

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

Решение задач по физической химии

Методические указания

Рекомендовано

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

Ярославль 2010

УДК 544
ББК Г 5я73
Р 47

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

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

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

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

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

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

УДК 544
ББК Г 5я73

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

1. ИДЕАЛЬНЫЕ И РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ

Идеальные газы описываются уравнением Менделеева–Клапейрона:

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

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

Для смесей идеальных газов справедливы законы Дальтона и Амага:

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

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

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

Свойства реальных газов описываются уравнением Ван-дер-Ваальса:

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

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

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

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

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

Другое широко применяемое уравнение, которое описывает свойства реальных газов:

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

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

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

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

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

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

Примеры решения задач

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Рассчитываем давление из уравнения Ван-дер-Ваальса:

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

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

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

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

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

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

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

Задачи

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

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

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

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

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

6. Для газовой смеси массового состава (%): Cl_2 – 67; Br_2 – 28; O_2 – 5, вычислите: 1) объемный состав; 2) парциальные давления компонентов; 3) объем 1 кг смеси. Общее давление $1,013 \cdot 10^5$ Па, температура 373 К.

7. Рассчитайте давление, под которым находятся 32 г кислорода в объеме 0,6 л при температуре 20°C, используя: а) уравнение Менделеева–Клапейрона; б) уравнение Ван-дер-Ваальса. Поясните различие между двумя результатами.

8. Какое количество CO_2 может вместить стальной сосуд объемом $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ при температуре 473 К и давлении 162,1 МПа? Расчет проведите через коэффициент сжимаемости.

9. Вычислите по уравнению Ван-дер-Ваальса температуру, при которой объем 1 кг метана станет равным $0,1 \text{ м}^3$ при 2,026 МПа.

10. Вычислите с использованием коэффициента сжимаемости объем 1 кг хлора при 450 К и давлении 80 МПа.

11. Полагая, что углекислый газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса, вычислите критические параметры CO_2 – температуру, давление и мольный объем. Примите, что постоянные уравнения Ван-дер-Ваальса для CO_2 следующие: $a = 3,592 \text{ л}^2 \cdot \text{атм/моль}$, $b = 0,04267 \text{ л/моль}$.

12. Докажите, что при больших объемах (невысоких давлениях) уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение идеального газа.

2. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ

Для конечного изменения состояния системы первый закон термодинамики выражается уравнением

$$Q = \Delta U + A, \quad (2.1)$$

где Q – теплота, подведенная к системе или отведенная от системы; ΔU – изменение внутренней энергии; A – работа. За положительную работу принята работа расширения системы.

Внутренняя энергия и энтальпия системы связаны соотношением

$$H = U + PV. \quad (2.2)$$

Работа расширения газа вычисляется по формуле

$$A = \int_{V_1}^{V_2} P dV. \quad (2.3)$$

Формулы для вычисления тепловых эффектов и работы для различных процессов, а также их уравнения приведены ниже.

Вид процесса	Уравнение	A	Q
Изобарный ($P = \text{const}$)	$V/T = \text{const}$	$P(V_2 - V_1) =$ $= nR(T_2 - T_1)$	ΔH
Изохорный ($V = \text{const}$)	$P/T = \text{const}$	0	ΔU
Изотермический ($T = \text{const}$)	$PV = \text{const}$	$nRT \ln(V_2/V_1)$	A
Адиабатический ($Q = 0$)	$PV^\gamma = \text{const}$	$\frac{nRT}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right)$	0

Закон Гесса: тепловой эффект процесса не зависит от его пути, а определяется только начальным и конечным состоянием системы.

Первое следствие из закона Гесса описывается уравнением

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_i \nu_i \left(\Delta H_T^0 \right)_{i, \text{прод}}^f - \sum_i \nu_i \left(\Delta H_T^0 \right)_{i, \text{исх}}^f, \quad (2.4)$$

где $\Delta_r H_T^0$ – стандартный тепловой эффект реакции при температуре T ; ν_i – стехиометрические коэффициенты; $\left(\Delta H_T^0 \right)_i^f$ – теплота образования вещества из простых веществ в стандартных условиях при температуре T . За стандартные условия принято состояние вещества в чистом виде при давлении 1 атм. Стандартное состояние вещества отмечается верхним индексом «⁰».

Второе следствие из закона Гесса описывается уравнением

$$\Delta_r H_T^0 = \sum_i \nu_i \left(\Delta H_T^0 \right)_{i, \text{исх}}^c - \sum_i \nu_i \left(\Delta H_T^0 \right)_{i, \text{прод}}^c, \quad (2.5)$$

где $\left(\Delta H_T^0 \right)_i^c$ – стандартные теплоты сгорания исходных и конечных веществ.

Теплоемкость термодинамической системы определяется выражением:

$$C = \frac{\delta Q}{dT}. \quad (2.6)$$

Различают изохорную и изобарную теплоемкость:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V; \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V. \quad (2.7)$$

Для идеальных газов $C_V = \frac{i}{2}R$, где i – число степеней свободы (3 для одноатомных газов, 5 для двухатомных и 6 для многоатомных). Кроме того, справедливо выражение

$$C_P = C_V + R. \quad (2.8)$$

Показатель адиабаты определяется отношением $\gamma = C_P/C_V$. Для идеального газа, независимо от вида процесса, изменение внутренней энергии определяется только изменением температуры:

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1). \quad (2.9)$$

Кроме истинной, определяют среднюю теплоемкость:

$$\bar{C}_V = \frac{\Delta U}{\Delta T}; \quad \bar{C}_P = \frac{\Delta H}{\Delta T}, \quad (2.10)$$

которая связана с истинной теплоемкостью уравнениями

$$\bar{C}_V = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_V dT; \quad \bar{C}_P = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_P dT. \quad (2.11)$$

Зависимость теплоемкости от температуры выражается уравнением

$$C_P = a + bT + cT^2 + c'T^{-2}, \quad (2.12)$$

где a , b , c и c' – эмпирические коэффициенты, которые приводятся в справочниках. Для неорганических веществ $c = 0$, а для органических $c' = 0$,

Зависимость энтальпии вещества от температуры выражается уравнением:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^T C_P dT, \quad (2.13)$$

где $H_T^0 - H_{298}^0$ – приращение энтальпии при нагревании вещества от 298 до T . Если в интервале температур 298 – T происходят фазовые превращения, то уравнение (2.13) имеет вид:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^{T_{\text{пер}}} C_P' dT + \Delta H_{\text{пер}} + \int_{T_{\text{пер}}}^{T_{\text{пл}}} C_P'' dT + \Delta H_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} C_P''' dT + \\ + \Delta H_{\text{исп}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T C_P'''' dT, \quad (2.14)$$

где $\Delta H_{\text{пер}}$, $\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{исп}}$ – теплоты перекристаллизации, плавления и испарения; C_P' , C_P'' , C_P''' , C_P'''' – теплоемкости вещества в низкотемпературном кристаллическом состоянии, в высокотемпературном кристаллическом состоянии, в жидком и газообразном состояниях.

Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры выражается уравнением Кирхгофа в дифференциальной и интегральной форме:

$$\frac{d\Delta_r H^0}{dT} = \Delta C_P, \quad (2.15)$$

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT, \quad (2.16)$$

где ΔC_P – разность изобарных теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ. Если разница $(T - 298)$ невелика, то можно принять $\Delta C_P = \text{const}$. При большой разнице температур необходимо использовать температурную зависимость ΔC_P .

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P dT = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \Delta c'T^{-2}) dT = \\ = \Delta_r H_{298}^0 + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right), \quad (2.17)$$

где Δa , Δb , Δc и $\Delta c'$ – разность между значениями соответствующих коэффициентов для продуктов и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

Примеры решения задач

1. 5 л гелия (одноатомный идеальный газ) находится под давлением 200 кПа и имеет температуру 298 К. Рассчитайте работу и изменение внут-

ренной энергии при расширении газа до объема 10 л, если процесс протекает: а) изобарно, б) изотермически, в) адиабатически. Определите конечную температуру газа в каждом случае.

Р е ш е н и е. Сначала определим количество вещества гелия

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298} = 0,404 \text{ моль.}$$

а) $P = \text{const.}$

$$A = P(V_2 - V_1) = 2 \cdot 10^5 \cdot (10 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}) = 1000 \text{ Дж.}$$

$$\Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}(P_2 V_2 - P_1 V_1) = \frac{3}{2} \cdot 2 \cdot 10^5 (10 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}) = 1500 \text{ Дж.}$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}; \quad T_2 = \frac{V_2 T_1}{V_1} = \frac{10 \cdot 10^{-3} \cdot 298}{5 \cdot 10^{-3}} = 596 \text{ К.}$$

б) $T = \text{const.}$

$$A = nRT \ln(V_2 / V_1) = 0,404 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \ln(10 \cdot 10^{-3} / 5 \cdot 10^{-3}) = 694 \text{ Дж.}$$

$$\Delta U = 0.$$

$$T_2 = T_1 = 298 \text{ К.}$$

в) $\delta Q = 0.$

$$\gamma = C_P / C_V = 5/3 = 1,67.$$

$$A = \frac{nRT}{\gamma - 1} \left(1 - \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} \right) = \frac{0,404 \cdot 8,314 \cdot 298}{1,67 - 1} \left(1 - \left(\frac{5 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} \right)^{1,67 - 1} \right) = 555 \text{ Дж.}$$

$$\Delta U = -A = -555 \text{ Дж.}$$

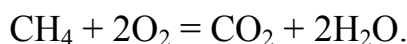
$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma; \quad \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}.$$

Поделив первое выражение на второе, получаем:

$$T_1 V_1^{\gamma - 1} = T_2 V_2^{\gamma - 1}; \quad T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma - 1} = 298 \cdot \left(\frac{5 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} \right)^{1,67 - 1} = 187 \text{ К.}$$

2. Стандартная теплота сгорания метана равна $-890,3$ кДж/моль. Определите стандартную теплоту образования метана, если стандартные теплоты образования углекислого газа и жидкой воды равны $-393,5$ и $-285,8$ кДж/моль соответственно.

Р е ш е н и е. Запишем реакцию сгорания метана:



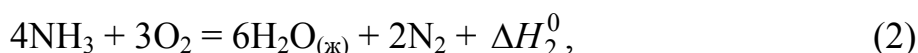
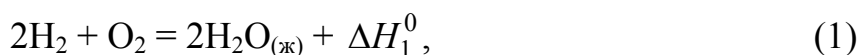
По первому следствию из закона Гесса:

$$(\Delta H_{298}^0)_{\text{CH}_4}^c = (\Delta H_{298}^0)_{\text{CO}_2}^f + 2(\Delta H_{298}^0)_{\text{H}_2\text{O}}^f - (\Delta H_{298}^0)_{\text{CH}_4}^f.$$

Следовательно,

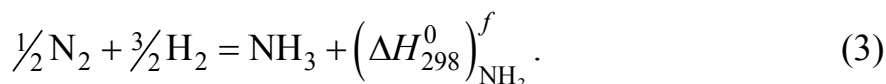
$$\begin{aligned} (\Delta H_{298}^0)_{\text{CH}_4}^f &= (\Delta H_{298}^0)_{\text{CO}_2}^f + 2(\Delta H_{298}^0)_{\text{H}_2\text{O}}^f - (\Delta H_{298}^0)_{\text{CH}_4}^c = \\ &= -393,5 - 2 \cdot 285,8 - (-890,3) = -74,8 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

3. Вычислите тепловой эффект образования аммиака из простых веществ при стандартном давлении и 298 К по тепловым эффектам реакций:

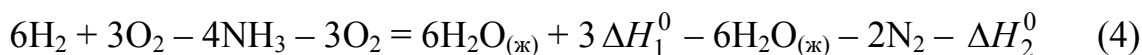


$$\Delta H_1^0 = -571,68 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H_2^0 = -1530,28 \text{ кДж/моль}.$$

Р е ш е н и е. Запишем уравнение реакции, тепловой эффект которой необходимо определить:



$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ и O_2 не входят в уравнение (3), поэтому, чтобы исключить их из уравнений (1) и (2), умножим уравнение (1) на 3 и вычтем из него уравнение (2):

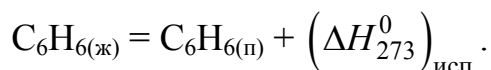


После преобразования уравнения (4) и деления его на 4 получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 &= \text{NH}_3 + (3\Delta H_1^0 - \Delta H_2^0)/4 \\ (\Delta H_{298}^0)_{\text{NH}_3}^f &= (3\Delta H_1^0 - \Delta H_2^0)/4 = [3 \cdot (-571,68) - (-1530,28)]/4 = \\ &= -46,19 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

4. Молярная теплота испарения бензола при 273 К равна 32,7 кДж/моль. Определите молярную теплоту испарения при 353 К, если средние удельные теплоемкости жидкого бензола и его паров в этом температурном интервале составляют 1,721 и 1,248 Дж/(г·К) соответственно.

Р е ш е н и е. Запишем уравнение процесса:



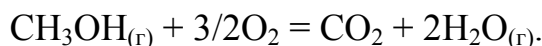
Определим изменение молярной теплоемкости в этом процессе, учитывая, что молярная теплоемкость связана с удельной соотношением $C_p = cM$:

$$\Delta C_P = M(c_{\text{п}} - c_{\text{ж}}) = 78 \cdot (1,248 - 1,721) = -36,9 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Согласно уравнению Кирхгофа:

$$\begin{aligned} \Delta H_{T_2}^0 - \Delta H_{T_1}^0 &= \Delta C_P (T_2 - T_1), \\ \left(\Delta H_{353}^0 \right)_{\text{исп}} &= \left(\Delta H_{273}^0 \right)_{\text{исп}} + \Delta C_P (353 - 273) = 32,7 - 36,9 \cdot 10^{-3} \cdot 80 = \\ &= 29,7 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

5. Определите тепловой эффект приведенной реакции при 500 К.



Р е ш е н и е. Сведем в общую таблицу значения стандартных теплот образования и коэффициентов уравнений теплоемкости для всех веществ, участвующих в реакции.

	$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$	O_2	CO_2	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$
$\left(\Delta H_{298}^0 \right)^f, \text{ кДж/моль}$	-201,2	0	-393,51	-241,84
$a, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	15,28	31,46	44,14	30,00
$b \cdot 10^3, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2)$	105,2	3,39	9,04	10,71
$c \cdot 10^6, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^3)$	-31,04	0	0	0
$c' \cdot 10^{-5}, \text{ Дж} \cdot \text{К}/\text{моль}$	0	-3,77	-8,54	0,33

Рассчитаем стандартный тепловой эффект реакции при 298 К:

$$\Delta_r H_{298}^0 = -393,51 + 2 \cdot (-241,84) - (-201,2 + 1,5 \cdot 0) = -675,99 \text{ кДж/моль}.$$

Определим разности коэффициентов уравнения теплоемкости:

$$\Delta a = 44,14 + 2 \cdot 30,00 - (15,28 + 1,5 \cdot 31,46) = 41,67 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta b = [9,04 + 2 \cdot 10,71 - (105,2 + 1,5 \cdot 3,39)] \cdot 10^{-3} = -79,82 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^2);$$

$$\Delta c = [0 + 2 \cdot 0 - (-31,04 + 1,5 \cdot 0)] \cdot 10^{-6} = 31,04 \cdot 10^{-6} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}^3);$$

$$\Delta c' = [-8,54 + 2 \cdot 0,33 - (0 + 1,5 \cdot (-3,77))] \cdot 10^5 = -2,23 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{К}/\text{моль};$$

Подставим полученные значения в уравнение (2.17) и рассчитаем стандартный тепловой эффект реакции при 500 К:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{500}^0 &= -675,99 \cdot 10^3 + 41,67 \cdot (500 - 298) - \frac{79,82 \cdot 10^{-3}}{2} (500^2 - 298^2) + \\ &+ \frac{31,04 \cdot 10^{-6}}{3} (500^3 - 298^3) + 2,23 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{298} \right) = -673,29 \cdot 10^3 = \\ &= -673,29 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Задачи

1. Газ, расширяясь от 5 до 12 л при постоянном давлении 101,3 кПа, поглощает 300 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.

2. Определите изменение внутренней энергии, количество теплоты и работу, совершаемую при обратимом изотермическом расширении кислорода от 1 до 5 м³ (начальные условия: температура 25°C, давление 98 кПа).

3. Какое количество теплоты необходимо для повышения температуры 48 г кислорода от 273 до 373 К при давлении 1 атм? Как при этом изменится внутренняя энергия?

4. Определите конечную температуру и работу, необходимую для адиабатического сжатия азота от 15 до 2 л, если начальные температура и давление равны 20°C и 1 атм.

5. 3 моль идеального одноатомного газа, находящегося при $T_1 = 400$ К и $P_1 = 8$ атм, обратимо и адиабатически расширяются до давления $P_2 = 1$ атм. Рассчитайте конечные температуру и объем, а также совершенную работу и изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе.

6. Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха в комнате общим объемом 400 м³ от 15 до 20°C. Примите, что воздух – это идеальный двухатомный газ, а давление при исходной температуре нормальное. Найдите изменение внутренней энергии и энтальпии для процесса нагревания воздуха.

7. 2 моль паров бензола обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при 80,1°C. Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения бензола при 80,1°C равна 394,4 Дж/г.

8. 1 моль кислорода, взятый при 25°C и 1 атм, нагрет при постоянном давлении до удвоения объема. Молярная теплоемкость кислорода дается выражением: $C_p = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^{-5}/T^2$ Дж/(моль·К). Рассчитайте изменение внутренней энергии и энтальпии для этого процесса. Кислород можно считать идеальным газом.

9. Сколько тепла потребуется на перевод 300 г олова ($T_{пл} = 231,8^\circ\text{C}$, $\Delta H_{пл}^0 = 59,61$ Дж/г), взятого при комнатной температуре, в расплавленное состояние, если его удельная теплоемкость $c_p = 0,178 + 1,70 \cdot 10^{-4}T$ Дж/(г·К)?

10. Молярная теплоемкость хлорида калия описывается выражением $C_p = 41,38 + 2,18 \cdot 10^{-2}T + 3,22 \cdot 10^{-5}/T^2$ Дж/(моль·К). Рассчитайте среднюю теплоемкость хлорида калия в диапазоне 298–450 К.

11. Рассчитайте энтальпию образования H_2SO_4 при $T = 298 \text{ K}$, если известны тепловые эффекты реакций:



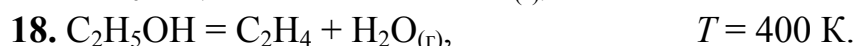
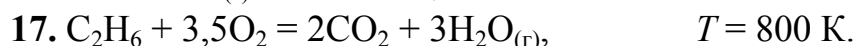
12. Энтальпия сгорания глюкозы при 25°C равна -2816 кДж/моль . Рассчитайте энтальпию образования глюкозы из простых веществ.

13. Рассчитайте тепловой эффект реакции окисления аммиака кислородом до оксида азота (II) и воды в жидком состоянии при 298 K по значениям тепловых эффектов реакций:



14. Рассчитайте теплоту диссоциации хлоруксусной кислоты, если тепловой эффект ее нейтрализации щелочью составляет -50 кДж/моль , а тепловой эффект нейтрализации азотной кислоты щелочью равен $-55,9 \text{ кДж/моль}$.

15–18. Рассчитайте величины $\Delta_r H_{298}^0$ и $\Delta_r H_T^0$ для указанных реакций. Данные о стандартных энтальпиях образования и коэффициентах в уравнении теплоемкости возьмите из справочника.



3. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ЭНТРОПИЯ

Существует функция состояния – энтропия S , которая обладает следующим свойством:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \quad (3.1)$$

где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак больше – к необратимым. В изолированной системе ($U = \text{const}$) энтропия является критерием направленности самопроизвольного процесса и состояния равновесия.

Вычисление изменения энтропии в различных процессах.

1. Нагревание (охлаждение) от T_1 до T_2 при $V = \text{const}$ или $P = \text{const}$:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT; \quad \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT. \quad (3.2)$$

2. Изотермическое поглощение теплоты при $V = \text{const}$ или $P = \text{const}$:

$$\Delta S = \frac{Q_V}{T}; \quad \Delta S = \frac{Q_P}{T}. \quad (3.3)$$

Аналогично рассчитывается изменение энтропии при фазовых переходах:

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}. \quad (3.4)$$

3. Обобщенные уравнения для n моль идеального газа:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad (3.5)$$

$$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1}. \quad (3.6)$$

Частные случаи – изотермический процесс:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}, \quad (3.7)$$

изохорный процесс:

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (3.8)$$

изобарный процесс:

$$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.9)$$

В обратимом адиабатическом процессе $\Delta S = 0$.

Изменение энтропии в химической реакции рассчитывают по уравнению:

$$\Delta_r S = \sum_i \nu_i (S_i^0)_{\text{прод}} - \sum_i \nu_i (S_i^0)_{\text{исх}}, \quad (3.10)$$

где S_i^0 – абсолютные энтропии продуктов и исходных веществ. Зависимость изменения энтропии в реакции от температуры выражается уравнением:

$$(\Delta_r S)_{T_2} = (\Delta_r S)_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P}{T} dT. \quad (3.11)$$

Постулат Планка (третий закон термодинамики): при абсолютном нуле все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.

Абсолютную энтропию рассчитывают по уравнению:

$$S_T^0 = \int_0^{T_{\text{пер}}} \frac{C_P'}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пер}}}{T_{\text{пер}}} + \int_{T_{\text{пер}}}^{T_{\text{пл}}} \frac{C_P''}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \frac{C_P'''}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} + \int_{T_{\text{кип}}}^T \frac{C_P''''}{T} dT, \quad (3.12)$$

где $\Delta H_{\text{пер}}$, $\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{исп}}$ – теплоты перекристаллизации, плавления и испарения; C_P' , C_P'' , C_P''' , C_P'''' – теплоемкости вещества в низкотемпературном кристаллическом состоянии, в высокотемпературном кристаллическом состоянии, в жидком и газообразном состояниях.

Основные свойства термодинамических потенциалов: энергия Гиббса G и энергия Гельмгольца F :

$$P, T = \text{const}, \quad -\Delta G = A, \quad (3.13)$$

$$V, T = \text{const}, \quad -\Delta F = A, \quad (3.14)$$

где ΔG и ΔF – изменения энергий Гиббса и Гельмгольца в каком-либо процессе; A – полезная работа. Энергии Гиббса и Гельмгольца являются критериями направленности самопроизвольного процесса и состояния равновесия:

$$\text{при } P, T = \text{const} \quad \Delta G \leq 0, \quad (3.15)$$

$$\text{при } V, T = \text{const}, \quad \Delta F \leq 0. \quad (3.16)$$

Энергии Гиббса и Гельмгольца связаны с другими термодинамическими функциями соотношениями:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3.17)$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S, \quad (3.18)$$

$$\Delta G = \Delta F - \Delta(PV). \quad (3.19)$$

Для идеальных газов при $T = \text{const}$

$$\Delta G = \Delta F - \Delta nRT, \quad (3.20)$$

где Δn – изменение числа молей газообразных веществ в ходе физико-химического процесса.

Зависимости энергий Гиббса и Гельмгольца от температуры при постоянном давлении или объеме в дифференциальной форме:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S, \quad (3.21)$$

в интегральной форме:

$$G_{T_2} - G_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} -SdT, \quad F_{T_2} - F_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} -SdT. \quad (3.22)$$

Зависимости энергий Гиббса и Гельмгольца от давления и объема при постоянной температуре в дифференциальной форме:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_P = -P, \quad (3.23)$$

в интегральной форме для идеальных газов:

$$G_2 - G_1 = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}, \quad F_2 - F_1 = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}. \quad (3.24)$$

Расчет изменения энергии Гиббса в химической реакции при стандартной температуре производится по уравнениям:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \sum_i \nu_i \left(\Delta G_{298}^0\right)_{i,\text{прод}}^f - \sum_i \nu_i \left(\Delta G_{298}^0\right)_{i,\text{исх}}^f \quad (3.25)$$

или

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0. \quad (3.26)$$

Расчет изменения энергии Гиббса в химической реакции для произвольной температуры удобнее всего осуществлять по методу Темкина–Шварцмана:

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}), \quad (3.27)$$

где коэффициенты M_0 , M_1 , M_2 , M_{-2} – величины, зависящие только от температуры. Данные коэффициенты приводятся в справочной литературе [1, табл. 29].

Изменение энергии Гиббса для фазовых переходов:

$$\Delta G_{\text{ф.п.}} = 0, \quad (3.28)$$

для испарения и возгонки:

$$\Delta F_{\text{ф.п.}} = -RT, \quad (3.29)$$

для плавления и полиморфных превращений:

$$\Delta F_{\text{ф.п.}} = 0. \quad (3.30)$$

Примеры решения задач

1. 5 л гелия (одноатомный идеальный газ) находится под давлением 200 кПа и имеет температуру 298 К. Рассчитайте изменение энтропии при расширении газа до объема 10 л, если оно протекает: а) изобарно, б) изотермически.

Р е ш е н и е. Сначала определим количество вещества гелия

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{2 \cdot 10^5 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 298} = 0,404 \text{ моль.}$$

а) $P = \text{const.}$ $C_p = 3/2R + R = 5/2R$.

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}; \quad T_2 = \frac{V_2 T_1}{V_1} = \frac{10 \cdot 10^{-3} \cdot 298}{5 \cdot 10^{-3}} = 596 \text{ К.}$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT = n \frac{5}{2} R \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = n \frac{5}{2} R \ln \frac{T_2}{T_1} = 0,404 \cdot 2,5 \cdot 8,314 \cdot \ln \frac{596}{298} = 5,82 \text{ Дж/К.}$$

б) $T = \text{const.}$

$$\Delta S = nR \ln(V_2 / V_1) = 0,404 \cdot 8,314 \cdot \ln(10 \cdot 10^{-3} / 5 \cdot 10^{-3}) = 2,33 \text{ Дж/К.}$$

2. Вычислите изменение энтропии при переходе 1 г воды, взятой при 0°C, в состояние перегретого пара при 200°C. Средние удельные теплоемкости воды и пара составляют 4,19 и 1,97 Дж/(г·К) соответственно, удельная теплота испарения воды равна 2227 Дж/г.

Р е ш е н и е. Данный процесс складывается из нагрева воды от 273 до 373 К, испарения воды при 373 К и нагрева пара от 373 до 473 К. В соответствии с уравнениями (3.2) и (3.4) определяем изменение энтропии:

$$\begin{aligned} \Delta S &= mc_{p(\text{ж})} \ln \frac{T_{\text{кип}}}{T_1} + \frac{m \Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} + mc_{p(\text{п})} \ln \frac{T_2}{T_{\text{кип}}} = \\ &= 1 \cdot 4,19 \cdot \ln \frac{373}{273} + \frac{1 \cdot 2227}{373} + 1 \cdot 1,97 \cdot \ln \frac{473}{373} = 7,75 \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

3. Два моля аммиака ($C_P = 35,65$ Дж/(моль·К), $S_{298}^0 = 192,59$ Дж/(моль·К)) нагревают от 298 до 400 К при $P = 1$ атм. Вычислите изменение энергии Гиббса в этом процессе.

Р е ш е н и е. Изменение энергии Гиббса при нагревании можно найти по уравнению (3.22). Зависимость энтропии от температуры при постоянном давлении определяется изобарной теплоемкостью:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}.$$

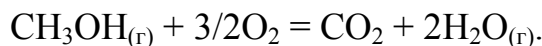
Интегрирование этого выражения от 298 К до T дает:

$$S(T) = n \left(S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_P}{T} dT \right) = n(S_{298}^0 + C_P \ln T - C_P \ln 298).$$

Подставляя это выражение в уравнение (3.22), находим:

$$\begin{aligned} \Delta G &= - \int_{298}^{400} n(S_{298}^0 + C_P \ln T - C_P \ln 298) dT = -n \left[(S_{298}^0 - C_P)(T - 298) + C_P T \ln \frac{T}{298} \right] = \\ &= -2 \left[(192,59 - 35,65)(400 - 298) + 35,65 \cdot 400 \cdot \ln \frac{T}{298} \right]_{298}^{400} = -40411 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

4. Определите изменение энергии Гиббса для приведенной реакции при 298 и 500 К.



Р е ш е н и е. Сначала рассчитываем для данной реакции величины $\Delta_r H_{298}^0$, Δa , Δb , Δc и $\Delta c'$ (см. пример 5 в разделе 2). Затем рассчитаем изменение энтропии в реакции:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= (S_{298}^0)_{\text{CO}_2} + 2 \cdot (S_{298}^0)_{\text{H}_2\text{O}_{(г)}} - (S_{298}^0)_{\text{CH}_3\text{OH}_{(г)}} - 1,5 \cdot (S_{298}^0)_{\text{O}_2} = \\ &= 213,6 + 2 \cdot 188,74 - 239,7 - 1,5 \cdot 205,03 = 43,84 \text{ Дж/(моль·К)}. \end{aligned}$$

Рассчитаем изменение энергии Гиббса при 298 К по уравнению (3.26):

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 = -675,99 \cdot 10^3 - 298 \cdot 43,84 = -689,05 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Рассчитаем изменение энергии Гиббса при 500 К по уравнению (3.27), коэффициенты M_n при 500 К берем из справочника [1, табл. 29].

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{500}^0 &= \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}) = \\ &= -675,99 \cdot 10^3 - 500 \cdot 43,84 - 500 \cdot (41,67 \cdot 0,1133 - 79,82 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0407 \cdot 10^3 + \\ &+ 31,04 \cdot 10^{-6} \cdot 0,0149 \cdot 10^6 - 2,23 \cdot 10^5 \cdot 0,0916 \cdot 10^{-5}) = -698,78 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Задачи

1. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 5,6 л кислорода от 273 до 373 К и одновременном увеличении давления от 1 атм до 5 атм.

2. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 2 моль неона от 273 до 323 К и одновременном пятикратном увеличении объема.

3. Рассчитайте изменение энтропии при образовании 1 м³ воздуха из азота и кислорода (объемная доля 20%) при температуре 25°C и давлении 1 атм.

4. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 1 кг воды при 90°C с 2 кг воды при 10°C. Удельная теплоемкость воды равна 4,184 Дж/(г·К).

5. Рассчитайте изменение энтропии при добавлении 200 г льда, находящегося при температуре 0°C, к 200 г воды (100°C) в изолированном сосуде. Удельная теплота плавления льда равна 335 Дж/г, удельная теплоемкость воды 4,184 Дж/(г·К).

6. Рассчитайте изменение энтропии 1 000 г воды в результате ее замерзания при 270,15 К. Молярная теплота плавления льда при 273,15 К равна 6008 Дж/моль. Удельные теплоемкости льда и воды равны 2,12 и 4,18 Дж/(г·К) соответственно. Необратимый процесс замерзания переохлажденной воды представьте в виде суммы трех обратимых процессов: нагрев воды до 273,15 К, обратимое замерзание воды при 273,15 К и охлаждение льда до 270,15 К.

7. Запишите выражение для расчета абсолютной энтропии 1 моль воды при температуре 400°C и давлении 5 атм.

8. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 300 г олова ($T_{\text{пл}} = 231,8^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 59,61$ Дж/г) от 20 до 500°C. Удельные теплоемкости олова $c_{P(\text{т})} = 0,178 + 1,70 \cdot 10^{-4} T$ Дж/(г·К); $c_{P(\text{ж})} = 0,233$ Дж/(г·К).

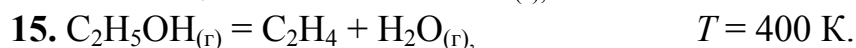
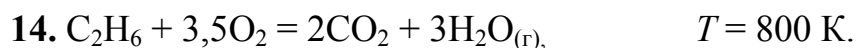
9. Пользуясь справочными данными, рассчитайте стандартное изменение энтропии реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = 2\text{HCl}_{(\text{г})}$ при 25°C и 400°C.

10. Один моль O_2 ($C_p = 29,36$ Дж/(моль·К), $S_{298}^0 = 205,03$ Дж/(моль·К)) нагревают от 298 до 500 К при $P = 1$ атм. Вычислите изменение энергии Гиббса в этом процессе.

11. Рассчитайте величины $\Delta_r G_{298}^0$ и $\Delta_r G_T^0$ для указанных реакций. Стандартные энтальпии и энтропии образования, коэффициенты в уравнении теплоемкости и коэффициенты Темкина–Шварцмана возьмите из справочника.

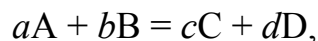
12. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$, $T = 700$ К.

13. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$, $T = 500$ К.



4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Химическим равновесием называется такое состояние обратимой химической реакции



при котором с течением времени не происходит изменения концентраций реагирующих веществ в реакционной смеси. Состояние химического равновесия характеризуется константой химического равновесия:

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}, \quad (4.1)$$

где C_i – концентрации компонентов в равновесной смеси. Константа равновесия может быть выражена также через равновесные молярные доли компонентов:

$$K_N = \frac{N_C^c \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}. \quad (4.2)$$

Для реакций, протекающих в газовой фазе, константу равновесия удобно выражать через равновесные парциальные давления компонентов P_i :

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}. \quad (4.3)$$

Для идеальных газов $P_i = C_i RT$ и $P_i = N_i P$, где P – общее давление, поэтому K_P , K_C и K_N связаны следующим соотношением:

$$K_P = K_C (RT)^{\Delta n} = K_N P^{\Delta n}. \quad (4.4)$$

Константа равновесия связана с $\Delta_r G^0$ химической реакции:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_P. \quad (4.5)$$

Изменение $\Delta_r G$ или $\Delta_r F$ в химической реакции при заданных (не обязательно равновесных) парциальных давлениях P_i или концентрациях C_i компонентов можно рассчитать по уравнению изотермы химической реакции:

$$\Delta_r G = RT \left(\ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} - \ln K_P \right), \quad (4.6)$$

$$\Delta_r F = RT \left(\ln \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} - \ln K_C \right). \quad (4.7)$$

По принципу Ле Шателье, если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия. Так, повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молекул газа. Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента. Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты.

Количественно зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнениями изобары (4.8) и изохоры (4.9) химической реакции:

$$\left(\frac{\partial \ln K_P}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H}{RT^2}, \quad (4.8)$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_C}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r U}{RT^2}. \quad (4.9)$$

Интегрирование уравнения (4.8) в узких интервалах температур дает:

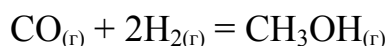
$$\ln K_P = -\frac{\Delta_r H}{RT} + \text{const}, \quad (4.10)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4.11)$$

Таким образом, зависимость $\ln K_P$ от $1/T$ должна быть линейной, а наклон прямой равен минус $\Delta_r H/R$. По уравнению (4.11), зная константы равновесия при двух разных температурах, можно рассчитать $\Delta_r H$. Соответственно, зная $\Delta_r H$ и константу равновесия при одной температуре, можно рассчитать константу равновесия при другой температуре.

Примеры решения задач

1. Константа равновесия реакции



при 500 К равна $K_P = 6,09 \cdot 10^{-3}$. Реакционная смесь, состоящая из 1 моль СО, 2 моль H_2 и 1 моль инертного газа (N_2) нагрета до 500 К и общего давления 20 атм. Рассчитайте состав равновесной смеси.

Р е ш е н и е. Пусть прореагировало x моль СО. Тогда

	$CO_{(г)}$	+	$2H_{2(г)}$	=	$CH_3OH_{(г)}$
Исходное количество:	1		2		0
Равновесное количество:	$1 - x$		$2 - 2x$		x
Всего в равновесной смеси	$3 - 2x$ моль + 1 моль $N_2 = 4 - 2x$ моль				
Равновесная молярная доля:	$\frac{1-x}{4-2x}$		$\frac{2-2x}{4-2x}$		$\frac{x}{4-2x}$

Следовательно,

$$K_N = \frac{N_{CH_3OH}}{N_{CO} \cdot N_{H_2}^2} = \frac{x(4-2x)^2}{(1-x)(2-2x)^2} \text{ и } K_P = K_N \cdot P^{-2} = \frac{x(4-2x)^2}{(1-x)(2-2x)^2 P^2}.$$

Таким образом, $6,09 \cdot 10^{-3} = \frac{x(4-2x)^2}{(1-x)(2-2x)^2 20^2}$. Решая это уравнение,

получаем $x = 0,294$. Соответственно, молярные доли веществ в равновесной смеси равны: $N_{CH_3OH} = 0,086$, $N_{CO} = 0,207$, $N_{H_2} = 0,414$, $X_{N_2} = 0,293$.

2. Константа равновесия реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ при 693 К равна 50. Образуется ли иодид водорода при идеально обратимом проведении процесса, если исходные концентрации H_2 , I_2 и HI соответственно равны (моль/л): а) 2; 5; 10; б) 1,5; 0,25; 5; в) 1; 2; 10. Вещества в реакционный сосуд поступают из бесконечно больших емкостей. Иодид водорода выводится из реакционного сосуда в емкость бесконечно большого объема.

Р е ш е н и е. Поскольку в данной реакции $\Delta n = 0$, то $K_P = K_C$ и $\Delta_r G = \Delta_r F$. Воспользуемся уравнением изотермы Вант-Гоффа:

$$\text{а) } \Delta_r G = RT \left(\ln \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \cdot C_{I_2}} - \ln K_C \right) = 8,314 \cdot 693 \left(\ln \frac{10^2}{2 \cdot 5} - \ln 50 \right) = -9273 \text{ Дж} < 0.$$

Процесс протекает самопроизвольно в прямом направлении.

$$\text{б) } \Delta_r G = RT \left(\ln \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \cdot C_{I_2}} - \ln K_C \right) = 8,314 \cdot 693 \left(\ln \frac{5^2}{1,5 \cdot 0,25} - \ln 50 \right) = 1658 \text{ Дж} > 0.$$

Процесс в прямом направлении не протекает.

$$\text{в) } \Delta_r G = RT \left(\ln \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \cdot C_{I_2}} - \ln K_C \right) = 8,314 \cdot 693 \left(\ln \frac{10^2}{1 \cdot 2} - \ln 50 \right) = 0 \text{ Дж}.$$

Процесс находится в состоянии равновесия.

3. Зависимость константы равновесия от температуры для реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ выражается уравнением

$$\lg K_P = \frac{9411,7}{T} - 1,312 \cdot \lg T + 0,128 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,11 \cdot 10^5}{T^2} + 4,9.$$

Определите тепловой эффект реакции при 1000 К.

Р е ш е н и е. Преобразуем десятичный логарифм в натуральный:

$$\ln K_P = \frac{21,671 \cdot 10^3}{T} - 1,312 \cdot \ln T + 0,295 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,253 \cdot 10^5}{T^2} + 11,28.$$

По уравнению (4.8),

$$\begin{aligned} \Delta H_T^0 &= RT^2 \frac{d \ln K_P}{dT} = RT^2 \left(-\frac{21,671 \cdot 10^3}{T^2} - \frac{1,312}{T} + 0,295 \cdot 10^{-3} - \frac{0,506 \cdot 10^5}{T^3} \right) = \\ &= -180,179 \cdot 10^3 - 10,908 T + 2,453 \cdot 10^{-3} T^2 - \frac{4,207 \cdot 10^5}{T}. \end{aligned}$$

$$\Delta H_{1000}^0 = -180,179 \cdot 10^3 - 10,908 \cdot 10^3 + 2,453 \cdot 10^3 - 0,421 \cdot 10^3 = -189,06 \cdot 10^3 \text{ Дж.}$$

Задачи

1. Константа равновесия реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при 800 К равна 4,12. Смесь, содержащая 20 % CO и 80 % H_2O , нагрета до 800 К. Определите состав смеси при достижении равновесия и выход водорода, если взят 1 кг водяного пара.

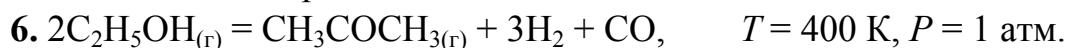
2. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при 717 К равна 46,7. Определите количество разложившегося HI при нагревании 1 моль HI до 717 К.

3. При 1273 К и общем давлении 30 атм в равновесной смеси $\text{CO}_2 + \text{C}_{(\text{тв})} = 2\text{CO}$ содержится 17 % (по объему) CO_2 . Сколько процентов CO_2 будет содержаться в газе при общем давлении 20 атм? При каком давлении в газе будет содержаться 25 % CO_2 ?

4. Константа равновесия K_P реакции $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$ при 25°C равна 0,143. Рассчитайте давление, которое установится в сосуде объемом 1 л, в который поместили 1 г N_2O_4 при этой температуре.

5. Константа равновесия K_P реакции $\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ при 1000 К равна 0,344. Рассчитайте состав равновесной реакционной смеси, образующейся при дегидрировании этана под давлением 5 атм.

6–9. Рассчитайте константы равновесия для данных реакций при указанной температуре. Стандартные энтальпии и энтропии образования, коэффициенты в уравнении теплоемкости и коэффициенты Темкина–Шварцмана возьмите из справочника. Рассчитайте объемный состав равновесной смеси при указанном давлении при условии, что исходные вещества были взяты в стехиометрических соотношениях.

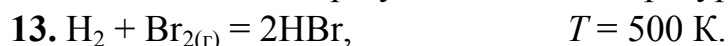


10. Определите, будет ли газовая смесь из CO и CO₂ в соотношении 50:1 при 1200°C восстанавливать оксид железа (II), если константа равновесия K_P реакции $\text{FeO}_{(\text{т})} + \text{CO} = \text{Fe}_{(\text{т})} + \text{CO}_2$ равна 0,3.

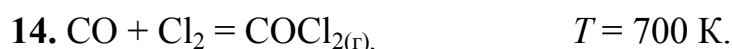
11. Определите, возможно ли образование метана при 1000 K по реакции $\text{C}_{(\text{т})} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$, если поступающая в реактор смесь содержит 80 % H₂ и 10 % CH₄ по объему, а значение $\Delta_r G_{1000}^0 = 19,27 \text{ кДж/моль}$.

12. Определите, будет ли происходить разложение PCl₅ в газовой смеси, содержащей PCl₃, PCl₅ и Cl₂ при 298 K, при следующих парциальных давлениях (Па): PCl₃ – $1,013 \cdot 10^4$; PCl₅ – $0,507 \cdot 10^4$; Cl₂ – $2,027 \cdot 10^4$. Константу равновесия вычислите по данным из справочника.

13–15. Даны температурные зависимости констант равновесия реакций. Найдите температурные зависимости величин $\Delta_r G_T^0$, $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$ и определите их значения при указанной температуре.



$$\lg K_P = \frac{5153}{T} - 1,465 \cdot \lg T + 0,203 \cdot 10^{-3} T + \frac{0,075 \cdot 10^5}{T^2} + 5,31.$$



$$\lg K_P = \frac{6031}{T} + 0,247 \cdot \lg T + 0,18 \cdot 10^{-3} T - \frac{0,158 \cdot 10^5}{T^2} - 7,86.$$



$$\lg K_P = \frac{4216}{T} - 6,029 \cdot \lg T + 0,964 \cdot 10^{-3} T - \frac{0,126 \cdot 10^5}{T^2} + 6,46.$$

5. ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Условием равновесия между двумя фазами является равенство давления, температуры и химических потенциалов (молярных энергий Гиббса) в обеих фазах. В однокомпонентных системах условие сосуществования двух фаз при одновременном изменении давления P и температуры T описывается уравнением Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V_{\text{ф.п.}}}, \quad (5.1)$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ – молярная энтальпия равновесного фазового перехода (плавление, испарение, возгонка, переход между модификациями), $\Delta V_{\text{ф.п.}}$ – разность молярных объемов фаз, находящихся в равновесии. Для процессов испарения и возгонки:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2}, \quad (5.2)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (5.3)$$

Молярные энтальпии возгонки, плавления и испарения при данной температуре связаны соотношением

$$\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}. \quad (5.4)$$

Согласно правилу Трутона для неполярных веществ:

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{н.т.к.}}} \approx 88 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \quad (5.5)$$

где $T_{\text{н.т.к.}}$ – температура кипения при давлении 1 атм.

Зависимость энтальпии фазового перехода от температуры можно рассчитать по закону Кирхгофа:

$$\Delta H_{\text{ф.п.,}T} = \Delta H_0 + \int_0^T \Delta C_P dT, \quad (5.6)$$

где ΔC_P – разность теплоемкостей фаз, находящихся в равновесии; ΔH_0 – константа интегрирования. При условии $\Delta C_P = \text{const}$ зависимость давления насыщенного пара (твердых и жидких фаз) от температуры имеет вид:

$$\ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T + \text{const.} \quad (5.7)$$

Примеры решения задач

1. Рассчитайте изменение давления, необходимое для изменения температуры плавления льда на 1°C. При 0°C энтальпия плавления льда равна 333,5 Дж/г, плотность жидкой воды и льда равны $\rho_{\text{ж}} = 1,000 \text{ г/см}^3$ и $\rho_{\text{тв}} = 0,917 \text{ г/см}^3$.

Решение. Изменение удельного объема при плавлении льда равно

$$\Delta V_{\text{пл}} = V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}} = \frac{1}{\rho_{\text{ж}}} - \frac{1}{\rho_{\text{тв}}} = \frac{1}{1,000} - \frac{1}{0,917} = -0,0906 \text{ см}^3/\text{г} = -9,06 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3/\text{г}.$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T \Delta V_{\text{пл}}} = \frac{333,5}{273,15 \cdot (-9,06 \cdot 10^{-8})} = -1,348 \cdot 10^7 \text{ Па/К} = -133 \text{ атм/К}.$$

При повышении давления на 133 атм температура плавления льда понижается на 1 К. Знак «минус» показывает, что при повышении давления температура плавления понижается.

2. Вычислите теплоту испарения диэтилового эфира по уравнениям Клапейрона–Клаузиуса и Трутона, если при нормальной температуре кипения (307,9 К) $dP/dT = 3,53 \cdot 10^3 \text{ Па/К}$. Оцените давление пара эфира при 20°C.

Решение. Вычисляем теплоту испарения по уравнению (5.2), приняв, что пары подчиняются закону идеальных газов и $\Delta V \approx V_{\text{пар}}$.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{dP}{dT} \cdot \frac{1}{P} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2},$$

$$\Delta H_{\text{исп}} = \frac{RT^2}{P} \cdot \frac{dP}{dT} = \frac{8,314 \cdot 307,9^2}{1,013 \cdot 10^5} \cdot 3,53 \cdot 10^3 = 2,74 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}.$$

По правилу Трутона, $\Delta H_{\text{исп}} = 88 \cdot 307,9 = 2,71 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль}$. Расчет давления пара эфира при 20°C производим по уравнению (5.3):

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = -0,538, \text{ откуда } P_2 = 0,58 \text{ атм}.$$

Задачи

1. Рассчитайте давление, при котором две формы CaCO_3 (кальцит и арагонит) находятся в равновесии при 25°C . $(\Delta G_{298}^0)^f$ кальцита и арагонита равны $-1128,79$ и $-1127,75$ кДж/моль соответственно. Примите, что плотности кальцита и арагонита равны $2,71$ и $2,93$ г/см³ соответственно и не зависят от давления.

2. Рассчитайте температуру, при которой две формы CaCO_3 (кальцит и арагонит) находятся в равновесии при давлении 1 атм. $(\Delta G_{298}^0)^f$ кальцита и арагонита равны $-1128,79$ и $-1127,75$ кДж/моль соответственно, а $(\Delta H_{298}^0)^f$ равны $-1206,92$ и $-1207,13$ кДж/моль соответственно. Примите, что $\Delta C_p = 0$.

3. Теплота плавления и плотности жидкой и твердой ртути при температуре тройной точки ($234,29$ К) равны соответственно $11,8 \cdot 10^3$ Дж/кг, 13690 и 14193 кг/м³. Вычислите давление, при котором температура плавления станет равной $235,29$ К.

4. При плавлении фенола ($40,9^\circ\text{C}$) изменение объема составляет $5,34$ см³/моль. Энтальпия плавления фенола равна $2,69$ ккал/моль. Определите температуру плавления фенола под давлением 50 атм.

5. При замерзании бензола ($5,5^\circ\text{C}$) его плотность изменяется от $0,879$ до $0,891$ г/см³. Энтальпия плавления равна $10,59$ кДж/моль. Определите температуру плавления бензола при давлении 1000 атм.

6. Температура кипения хлороформа равна $-5,9^\circ\text{C}$ при давлении 200 мм рт. ст. и $9,8^\circ\text{C}$ при давлении 400 мм рт. ст. Определите температуру кипения хлороформа при нормальном давлении.

7. Давление пара бромистого метила при -20°C равно 275,8 мм рт. ст., а при -10°C – 435,1 мм рт. ст. Определите мольную энтальпию испарения и нормальную температуру кипения бромистого метила.

8. Давление пара толуола при $89,5^\circ\text{C}$ равно 400 мм рт. ст., а его энтальпия испарения равна $38,0$ кДж/моль. Рассчитайте температуру, при которой давление пара будет равно 500 мм рт. ст.

9. Давление пара твердого CO_2 равно 1 мм рт. ст. при $-135,2^\circ\text{C}$ и 10 мм рт. ст. при $-119,9^\circ\text{C}$. Рассчитайте энтальпию возгонки.

10. Давление пара (мм рт. ст.) хлорбензола описывается уравнением: $\lg P = 6,945 - 1413/(T - 57)$. Рассчитайте энтальпию, энтропию испарения и нормальную точку кипения хлорбензола.

11. Давление пара ртути (мм рт. ст.) в интервале от 298 до 630 К выражается уравнением: $\lg P = -3308/T - 0,8 \cdot \lg T + 10,373$. Рассчитайте нормальную точку кипения ртути, энтальпию и энтропию испарения ртути в нормальной точке кипения.

12. Нормальная точка кипения циклогексана равна 80,0°C. Оцените энтальпию испарения, а также давление пара циклогексана при 25 и 60°C.

13. Давление пара (в мм. рт. ст.) твердого и жидкого триоксида серы выражается уравнениями: $\lg P_{(тв)} = 11,96 - 2860/T$; $\lg P_{(ж)} = 9,89 - 2230/T$. Рассчитайте температуру, давление и энтальпию плавления в тройной точке.

6. РАСТВОРЫ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Согласно закону Рауля, давление пара растворителя P_1 над раствором пропорционально молярной доле растворителя N_1 в растворе:

$$P_1 = P_1^0 N_1, \quad (6.1)$$

где P_1^0 – давление насыщенного пара чистого растворителя при данной температуре. Для бинарного раствора закон Рауля можно представить в следующем виде:

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = 1 - N_1 = N_2, \quad (6.2)$$

т. е. относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно молярной доле N_2 растворенного вещества.

Если оба компонента раствора летучи, общее давление пара над раствором линейно зависит от состава раствора:

$$P = P_1 + P_2 = P_1^0 N_1 + P_2^0 N_2 = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) N_1, \quad (6.3)$$

В идеальных растворах закон Рауля выполняется для обоих компонентов во всем интервале составов. В реальных, предельно разбавленных растворах для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворенного вещества выполняется закон Генри:

$$P_2 = K_2 N_2, \quad (6.4)$$

где K_2 – константа Генри.

Вклад компонента в любое экстенсивное свойство Z раствора определяется его парциальной молярной величиной. Парциальная молярная величина

i -го компонента отражает изменение свойства Z при изменении количества i -го компонента на dn_i при постоянных P , T и составе в расчете на 1 моль:

$$\overline{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}. \quad (6.5)$$

Общее значение свойства Z выражается суммой вкладов всех компонентов:

$$Z = \sum_i n_i \overline{Z}_i. \quad (6.6)$$

Парциальная молярная энергия Гиббса называется химическим потенциалом μ :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}. \quad (6.7)$$

Парциальные молярные величины компонентов при постоянных P и T связаны уравнением Гиббса–Дюгема:

$$\sum_i n_i d\overline{Z}_i = 0. \quad (6.8)$$

Свойства разбавленных растворов, зависящие только от количества нелетучего растворенного вещества, называются коллигативными свойствами. К ним относятся понижение давление пара растворителя над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, а также осмотическое давление.

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем рассчитывается по формулам:

$$\Delta T_{\text{зам}} = \frac{RT_{\text{зам}}^2 N_2}{\Delta H_{\text{пл}}} = \frac{RT_{\text{зам}}^2 M_1 m_2}{\Delta H_{\text{пл}}} = K_{\text{к}} \cdot m_2, \quad (6.9)$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 N_2}{\Delta H_{\text{исп}}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 M_1 m_2}{\Delta H_{\text{исп}}} = K_{\text{э}} \cdot m_2. \quad (6.10)$$

где m_2 – моляльность раствора, $K_{\text{к}}$ и $K_{\text{э}}$ – криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные растворителя, N_2 – молярная доля растворенного вещества, $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$ – энтальпии плавления и испарения растворителя, $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ – температуры плавления и кипения растворителя, M_1 – молярная масса растворителя.

Осмотическое давление π в разбавленных растворах можно рассчитать по уравнению

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_1} N_2, \quad (6.11)$$

где N_2 – молярная доля растворенного вещества, \bar{V}_1 – мольный объем растворителя. В очень разбавленных растворах это уравнение преобразуется в уравнение Вант-Гоффа:

$$\pi = CRT, \quad (6.12)$$

где C – молярная концентрация раствора.

Уравнения, описывающие коллигативные свойства неэлектролитов, можно применить и для описания свойств растворов электролитов, введя изотонический коэффициент i , например:

$$\pi = iCRT \text{ или } \Delta T_{\text{зам}} = iK_{\text{к}} \cdot m_2.$$

Изотонический коэффициент связан со степенью диссоциации α электролита:

$$i = 1 + \alpha(v - 1), \quad (6.13)$$

где v – количество ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы.

Для данной температуры отношение концентраций третьего компонента в двух равновесных фазах есть величина постоянная, не зависящая от абсолютных количеств всех веществ, участвующих в распределении, и называемая коэффициентом распределения K :

$$C_1/C_2 = K, \quad (6.14)$$

где C_1 и C_2 – равновесные концентрации распределяющегося вещества в первой и второй фазах. Для концентрированных растворов концентрации следует заменять активностями.

Расчет массы вещества, остающейся в растворе после n экстракций, производится по формуле:

$$m_n = m_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^n, \quad (6.15)$$

где m_0 – начальная масса экстрагируемого вещества; V_1 – объем раствора, в котором находится вещество; V_2 – объем одной порции экстрагента; K – коэффициент распределения экстрагируемого вещества ($K = C_1/C_2$).

Примеры решения задач

1. Рассчитайте состав раствора бензол – толуол, который при нормальном давлении кипит при температуре 90°C, а также состав образующегося пара. Раствор считайте идеальным. Давления пара чистых бензола и толуола при 90°C равны 1021 и 407 мм рт. ст. соответственно.

Р е ш е н и е. Молярную долю бензола в растворе находим по закону Рауля при условии, что общее давление пара в момент кипения равно атмосферному:

$$760 = 407 + (1021 - 407) \cdot N_{1ж}, \text{ откуда } N_{1ж} = 0,575.$$

Молярная доля толуола в растворе равна $N_{2ж} = 1 - N_{1ж} = 0,425$.

Молярная доля бензола в паре равна

$$N_{1п} = \frac{P_1}{P} = \frac{N_{1ж} P_1^0}{P} = \frac{0,575 \cdot 1021}{760} = 0,772.$$

Соответственно молярная доля толуола в паре равна $N_{2п} = 1 - N_{1п} = 0,228$.

2. Вычислите молекулярную массу вещества, если температура замедания раствора, содержащего 100 г бензола и 0,2 г исследуемого вещества, на 0,17 К ниже температуры замедания бензола. Криоскопическая константа $K_{кр} = 5,16$ К/моль.

Р е ш е н и е. Определяем молярную концентрацию раствора:

$$m_2 = \frac{\Delta T_{зам}}{K_{кр}} = \frac{0,17}{5,16} = 0,0329 \text{ моль/кг.}$$

Молекулярную массу растворенного вещества вычисляем по уравнению (g_2 и g_1 – массы растворенного вещества и растворителя):

$$M_2 = \frac{g_2 \cdot 1000}{m_2 g_1} = \frac{0,2 \cdot 1000}{0,0329 \cdot 100} = 60,71 \text{ г/моль.}$$

3. Коэффициент распределения иода между водой и сероуглеродом равен 0,0017. Водный раствор иода содержит 0,2 г иода в 100 мл. Какое количество иода будет экстрагировано из водного раствора, если экстракцию проводить: а) однократно порцией 5 мл сероуглерода, б) последовательно пятью порциями по 1 мл?

Р е ш е н и е. Массу, оставшуюся после одного экстрагирования, определим по уравнению (6.15):

$$m_1 = 0,2 \left(\frac{0,0017 \cdot 100}{0,0017 \cdot 100 + 5} \right)^1 = 6,54 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Масса экстрагированного иода равна

$$\Delta m_1 = 0,2 - 6,54 \cdot 10^{-3} = 0,193 \text{ г или } 96,7\%.$$

Аналогично определяем массу иода, оставшуюся после пяти экстрагирований:

$$m_5 = 0,2 \left(\frac{0,0017 \cdot 100}{0,0017 \cdot 100 + 1} \right)^5 = 1,30 \cdot 10^{-5} \text{ г.}$$

Масса экстрагированного иода после пяти экстракций равна

$$\Delta m_1 = 0,2 - 1,30 \cdot 10^{-5} = 0,199987 \text{ г или } 100 \text{ \%}.$$

Задачи

1. Давления пара чистых CHCl_3 и CCl_4 при 25°C равны 353 мм рт. ст. и 215 мм рт. ст. Полагая, что они образуют идеальный раствор, рассчитайте давление пара и состав (в молярных долях) пара над раствором, состоящим из 1 моль CHCl_3 и 1 моль CCl_4 .

2. Рассчитайте состав раствора этанол – метанол, который при нормальном давлении кипит при температуре $63,5^\circ\text{C}$, а также состав образующегося пара. Раствор считайте идеальным. При данной температуре давление пара этанола равно 533 кПа, а метанола 1059 кПа.

3. Давления пара чистых бензола и толуола при 60°C равны 51,3 и 18,5 кПа. При каком давлении закипит при 60°C раствор, состоящий из 1 моль бензола и 2 моль толуола? Каков будет состав пара?

4. Константа Генри для N_2 в воде при 20°C равна $6,12 \cdot 10^7$ мм рт. ст. Рассчитайте растворимость (в единицах моляльности) N_2 в воде при 20°C в условиях ее контакта с воздухом при нормальном давлении, считая объемную долю азота в воздухе равной 80 %.

5. Вычислите константу Генри для кислорода в воде при 0°C , если один объем воды поглощает 0,0489 объемов (н. у.) кислорода.

6. Парциальные молярные объемы воды и метанола в растворе с мольной долей метанола 0,4 равны 17,35 и $39,01 \text{ см}^3/\text{моль}$ соответственно. Рассчитайте объем раствора, содержащего 0,4 моль метанола и 0,6 моль воды, а также объем до смешения. Плотности воды и метанола равны 0,998 и $0,791 \text{ г}/\text{см}^3$ соответственно.

7. Плотность 50 % (по массе) раствора этанола в воде при 25°C равна $0,914 \text{ г}/\text{см}^3$. Рассчитайте парциальный молярный объем этанола в этом растворе, если парциальный молярный объем воды равен $17,4 \text{ см}^3/\text{моль}$.

8. Молярную массу липида определяют по повышению температуры кипения. Липид можно растворить в метаноле или в хлороформе. Температура кипения метанола $64,7^{\circ}\text{C}$, теплота испарения $262,8$ кал/г. Температура кипения хлороформа $61,5^{\circ}\text{C}$, теплота испарения $59,0$ кал/г. Рассчитайте эбулиоскопические постоянные метанола и хлороформа. Какой растворитель лучше использовать, чтобы определить молярную массу с максимальной точностью?

9. Рассчитайте понижение температуры замерзания и осмотическое давление физиологического раствора ($0,9\%$ -ный водный раствор NaCl), при условии, что кажущаяся степень диссоциации хлорида натрия в растворе равна $0,9$. Криоскопическая постоянная воды $1,86$ К·кг/моль.

10. Раствор, содержащий $1,632$ г трихлоруксусной кислоты в 100 г бензола, кристаллизуется при температуре на $0,350^{\circ}\text{C}$ ниже, чем чистый бензол. Определите, происходит ли диссоциация или ассоциация трихлоруксусной кислоты в бензольном растворе и в какой степени. Криоскопическая постоянная бензола $5,16$ К·кг/моль.

11. Белок сывороточный альбумин человека имеет молярную массу 69 кг/моль. Рассчитайте осмотическое давление раствора 2 г белка в 100 см^3 воды при 25°C в паскалях и в миллиметрах столбика раствора. Примите плотность раствора равной $1,0$ г/см³.

12. При 288 К водный раствор янтарной кислоты, содержащий $12,1$ г/л кислоты, находится в равновесии с эфирным раствором, содержащим $2,2$ г/л кислоты. Какова концентрация эфирного раствора янтарной кислоты, который находится в равновесии с водным раствором, содержащим $4,84$ г/л кислоты?

13. Коэффициент распределения иода между водой и тетрахлоридом углерода при 298 К равен $0,0117$. Какой суммарный объем тетрахлорида углерода следует взять, чтобы экстрагированием извлечь из $0,5$ л водного раствора $99,9\%$ содержащегося в нем иода, если экстрагирование проводить: а) однократно; б) четырехкратно?

14. Сколько иода остается в $0,2$ л водного раствора, который был насыщен при 291 К, после взбалтывания его с $0,01$ л сероуглерода? Растворимость иода в воде при 291 К составляет 1 г на $3,616$ л. Коэффициент распределения иода между водой и сероуглеродом $0,001695$.

7. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ. РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Удельная электропроводность χ раствора – величина, обратная его удельному сопротивлению ρ , имеет размерность $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ или См/м (См – Сименс, единица измерения электропроводности):

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S}, \quad (7.1)$$

где S – площадь электродов; l – расстояние между электродами.

Молярная электрическая проводимость λ ($\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$) выражается через удельную проводимость:

$$\lambda = \frac{\chi}{10^3 \cdot C}, \quad (7.2)$$

где C – молярная концентрация, моль/дм^3 .

Уравнение Кольрауша (закон независимости движения ионов):

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0, \quad (7.3)$$

где λ^0 – молярная электрическая проводимость при бесконечном разведении; λ_+^0 , λ_-^0 – электрические проводимости (подвижности) катиона и аниона:

$$\lambda_+^0 = F u_+^0, \quad \lambda_-^0 = F u_-^0, \quad (7.4)$$

где u_+^0 , u_-^0 – абсолютные скорости движения ионов, $\text{м}^2/(\text{с} \cdot \text{В})$; F – постоянная Фарадея.

Скорости движения ионов u_+ , u_- зависят от потенциала поля:

$$u_+ = u_+^0 E, \quad u_- = u_-^0 E, \quad (7.5)$$

где E – напряженность поля, В/м .

Абсолютные скорости движения ионов различны. Доля количества электричества, переносимого ионами данного знака, равна числу переноса t :

$$t_i = \frac{I_i}{\sum I_i} = \frac{C_i \lambda_i}{\sum C_i \lambda_i}, \quad \sum t_i = 1. \quad (7.6)$$

Уравнение Кольрауша описывает зависимость электрической проводимости сильного электролита от концентрации в разбавленных растворах:

$$\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{C}, \quad (7.7)$$

где A – константа (при данной температуре) для данного электролита и растворителя.

При диссоциации бинарного слабого 1–1–валентного электролита АВ константа равновесия определяется уравнением:

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}. \quad (7.8)$$

В растворах слабых электролитов λ и λ^0 связаны со степенью диссоциации электролита уравнением Аррениуса:

$$\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha. \quad (7.9)$$

Кроме того, выполняется закон разведения Оствальда, который для бинарного электролита записывается следующим образом:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}. \quad (7.10)$$

Величины ΔG и ΔH процесса диссоциации можно определить из константы диссоциации электролита соответственно по уравнению изотермы и изобары химической реакции.

Свойства реальных растворов описываются уравнениями, в которых вместо концентраций вводится активность. Активность иона a_i выражается в виде произведения концентрации иона m_i на его коэффициент активности γ_i :

$$a_i = \gamma_i m_i. \quad (7.11)$$

Экспериментально определить активности катиона a_+ и аниона a_- невозможно, поэтому вводится понятие средней ионной активности a_{\pm}

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}, \quad (7.12)$$

где m_{\pm} – средняя ионная моляльность; γ_{\pm} – средний ионный коэффициент активности. Для электролита, образующего ν_+ катионов и ν_- анионов

$$m_{\pm} = \left(m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu} = m \left(\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu}, \quad (7.13)$$

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \right)^{1/\nu}, \quad (7.14)$$

где $m = \frac{m_+}{\nu_+} = \frac{m_-}{\nu_-}$ – моляльность электролита; $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Общая активность электролита определяется как

$$a_{A_{\nu_+} B_{\nu_-}} = (\gamma_{\pm} m_{\pm})^{\nu} = \gamma_{\pm}^{\nu} m^{\nu} (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-}). \quad (7.15)$$

Согласно закону ионной силы, коэффициенты активности ионов не зависят от конкретного вида ионов, находящихся в растворе, а зависят от ионной силы I раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2, \quad (7.16)$$

где z_i – заряд иона, m_i – его моляльная концентрация.

Согласно первому приближению теории Дебая–Хюккеля, можно считать как коэффициент активности γ_i отдельного иона

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}, \quad (7.17)$$

так и средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} :

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}, \quad (7.18)$$

где z_+ и z_- – заряды катиона и аниона, I – ионная сила раствора, A – константа, зависящая от диэлектрической проницаемости растворителя и температуры. Для водного раствора при 25°C $A = 0,509$.

Примеры решения задач

1. Удельная электропроводность 0,1 М раствора уксусной кислоты CH_3COOH равна $4,79 \cdot 10^{-2}$ См/м. Рассчитайте молярную электропроводность раствора, константу диссоциации кислоты и pH раствора, если предельные подвижности H^+ и CH_3COO^- равны 349,8 См·см²/моль и 40,9 См·см²/моль соответственно.

Р е ш е н и е.

$$\lambda = \frac{\chi}{10^3 \cdot C} = \frac{4,79 \cdot 10^{-2}}{10^3 \cdot 0,1} = 4,79 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0};$$

$$\lambda^0 = \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 = (349,8 + 40,9) \cdot 10^{-4} = 390,7 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль};$$

$$\alpha = \frac{4,79 \cdot 10^{-4}}{390,7 \cdot 10^{-4}} = 0,0123.$$

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} = \frac{0,0123^2 \cdot 0,1}{1 - 0,0123} = 1,52 \cdot 10^{-5}.$$

$$[H^+] = \alpha \cdot C = 0,0123 \cdot 0,1 = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg[H^+] = -\lg 1,23 \cdot 10^{-3} = 2,91.$$

2. Рассчитайте удельную электропроводность 0,001 М водного раствора KNO_3 при 25°C , считая, что подвижности ионов при этой концентрации равны их предельным подвижностям. Через слой раствора длиной 5 см, заключенный между электродами площадью 1 см^2 , пропускают ток силой 1 мА. Какое расстояние пройдут ионы K^+ и NO_3^- за 1 минуту?

Р е ш е н и е. Рассчитаем по закону Кольрауша молярную электропроводность, а из нее – удельную электропроводность:

$$\lambda^0 = \lambda_{\text{K}^+}^0 + \lambda_{\text{NO}_3^-}^0 = (73,50 + 71,46) \cdot 10^{-4} = 144,96 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

$$\chi = \lambda \cdot C \cdot 10^3 = 144,96 \cdot 10^{-4} \cdot 0,001 \cdot 10^3 = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ См/м}.$$

Определим сопротивление раствора и найдем напряженность поля:

$$R = \frac{1}{\chi} \cdot \frac{l}{S} = \frac{1}{1,45 \cdot 10^{-2}} \cdot \frac{5 \cdot 10^{-2}}{1 \cdot 10^{-4}} = 3,45 \cdot 10^4 \text{ Ом},$$

$$E = \frac{U}{l} = \frac{IR}{l} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 3,45 \cdot 10^4}{5 \cdot 10^{-2}} = 690 \text{ В/м}.$$

Рассчитаем скорости движения ионов и определим расстояние, которое они пройдут за 60 с (1 минуту):

$$u_+ = u_+^0 E = \frac{\lambda_+^0 E}{F} = \frac{73,5 \cdot 10^{-4} \cdot 690}{96487} = 5,26 \cdot 10^{-5} \text{ м/с};$$

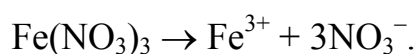
$$u_- = u_-^0 E = \frac{\lambda_-^0 E}{F} = \frac{71,46 \cdot 10^{-4} \cdot 690}{96487} = 5,11 \cdot 10^{-5} \text{ м/с};$$

$$x(\text{K}^+) = u_+ t = 5,26 \cdot 10^{-5} \cdot 60 = 3,15 \cdot 10^{-3} \text{ м} = 3,15 \text{ мм};$$

$$x(\text{NO}_3^-) = u_- t = 5,11 \cdot 10^{-5} \cdot 60 = 3,07 \cdot 10^{-3} \text{ м} = 3,07 \text{ мм}.$$

3. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов Fe^{3+} , NO_3^- и средний ионный коэффициент активности в 0,001 М растворе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ при 25°C .

Р е ш е н и е. Запишем уравнение процесса диссоциации:



Найдем концентрации ионов в растворе:

$$C(\text{Fe}^{3+}) = C(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 0,001 \text{ моль/л},$$

$$C(\text{NO}_3^-) = 3 \cdot C(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3) = 3 \cdot 0,001 = 0,003 \text{ моль/л.}$$

Ионная сила раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (C(\text{Fe}^{3+}) \cdot 3^2 + C(\text{NO}_3^-) \cdot 1^2) = \frac{1}{2} (0,001 \cdot 3^2 + 0,003 \cdot 1^2) = 0,006.$$

По уравнению Дебая–Гюккеля:

$$\lg \gamma = -AZ_1Z_2\sqrt{I}$$

$$\lg \gamma(\text{Fe}^{3+}) = -0,509 \cdot 3^2 \sqrt{0,006} = -0,35; \quad \gamma(\text{Fe}^{3+}) = 0,44.$$

$$\lg \gamma(\text{NO}_3^-) = -0,509 \cdot 1^2 \sqrt{0,006} = -0,039; \quad \gamma(\text{NO}_3^-) = 0,91.$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot 3 \cdot 1 \sqrt{0,006} = -0,12; \quad \gamma_{\pm} = 0,76.$$

Задачи

1. Рассчитайте удельную электропроводность абсолютно чистой воды при 25°C. Ионное произведение воды при 25°C равно $1,00 \cdot 10^{-14}$.

2. Удельная электропроводность бесконечно разбавленных растворов NaBr, NaNO₃ и AgNO₃ при 25°C равна соответственно 126,0, 121,5 и 133,3 См·см²/моль. Какова удельная электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgBr при 25°C?

3. Удельная электропроводность 0,05 М раствора азотистой кислоты при 25°C равна 0,175 См/м. Рассчитайте молярную электропроводность раствора, константу диссоциации кислоты и pH раствора.

4. Константа диссоциации хлоруксусной кислоты при 25°C равна $1,36 \cdot 10^{-3}$. Рассчитайте концентрацию кислоты, при которой степень диссоциации равна 0,05, и молярную электропроводность раствора при этой концентрации.

5. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgCl в воде при 25°C равна $2,28 \cdot 10^{-4}$ См/м, а удельная электропроводность воды $1,16 \cdot 10^{-4}$ См/м. Рассчитайте растворимость в воде (моль/л) и произведение растворимости AgCl при 25°C.

6. Рассчитайте удельную электропроводность $2,0 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора HCl при 25°C, считая, что подвижности ионов при этой концентрации равны их предельным подвижностям. Через слой раствора длиной 5 см, заключенный между электродами площадью 2 см², пропускают ток силой 0,5 мА. Какое расстояние пройдут ионы H⁺ и Cl⁻ за 1 час?

7. Молярная электропроводность водного раствора сильного электролита при 25°C равна 143,1 См·см²/моль при концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и

138,2 См·см²/моль при концентрации $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Какова молярная электропроводность раствора при бесконечном разбавлении?

8. Рассчитайте число переноса H^+ в растворе HNO_3 с концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Каково будет число переноса H^+ , если к этому раствору добавить $NaNO_3$ до концентрации 1,0 моль/л?

9. Рассчитайте скорость движения иона K^+ в разбавленном водном растворе при 25°C, если разность потенциалов 50 В приложена к электродам, находящимся на расстоянии 2 см друг от друга.

10. Рассчитайте активность электролита a и среднюю ионную активность a_{\pm} в растворе, содержащем 2 моль/кг $Ca(NO_3)_2$ при 25°C, если $\gamma_{\pm} = 0,347$.

11. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0,20 моль/кг $NaCl$ и 0,10 моль/кг $BaCl_2$.

12. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов Al^{3+} , NO_3^- и средний ионный коэффициент активности в 0,001 М растворе $Al(NO_3)_3$ при 25°C.

13. Произведение растворимости $AgCl$ в воде при 25°C равно $1,7 \cdot 10^{-10}$. Рассчитайте растворимость $AgCl$ в 0,05 моль/кг водном растворе KCl , в котором $\gamma_{\pm} = 0,816$.

14. Константа диссоциации уксусной кислоты при 25°C равна $1,75 \cdot 10^{-5}$. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте степень диссоциации кислоты, если ее моляльность равна 0,100 моль/кг.

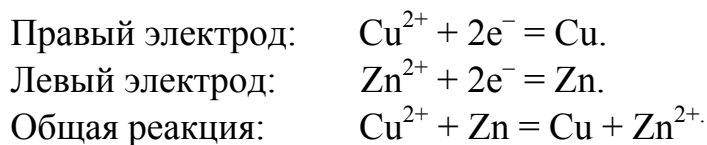
8. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Для гальванического элемента принята следующая форма записи (на примере элемента Даниэля):



где вертикальная линия $|$ обозначает границу раздела фаз, а двойная вертикальная линия \parallel – солевой мостик. Электрод, на котором происходит окисление, называется анодом; электрод, на котором происходит восстановление – катодом. Гальванический элемент принято записывать так, чтобы анод находился слева.

Электродные полуреакции принято записывать как реакции восстановления, поэтому общая реакция в гальваническом элементе записывается как разность между реакциями на правом и левом электродах:



Потенциал φ электрода рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}, \quad (8.1)$$

где a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции; φ^0 – стандартный потенциал электрода (при $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$); n – число электронов, участвующих в полуреакции; R – газовая постоянная; T – температура; F – постоянная Фарадея. При 25°C

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}. \quad (8.2)$$

Стандартные электродные потенциалы электродов измеряются относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принят равным нулю.

Электродвижущая сила (ЭДС) элемента равна разности потенциалов правого и левого электродов:

$$E = \varphi_{\text{п}} - \varphi_{\text{л}}. \quad (8.3)$$

Если ЭДС элемента положительна, то реакция (так, как она записана в элементе) протекает самопроизвольно. Если ЭДС отрицательна, то самопроизвольно протекает обратная реакция.

Стандартная ЭДС равна разности стандартных потенциалов:

$$E^0 = \varphi_{\text{п}}^0 - \varphi_{\text{л}}^0. \quad (8.4)$$

ЭДС элемента связана с ΔG протекающей в элементе реакции:

$$\Delta G = -nFE. \quad (8.5)$$

Зная стандартную ЭДС, можно рассчитать константу равновесия протекающей в элементе реакции:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^0}{RT}\right). \quad (8.6)$$

По значению температурного коэффициента ЭДС $\frac{\partial E}{\partial T}$ можно рассчитать изменение энтальпии и энтропии для протекающей в элементе реакции:

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P, \quad (8.7)$$

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S = nF \left(T \left[\frac{\partial E}{\partial T} \right]_P - E \right). \quad (8.8)$$

Примеры решения задач

1. Запишите схему гальванического элемента, состоящего из медного (+0,34 В) и цинкового (–0,76 В) электродов. Запишите полуреакции, происходящие на каждом из электродов, а также общее уравнение реакции. Рассчитайте стандартную ЭДС, а также ЭДС, энергию Гиббса и константу равновесия реакции при следующих условиях: $a(\text{Cu}^{2+}) = 0,1 \text{ М}$, $a(\text{Zn}^{2+}) = 2 \text{ М}$.

Решение. Составляем схему гальванического элемента



Анод (–): $\text{Zn} - 2e^- = \text{Zn}^{2+}.$

Катод (+): $\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}.$

Общая реакция: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}.$

$$E^0 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В}.$$

Потенциалы электродов при заданных значениях активности рассчитываем по уравнению Нернста:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(\text{Cu}^{2+}) = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = 0,31 \text{ В}.$$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a(\text{Zn}^{2+}) = -0,76 + \frac{0,059}{2} \lg 2 = -0,75 \text{ В}.$$

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = 0,31 - (-0,75) = 1,06 \text{ В}.$$

$$\Delta G = -nFE = -2 \cdot 96487 \cdot 1,06 = -204,6 \cdot 10^3 \text{ Дж} = -204,6 \text{ кДж}.$$

$$\Delta G = -RT \ln K.$$

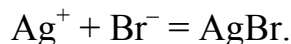
$$K = \exp \left(-\frac{\Delta G}{RT} \right) = \exp \left(-\frac{204,6 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298} \right) = 7,5 \cdot 10^{35}.$$

2. Определите произведение растворимости и растворимость бромида серебра на основании значений стандартных электродных потенциалов для бромсеребряного (+0,071 В) и серебряного (+0,799 В) электродов.

Р е ш е н и е. Составим гальванический элемент из бромсеребряного и серебряного электродов:



В гальваническом элементе протекает реакция:



Константа равновесия этой реакции обратна $ПП(\text{AgBr})$:

$$K = \frac{1}{ПП(\text{AgBr})} = \exp\left(\frac{nFE^0}{RT}\right).$$

$$E^0 = \varphi_{\text{Ag}^+|\text{Ag}}^0 - \varphi_{\text{Br}^-|\text{AgBr}|\text{Ag}}^0 = 0,799 - 0,071 = 0,728 \text{ В}.$$

$$ПП(\text{AgBr}) = \exp\left(-\frac{nFE^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{1 \cdot 96487 \cdot 0,728}{8,314 \cdot 298}\right) = 4,9 \cdot 10^{-13}.$$

3. Изменение энтальпии в реакции $\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + 2\text{Hg}$, протекающей в гальваническом элементе, равно $-94,2 \text{ кДж/моль}$ при 298 К . ЭДС этого элемента возрастает на $1,45 \cdot 10^{-4} \text{ В}$ при повышении температуры на 1 К . Рассчитайте ЭДС элемента и изменение энтропии при 298 К .

Р е ш е н и е.

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = 2 \cdot 96485 \cdot 1,45 \cdot 10^{-4} = 28,0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -nFE, \text{ откуда}$$

$$E = \frac{T\Delta S - \Delta H}{nF} = \frac{298 \cdot 28,0 - (-94200)}{2 \cdot 96485} = 0,314 \text{ В}.$$

Задачи

1. Запишите схему гальванического элемента, состоящего из хлорного (+1,36 В) и водородного электродов. Запишите полуреакции, происходящие на каждом из электродов, а также общее уравнение реакции. Рассчитайте значения E^0 , E , ΔG и K_a при следующих условиях: $P(\text{Cl}_2) = 2 \text{ атм}$, $a(\text{Cl}^-) = 0,1 \text{ М}$, $P(\text{H}_2) = 1 \text{ атм}$, $a(\text{H}^+) = 0,001 \text{ М}$.

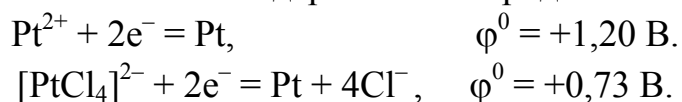
2. Рассчитайте стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Pb}^{4+}|\text{Pb}^{2+}$, если известны стандартные электродные потенциалы $\text{Pb}^{4+}|\text{Pb}$ (+0,77 В), $\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$ (-0,13 В).

3. Определите произведение растворимости и растворимость бромида серебра на основании значений стандартных электродных потенциалов для хлоридсеребряного (+0,222 В) и серебряного (+0,799 В) электродов.

4. Определите произведение растворимости и растворимость сульфида кадмия на основании значений стандартных электродных потенциалов для электродов $\text{Cd}^{2+}|\text{Cd}$ (–0,403 В) и $\text{S}^{2-}|\text{CdS}|\text{Cd}$ (–1,17 В).

5. Определите стандартный окислительно-восстановительный потенциал для процесса $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$, если стандартный окислительно-восстановительный потенциал для процесса $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ равен +1,69 В.

6. Определите константу нестойкости иона тетрахлороплатината (II) $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ на основании значений стандартных электродных потенциалов:



7. Рассчитайте константу равновесия реакции диспропорционирования $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ при 25°C.

8. Рассчитайте константу равновесия реакции $\text{ZnSO}_4 + \text{Co} = \text{CoSO}_4 + \text{Zn}$ при 25°C по данным о стандартных электродных потенциалах.

9. ЭДС элемента, в котором обратимо протекает реакция $0,5\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Ag} = \text{AgCl} + \text{Hg}$, равна 0,456 В при 298 К и 0,439 В при 293 К. Рассчитайте ΔG , ΔH и ΔS реакции.

10. Вычислите тепловой эффект реакции $\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$, протекающей в гальваническом элементе при 273 К, если ЭДС элемента $E = 1,015 \text{ В}$ и температурный коэффициент ЭДС $= -4,02 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$.

11. ЭДС элемента $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{HBr}|\text{AgBr}|\text{Ag}$ описывается уравнением:

$$E^0 (\text{В}) = 0,07131 - 4,99 \cdot 10^{-4}(T - 298) - 3,45 \cdot 10^{-6}(T - 298)^2.$$

Рассчитайте ΔG^0 , ΔH^0 и ΔS^0 реакции, протекающей в элементе, при 25°C.

12. Изменение энтальпии реакции $\text{Pb} + 2\text{AgCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$, протекающей в гальваническом элементе, равно –105,1 кДж/моль. ЭДС этого элемента равна 0,4901 В при 298,2 К. Рассчитайте ЭДС элемента при 293,2 К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. Т. Мищенко, Н. Л. Равделя. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
2. Николаев, Л. А. Физическая химия: учебник / Л. А. Николаев. – М.: Высш. школа, 1979. – 371 с.
3. Киреев, В. А. Курс физической химии / В. А. Киреев. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 775 с.
4. Горшков, В. И. Физическая химия: учебник / В. И. Горшков, И. А. Кузнецов. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 263 с.
5. Кудряшов, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии: учеб. пособие / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – М.: Высш. школа, 1991. – 527 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Идеальные и реальные газы	3
2. Первый закон термодинамики. Термохимия	6
3. Второй закон термодинамики. Энтропия	14
4. Химическое равновесие.....	21
5. Фазовое равновесие в однокомпонентных системах	26
6. Растворы неэлектролитов.....	29
7. Электрическая проводимость. Равновесие в растворах электролитов..	35
8. Электродвижущие силы. Электродные потенциалы.....	40
Список литературы	45

Учебное издание

Гробов Алексей Михайлович
Плисс Евгений Моисеевич
Сирик Андрей Владимирович
Тихонов Иван Викторович

Решение задач по физической химии

Методические указания

Редактор, корректор И. В. Бунакова
Верстка И. Н. Иванова

Подписано в печать 05.04.10. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бум. офсетная. Гарнитура "Times New Roman".
Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,04.
Тираж 50 экз. Заказ

Оригинал-макет подготовлен
в редакционно-издательском отделе
Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова.

Отпечатано на ризографе.

Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова.
150000, Ярославль, ул. Советская, 14.

