COOH .
8. Как зависит эквивалентная электрическая проводимость слабых электролитов от концентрации?
9. Почему по величине эквивалентной электрической проводимости водных растворов хлориды металлов первой группы располагают в порядке, обратном порядку расположения этих же солей в расплавах?
10. Какими способами можно измерить абсолютную скорость движения ионов в растворе? От каких факторов она зависит?
11. Какова связь между подвижностью ионов и их абсолютной скоростью? Какую размерность они имеют?
12. Какие методы распределения ионов в растворе используются в теории Аррениуса, Гхоша, Дебая — Гюккеля?
13. По каким признакам тот или иной электролит относится к сильным или слабым? Какому закону подчиняются слабые электролиты и в чем его смысл?
14. Почему методом измерения электрической проводимости электролитов можно определить истинную степень диссоциации у слабых электролитов и только кажущуюся у сильных? Чем обуславливается увеличение истинной степени диссоциации с разведением у слабых электролитов и кажущейся у сильных?
15. Как будет меняться растворимость труднорастворимой соли с прибавлением к раствору электролитов, содержащих и не содержащих одноименный анион или катион с труднорастворимой солью электролита?

16. Что такое активность электролита, иона и как она может быть определена?

17. Сформулировать основные положения теории Дебая — Гюккеля. Какие допущения используются при выводе уравнения Дебая — Гюккеля? Какие допущения используются при выводе уравнения для потенциала ионной атмосферы в первом приближении?
18. Что такое «ионная сила растворов»? Рассчитать величину ионной силы для 0,01 M раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
19. В чем заключается правило ионной силы?
20. Каким образом радиус ионной атмосферы зависит от концентрации ионов, их природы, природы растворителя и температуры?
21. Почему коэффициент активности сильных электролитов может быть больше единицы?
22. Почему подвижность ионов H^+ и OH^- резко отличается от подвижности остальных ионов?
23. На чем основана идея расчета активности согласно теории Дебая — Гюккеля?
24. Расскажите об электрофоретическом и релаксационном эффектах.
25. В чем заключается эффект Вина? Как можно его объяснить? Наблюдается ли эффект Вина в растворах слабых электролитов? При каких значениях напряженности поля этот эффект может быть обнаружен?
26. Что вы знаете об эффекте Дебая — Фалькенгагена? При какой частоте тока наблюдается этот эффект? Зависит ли он от концентрации раствора?
27. Какова закономерность изменения констант диссоциации слабых кислот и ионного произведения воды при повышении температуры от 0 до 100°C ?
28. На чем основано кондуктометрическое титрование?
29. Чем обуславливается наличие максимума на кривой зависимости удельной электрической проводимости от разведения у некоторых электролитов?
30. Можно ли определить теплоту диссоциации воды и уксусной кислоты методом электрической проводимости?
31. Разберите схему измерения электрической проводимости электролитов. Почему необходимо применять переменный ток звуковой частоты при измерении электрической проводимости электролитов?
32. Как влияет вязкость раствора на его электрическую проводимость?
33. В чем причина возникновения потенциала на границе двух фаз, например: а) металл — металл; б) металл — раствор; в) металл — вакуум; г) раствор — раствор?
34. Как внутренний и внешний потенциалы связаны с гальвани-потенциалом, контактной разностью потенциалов, работой выхода электронов из металла?
35. Какие процессы, происходящие на границе металл — раствор, приводят к появлению двойного электрического слоя?
36. Как связана величина тока обмена с возникновением двойного электрического слоя?
37. Выведите уравнение зависимости электродного потенциала цинкового электрода от активности ионов цинка, каломельного электрода от активности ионов хлора в растворе, редокс-электрода от соотношений в растворе ионов олова различной валентности.
38. Что представляют собой электроды I и II рода? Приведите примеры.

39. Какие процессы в гальванической цепи могут быть причиной возникновения ЭДС? Какие типы цепей вы знаете?

40. Приведите примеры одно- и двухжидкостных гальванических элементов.

41. В чем состоит теория гальванических элементов?

42. Приведите примеры различных концентрационных элементов.

43. На основании каких данных можно рассчитать при заданной температуре константу равновесия электрохимической реакции?

44. Изобразите схему измерения электродного потенциала редокс-электрода $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$, опишите порядок измерения.

45. Приведите примеры гальванических цепей с переносом и без переноса ионов.

46. Приведите примеры обратимых и необратимых гальванических цепей.

47. Приведите примеры гальванических элементов, у которых равны и не равны ΔG и ΔH .

48. Какие количественные законы электролиза вам известны? Что называется электрохимическим эквивалентом, выходом по току?

49. Приведите примеры практического применения электролиза.

50. Приведите примеры правильно и неправильно разомкнутого элемента. Сумма каких скачков потенциалов будет соответствовать ЭДС элемента в обоих случаях?

51. Что такое ряд напряжений? Значения каких электродных потенциалов указаны в нем?

52. Пользуясь таблицами стандартных потенциалов, рассчитайте ЭДС и покажите, в каком направлении пойдет реакция $\text{Zn} + \text{Cd}^{2+} = \text{Cd} + \text{Zn}^{2+}$ в стандартных условиях. Можно ли изменить направление реакции, меняя концентрации реагентов?

53. Как влияет давление водорода в газовой фазе на электродный потенциал водородного электрода?

54. Каково устройство и особенности нормального элемента Вестона?

55. Как влияет активность КСl на величину электродного потенциала каломельного электрода?

56. К какому типу электродов относится платино-хингидронный электрод? В каких растворах можно пользоваться им для измерения pH раствора?

57. Назовите электрохимические методы определения pH.

58. Как осуществляется потенциометрическое титрование кислот, оснований и смесей галогенов?

59. От чего зависит высота скачка потенциала на кривой потенциометрического титрования?

60. В каких условиях смесь кислот или оснований поддается последовательному титрованию?

61. Можно ли в растворе, содержащем смесь галогенов, потенциометрическим методом определить количество каждого из них в отдельности?

62. В какой последовательности будут титроваться галогены в смеси и чем эта последовательность обусловлена?

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Ток силой $I=3$ А пропусклся в течение 3 ч через водный раствор CuSO_4 . Каков выход по току металлической меди, если за указанное время на катоде выделилось $m=9,162$ г меди?

110

Электронный архив УГЛТУ

Решение.

Выход по току = $\frac{\text{количество фактически выделенной меди}}{\text{количество меди, которое должно выделиться}}$

Количество вещества m , которое должно выделиться на катоде, определяется по уравнению (закон Фарадея)

$$m = \frac{zIt}{F} = \frac{31,77 \cdot 3 \cdot 3600}{86\,500} = 10,667; \quad z = \frac{A}{n},$$

где z — эквивалентная масса; A — атомная масса; n — валентность; t — время пропускания тока.

$$\text{Выход по току} = \frac{m_{\text{выд}}}{m_{\text{теор}}} 100 = \frac{9,162}{10,667} 100 = 85,89\%.$$

Задача 2. Сколько времени нужно пропускать ток силой 1,5 А, чтобы выделить из раствора H_2SO_4 $0,5 \cdot 10^{-3}$ м³ гремучего газа при $T=293$ К и $p=0,99975 \times 10^5$ Па.

Решение. Если через раствор пропустить $9,65 \cdot 10^7$ Кл электричества, то на аноде и катоде соответственно выделится по одному килограмм-эквиваленту кислорода ($0,25$ кмоль O_2) и водорода ($0,5$ кмоль H_2). Общее количество гремучего газа составит $0,75$ кмоль.

Объем такого количества газа при заданных условиях будет равен

$$V = \frac{\sum nRT}{p} = \frac{0,75 \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 293}{0,99975 \cdot 10^5} = 18,289 \text{ м}^3.$$

Если пропускать $26,80$ А·ч электричества, то выделится $18,289 \cdot 10^{-3}$ м³.

Для выделения $0,5 \cdot 10^{-3}$ м³ гремучего газа необходимо

$$x = \frac{26,80 \cdot 0,5 \cdot 10^{-3}}{18,289 \cdot 10^{-5}} = 0,7327 \text{ А} \cdot \text{ч}.$$

При силе тока в 1,5 А потребуется времени

$$t = \frac{0,7327 \cdot 3600}{1,5} = 1758,5 \text{ с} = 29,308 \text{ мин}.$$

Задача 4. В сосуд для измерения электрической проводимости, заполненный $1/32$ н. раствором CH_3COOH , помещены параллельные электроды площадью $S=3 \cdot 10^{-4}$ м² на расстоянии $l=2 \cdot 10^{-2}$ м друг от друга. При напряжении 10 В через раствор идет ток силой $I=4,3058 \cdot 10^{-3}$ А при $T=298$ К. Определить степень диссоциации, константу диссоциации и pH раствора, если при указанной температуре подвижности ионов H^+ и CH_3COO^- соответственно равны

$$\lambda_{\text{H}^+} = 34,982 \text{ и } \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-} = 4,090 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв}.$$

Решение.

$$\alpha = \lambda/\lambda_{\infty}; \quad \lambda = \kappa/c;$$

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\text{H}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{\circ}; \quad \kappa = \frac{Il}{VS};$$

$$\alpha = \frac{\kappa}{c(\lambda_{\text{H}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{\circ})} = \frac{4,3058 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^2 \cdot 32}{10 \cdot 3 \cdot 10^{-4} (34,982 + 4,09)} = 0,02351;$$

111

$$K_A = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)} c = \frac{0,02351^2}{(1-0,02351) 32} = 1,7688 \cdot 10^{-5};$$

$$pH = -\lg c_{H^+} = -\lg \alpha c_{\text{кислоты}} = -\lg(0,02351) \frac{1}{32} = 3,134.$$

Задача 4. Раствор, содержащий 70% по массе H_2SO_4 , имеет при $T=291$ К плотность $d=1,6146 \cdot 10^3$ кг/м³ и удельную электрическую проводимость $\kappa=0,2157 \cdot 10^2$ Ом⁻¹·м⁻¹. Найти эквивалентную λ и молярную μ электрические проводимости растворов.

Решение.

$$\lambda = \kappa/c, \quad c = \text{кг-экв/м}^3,$$

$$c = \frac{d \cdot 0,7 \cdot 2}{M_{H_2SO_4}} = \frac{1,6146 \cdot 10^3 \cdot 0,7 \cdot 2}{98,09} = 23,046 \text{ кг-экв/м}^3;$$

$$\lambda = \frac{0,2157 \cdot 10^2}{23,046} = 0,936 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв};$$

$$\mu = 2\lambda = 1,872 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-моль}.$$

Задача 5. Определить при $T=298$ К эквивалентную электрическую проводимость при бесконечном разведении для уксусной кислоты λ_{CH_3COOH} , если при этой температуре для растворов NaCl, HCl и CH_3COONa эквивалентные электрические проводимости при бесконечном разведении соответственно равны:

$$\lambda_{NaCl}^{\circ} = 12,645 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв}, \quad \lambda_{HCl}^{\circ} = 42,616 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв},$$

$$\lambda_{CH_3COONa}^{\circ} = 9,101 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв}.$$

Решение.

$$\lambda_{CH_3COOH}^{\circ} = \lambda_{CH_3COONa}^{\circ} + \lambda_{HCl}^{\circ} + \lambda_{NaCl}^{\circ} = \lambda_{CH_3COO^-}^{\circ} + \lambda_{Na^+}^{\circ} + \lambda_{H^+}^{\circ} + \lambda_{Cl^-}^{\circ} - \lambda_{Na^+}^{\circ} - \lambda_{Cl^-}^{\circ} = \lambda_{CH_3COO^-}^{\circ} + \lambda_{H^+}^{\circ} = 9,101 + 42,616 - 12,645 = 38,072 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв}.$$

Задача 6. Раствор, содержащий $1,139 \cdot 10^{-6}$ кг серебра в $1 \cdot 10^{-6}$ м³, подвергается электролизу между серебряными электродами. После электролиза жидкость вблизи анода содержала $39,66 \cdot 10^{-6}$ кг серебра в $20,09 \cdot 10^{-6}$ м³ раствора. За время электролиза в присоединенном последовательно кулонометре отложилось $32,1 \cdot 10^{-6}$ кг серебра. Найти числа переноса для Ag^+ и NO_3^- .

Решение. В данном случае анод растворимый, поэтому в процессе электролиза в анодном пространстве содержание ионов Ag^+ увеличится настолько, насколько уменьшится в катодном.

Определяем, насколько увеличилась масса серебра в анодном пространстве:

$$m_{Ag^+} = (39,66 - 1,139 \cdot 20,09) 10^{-6} = 16,78 \cdot 10^{-6} \text{ кг}.$$

Увеличение количества серебра в анодном пространстве пропорционально количеству электричества, перенесенному анионами NO_3^- . Общее количество электричества, прошедшее через раствор, пропорционально массе серебра, выделен-

$$n_{NO_3^-} = \frac{16,78 \cdot 10^{-6}}{32,1 \cdot 10^{-6}} = 0,523,$$

$$n_{Ag^+} = 1 - 0,523 = 0,477.$$

Задача 7. Удельная электрическая проводимость насыщенного раствора $AgBr$ $\kappa=1,56 \cdot 10^{-4}$ Ом⁻¹·м⁻¹, а воды, взятой для растворения, $\kappa=1,519 \times 10^{-4}$ Ом⁻¹·м⁻¹. Найти растворимость и произведение растворимости $AgBr$, если известно, что эквивалентные электрические проводимости при бесконечном разведении для KBr , KNO_3 и $AgNO_3$ при той же температуре имеют следующие значения:

$$\lambda_{KBr}^{\circ} = 13,74 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв}, \quad \lambda_{KNO_3}^{\circ} = 13,13 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв},$$

$$\lambda_{AgNO_3}^{\circ} = 12,10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв}.$$

Решение. Удельная электрическая проводимость раствора за счет ионов Ag^+ и Br^- равна:

$$\kappa_{AgBr} - \kappa_{H_2O} = (1,56 - 1,519) 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = 0,041 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1},$$

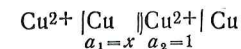
$$\lambda_{AgBr}^{\circ} = \lambda_{AgNO_3}^{\circ} + \lambda_{KBr}^{\circ} - \lambda_{KNO_3}^{\circ} = 12,10 + 13,74 - 13,13 = 12,71 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{кг-экв}.$$

Полагая $\alpha=1$,

$$c = \frac{\kappa}{\lambda_{AgBr}^{\circ}} = \frac{0,041 \cdot 10^{-4}}{12,71} = 3,226 \cdot 10^{-7} \text{ кмоль/м}^3.$$

Произведение растворимости $L_p = c_{Ag^+} c_{Br^-} = c_{AgBr}^2 = (3,226 \cdot 10^{-7})^2 = 1,0407 \times 10^{-15}$, так как принимают, что при этих условиях коэффициент активности ионов и степень диссоциации равны единице.

Задача 8. Определить активность ионов меди, если ЭДС цепи



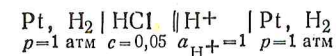
при $T=298$ К равна $0,08885$ В.

Решение. ЭДС цепи равна разности электродных потенциалов:

$$E_{\text{цепи}} = \varphi_{II} - \varphi_I = \left(\varphi_{Cu^{2+}|Cu}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{II} \right) - \left(\varphi_{Cu^{2+}|Cu}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_I \right) = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{II}}{a_I} = \frac{8,315 \cdot 2,303 \cdot 298}{2 \cdot 96500} \lg \frac{1}{x} = -\frac{0,059}{2} \lg x = 0,0885,$$

откуда $x=0,0013$.

Задача 9. Определить при $T=298$ К ЭДС цепи



с учетом активности ионов водорода.

Решение. Для нахождения активности ионов водорода необходимо разделить ионную силу раствора I . Зная ионную силу I , определяем по таблице среднее значение коэффициента активности иона данной валентности (γ_{\pm}). После этого рассчитываем активность ионов водорода, а затем ЭДС цепи:

$$I = \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2),$$

где c_i — концентрация данного иона; z_i — валентность;

$$I = \frac{1 \cdot (0,05) \cdot 1^2 + (0,05) \cdot 1^2}{2} = 0,05.$$

При ионной силе 0,05 средний коэффициент активности одновалентного иона равен $\gamma_{\pm} = 0,81$ (см. табл. 35).

Активность ионов водорода в 0,05 н. растворе при условии, что кислота полностью диссоциирована, равна:

$$a_{H^+} = \gamma_{\pm} c_{H^+} = 0,81 \cdot 0,05 = 0,0405 = 4,05 \cdot 10^{-2},$$

$$E_{\text{цепи}} = \varphi_{II} - \varphi_I = \frac{RT}{nF} 2,303 \lg \frac{1}{0,0405} = -0,059 \lg 4,05 \cdot 10^{-2} = 0,0822 \text{ В.}$$

Задача 10. При $T = 298 \text{ К}$ электродный потенциал электрода $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ равен 0,2712 В. Определить стандартный потенциал медного электрода.

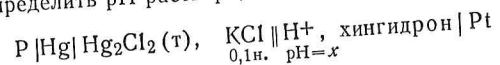
Решение.

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}} + \frac{RT}{nF} 2,303 \lg a_{\text{Cu}^{2+}},$$

откуда

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}} = E - \frac{8,315 \cdot 298 \cdot 2,303}{2 \cdot 96500} \lg 0,005 = 0,27 - \frac{0,059}{2} \lg 0,005 = 0,30958 \text{ В.}$$

Задача 11. Определить pH раствора, если $T = 298 \text{ К}$, ЭДС элемента



равна 0,15 В. Стандартный электродный потенциал хингидронного электрода 0,6994 В, каломельного 0,3369 В.

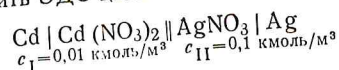
Решение.

$$E_{\text{цепи}} = \varphi_{\text{хинг}} - \varphi_{\text{кал}} = \left(\varphi_{\text{хинг}} + \frac{RT}{nF} 2,303 \lg a_{\text{H}^+} - \varphi_{\text{кал}} \right);$$

$$\frac{2,303RT}{F} = 0,059, \quad T = 298 \text{ К},$$

$$\text{pH} = \frac{\varphi_{\text{хинг}} - \varphi_{\text{кал}} - E_{\text{цепи}}}{0,059} = \frac{0,6994 - 0,3369 - 0,15}{0,059} = 3,602.$$

Задача 12. Определить ЭДС цепи



при $T = 298 \text{ К}$. Стандартные электродные потенциалы серебряного и кадмиевого электрода соответственно равны: $\varphi_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^{\circ} = 0,799 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}}^{\circ} = -0,402 \text{ В}$. Средние коэффициенты активности определите по табл. 35.

Решение. Ионная сила раствора $\text{Cd} (\text{NO}_3)_2$ равна

$$I_I = \frac{0,01 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 1^2}{2} = 0,03 = 3 \cdot 10^{-2}.$$

Для двухвалентного иона при значении ионной силы $I_I = 3 \cdot 10^{-2}$ $\gamma_{\pm} = 0,53$. Ионная сила раствора AgNO_3 равна

$$I_{II} = \sum c_{II} z^2 = \frac{0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 1^2}{2} = 0,1.$$

При $I = 0,1$ среднее значение коэффициента активности одновалентного иона $\gamma_{\pm} = 0,78$. Учитывая, что $a_{\pm} = c_{\pm} \gamma_{\pm}$, рассчитываем

$$E_{\text{цепи}} = \left(\varphi_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} 2,303 \lg a_{\text{Ag}^+} \right) - \left(\varphi_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} 2,303 \lg a_{\text{Cd}^{2+}} \right) =$$

$$= 0,799 + 0,059 \lg (0,78 \cdot 0,10) - \left[-0,402 + \frac{0,059}{2} \lg (0,053 \cdot 0,01) \right] = 1,1992 \text{ В.}$$

Задача 13. Вычислить константу равновесия реакции $\text{ZnSO}_4 + \text{Cd} = \text{CdSO}_4 + \text{Zn}$ при $T = 298 \text{ К}$, если стандартные электродные потенциалы равны:

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^{\circ} = -0,762 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}}^{\circ} = -0,402 \text{ В},$$

$$E_{\text{цепи}} = \varphi_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}}^{\circ} - \varphi_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^{\circ} = 0.$$

Решение. В гальваническом элементе $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn} \parallel \text{Cd}^{2+} | \text{Cd}$ будет протекать реакция $\text{Zn} + \text{Cd}^{2+} = \text{Cd} + \text{Zn}^{2+}$. В момент равновесия

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}} = 0 = \left(\varphi_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \lg a_{\text{Cd}^{2+}} \right) -$$

$$- \left(\varphi_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} \right) = 0,$$

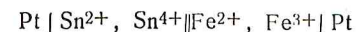
откуда

$$\varphi_{\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}}^{\circ} - \varphi_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}}^{\circ} = \frac{RT}{nF} 2,303 \lg \frac{a_{\text{Cd}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} = \frac{0,059}{2} \lg K_a =$$

$$= 0,402 + 0,762 = 0,360,$$

$$K_a = 1,597 \cdot 10^{12}.$$

Задача 14. Реакция восстановления трехвалентного железа двухвалентным оловом $2\text{FeCl}_3 + \text{SnCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_2 + \text{SnCl}_4$ при $T = 298 \text{ К}$ протекает в гальваническом элементе:



Определить ΔG° и константу равновесия реакции.

Решение. Пренебрегая диффузионными потенциалами, можно считать, что ЭДС гальванической цепи равна разности электродных потенциалов и зависит от концентрации всех ионов в растворе. При работе в обратимых условиях E связано с изменением энергии Гиббса соотношением

$$\Delta G = -nFE.$$

Для этой гальванической цепи

$$E = \frac{RT}{2F} \left(\ln K_a - \ln \frac{a_{\text{Sn}^{4+}} a_{\text{Fe}^{2+}}^2}{a_{\text{Sn}^{2+}} a_{\text{Fe}^{3+}}^2} \right).$$

Стандартные потенциалы электродов этой цепи отвечают равновесию в условиях, когда активности всех ионов равны единице:

$$a_{\text{Sn}^{2+}} = a_{\text{Sn}^{4+}} = a_{\text{Fe}^{2+}} = a_{\text{Fe}^{3+}} = 1.$$

Из справочника [5] при $T=298 \text{ K}$

$$E^\circ_{\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}} = 0,153 \text{ В} \text{ и } E^\circ_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} = 0,771 \text{ В}.$$

Стандартная ЭДС цепи равна разности стандартных потенциалов электродов, т. е.

$$E^\circ = \frac{RT}{2F} \ln K_a = E^\circ_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} - E^\circ_{\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{4+}} = 0,61813,$$

тогда $\Delta G^\circ = 2 \cdot 96\,500 \cdot 0,618 = 119\,274 \text{ Дж}$, а

$$\lg K_a = \frac{2FE^\circ}{2,303RT} = \frac{2 \cdot 96\,500 \cdot 0,618}{2,303 \cdot 8,324 \cdot 298} = 20,9 \text{ и } K_a \approx 1 \cdot 10^{23}.$$

Столь высокое значение константы равновесия показывает, что в рассматриваемой реакции равновесие практически целиком смещено в сторону восстановления трехвалентного железа.

Задача 15. Зависимость ЭДС от температуры для элемента, в котором протекает реакция $\text{Zn} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{Hg}$, выражается уравнением $E = 1,4328 - 0,00119(T-288) - 7 \cdot 10^{-6}(T-288)^2$. Определить для этой реакции ΔU , ΔH , ΔS , ΔG и ΔA при $T=303 \text{ K}$.

Решение. $\Delta G = nFE$ кДж/кмоль. Подставляем в уравнение Гиббса — Гельмгольца $\Delta G = -nFE$ и

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = -nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right), \text{ тогда } \Delta H = nF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) - E \right].$$

ЭДС элемента при $T=303 \text{ K}$ равна

$$E_{303} = 1,4328 - 0,00119(303 - 288) - 7 \cdot 10^{-6}(303 - 288)^2 = 1,41337 \text{ В},$$

$$\Delta G = 2 \cdot 96\,500 \cdot 10^3 \cdot 1,41337 = -272,78 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль},$$

$$\Delta A = \Delta G - p\Delta V.$$

Так как в этой реакции $\Delta V=0$,

$$\Delta G = \Delta A = -272,78 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}.$$

Для определения ΔH_{303} находим $\frac{\partial E}{\partial T}$:

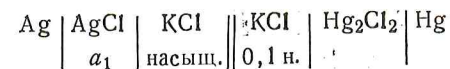
$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = -0,00119 - 7 \cdot 10^{-6}(2T - 2 \cdot 288) =$$

$$= 0,00119 - 7 \cdot 10^{-6}(2303 - 2 \cdot 228) = -0,00141,$$

$$\Delta H_{303} = 2 \cdot 96\,500 \cdot 10^3 \cdot 303(-0,00141) - 1,41337 = -385,586 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль},$$

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right) = 2 \cdot 96\,500 \cdot 10^3(-0,00141) = -272,13 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{K)}.$$

Задача 16. ЭДС цепи



равна $E=0,0525 \text{ В}$. Определить произведение растворимости хлорида серебра, пользуясь для определения активности Cl^- значением коэффициента активности хлорида калия в 0,1 н. растворе (см. табл. 35).

Решение. Потенциал 0,1 н. каломельного электрода при $T=298 \text{ K}$ равен $+0,3369$. Следовательно, потенциал интересующего электрода равен $0,3369 - 0,0525 = 0,2844$.

Активность ионов серебра определяем из выражения

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Ag}^+},$$

$$0,2844 = 0,7990 + 0,0591 \lg a_{\text{Ag}^+},$$

откуда

$$\lg a_{\text{Ag}^+} = -\frac{0,5146}{0,0591} = -8,708, \quad a_{\text{Ag}^+} = 1,96 \cdot 10^{-9}.$$

Активность ионов хлора в 0,1 н. растворе определяем, пользуясь значением $\gamma = 0,770$ (см. табл. 35) для среднего коэффициента активности хлорида калия, она составит $a_{\text{Cl}^-} = 0,1 \cdot 0,770 = 0,077$.

Отсюда произведение растворимости

$$\text{ПР} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = 1,96 \cdot 10^{-9} \cdot 0,077 = 1,51 \cdot 10^{-10}.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача 1. Через раствор CuSO_4 пропущено 5 А·ч электричества. При этом на электроде (катоде) выделилось 5,6 г меди ($m_{\text{пр}}=5,6$). Определить выход по току. [Ответ. $\eta = 94,7\%$.]

Задача 2. При пропускании электрического тока через слабоабавленную серную кислоту в течение 5 мин на катоде выделилось 40 см³ водорода, измеренных при 288 К и 748 мм рт. ст. Определите силу тока, проходящего через электролит. [Ответ. 1,08 А.]

Задача 3. Ток силой 2 А пропускался в течение 2 ч через водный раствор CuCl_2 . Сколько меди выделилось на катоде? Сколько меди выделится на катоде в тех же условиях, если хлорную медь заменить хлористой? [Ответ. 4,743 и 9,486 г.]

Задача 4. Раствор азотнокислого серебра, содержащий 14,055 г AgNO_3 в 1000 г воды, подвергался электролизу между серебряными электродами. Во вре-

мя электролиза на катоде выделилось 0,1020 г серебра. Анализ анодного слоя показал, что в нем на 40 г воды приходилось 0,4109 г серебра. Определить числа переноса Ag^+ и NO_3^- . [О т в е т. $t_+ = 0,4725$; $t_- = 0,5275$.]

Задача 5. Абсолютные скорости движения ионов $\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$ и NO_3^- при градиенте потенциала 1 В/см соответственно равны 0,00062 и 0,00074. Определить числа переноса Ca^{2+} и NO_3^- в растворе азотнокислого кальция. [О т в е т. 0,456; 0,544.]

Задача 6. Сосуд для измерения электрической проводимости наполнен раствором CuSO_4 , содержащим 0,1 моль CuSO_4 в 1 л. Поверхность каждого электрода равна 4 см². Расстояние между ними равно 0,7 см. Сопротивление слоя раствора, заключенного между электродами, равно 23 Ом. Определить удельную и эквивалентную электрическую проводимости раствора. [О т в е т. 0,0076 Ом⁻¹ × см⁻¹; 38 Ом⁻¹ · см².]

Задача 7. Определить λ° для LiBr на основании следующих данных: $\lambda_{\text{KBr}}^\circ = 151,9$; $\lambda_{\text{K}_2\text{SO}_4}^\circ = 153,3$; $\lambda_{\text{Li}_2\text{SO}_4}^\circ = 118,5$. [О т в е т. 117,1.]

Задача 8. При 298 К удельная электрическая проводимость насыщенного раствора BaSO_4 равна $4,31 \cdot 10^{-6}$. Его эквивалентная электрическая проводимость, практически равная электрической проводимости при бесконечном разведении, равна 143,5. Удельная электрическая проводимость воды равна $1,5 \cdot 10^{-6}$. Определить растворимость BaSO_4 в воде при 298 К, выразив ее в молях на литр. [О т в е т. $9,79 \cdot 10^{-6}$ моль/л.]

Задача 9. Удельная электрическая проводимость 0,05 н. раствора уксусной кислоты равна $3,24 \cdot 10^{-4}$, 0,0001 н. раствора $\text{CH}_3\text{COONa} - 7,75 \cdot 10^{-6}$. Подвижности ионов водорода и натрия соответственно равны 314,9 и 43,5. Определить константу диссоциации уксусной кислоты, считая соль полностью диссоциированной. [О т в е т. $1,76 \cdot 10^{-5}$.]

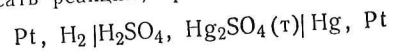
Задача 10. Константа диссоциации NH_4OH равна $1,79 \cdot 10^{-5}$. Определить концентрацию NH_4OH , при которой степень диссоциации будет равна 0,01, и эквивалентную электрическую проводимость этого раствора, если подвижности ионов NH_4^+ и OH^- соответственно равны 73,7 и 200. [О т в е т. 0,177 г-экв/л; 2,737 см²/Ом.]

Задача 11. Определить активность BaCl_2 в 0,1 молярном растворе, если $\gamma_{\pm} = 0,501$. [О т в е т. $a_2 = 5,03 \cdot 10^{-4}$.]

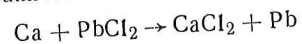
Задача 12. В одном растворе содержится 0,5 моль MgSO_4 , 0,1 моль AlCl_3 и 0,2 моль $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ на 1000 г воды. Найти ионную силу раствора. [О т в е т. $I = 3,2$.]

Задача 13. Определить средний коэффициент активности FeCl_3 в растворе, содержащем 0,001 моль FeCl_3 и 0,005 моль H_2SO_4 в 1000 г воды, воспользовавшись предельным законом Дебая — Гюккеля ($A = 0,509$). [О т в е т. 0,601.]

Задача 14. Написать реакцию, протекающую в следующем элементе:

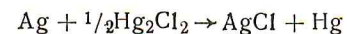


Задача 15. ЭДС гальванического элемента, работающего за счет реакции



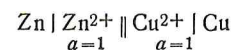
равна 0,1880 В при 298 К; $(dE/dT)_p = -4,8 \cdot 10^{-4}$ В/К. Определить тепловой эффект реакции и изменение энтропии. [О т в е т. 63795,2 Дж; $-92,5$ Дж/К.]

Задача 16. ЭДС элемента, работающего за счет реакции

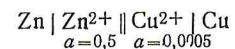


равна 0,0455 В при 298 К и 0,0421 В при 293 К. Определить ΔG , ΔH и ΔS при 298 К. [О т в е т. $-4384,8$ Дж; 65,54 Дж/К.]

Задача 17. ЭДС элемента

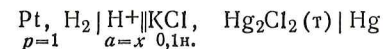


равна 1,1 В. Определить ЭДС элемента



[О т в е т. 1,0115 В.]

Задача 18. ЭДС элемента



равна 0,5 В при 298 К. Определить pH раствора, соприкасающегося с водородным электродом. [О т в е т. 2,78.]

РАЗДЕЛ VII. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Химическая кинетика — это учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени.

Изучение материала этого раздела позволяет более успешно решать вопросы интенсификации производства. Рекомендуем после ознакомления с основными понятиями (механизм, скорость реакции, молекулярность и порядок реакции, константа скорости химической реакции) и классификацией химических реакций перейти к изучению основных положений, теорий химической кинетики (теория Аррениуса, теория активных столкновений, теория переходного состояния).

Чтобы яснее понять влияние различных факторов на кинетику химической реакции, следует усвоить, что константа скорости зависит от числа активных молекул, отнесенных к единицам концентрации реагирующих веществ, и от продолжительности нахождения активных молекул в зоне взаимодействия.

Обратите особое внимание на кинетику сложных реакций (фотохимические, цепные, гомогенно-каталитические реакции). При количественном описании указанных сложных реакций научитесь применять принцип стационарных концентраций, а при описании цепных реакций изучите теорию Семенова.

Обращаем ваше внимание на сложность гетерогенных реакций, состоящих из нескольких стадий. Стадия, протекающая медленнее всех, определяет механизм и скорость гетерогенной реакции, поэтому очень важно знать, на основании каких экспериментальных данных можно определить лимитирующую стадию гетерогенной реакции. Это позволит находить действенные меры для ускорения этих реакций. Учитывая, что в большинстве многотоннажных химических производств реакции протекают в присутствии катализатора, следует особое внимание уделять учению о катализе. Надо понять, что если катализатор сохраняет неиз-

менными свои свойства после реакции, то он не может смещать состояния равновесия химической реакции, а только ускоряет момент наступления равновесия.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПРОВЕРКИ

1. Что называется скоростью химической реакции? По изменению концентрации какого из веществ обычно определяют скорость реакции?
2. Что называется молекулярностью и порядком реакции? Всегда ли они имеют одинаковое значение. Приведите примеры.
3. Какие реакции называются псевдомомолекулярными?
4. Какие реакции называются простыми и какие — сложными? Какие типы сложных реакций вам известны?
5. В чем заключается основной закон кинетики для простейших реакций (закон Гульдберга — Вааге)?
6. Каков физический смысл константы скорости реакции? Какова размерность константы скорости реакции? В каком случае константа скорости реакции связана со средней продолжительностью жизни молекул? Зависит ли константа скорости реакций 1-го, 2-го и 3-го порядков от концентрации реагирующих веществ, от объема системы, от времени, от температуры?
7. Проанализируйте интегральную форму кинетических уравнений 1-го и 2-го порядков и при каких условиях концентрация продукта изменяется со временем линейно?
8. От чего зависит и от чего не зависит константа скорости химической реакции?
9. Как выводится уравнение для расчета константы скорости реакций 1-го, 2-го и 3-го порядков (при разных концентрациях)?
10. Что называется периодом полураспада и как он зависит от начальной концентрации реагирующих веществ для реакций 1-го, 2-го и 3-го порядков?
11. Какие методы определения порядка реакций вам известны и на чем они основаны?
12. Исходя из каких положений определяют скорость сложной химической реакции?
13. В чем заключается принцип независимости элементарных стадий сложных реакций?
14. Как рассчитать константу скорости прямой реакции, если известна константа скорости обратной реакции? Существует ли связь между константами скорости прямой и обратной реакций и максимальной работой этого процесса?
15. Каким уравнением будет описываться кинетика реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ при условии, что вторая стадия протекает значительно быстрее, чем первая?
16. Изобразите графически и напишите уравнения зависимости концентрации веществ А, В и С от времени для реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Какие особенности характерны для кривой накопления вещества С при условии, что скорость второй стадии наибольшая?
17. Что такое период индукции?
18. На чем основан принцип квазистационарных концентраций Боденштейна? Чем ограничивается его применимость?
19. Напишите и решите систему уравнений для реакции $A \xrightarrow{k_1} B \xrightleftharpoons[k_3]{k_2} C$.

Рассмотрите предельные случаи очень высоких и очень низких давлений (в том числе частный случай, когда $k_1 = k_2 = k_3$). Примените метод стационарных концентраций для количественной оценки характера изменения концентраций компонентов А, В, С.

20. В чем заключается теория химических реакций Аррениуса?
21. Как зависит константа скорости химической реакции от температуры?
22. Как термодинамически можно вывести уравнение Аррениуса? Кем был дан этот вывод?
23. Что такое энергия активации химической реакции, от чего она зависит?
24. На основании кривой распределения Максвелла — Больцмана дать качественное объяснение влиянию температуры и катализатора на константу скорости химической реакции.
25. Как, следуя представлениям Алексева о природе активных молекул, дается молекулярно-кинетический вывод уравнения Аррениуса? Какой при этом является физический смысл постоянной уравнения Аррениуса?
26. Что такое стерический фактор, чем обуславливается его возникновение?
27. На основании каких данных рассчитывается энергия активации химических реакций аналитически и графически?
28. В чем заключаются основные положения теории переходного состояния, позволяющие вывести уравнение скорости химической реакции?
29. Что происходит с реагирующими молекулами при прохождении активным комплексом вершины потенциального барьера? Каково время существования комплекса? Какие физические представления соответствуют понятию «средняя скорость прохождения комплекса через барьер»? Как выражается эта величина через молекулярные параметры комплекса? Зависит ли скорость прохождения комплекса через барьер от высоты барьера?
30. Что представляет собой поверхность потенциальной энергии для системы трех линейно расположенных атомов? Изобразите сечение поверхности вертикальными плоскостями, параллельными осям координат, и плоскостью, проходящей через начало координат и перевальную точку.
31. В каких случаях константы скорости реакции, рассчитанные по числу активных соударений, будут совпадать с рассчитанными с помощью теории активного комплекса?
32. Объясните смысл стерического фактора с точки зрения теории абсолютных скоростей (статистический вариант). Как объяснить, что с увеличением молекулярной массы реагирующих молекул фактор p должен уменьшаться? Влияет ли конфигурация активированного комплекса на величину p ? Разобрать случай линейного и нелинейного комплексов.
33. Что значит отрицательное значение изменения энтропии при образовании активированного комплекса?
34. Как влияет энтропийный множитель на скорость химического процесса?
35. Используя принцип стационарных концентраций Боденштейна, выведите уравнение для скорости мономолекулярных реакций согласно схеме Линдемана. Как в этом случае зависит константа реакции 1-го порядка от ее начального давления?
36. В чем заключается сходство кинетики сопряженных реакций со сложными последовательными реакциями? Чем можно объяснить это сходство?
37. Что такое фактор индукции? От каких параметров он зависит?

38. Какие реакции называются фотохимическими? Каким законам они подчиняются? Что такое квантовый выход? Почему он для некоторых реакций равен или меньше единицы, а у других он значительно больше единицы?
39. Какие реакции называются цепными, в чем заключаются их особенности? Как объясняет Н. Н. Семенов зависимость скорости цепной реакции от давления, если реакция протекает в газовой фазе?
40. В чем заключается гомогенный и гетерогенный механизм обрыва цепей? Расскажите о кинетическом и диффузионном механизмах в случаях гетерогенного обрыва, о роли третьей частицы и стенки.
41. Как зависит скорость элементарных стадий цепных реакций от давления? Дать зависимость скоростей неразветвленных цепных реакций от скорости зарождения в случае линейного и квадратичного обрыва цепей.
42. На примере реакции окисления водорода расскажите о кинетике цепных реакций.
43. Как зависит скорость разветвленной цепной реакции от давления при постоянной температуре? От чего зависят пределы самовоспламенения в разветвленных цепных реакциях? Как изменится течение разветвленной цепной реакции в системе, находящейся несколько выше второго предела, если откатить часть газовой смеси?
44. Как влияет среда, в которой протекает химическая реакция, на константу скорости химической реакции?
45. Чем отличается физическая адсорбция от химической? Что такое активированная адсорбция? В каких областях температур проявляется различие между видами адсорбции?
46. Что такое изотерма адсорбции?
47. Какие предположения делаются при выводе уравнения Лэнгмюра? Соответствуют ли эти предположения реальности? Выведите уравнение Лэнгмюра: а) для смеси двух веществ; б) для адсорбции одного вещества на поверхности, содержащей два вида центров.
48. Выведите уравнение Гиббса. Какие основные понятия используются при этом? Объясните физический смысл величины адсорбции по Гиббсу. Выведите изотерму Генри с помощью уравнения Гиббса.
49. Как используются уравнения изотерм адсорбции при выводе уравнений скорости гетерогенных каталитических реакций? Перечислите основные типы используемых изотерм. Поясните правомерность применения равновесных изотерм в кинетике.
50. Как меняется дифференциальная теплота адсорбции по мере заполнения поверхности адсорбента адсорбированным паром в случае однородной и неоднородной поверхности?
51. В чем сущность методов определения удельной поверхности по изотерме Лэнгмюра, по БЭТ, по адсорбции из раствора? Рассмотреть случаи сильной и слабой адсорбции вещества из раствора.
52. Какие вы знаете уравнения изотерм адсорбции, в которых учитывается взаимодействие адсорбат — адсорбент?
53. Что называется катализатором и чем он отличается от инициатора реакции?
54. Как влияет катализатор (его количество, структура, промоторы) на кинетику химической реакции?
55. Каковы особенности гетерогенных реакций? Из каких стадий может состоять гетерогенная реакция?
56. По каким признакам можно судить, какая стадия является лимитирующей в гетерогенной реакции — химическое взаимодействие или процесс диффузии?
57. Как классифицируются каталитические реакции?
58. В чем заключается теория гомогенно-каталитических реакций? Приведите примеры гомогенно-каталитических реакций.
59. Объясните причину изменения энергии активации процесса при введении в систему катализатора, находящегося в одной фазе с реагирующими веществами.
60. Каким кинетическим уравнением описывается гетерогенно-каталитическая реакция, если ее скорость определяется адсорбционно-десорбционными процессами? Каков возможный предел изменения кажущегося порядка реакции?
61. Какова роль промотора и на чем основано действие, способствующее увеличению активности катализатора?
62. В чем заключается мультиплетная теория катализа Баландина, можно ли на основании этой теории предсказать структуру катализатора для данной реакции?
63. В чем заключается теория катализа Кобозева (теория активных ансамблей)?
64. Какие другие теории гетерогенного катализа вам известны?
65. В чем специфичность действия отдельных катализаторов?
66. Какие реакции называются автокаталитическими? Приведите примеры.
67. Какие процессы происходят на электродах при электролизе?
68. В чем особенность электродных реакций по сравнению с обычными химическими?
69. Покажите, что скорость электрохимической реакции пропорциональна силе тока.
70. Назовите основные стадии электрохимической реакции.
71. По какой величине можно судить о скорости реакции в процессе электролиза? Что называется напряжением разложения и как оно определяется? Как определяется выход по току?
72. Что называется перенапряжением при электролизе и каковы причины его возникновения?
73. Какие виды поляризации имеют место при электролизе, по каким признакам можно определить вид поляризации?
74. На основании каких экспериментальных данных определяется энергия активации электрохимической реакции?
75. Какие стадии определяют процесс выделения водорода на катоде? При каких условиях скорость какой из стадий будет наименьшей?
76. Сформулируйте основные положения теории замедленного разряда для ионов гидроксония. Выведите уравнение, связывающее перенапряжение с плотностью тока.
77. Напишите уравнение Тафеля и расскажите, меняются ли величины «а» и «b», входящие в него при замене одного электрода другим?
78. Какую роль при изучении электрохимической кинетики играют поверхность электрода, его химическая природа, поляризуемость и способность к адсорбции?

РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

Задача 1. Разложение N_2O_5 является реакцией первого порядка, константа скорости которой равна $0,002 \text{ мин}^{-1}$ при $T=300 \text{ К}$. Определить, сколько процентов N_2O_5 разложится за 2 ч.

Решение. Константа скорости реакции первого порядка, как видно из уравнения

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$

не зависит от способа выражения концентрации. Примем $c_0=100$, тогда $c=100-x$, где x — искомая величина, показывающая, сколько процентов разложится за время $t=120 \text{ мин}$. После подстановки получим

$$0,002 = \frac{2,303}{120} \lg \frac{100}{100-x}, \text{ откуда } x = 21,38\%$$

Задача 2. Константа скорости реакции $CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ равна $5,4 \text{ мин}^{-1} (\text{кмоль/м}^3)^{-1}$ при $T=298 \text{ К}$. Сколько процентов эфира прореагирует за 10 мин, если исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны $0,02 \text{ кг-экв/м}^3$?

Решение. По уравнению

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right)$$

определим c :

$$5,4 = \frac{1}{10} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{0,02} \right),$$

откуда $c=0,0096$, т. е. через 10 мин после начала реакции концентрация эфира стала равной $0,0096$. Исходная концентрация была равна $0,02$. Следовательно, уменьшение концентрации равно $0,02 - 0,0096 = 0,0104$, что составит $\frac{0,0104 \cdot 100}{0,02} = 52\%$ от исходной концентрации. Таким образом, за 10 мин прореагировало 52% эфира.

Задача 3. Во время реакции $CH_3COCH_3(g) \rightarrow C_2H_4 + H_2 + CO$ общее давление изменяется так:

$t, \text{ мин}$	0	6,5	13,0	19,9
$p, \text{ Па}$	41589,6	54386,4	65050,4	74914,6

Необходимо показать, что реакция является реакцией первого порядка, и найти среднее значение константы скорости при температуре опыта.

Решение. Если реакция является реакцией первого порядка, то константа скорости, вычисленная по уравнению

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$

для любого момента времени, должна оставаться постоянной, в чем нам и предстоит убедиться. В уравнение входит отношение концентрации исходного вещества в начальный момент и момент t . Его можно заменить отношением парци-

альных давлений исходного вещества в те же моменты времени, так как давление газа пропорционально его концентрации (при $T=\text{const}$).

Каждое давление, приведенное в условии задачи (за исключением первого), — это суммарное давление всех четырех газов (см. реакцию), а для вычисления константы скорости нужно только давление ацетона. Пусть в момент t $p_{C_2H_4}=x$, тогда $p_{H_2}=x$, $p_{CO}=x$ и $p_{(CH_3)_2CO}=p_0-x$, где p_0 — начальное давление ацетона. Общее давление p в любой момент $p=p_0-x+x+x=p_0+2x$, откуда

$$x = \frac{p-p_0}{2}; \quad p_0-x = \frac{3p_0-p}{2}$$

Заменяем отношение концентраций отношением давлений

$$\frac{c_0}{c} = \frac{p_0}{p_0-x} = \frac{2p_0}{3p_0-p}$$

тогда

$$k = \frac{2,303}{t} \lg \frac{2p_0}{3p_0-p}$$

Подставляем числовые значения:

$$k_I = \frac{2,303}{6,5} \lg \frac{2 \cdot 41589,6}{3 \cdot 41589,6 - 54386,4} = 0,0256;$$

$$k_{II} = \frac{2,303}{13,0} \lg \frac{2 \cdot 41589,6}{3 \cdot 41589,6 - 65050,4} = 0,0255;$$

$$k_{III} = \frac{2,303}{19,9} \lg \frac{2 \cdot 41589,6}{3 \cdot 41589,6 - 74914,6} = 0,0257.$$

Константа скорости постоянна в пределах неизбежных ошибок опыта. Следовательно, эта реакция является реакцией первого порядка.

Задача 4. При взаимодействии брома и этилового спирта были получены следующие данные:

$t, \text{ мин}$	0	4
$c_1, \text{ моль/л}$	0,00814	0,00610
$c_2, \text{ моль/л}$	0,00424	0,00314

Определить порядок реакции.

Решение. Определяем порядок реакции дифференциальным методом:

$$n = \frac{\lg w_1 - \lg w_2}{\lg c_1 - \lg c_2}$$

Согласно данным условия задачи используем не истинную, а среднюю скорость $\Delta c/\Delta t = w$, концентрации c_1 и c_2 также необходимо взять средние:

$$c_1 = \frac{0,00814 + 0,00610}{2} = 0,00712,$$

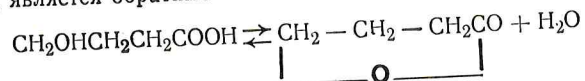
$$c_2 = \frac{0,00424 + 0,00314}{2} = 0,00369.$$

Подставляем необходимые данные в уравнение

$$n = \frac{\lg \frac{\Delta c_1}{\Delta t} - \lg \frac{\Delta c_2}{\Delta t}}{\lg c_1 - \lg c_2}$$

$$n = \frac{\lg \frac{0,00814 - 0,00610}{4} - \lg \frac{0,00424 - 0,00314}{4}}{\lg 0,00712 - \lg 0,00369} = 0,91 \approx 1.$$

Задача 5. Превращение γ -оксимасляной кислоты в γ -лактон, протекающее в водной среде, является обратимой мономолекулярной реакцией:



В результате проведенных опытов были получены следующие данные:

t , мин	21	50	100	120	160	220	∞
x , моль лактона	2,41	4,96	8,11	8,90	10,35	11,55	13,28

Начальная концентрация γ -оксимасляной кислоты $a=18,23$. Рассчитать константы скорости прямой и обратной реакций, а также константу равновесия.
Решение. Константа равновесия рассчитывается по уравнению

$$k_{\text{равн}} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{b + x_\infty}{a - x_\infty}$$

$$a = 18,23; \quad b = 0; \quad x_\infty = 13,28;$$

$$k_{\text{равн}} = \frac{13,28}{18,23 - 13,28} \approx 2,683.$$

Значение k_1+k_2 определяется по уравнению

$$k_1 + k_2 = \frac{2,3}{t} \lg \frac{A}{A-x}, \quad \text{где } A = \frac{k_1 a - k_2 b}{k_1 + k_2};$$

так как $b=0$, то

$$A = \frac{\frac{k_1}{k_2} a}{\frac{k_1}{k_2} + 1} = \frac{a K_{\text{равн}}}{K_{\text{равн}} + 1},$$

откуда

$$A = \frac{18,23 \cdot 2,683}{2,683 + 1} = 13,28 = x_\infty.$$

Тогда для $t=21$ мин определяется

$$k_1 + k_2 = \frac{2,3}{21} \lg \frac{13,28}{13,28 - 2,41} = 0,0095.$$

Произведя подобные расчеты для других моментов времени, получим остальные значения k_1+k_2 , которые приведены ниже:

t	21	50	100	120	160	220
k_1+k_2	0,0095	0,0093	0,0096	0,0091	0,0094	0,0092

Отсюда находим среднее значение (k_1+k_2) , а затем — значения k_1 и k_2 :

$$(k_1 + k_2)_{\text{ср}} = 0,0093,$$

так как

$$\frac{k_1}{k_2} = 2,683; \quad k_1 + k_2 = 0,0093, \quad \text{то } k_2 \cdot 2,683 + k_2 = 0,0093;$$

$$k_2 = \frac{0,0093}{3,683} = 0,0025; \quad k_1 = 2,683 \cdot 0,0025 = 0,0068.$$

Задача 6. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от $T_1=298$ К до $T_2=373$ К, если энергия активации равна $126,610 \times 10^6$ Дж/кмоль?

Решение. Скорость реакции возрастает с повышением температуры во столько раз, во сколько возрастает константа скорости. Следовательно, для ответа на вопрос задачи нужно найти отношение $\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}$ из уравнения Аррениуса:

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{2,303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{125,610 \cdot 10^6 \cdot 75}{2,303 \cdot 8,315 \cdot 10^3 \cdot 298 \cdot 373} = 4,43;$$

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = 2,692 \cdot 10^4.$$

Задача 7. Опытное значение константы скорости реакции образования этана из этилена и водорода: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$ при 787 К равно $1,77 \cdot 10^{-2}$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Приняв средний диаметр реагирующих молекул равным $2,0 \cdot 10^{-8}$ см, вычислить истинную энергию активации этой реакции. Стерический множитель равен 0,05.

Решение. Согласно теории соударений константа скорости реакции может быть определена по уравнению

$$k' = p\pi (r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8kT(m_A + m_B)}{\pi m_A m_B}} e^{-E/RT},$$

где k' — константа скорости реакции, см³/(молекул·с).

Для того чтобы перевести размерность константы k' в размерность константы, указанную в условии задачи, необходимо k' умножить на постоянную Авогадро и разделить на 1000, т. е.

$$k = p\pi (r_A + r_B)^2 \sqrt{\frac{8RT(M_A + M_B)}{\pi M_A M_B}} \frac{N_A}{1000} e^{-E/RT};$$

подставив соответствующие данные в это уравнение, найдем значение E :

$$1,77 \cdot 10^{-2} = 0,05 \cdot 3,14 (2,0 \cdot 10^{-8})^2 \sqrt{\frac{8,8,314 \cdot 10^7 \cdot 787 (28 + 2)}{3,14 \cdot 28 \cdot 2}} \times \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{1000} e^{-\frac{E}{8,314 \cdot 787}}$$

После некоторых преобразований получим

$$\frac{E}{8,314 \cdot 787} = +27,152; E = 177\,659 \text{ Дж/моль,}$$

или $E = 177,659 \text{ кДж/моль.}$

Задача 8. Для температурной зависимости константы скорости разложения винилэтилена на этилен и ацетальдегид уравнение имеет следующий вид:

$$k = 2,7 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{4300}{RT}\right).$$

Определить энтропию активации этой реакции при $T = 803 \text{ К}$, предположив, что $E = \Delta H^\ddagger + RT$.

Решение. Согласно теории переходного состояния константа скорости реакции определяется по уравнению

$$k = e^{-\frac{kT}{h}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E}{RT}};$$

так как предполагается, что $\Delta H^\ddagger = E - RT$, уравнение имеет вид

$$k = e^{-\frac{kT}{h}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E}{RT}};$$

сравнивая полученное уравнение с уравнением, приведенным в условии задачи, получаем

$$e^{-\frac{kT}{h}} e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} = 2,7 \cdot 10^{11};$$

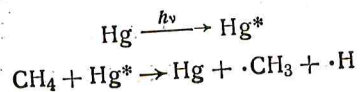
отсюда

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{R} = \frac{2,7 \cdot 10^{11} h}{kT e} = \frac{2,7 \cdot 10^{11} \cdot 6,6256 \cdot 10^{-34}}{803 \cdot 1,3850 \cdot 10^{-23} \cdot 2,7} = 0,0059769,$$

тогда

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{8,314} = -5,119853; \Delta S^\ddagger = -42,566 \text{ Дж/моль.}$$

Задача 9. Реакция окисления CH_4 кислородом $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ проводилась при помощи фотосенсибилизации:



Радикалы CH_3 реагируют с O_2 , давая смесь продуктов $\text{CO}_2, \text{CO}, \text{HC}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{N} \end{smallmatrix}$.

Основной продукт реакции — диоксид углерода CO_2 . Количество прореагировавшего CH_4 — $6,1 \cdot 10^4$ молекул/с. Энергия облучения $8,7 \cdot 10^{-14}$ Дж/с, температура опыта $T = 298 \text{ К}$, длина волны $\lambda = 253,7 \text{ нм}$. Определить квантовый выход реакции.

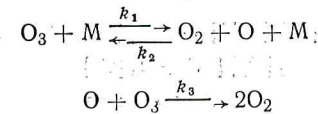
Решение. Квантовым выходом называется отношение числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов:

$$\gamma = \frac{N'}{\frac{\epsilon}{h\nu}},$$

где N' — число прореагировавших молекул; ϵ — количество поглощенной световой энергии; $h\nu$ — энергия одного светового кванта. Следовательно, квантовый выход реакции

$$\gamma = \frac{N'}{\frac{\epsilon}{hc\omega}} = \frac{N'hc}{\epsilon\lambda} = \frac{6,1 \cdot 10^4 \cdot 6,62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{8,7 \cdot 10^{-14} \cdot 253,7 \cdot 10^{-9}} = 0,55.$$

Задача 10. Реакция термического разложения озона протекает по механизму



где M — валентно-насыщенная молекула.

Используя метод стационарных концентраций, получить уравнение для скорости разложения озона:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_3[\text{O}_3]^2[\text{M}]}{k_2[\text{O}_2][\text{M}] + k_3[\text{O}_3]}$$

По этому уравнению и энергиям активации $E_1 = 103,0 \text{ кДж/моль}$; $E_2 = 0 \text{ кДж/моль}$; $E_3 = 12,6 \text{ кДж/моль}$. Вычислить эффективную энергию активации для реакции разложения озона: а) при полном отсутствии кислорода; б) в избытке кислорода.

Решение. Скорость расходования озона в изучаемой кинетической системе равна разности скоростей расходования и образования озона во всех элементарных стадиях этого процесса:

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = w_p - w_0 = k_1[\text{O}_3][\text{M}] - k_2[\text{O}_2][\text{M}] + k_3[\text{O}][\text{O}_3]. \quad (1)$$

Так как в кинетическое уравнение изучаемого процесса входит свободный радикал кислорода (высокоактивная частица), ее следует исключить и заменить концентрацией реагирующих частиц. Для этого составим кинетическое уравнение скорости накопления атомов кислорода:

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = w_0 - w_p = k_1[\text{O}_3][\text{M}] - k_2[\text{O}_2][\text{O}][\text{M}] - k_3[\text{O}][\text{O}_3]. \quad (2)$$

Согласно принципу стационарности

$$\frac{d[O]}{dt} = 0,$$

тогда уравнение (2) превращается в уравнение

$$k_1 [O_3] [M] - k_2 [O_2] [O] [M] - k_3 [O] [O_3] = 0. \quad (3)$$

Отсюда концентрация атомов кислорода равна

$$[O] = \frac{k_1 [O_3] [M]}{k_2 [O_2] [M] + k_3 [O_3]}. \quad (4)$$

Подставив уравнение (4) в уравнение (1), получим

$$\frac{d[O_3]}{dt} = k_1 [O_3] [M] - k_2 [O_2] [M] \frac{k_1 [O_3] [M]}{k_2 [O_2] [M] + k_3 [O_3]} + k_3 [O_3] \frac{k_1 [O_3] [M]}{k_2 [O_2] [M] + k_3 [O_3]}; \quad (5)$$

после несложных преобразований получим искомое уравнение

$$\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [O_3] [O_2] [M]^2 + k_3 k_1 [O_3]^2 [M] - k_2 k_1 [O_2] [O_3] [M]^2 + k_3 k_1 [O_3]^2 [M]}{k_2 [O_2] [M] + k_3 [O_3]} = \frac{2k_1 k_3 [O_3]^2 [M]}{k_2 [O_2] [M] + k_3 [O_3]}. \quad (6)$$

а) При полном отсутствии кислорода уравнение (6) превращается в уравнение

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = 2k_1 [O_3] [M],$$

$$E_{эфф} = E_1 = 103,0 \text{ кДж/моль};$$

б) в избытке кислорода в уравнение

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1 k_3 [O_3]^2}{k_2 [O_2]},$$

$$k_{эфф} = \frac{k_1 k_3}{k_2}.$$

Отсюда $E_{эфф} = E_1 + E_3 - E_2 = 103,0 + 12,6 = 115,6 \text{ кДж/моль}$.

Задача 11. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ растворяется в воде при $T = 298 \text{ К}$. Скорость перемешивания постоянна. Объем жидкой фазы 1 л. Поверхность твердой фазы (S) неизменна и равна $31,55 \text{ см}^2$. Коэффициент диффузии $D = 1,45 \text{ см}^2/\text{сут}$.

Экспериментальные данные:

t , мин	0	5	10
Концентрация раствора, г/50 см^3	0,027	0,048	0,063

1. Установить тип потока.

2. Вычислить растворимость C_s (г/50 см^3) при температуре опыта.

3. Найти константу скорости растворения $k = DS/(\delta V)$.

4. Найти толщину приповерхностного слоя δ .

Решение. 1. В ходе растворения меняется концентрация раствора, поэтому $(C_s - C)/\delta \neq \text{const}$. Поток не стационарен.

2. Вычисляем растворимость C_s по уравнению

$$k = \frac{2,3}{t_2 - t_1} \lg \frac{C_s - C_1}{C_s - C_2}.$$

Это уравнение получено путем интегрирования $\frac{dc}{dt} = k(C_s - C)$:

$$k = \frac{2,3}{5} \lg \frac{C_s - 0,027}{C_s - 0,048} = \frac{2,3}{10} \lg \frac{C_s - 0,027}{C_s - 0,063},$$

отсюда получаем $C_s = 0,1031 \text{ г/50г}$ раствора.

3. Вычисляем константу растворения k :

$$k = \frac{2,3}{5} \lg \frac{0,1031 - 0,027}{0,1031 - 0,048} = 6,45 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}.$$

4. По уравнению $k = DS/(\delta V)$ рассчитываем δ :

$$\delta = \frac{DS}{kV} = \frac{1,45 \cdot 31,55 \cdot 10^{-3}}{6,45 \cdot 10 \cdot 24 \cdot 60} = 4,95 \cdot 10^{-4} \text{ см}.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

Задача 1. Превращение пероксида бензола в диэтиловый эфир (реакция первого порядка) при 333 К прошло за 10 мин на 75,2%. Вычислить константу скорости реакции. [Ответ. 0,140 мин^{-1} .]

Задача 2. При взаимодействии хлористого бензола и бромистого аллила в метиловом спирте при 303 К были получены следующие данные:

t , мин	60	180	320	400	510
Количество прореагировавшего вещества	0,00588	0,01666	0,02774	0,03367	0,04103

Начальные концентрации обоих веществ были равны 0,2 моль/л. Определить константу скорости реакции. [Ответ. $k_{ср} = 25,3 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.]

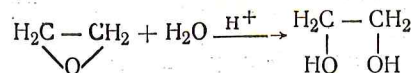
Задача 3. При изучении взаимодействия между ионами брома и хлорноватистой кислоты $ClO^- + Br^- \rightarrow BrO^- + Cl^-$ смешивали 10 мл 0,1 н. раствора хлорноватистого натрия, 48 мл 0,5 н. раствора гидроксида натрия и 21 мл дистиллированной воды; смесь помещали в термостат при 298 К. К смеси добавляли 81 мл 1%-ного раствора бромистого калия также при 298 К. Через определенные промежутки времени (t) отбирали пробы и определяли в них содержание иона BrO^- . Результаты анализов следующие:

t , мин	0	3,65	7,65	15,05	26,00	47,60	90,60
Концентрация $[BrO^-] \times 10^2$, моль/л $^{-1}$	0	0,0560	0,0913	0,1420	0,1801	0,2117	0,2367

Концентрации $NaClO$ и KBr в реакционной смеси при $t=0$ равны 0,003230 М и 0,002508 М соответственно, рН раствора 11,28. Определить порядок реакции и

константу скорости. [Ответ. Реакция второго порядка; $k_{ср} = 23,62 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.]

Задача 4. Для изучения кинетики реакции



готовили раствор с исходными концентрациями 0,007574 М хлорной кислоты и 0,12 М оксида этилена.

Ход реакции контролировали dilatометрически (измерение объема раствора как функции времени). При 293 К получены следующие данные:

t , мин	0	30	60	135	300	∞
Показания dilatометра	18,48	18,05	17,62	16,75	15,22	12,29

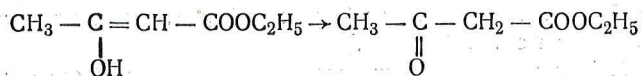
Определить порядок реакции по этилену и константу скорости. [Ответ. Реакция первого порядка; $k_{ср} = 2,46 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.]

Задача 5. Исследовалась кинетика каталитического распада аммиака на простые вещества на вольфрамовой нити, нагретой до 1373 К. Было найдено, что время, необходимое для разложения половины всего количества аммиака (причем вначале азот и водород отсутствуют), зависит от начального давления аммиака следующим образом:

p , мм рт. ст.	265	130	58
$t^{1/2}$, мин	7,6	3,7	1,7

Определить: а) порядок реакции; б) константу скорости. [Ответ. Реакция нулевого порядка; $k_{ср} = 17,3 \text{ (мм рт. ст.)} \cdot \text{мин}^{-1}$.]

Задача 6. При 300 К протекает реакция по уравнению

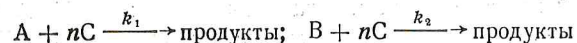


Получены следующие результаты:

t , мин	0	4,25	6,50	9,17	12,0	14,17
Енольная форма, %	88	84	80	76,3	72,0	69
t , мин	17,5	20,83	24,25	27,5	72,5	∞
Енольная форма, %	65	61	57	53	49	2

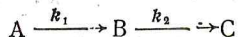
Покажите, что превращение енольной формы в кетонную представляет собой обратимую мономолекулярную реакцию. Вычислите константы скоростей прямой и обратной реакций. [Ответ. $k_2 = 0,000334 \text{ мин}^{-1}$; $k_1 = 0,01637 \text{ мин}^{-1}$.]

Задача 7. В системе протекают две параллельные реакции по уравнениям:



Отношение $k_1/k_2 = 10$. Рассчитайте количество (%) вещества В, которое прореагирует в момент, когда вещество А будет израсходовано на 99,5%. [Ответ. 41,13%.]

Задача 8. В системе осуществляется такая последовательность реакций:



максимальная концентрация вещества В равна 0,77[A]₀ и достигается через

170 мин после начала реакции. Рассчитайте k_1 и k_2 . [Ответ. $k_1 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.]

Задача 9. При повышении температуры от 333 до 343 К константа скорости реакции возросла в два раза. Вычислите энергию активации этой реакции. [Ответ. $E = 65,6 \text{ кДж/моль}$.]

Задача 10. При изучении кинетики бимолекулярной реакции были получены следующие данные:

T , К	565,2	572,4	605,6
k , см ³ /(моль·с)	69	84	200

Рассчитать энергию активации и предэкспоненциальный множитель. [Ответ. $k = 4,1 \cdot 108 e^{-73200/RT}$.]

Задача 11. Определите энергию активации и предэкспоненциальный множитель реакции из следующей зависимости времен полупревращения от температуры.

T , К	802,7	811,7	823,7	833,3	842,2
$t^{1/2}$, с	66,5	43,3	29,6	19,3	14,6
$p_{нач}$, Па	203	205	199	200	201

Реакция подчиняется порядку $3/2$. [Ответ. $k = 1,1 \cdot 10^{14} e^{-222400/RT}$.]

Задача 12. В растворе содержится 0,1 моль этилацетата и 0,1 моль NaOH. При 283,2 К в течение 15 мин омыляется 10% эфира, а при 298,2 К за тот же промежуток времени 20%. Вычислить количество эфира, которое омылится в течение 5 мин при 313,2 К. [Ответ. $k_{283} = 7,05 \cdot 10^{-3}$; $k_{312} = 29 \cdot 10^{-3}$; $k_{298} = 14,9 \cdot 10^{-3}$; 1,3.]

Задача 13. Опытное значение константы скорости разложения диметилового эфира $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ равно $0,54 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $p = 0,731 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Приняв диаметр молекулы эфира равным $4,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}$, вычислить с помощью теории столкновений энергию активации этой реакции, если учесть, что вычисленная константа скорости реакции в $4,3 \cdot 10^4$ раза меньше опытной. [Ответ. $E = 256,65 \times 10^3 \text{ Дж} = 256,65 \text{ кДж}$.]

Задача 14. Для гидролиза сульфамидной кислоты константа скорости реакции $k = 1,16 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при $T = 363 \text{ К}$, энергия активации $E = 127,49 \text{ кДж/моль}$. Из этих данных найти ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger реакции. [Ответ. $\Delta G^\ddagger = 110,35 \text{ кДж/моль}$, $\Delta H^\ddagger = 124,56 \text{ кДж/моль}$; $\Delta S^\ddagger = 39,29 \text{ Дж/(моль} \times \text{К)}$.]

Задача 15. На основе следующих данных оцените квантовый выход γ разложения уранилосалата для каждой длины волны:

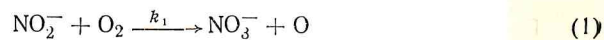
Длина волны, нм	Доля разложившегося оксалата	Число разложившихся молекул $\times 10^{-18}$	Число поглощенных фотонов $\times 10^{-18}$
365,5	0,0592	5,18	10,58
365,5	0,0498	4,32	8,93
435,8	0,0242	2,10	3,64
435,8	0,0208	1,79	3,10

[Ответ. $\gamma_1 = 0,490$; $\gamma_2 = 0,483$; $\gamma_3 = 0,576$; $\gamma_4 = 0,577$.]

Задача 16. При освещении от источника с $\lambda=400$ нм было получено по реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ 100 г фосгена; количество поглощенной газом лучистой энергии $E_{\text{абс}} = 3 \cdot 10^2$ Дж. Рассчитать квантовый выход, т. е. отношение числа элементарных процессов к числу поглощенных квантов. [Ответ. $\gamma = 10^3$.]

Задача 17. Определить для образования 1 моль озона при квантовом выходе $\gamma=3$ количество лучистой энергии при $\lambda=207$ нм, которое поглотит кислород, превращаясь в озон $3\text{O}_2 = 2\text{O}_3$. [Ответ. $29 \cdot 10^4$ Дж на 1 моль.]

Задача 18. Для реакции нитрита натрия с кислородом предложен следующий механизм:



а) Покажите, что

$$\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = k_1 [\text{NO}_2^-] [\text{O}_2] \left(1 + \frac{k_2 [\text{NO}_2^-]}{k_3 [\text{O}] + k_2 [\text{NO}_2^-]} \right);$$

б) покажите, что уравнение, приведенное в пункте (а), переходит в следующее уравнение:

$$\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = 2k_1 [\text{NO}_2^-] [\text{O}_2],$$

если принять, что реакция (3) гораздо медленнее реакции (2).

Задача 19. В кювете, заполненной водой, находится таблетка бензойной кислоты. В верхней части сосуда вода все время течет и концентрация $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в потоке равна 0. Концентрация в насыщенном растворе $C_S = 0,524$ моль/л; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ растворяется и диффундирует к протекающей воде. Температура опыта $T = 298$ К. Площадь растворенной таблетки $S_{\text{табл}} = 2$ см², а масса $m = 1$ г, коэффициент диффузии $D = 0,75$ см²/сут. Определить: 1) является ли этот процесс стационарным; 2) сколько бензойной кислоты в указанных условиях растворяется за сутки. [Ответ. 1) Процесс стационарен; 2) $C = 7,2 \cdot 10^{-5}$ моль или $8,8 \cdot 10^{-3}$ г.]

Задача 20. Таблетка бензойной кислоты с поверхностью $S = 2$ см² помещена в раствор бензойной кислоты (10 л), энергично размешиваемой, $C = 0,003$ моль/л при $T = 298$ К, коэффициент диффузии $D = 0,75$ см²/сут, растворимость $C_S = 0,024 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В процессе, при котором за 15 мин в раствор перешло 0,0029 моль $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, концентрация раствора практически не меняется.

1. Можно ли считать процесс растворения стационарным?

2. Применимо ли здесь уравнение Шукарева?

3. Чему равна толщина δ поверхностного слоя?

4. От чего зависит толщина приповерхностного слоя?

[Ответ. 1) Процесс стационарный; 2) применимо; 3) $\delta = 1,1 \cdot 10^{-4}$ см; 4) зависит от числа оборотов мешалки.]

Задача 1

На основании приведенных в табл. 26 данных о свойствах водных растворов вещества А выполнить следующие задания.

1. Построить график зависимости удельной и эквивалентной электрических проводимостей от разведения.

2. Проверить, подчиняется ли водный раствор вещества А закону разведения Оствальда.

3. Если раствор вещества является раствором слабой кислоты или слабого основания, определить, при какой концентрации степень диссоциации вещества в растворе равна 0,1 и чему равно рН данного раствора.

4. Если раствор является сильной кислотой или основанием, вычислить его рН при $c = 0,1$ кмоль/м³ с учетом ионной силы раствора.

5. Для слабого электролита вычислить константу диссоциации K_d и эквивалентную электрическую проводимость при бесконечном разведении, не используя при этом данных о подвижности ионов.

6. Для сильного электролита на основании зависимости эквивалентной электрической проводимости от \sqrt{c} , которая дается уравнением Кольрауша $\lambda = \lambda_\infty - a \sqrt{c}$, рассчитать графическим методом эквивалентную электрическую проводимость при бесконечном разведении и постоянную уравнения.

7. Для слабых кислот и оснований рассчитать теплоту диссоциации и при одной из температур — изменение энергии Гельмгольца (ΔA) при диссоциации.

Задача 2

Удельное сопротивление насыщенного раствора труднорастворимой соли А при температуре T равно r (табл. 27). Удельное сопротивление воды при той же температуре равно $r_{\text{H}_2\text{O}}$ (величины удельного сопротивления воды при одной и той же температуре разные, так как исследователи брали воду различной чистоты). Найдите растворимость соли А в воде и произведение растворимости. Произведение растворимости приближенно можно рассчитать по уравнению $L = c_+ c_-$, где c_+ и c_- — концентрация ионов, моль/м³.

Молярные электрические проводимости при температуре T и бесконечном разведении для веществ В, С и D равны; $\mu_\infty^B, \mu_\infty^C, \mu_\infty^D$ приведены в табл. 28.

Задача 3

Для окислительно-восстановительного элемента типа $\text{Pt} | \text{A}, \text{B} || \text{C}, \text{D} | \text{Pt}$ при $T = 298$ К по данным, приведенным в приложении о стандартных электродных потенциалах полуэлементов, написать уравнение и вычислить константу равновесия реакции окисления — восстановления и электродвижущую силу элемента, если активности веществ в растворе равны: a_A, a_B, a_C и a_D (табл. 29).

Вариант	Раствор электролита	Т, К	λ_+^0 , Ом ⁻¹ ·м ² /кг-экв	λ_-^0 , Ом ⁻¹ ·м ² /кг-экв	λ^0 , Ом ⁻¹ ·м ² /кг-экв	Пара-метры	Зависимость удельного сопротивления r , Ом·м, электролита от концентрации c , кмоль/м ³ , при заданной температуре									
							298	273	298	273	298	273	298	273		
15	CH ₃ COOK	298	7,45	4,1	298	0,1	298	0,02	298	0,005	298	0,002	298	0,001	273	0,01
		273	4,03	2,0	298	1,035	1,97	4,73	18,2	44,5	87,6	15,7				
16	(CH ₃) ₂ AsO ₂ H	298	35,0	3,1	298	0,1	298	0,03	298	0,005	298	0,003	298	0,001	273	0,1
		273	24,0	0,6	298	1,31	1,80	2,35	5,82	7,96	13,1	2,14				
17	C ₂ H ₇ COOH	298	35,0	3,3	298	0,1	298	0,03	298	0,005	298	0,003	298	0,001	273	0,01
		273	24,0	0,6	298	19,8	27,7	36,7	110,0	132,0	234,0	68,5				
18	C ₆ H ₅ OH	298	35,0	3,3	298	0,1	298	0,03	298	0,005	298	0,003	298	0,001	273	0,01
		273	24,0	0,8	298	0,746	1,09	1,45	3,27	4,14	7,46	2,87				
19	n-C ₁₀ H ₁₇ OH	298	35,0	3,2	298	0,1	298	0,03	298	0,005	298	0,003	298	0,001	273	0,01
		281	31,5	2,5	298	0,450	0,622	0,833	2,01	2,56	4,50	2,38				
20	C ₆ H ₅ COOH	298	35,0	3,3	298	0,1	298	0,03	298	0,005	298	0,003	298	0,001	273	0,01
		273	24,5	0,8	298	3,26	4,73	6,2	16,3	19,3	34,8	20,0				

Вариант	Т, К	А	$r \cdot 10^{-4}$, Ом/м	$r_{H_2O} \cdot 10^{-4}$, Ом/м
1	281	MgC ₂ O ₄	0,005	0,537
2	281	CaC ₂ O ₄	0,104	0,537
3	281	CaF ₂	0,0271	0,466
4	281	SrC ₂ O ₄	0,0185	0,453
5	298	SrC ₂ O ₄	0,0141	0,454
6	281	AgBr	0,794	1,785
7	299	AgIO ₃	0,526	0,826
8	373	AgBrO ₃	0,135	0,486
9	293	AgCl	0,0015	0,075
10	281	AgIO ₃	0,0885	0,861
11	299	AgCl	0,05	0,623
12	281	BaC ₂ O ₄	0,014	0,400
13	281	BaSO ₄	0,417	0,800
14	298	BaSO ₄	0,333	1,47
15	281	TlCl	0,000661	0,861
16	293	TlBr	0,00453	1,33
17	299	TlBr	0,00328	0,567
18	281	TlI	0,0035	0,805
19	293	TlCNS	0,000715	1,000
20	293	TlBrO ₃	0,000926	0,91

Задача 4

Для реакции, протекающей обратимо в гальваническом элементе, дано уравнение зависимости электродвижущей силы E от температуры (табл. 30).

При заданной температуре T вычислить электродвижущую силу (E), изменение энергии Гиббса (ΔG), изменение энтальпии (ΔH), изменение энтропии (ΔS), изменение энергии Гельмгольца (ΔA) и теплоту (Q), выделяющуюся или поглощающуюся при работе гальванического элемента. Расчет производите для 1 кмоль реагирующего вещества.

Задача 5

Указать порядок и найти константу скорости данной реакции, протекающей при заданной температуре T , пользуясь данными (табл. 31) о ходе процесса во времени t (с начала реакции).

Задача 6

В табл. 32 приведены значения константы скорости k_1 и k_2 реакции при двух различных температурах T_1 и T_2 . Вычислить энергию активации этой реакции, найти константу скорости при температуре T_3 и определить, сколько вещества прореагировало к моменту времени t , если начальная концентрация вещества c_0 (c_0 — начальные концентрации реагирующих веществ одинаковы). Определить температурный коэффициент скорости реакции и проверить применимость правила Вант-Гоффа на этих примерах. Порядок реакции считать по молекулярности.

Таблица 28

Вариант	B	μ_{∞}^B	C	μ_{∞}^C	D	μ_{∞}^D
1	Mg(ClO ₃) ₂	20,16	H ₂ C ₂ O ₄	75,4	HClO ₃	35,9
2	Ca(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	17,12	Li ₂ C ₂ O ₄	19,2	LiC ₂ H ₃ O ₂	6,75
3	Ca(ClO ₄) ₂	21,4	ZnF ₂	18,6	Zn(ClO ₄) ₂	20,2
4	SrCl ₂	23,42	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	25,5	NH ₄ Cl	13,0
5	Sr(ClO ₃) ₂	24,58	Cs ₂ C ₂ O ₄	25,8	CsClO ₃	12,26
6	AgNO ₃	11,6	KBr	13,15	KNO ₃	18,4
7	AgNO ₃	11,6	NaIO ₃	7,75	NaNO ₃	10,52
8	Ag ₂ SO ₄	25,6	NH ₄ BrO ₃	11,73	(NH ₄) ₂ SO ₄	27,88
9	AgClO ₃	12,02	ZnCl ₂	26,45	Zn(ClO ₃) ₂	24,15
10	AgClO ₄	13,53	Cd(IO ₃) ₂	19,25	Cd(ClO ₄) ₂	25,06
11	AgC ₂ H ₃ O ₂	8,89	NaCl	10,9	C ₂ H ₃ O ₂ Na	7,81
12	Ba(NO ₃) ₂	23,34	Na ₂ C ₂ O ₄	21,3	NaNO ₃	10,52
13	Ba(OH) ₂	51,4	CuSO ₄	26,6	Cu(OH) ₂	49,2
14	BaCl ₂	24,1	Na ₂ SO ₄	22,3	NaCl	10,9
15	TiC ₂ H ₃ O ₂	10,03	CoCl ₂	22,26	Co(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	16,0
16	TiNO ₃	13,75	LaBr ₃	39,4	La(NO ₃) ₃	37,63
17	Ti ₂ SO ₄	27,8	NH ₄ I	13,78	(NH ₄) ₂ SO ₄	27,68
18	TiOH	23,77	NH ₄ Br	38,0	NH ₄ OH	48,6
19	TiC ₂ H ₃ O ₂	13,43	LiCNS	9,27	LiC ₂ H ₃ O ₂	7,11
20	TiClO ₄	12,67	KBrO ₃	11,74	KClO ₄	12,62

Таблица 29

Вариант	A	B	C	D	a _A	a _B	a _C	a _D
1	(MnO ₄) ⁻	Mn ²⁺	Cr ³⁺	Cr ³⁺	0,10	0,02	0,01	0,01
2	(MnO ₄) ⁻	Mn ²⁺	(AsO ₃) ³⁻	(AsO ₃) ³⁻	0,005	0,015	0,001	0,03
3	(MnO ₄) ⁻	(MnO ₄) ²⁻	(MnO ₄) ⁻	Mn ²⁺	0,009	0,014	0,001	0,07
4	(MnO ₄) ⁻	Mn ²⁺	Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	0,02	0,01	0,08	0,15
5	(MnO ₄) ⁻	(MnO ₄) ²⁻	Cr ³⁺	Cr ²⁺	0,018	0,005	0,1	0,15
6	Fe ³⁺	Fe ²⁺	V ³⁺	V ²⁺	0,005	0,15	0,1	0,001
7	Fe(CN) ₆ ³⁻	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Co ³⁺	Co ²⁺	0,06	0,06	0,04	0,005
8	Cr ³⁺	Cr ²⁺	Ti ³⁺	Ti ⁺	0,006	0,01	0,08	0,002
9	Co ³⁺	Co ²⁺	Fe(CN) ₆ ³⁻	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0,04	0,009	0,06	0,001
10	Co ³⁺	Co ²⁺	(MnO ₄) ⁶⁻	Mn ²⁺	0,10	0,006	0,01	0,007
11	Co ³⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Cr ²⁺	0,012	0,01	0,005	0,06
12	Cu ²⁺	Cu ⁺	(UO ₂) ²⁺	U ⁴⁺	0,007	0,016	0,002	0,5
13	Cu ²⁺	Cu ⁺	Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	0,014	0,009	0,002	0,8
14	(AsO ₃) ³⁻	(AsO ₄) ⁵⁻	(MnO ₄) ⁻	(MnO ₄) ²⁻	0,08	0,04	0,02	0,007
15	(AsO ₃) ³⁻	(AsO ₄) ⁵⁻	V ³⁺	V ²⁺	0,15	0,005	0,005	0,01
16	V ³⁺	V ²⁺	Ti ³⁺	Ti	0,016	0,007	0,001	0,01
17	Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	(AsO ₃) ³⁻	(AsO ₃) ⁵⁻	0,06	0,008	0,04	0,003
18	Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	Pu ⁴⁺	Pu ³⁺	0,08	0,06	0,007	0,005
19	Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	Ti ³⁺	Ti ⁺	0,10	0,05	0,02	0,01
20	Ca ⁴⁺	Ca ³⁺	Co ³⁺	Co ²⁺	0,08	0,007	0,02	0,005

Вариант	Реакция	Уравнение	T, К
1	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e = C_6H_4(OH)_2$	$E = 0,6990 - 7,4 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	273
2	$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e = C_6H_4(OH)_2$	$E = 0,6990 - 7,4 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	323
3	$Zn + 2AgCl = ZnCl_2 + 2Ag$	$E = 1,125 - 4,02 \cdot 10^{-4}T$	343
4	$Zn + 2AgCl = ZnCl_2 + 2Ag$	$E = 1,125 - 4,02 \cdot 10^{-4}T$	363
5	$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2Hg$	$E = 1,4328 - 0,00199(T - 288)$	278
6	$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2Hg$	$E = 1,4328 - 0,00199(T - 288)$	310
7	$Ag + Cl^- = AgCl + e$	$E = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	273
8	$Ag + Cl^- = AgCl + e$	$E = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	260
9	$2Ag + Hg_2Cl_2 = 2AgCl + 2Hg$	$E = 0,0556 - 3,338 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	309
10	$Cd + Hg_2SO_4 = CdSO_4 + 2Hg$	$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5}(T - 293)$	373
11	$Cd + 2AgCl = CdCl_2 + 2Ag$	$E = 0,868 - 6,5 \cdot 10^{-4}T$	309
12	$Cd + 2AgCl = CdCl_2 + 2Ag$	$E = 0,868 - 6,5 \cdot 10^{-4}T$	340
13	$Cd + PbCl_2 = CdCl_2 + Pb$	$E = 0,331 - 4,8 \cdot 10^{-4}T$	295
14	$Cd + PbCl_2 = CdCl_2 + Pb$	$E = 0,331 - 4,8 \cdot 10^{-4}T$	320
15	$2Hg + 2Cl^- = Hg_2Cl_2 + 2e$	$E = 0,2438 - 6,5 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	273
16	$2Hg + ZnCl_2 = Hg_2Cl_2 + Zn$	$E = 1 + 0,000094(T - 288)$	275
17	$2Hg + ZnCl_2 = Hg_2Cl_2 + Zn$	$E = 1 + 0,000094(T - 288)$	310
18	$2Hg + SO_4^{2-} = Hg_2SO_4 + 2e$	$E = 0,6141 - 8,02 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	273
19	$2Hg + SO_4^{2-} = Hg_2SO_4 + 2e$	$E = 0,6141 - 8,02 \cdot 10^{-4}(T - 298)$	350
20	$Hg_2Cl_2 + 2KOH = Hg_2O + H_2O + 2KCl$	$E = 0,00947 + 8,37 \cdot 10^{-4}$	350

Таблица 31

Вариант	Реакция	Время	Метод контроля за ходом реакции	T, К
1	$2NCl_3^{ж} \rightarrow N_2 + 3Cl_2$ <i>a</i> — объем N ₂ , мл, Cl ₂ поглощается	4 6 22 ∞	<i>a</i> 10 13 26 28,5	298,2
2	$2HgCl_2 + HCOONa \rightarrow Hg_2Cl_2 + NaCl + HCl + CO_2$ <i>a</i> — концентрация HgCl ₂ , моль/л <i>b</i> — концентрация HCOONa, моль/л	0 3 0 3 0 1 0 2,2	<i>a</i> 0,1034 0,0679 0,0503 0,0326 0,1028 — 0,9579 0,1028 — <i>b</i> 0,1737 — 0,1737 — 1,0227 0,3790 0,3270	298,2

Вариант	Реакция	Время	Метод контроля за ходом реакции	T, К
3	$C_6H_5C = CCOONa + I_2 \rightarrow C_6H_5IC = CCOONa$ Исходные концентрации эквивалентны <i>a</i> — количество 0,1 н. раствора гипосульфита, израсходованное на титрование 25 мл пробы	0 29 0 34,5	<i>a</i> 24,29 8,32 21,00 7,00	293,2
4	Rn → RaA <i>a</i> — объем газа Rn, мл	0 k 70 110 140 165 200 250 360 450 600 750	<i>a</i> 0,102 0,062 0,044 0,033 0,025 0,019 0,016 0,007 0,003 0,002 0,000	293,2
5	$2C_2H_5OH + 2Br_2 \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + 4HBr$ Спирт в большом избытке <i>a</i> — концентрация брома · 10 ³ , моль/л	0 4 6 10 15 0 4 10 15	<i>a</i> 4,24 3,14 2,49 2,24 1,78 8,14 6,10 4,45 3,73	298,2
6	$2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O$ В водном растворе <i>a</i> — объем раствора KMnO ₄ , пошедший на титрование пробы, мл	0 10 20	<i>a</i> 22,8 13,8 8,25	303,2
7	$K_2S_2O_8 + 2KI \rightarrow 2K_2SO_4 + I_2$ <i>a</i> — объем 0,01 н. раствора Na ₂ S ₂ O ₃ , пошедший на титрование 25 мл пробы, мл	9 16 32 ∞	<i>a</i> 4,52 7,80 14,19 20,05	298,2

Вариант	Реакция	Время	Метод контроля за ходом реакции	T, К
8	Раствор N_2O_5 в CCl_4 разлагается с выделением O_2 a — объем O_2 , мл		a	313,2
		20	11,4	
		40	19,9	
		60	23,9	
		80	27,2	
		100	29,5	
∞	34,75			
9	H_2O_2 в присутствии коллоидной платины разлагается с выделением O_2 a — объем O_2 , мл		a	353
		10	3,3	
		30	8,1	
∞	15,6			
10	$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ a и b — начальные концентрации $CH_3COOC_2H_5$ и $NaOH$, моль/л x — убыль исходных продуктов, моль/л		$a-x$ $b-x$	291,2
		10	0,00980 0,00486	
		178	0,00892 0,00398	
		273	0,00864 0,00370	
		531	0,00792 0,00297	
		866	0,00742 0,00230	
		1510	0,00646 0,00151	
		1918	0,00603 0,00109	
		2401	0,00574 0,00080	
		∞	—	
11	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ c — концентрация сахара в данный момент, моль/л c_0 — начальная концентрация 0,65, моль/л		$\frac{c_0}{c}$	298
		0	1	
		1 435	1,081	
		4 315	1,266	
		7 070	1,464	
		11 360	1,830	
		14 170	2,117	
		16 935	2,466	
		19 815	2,857	
		29 925	4,962	
		∞	—	
12	$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ a — начальные концентрации $CH_3COOC_2H_5$ и $NaOH$, моль/л x — убыль исходных продуктов, моль/л		$a-x$	293
		0	0,0200	
		300	0,0128	
		900	0,00766	
		1380	0,00540	
		2100	0,00426	
		3300	0,00289	
		7200	0,00138	
		∞	—	

Вариант	Реакция	Время	Метод контроля за ходом реакции	T, К
13	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2 O_2$ a — концентрация N_2O_5 , моль/л		a	298
		0	2,33	
		184	2,08	
		319	1,91	
		526	1,67	
		867	1,36	
		1198	1,11	
		1877	0,72	
		2315	0,55	
		3144	0,34	

Задача 7

Для реакции А, протекающей по n порядку, получены значения константы скорости при различных температурах (табл. 33). Рассчитать: а) энергию активации; б) предэкспоненциальный множитель; в) теплоту активации; д) энтропию активации; г) температурный коэффициент скорости реакции.

Задача 8

Химическая реакция протекает в условиях, указанных в табл. 34. Определить с помощью теории столкновения кинетическую характеристику реакции, которая отсутствует в соответствующем варианте.

Таблица 32

Вариант	Реакция	T ₁ , К	k ₁	T ₂ , К	k ₂	T ₃ , К	t, мин	C ₀ , кмоль/м ³
1	H ₂ + Br ₂ → 2HBr	574,5	0,0856	497,2	0,00036	483,2	60	0,03
2	H ₂ + Br ₂ → 2HBr	550,7	0,0159	524,6	0,0026	568,2	10	0,1
3	H ₂ + I ₂ → 2HI	599,0	0,00146	679,0	0,0568	648,2	28	2,83
4	H ₂ + I ₂ → 2HI	683,0	0,0659	716,0	0,375	693,2	27	1,83
5	2HI → H ₂ + I ₂	456,2	0,942 · 10 ⁻⁶	700,0	0,00310	923,2	17	2,38
6	2HI → H ₂ + I ₂	628,4	0,809 · 10 ⁻⁴	780,4	0,1059	976,2	18	1,87
7	2NO → N ₂ + O ₂	1525,2	47059	1251,4	1073	1423,2	45	2,83
8	2N ₂ O → 2N ₂ + O ₂	986,0	6,72	1165,0	977,0	1053,2	65	1,75
9	N ₂ O ₅ → N ₂ O ₄ + 1/2 O ₂	298,2	0,00203	288,2	0,475 · 10 ⁻³	388,2	32	0,93
10	PH ₃ → 1/2 P ₂ + 3/2 H ₂	953,2	0,0183	918,2	0,0038	988,2	80	0,87
11	SO ₂ Cl ₂ → SO ₂ + Cl ₂	552,2	0,609 · 10 ⁻⁴	593,2	0,132 · 10 ⁻²	688,2	35	2,5
12	KClO ₃ + 6FeSO ₄ + 3H ₂ SO ₄ → KCl + 3Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 3H ₂ O	283,2	1,00	305,2	7,15	323,2	39	1,67
13	CO + H ₂ O → CO ₂ + H ₂	288,2	0,00031	313,2	0,00815	303,2	89	3,85
14	COCl ₂ → CO + Cl ₂	655,0	0,53 · 10 ⁻²	745,0	67,7 · 10 ⁻²	698,2	104,5	0,8
15	(CH ₂) ₃ → CH ₃ CH = CH ₂	833,2	0,00687	923,2	0,146	956,2	40	1,52
16	C ₂ H ₅ ONa + CH ₃ → C ₂ H ₅ OCH ₃ + Na	273,2	0,0336	303,2	2,125	288,2	10	0,87
17	CH ₂ (OH)CH ₂ Cl + KOH → KCl + CH ₂ (OH)CH ₂ OH	297,7	0,68	316,8	5,23	303,2	18	0,96
18	CH ₂ ClCOOH + H ₂ O → CH ₂ OHCOOH + HCl	353,2	0,222 · 10 ⁻⁴	403,8	0,00237	423,2	26	0,50
19	CH ₃ COOC ₂ H ₅ + NaOH → CH ₃ COONa + C ₂ H ₅ OH	282,6	2,307	318,1	21,65	343,2	15	0,95
20	CH ₃ COOCH ₃ + H ₂ O → CH ₃ COOH + CH ₃ OH (в водном растворе катализатор HCl 0,1 н.)	298,2	0,653 · 10 ⁻³	308,2	1,163 · 10 ⁻³	313,2	25	1,60

Таблица 33

Вариант	Реакция A	T, К	K при n=1 в с ⁻¹ , при n=2 в см ³ ·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
1	Гидролиз (CH ₂) ₆ C $\begin{cases} \text{Cl} \\ \text{CH}_2 \end{cases}$ в 80%-ном этаноле n=1	273 298 308 318	1,06 · 10 ⁻⁵ 3,19 · 10 ⁻⁴ 9,86 · 10 ⁻⁴ 2,92 · 10 ⁻³
2	N ₂ O → N ₂ O ₄ + 1/2 O ₂ n=1	273,1 288,1 293,1 298,1 308,1 313,1 318,1 323,1 328,1 338,1	7,87 · 10 ⁻⁷ 1,05 · 10 ⁻⁵ 1,76 · 10 ⁻⁵ 3,38 · 10 ⁻⁵ 1,35 · 10 ⁻⁴ 2,47 · 10 ⁻⁴ 4,98 · 10 ⁻⁴ 7,59 · 10 ⁻⁴ 1,50 · 10 ⁻³ 4,8 · 10 ⁻³
3	Реакция разложения ацетодикарбоновой кислоты в водном растворе n=1	273,2 293,2 313,2 333,2	2,46 · 10 ⁻⁵ 47,5 · 10 ⁻⁵ 576 · 10 ⁻⁵ 5480 · 10 ⁻⁵
4	Реакция разложения N ₂ O ₅ → N ₂ O ₄ + 1/2 O ₂ n=1	273,2 298,2 308,2 318,2 328,2 338,2	7,67 · 10 ⁻⁷ 3,46 · 10 ⁻⁵ 1,46 · 10 ⁻⁴ 4,98 · 10 ⁻⁴ 1,50 · 10 ⁻³ 4,87 · 10 ⁻³
5	C ₂ H ₅ Br → C ₂ H ₄ + HBr n=1	750 760 770 780 790 800	4,539 · 10 ⁻³ 7,194 · 10 ⁻³ 1,125 · 10 ⁻² 1,741 · 10 ⁻² 2,667 · 10 ⁻² 4,140 · 10 ⁻²
6	N ₂ O ₄ → 2NO ₂ n=1	300 310 320 330 340 350	3,288 · 10 ⁻⁶ 6,652 · 10 ⁻⁶ 1,259 · 10 ⁻⁷ 2,398 · 10 ⁻⁷ 4,295 · 10 ⁻⁷ 7,447 · 10 ⁻⁷

Вариант	Реакция A	T, K	K при n=1 в с ⁻¹ , при n=2 в см ³ ·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
7	цикло-(CH ₃ CHO) ₂ → 3CH ₃ CHO n=1	500 510 520 530 540 550	5,175 · 10 ⁻⁵ 1,238 · 10 ⁻⁴ 2,345 · 10 ⁻⁴ 6,455 · 10 ⁻⁴ 1,404 · 10 ⁻³ 2,994 · 10 ⁻³
8	CH ₃ CH=CHCH ₃ + HBr → → CH ₃ CH ₂ CHBrCH ₃ n=2	300 310 320 330 340 350 360	7,638 · 10 ⁻⁷ 2,055 · 10 ⁻⁶ 6,309 · 10 ⁻⁶ 1,888 · 10 ⁻⁵ 5,188 · 10 ⁻⁵ 5,904 · 10 ⁻⁴ 3,020 · 10 ⁻⁴
9	H ₂ + C ₂ H ₄ → C ₂ H ₆ n=2	600 610 620 630 640 650 660	7,413 · 10 ⁻³ 1,343 · 10 ⁻² 2,38 · 10 ⁻² 4,149 · 10 ⁻² 7,145 · 10 ⁻² 7,586 · 10 ⁻¹ 1,995 · 10 ⁻¹
10	H ₂ + I ₂ → 2HI n=2	500 510 520 530 540 550 560	7,834 · 10 ⁻⁴ 1,714 · 10 ⁻³ 0,243 · 10 ⁻³ 7,48 · 10 ⁻³ 1,503 · 10 ⁻² 2,930 · 10 ⁻² 5,610 · 10 ⁻²
11	HI + CH ₃ I → CH ₄ + I ₂ n=2	400 410 420 430 440 450 460	9,954 · 10 ⁻⁵ 2,780 · 10 ⁻⁴ 7,396 · 10 ⁻⁴ 1,884 · 10 ⁻³ 4,592 · 10 ⁻³ 5,370 · 10 ⁻³ 2,427 · 10 ⁻²
12	2HI → H ₂ + I ₂ n=2	500 510 520 530 540 550 560	2,938 · 10 ⁻⁶ 7,096 · 10 ⁻⁶ 1,652 · 10 ⁻⁵ 3,732 · 10 ⁻⁵ 8,185 · 10 ⁻⁵ 1,742 · 10 ⁻⁴ 3,606 · 10 ⁻⁴

Вариант	Реакция A	T, K	K при n=1 в с ⁻¹ , при n=2 в см ³ ·моль ⁻¹ ·с ⁻¹
13	2NO ₂ → 2NO + O ₂ n=2	350 360 370 380 390 400 410	1,119 · 10 ⁻⁴ 4,130 · 10 ⁻⁴ 1,119 · 10 ⁻³ 2,999 · 10 ⁻³ 7,499 · 10 ⁻³ 1,786 · 10 ⁻² 4,083 · 10 ⁻²
14	CH ₃ COOC ₂ H ₅ + NaOH → CH ₃ COONa + + C ₂ H ₅ OH n=2 (растворитель H ₂ O)	280 290 300 310 320 330	24,378 48,865 93,540 122,460 216,272 269,828
15	CH ₃ Br + NaI → CH ₃ I + NaBr n=2 (растворитель H ₂ O)	280 290 300 310 320 330	8,395 · 10 ⁻² 2,075 · 10 ⁻¹ 7,55 · 10 ⁻¹ 2,032 5,152 1,233
16	2H ₂ C=CH-CH=CH ₂ → → CH ₂ =C $\begin{cases} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{OH} \end{cases}$ n=2	503 513 523 527 530 540 555 578 606 622 642	0,531 0,751 1,19 1,40 1,70 2,43 4,18 9,85 25,4 44,5 84,4
17	CH ₄ + H ₂ O = CO + 3H ₂ n=2	973 1023 1073 1221 1273 1323	0,14 · 10 ⁻⁴ 0,28 · 10 ⁻⁴ 0,14 · 10 ⁻³ 0,12 0,018 0,024

Таблица 34

Вариант	Реакция	T, K	Константа скорости	Энергия активации E, кДж/моль	Стергический фактор P	Диаметр реагирующих частиц d _{ср} , см	Ответ
1	2NO ₂ → 2NO + O ₂	627	1,81 · 10 ³ см ³ /(моль · с)	111,2	0,019	?	3,12 · 10 ⁻⁸ см
2	H ₂ + I ₂ → 2HI	700	?	165,44	0,47	2,0 · 10 ⁻⁸	70,24 см ³ /(моль · с)
3	CH ₃ I + C ₂ H ₅ ONa → → CH ₃ OC ₂ H ₅ + NaI	292	4,96 · 10 ⁻⁴ л/(моль · с)	?	0,8	2,64 · 10 ⁻⁸ 2,74 · 10 ⁻⁸	80,75 кДж
4	в этиловом спирте CH ₃ COCH ₃ = C ₂ H ₄ + CO + H ₂	835	?	286,3	3,4 · 10 ⁻⁵	5,0 · 10 ⁻⁸	5,21 · 10 ⁻⁹ с ⁻¹
5	p = 760 мм рт. ст. CH ₃ OCH ₃ → CH ₄ + H ₂ + CO	1050	0,54 · 10 ³ с ⁻¹	?	2 · 10 ⁻⁵	4,5 · 10 ⁻⁸	255,96 кДж
6	p = 550 мм рт. ст. C ₂ H ₅ Br + (C ₂ H ₅) ₃ N → → (C ₂ H ₅) ₄ NBr	333	?	50,32	4,9 · 10 ⁻⁸	5 · 10 ⁻⁸	177,6 кДж
7	в ацетоне C ₂ H ₄ + H ₂ → C ₂ H ₆	787	1,77 · 10 ⁻² л/(моль · с)	?	0,05	2,0 · 10 ⁻⁸	p = 14,2 · 10 ⁶
8	CH ₃ NNCH ₃ → C ₂ H ₆ + N ₂	603	2,96 · 10 ⁻³ мин ⁻¹	219,199	?	2,0 · 10 ⁻⁸	256,75 кДж
9	p = 487 мм рт. ст. N ₂ O → N ₂ + 1/2 O ₂	1085	5,7 · 10 ⁻⁴ с ⁻¹	?	1	3,98 · 10 ⁻⁸	7,84 · 10 ⁻⁸ см
10	p = 810 мм рт. ст. C ₃ H ₇ I + (CH ₃) ₂ NH → → (CH ₃) ₂ C ₃ H ₇ NHI	333	2,75 · 10 ⁻³ л/(моль · с)	629,93	2,5 · 10 ⁻⁵	σ ₁ = σ ₂	3,47 · 10 ⁻⁷ л/(моль · с)
11	в этиловом спирте 2N ₂ O → 2N ₂ + O ₂	1440,2	?	100,32	1	3,5 · 10 ⁻⁸	127,63 кДж
12	2NO ₂ → 2NO + O ₂	627,0	1,81 · 10 ³ см ³ /(моль · с)	?	0,019	3,55 · 10 ⁻⁸	93,43 см ³ /(моль · с)
13	2Cl ₂ O → 2Cl ₂ + O ₂	384	?	91,86	1	4,8 · 10 ⁻⁸	2,50 · 10 ⁻³ л/(моль · с)
14	2HI → H ₂ + I ₂	716	2,742 · 10 ⁻³ мин ⁻¹	186,43	1	3,5 · 10 ⁻⁸	—
15	SO ₂ Cl ₂ → SO ₂ + Cl ₂	552,3	2,19 · 10 ⁻¹⁴	?	1	3,8 · 10 ⁻⁸	—
16	C ₂ H ₂ + H → C ₂ H ₃	277,5	см · молекул ⁻¹ · с ⁻¹	?	4,47 · 10 ⁻⁴	2,72 · 10 ⁻⁸	—
17	CH ₃ CO — CH ₃ → C ₂ H ₄ + + CO + H ₂ p = 760 мм рт. ст.	835	1,5 · 10 ⁻³ с ⁻¹	286,33	3,48 · 10 ⁻⁶	?	5 · 10 ⁻⁸ см

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 35. Приближение значения средних коэффициентов активности ионов в зависимости от ионной силы

Ионная сила	Коэффициенты активности ионов (v±)			
	однозарядных	двухзарядных	трехзарядных	четырезарядных
1 · 10 ⁻⁴	0,99	0,95	0,99	0,83
2 · 10 ⁻⁴	0,98	0,94	0,87	0,77
5 · 10 ⁻⁴	0,97	0,90	0,80	0,67
1 · 10 ⁻³	0,96	0,86	0,73	0,56
2 · 10 ⁻³	0,95	0,81	0,64	0,45
5 · 10 ⁻³	0,92	0,72	0,51	0,30
1 · 10 ⁻²	0,89	0,63	0,39	0,19
2 · 10 ⁻²	0,87	0,57	0,28	0,12
5 · 10 ⁻²	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,78	0,33	0,08	0,01
0,2	0,70	0,24	0,04	0,003
0,3	0,66	—	—	—
0,5	0,62	—	—	—

Таблица 36. Величины M для вычисления термодинамических функций по методу Темкина и Шварцмана

$$M_0 = \ln \frac{T}{298,15} + \frac{298,15}{T} - 1,$$

$$M_n = \frac{T^n}{n(n-1)} + \frac{298,15^{n+1}}{(n+1)T} - \frac{298,15n}{n} \quad (\text{при } n \neq 0)$$

T	M ₀	M ₁ · 10 ⁻³	M ₂ · 10 ⁻⁶	M ₋₂ · 10 ⁻⁵
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783
1100	0,5765	0,2922	0,1298	0,2988
1200	0,6410	0,3389	0,1498	0,3176
1300	0,7019	0,3860	0,1729	0,3340
1400	0,7595	0,4336	0,1986	0,34835
1500	0,8141	0,4814	0,2262	0,3610

ОГЛАВЛЕНИЕ

Общие методические указания	3
Литература	4
Программа	4
Раздел I. Элементы учения о строении молекул и методы определения молекулярных констант. Молекулярные спектры	12
Методические указания	12
Вопросы для самопроверки	14
Решение типовых задач	18
Задачи для самостоятельного решения	24
Раздел II. Основы химической термодинамики	25
Методические указания	25
Вопросы для самопроверки	28
Решение типовых задач	30
Задачи для самостоятельного решения	39
Раздел III. Основы статистической термодинамики	42
Методические указания	42
Вопросы для самопроверки	48
Решение типовых задач	48
Задачи для самостоятельного решения	56
Первая контрольная работа	57
Раздел IV. Фазовое равновесие и учение о растворах	62
Методические указания	62
Вопросы для самопроверки	63
Решение типовых задач	66
Задачи для самостоятельного решения	76
Раздел V. Химическое равновесие	79
Методические указания	79
Вопросы для самопроверки	79
Решение типовых задач	81
Задачи для самостоятельного решения	87
Вторая контрольная работа	89
Раздел VI. Электрохимия	107
Методические указания	107
Вопросы для самопроверки	107
Решение типовых задач	108
Задачи для самостоятельного решения	110
Раздел VII. Химическая кинетика и катализ	117
Методические указания	117
Вопросы для самопроверки	119
Решение типовых задач	119
Задачи для самостоятельного решения	120
Третья контрольная работа	124
Приложение	131
	135
	151