И.В.Кудряшов, Г.С.Каретников

СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Издание шестое,
переработанное и дополненное

Допущено
Государственным комитетом СССР
по народному образованию
в качестве учебного пособия
для студентов химико-технологических специальностей
высших учебных заведений

МОСКВА
„ВЫСШАЯ ШКОЛА"
1991

ББК 24.5
К 88
УДК 541.1

Рецензент: проф. Г. А. Добреньков (Казанский химико-технологический институт им. С. М. Кирова)

Кудряшов И. В., Каретников Г. С.

К88 Сборник примеров и задач по физической химии: Учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов.— 6-е изд., перераб. и доп. — М.: Высш. шк., 1991. — 527 с.: ил.

ISBN 5-06-000660-3

Пособие содержит задачи и примеры по всем разделам физической химии и соответствует программе для химических вузов и отражает современное развитие физической химии. В каждую главу включены перечень основных уравнений, решения типовых задач, задачи без решения, многовариантные задачи.

Настоящее издание сборника (5-е — 1983г.) дополнено задачами, требующими применения микрокалькуляторов и ЭВМ.

К $\frac{1708000000(4309000000)-415}{001(01)-91}$ 102—91

ББК 24.5
541

ISBN 5-06-000660-3

© И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников, 1991

ПРЕДИСЛОВИЕ

Инженер-химик и химик-технолог должны не только знать физико-химические законы, но и уметь применять их для решения конкретных задач. Решение задач помогает усвоить и глубже понять теоретические положения курса. Авторы стремились подобрать задачи, охватывающие практически все теоретические вопросы программы курса физической химии и представляющие интерес для различных специальностей.

Для привития навыка работы со справочной литературой авторы исключили из большей части задач величины, которые могут быть найдены в доступных справочниках. Сборник задач разделен на три части: «Теоретические основы физико-химических расчетов», «Равновесное состояние систем» и «Кинетика и катализ». Каждая глава содержит перечень основных уравнений и символов, задачи с решениями, задачи для самостоятельного решения, многовариантные задачи. Многовариантные задачи составлены так, чтобы дать индивидуальное задание каждому студенту академической группы. Эти задачи рекомендуются для самостоятельной работы. Многовариантные задачи могут быть использованы и как одновариантные, причем наличие 15—25 вариантов открывает возможность подбора объекта расчета с учетом специализации студента.

При подготовке этого издания были учтены основные изменения в программе курса физической химии и тенденции ее развития. Было учтено также стремление усилить общую теоретическую подготовку инженера-химика и химика-технолога. Последовательность глав соответствует более строгой логической структуре курса: изучение геометрических параметров и энергетических характеристик молекул (гл. I—V), далее изучение свойств веществ в идеальном газообразном состоянии, от идеального газообразного состояния сделан переход к реальному газообразному состоянию и к конденсированному состоянию индивидуального вещества (гл. X—XII). После ознакомления со свойствами индивидуального вещества сделан переход к системам многокомпонентным однофазным и многокомпонентным многофазным (гл. XIII—XVII). Более сложные системы, в которых происходят химические превращения, рассмотрены и в условиях равновесия (гл. XIX—XXI) и в динамике (гл. XXIII—XXXI). Вновь введенные главы отражают современное развитие физической химии.

В связи с общей тенденцией уменьшения числа часов занятий предметом в аудитории и переноса центра тяжести познания на самостоятельную внеаудиторную работу студента произведено изменение акцентов в главе. Значительно уменьшены теоретические введения. В этом отношении сборник не должен подменять учебник. Главное внимание обращено на задачи с решениями, так как студент, выполняющий самостоятельно практическое задание, встретив затруднения в приемах решения, должен найти помощь в виде таких задач с решениями.

В сборник включены задачи, для решения которых необходимо применение счетно-решающей техники. Эти задачи отмечены звездочками. В конце каждой части приведены комплексные задачи, для решения которых требуется знание нескольких разделов курса. Эти задачи могут быть предложены в качестве курсовых работ.

В задачах и ответах величины даны в СИ, а также в наиболее распространенных внесистемных единицах.

При подготовке 6-го издания были учтены замечания и пожелания преподавателей кафедры физической химии МХТИ им. Д. И. Менделеева: Л. Н. Ивановской, Е. П. Старостенко, А. М. Абоимова, В. В. Белик, В. Д. Кочеткова, Н. М. Кулешовой, В. В. Федорова, Л. Б. Федяниной, И. А. Поповой, В. Д. Жигулевой, В. А. Ефремова, Т. Д. Антоновой и др. Особую благодарность выражаем доц. А. М. Мерецкому и Н. И. Кудряшову, принявшим активное участие в написании ряда глав задачника, составлении и подборе вновь включенных в сборник задач.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К РЕШЕНИЮ МНОГОВАРИАНТНЫХ ЗАДАЧ

Многовариантные задачи делятся на два основных тнпа: 1) задачн, объединяющне весь основной материал раздела, требующие построенння графнков и нспользованння справочников. Этн задачи рекомендуется выполнять после ознакомления с теорией н решенными задачамн; 2) задачи, посвященные отдельным вопросам данного раздела, решающнеся без сложных вычисленнй н графнков, онн могут быть использованы в качестве контрольных работ.

Многоварнантные задачи состоят нз 25 заданий. Там, где отсутствуют экспериментальные даниые, одному заданню прнпнсывают два-три варнанта. Для решенння задач рекомендуется ознакомиться со следующими пособнями, которые в тексте сокращенно обозначаются начальнымн буквами фамнлий авторов: [К.] — **Киреев В. А.** Курс физической химии. М., 1975; [Г.] — **Герасимов Я. И.** н др. Курс физической хнмии. Т. I—II. М., 1971, 1972; [Д. А.] — **Даниэльс Ф., Альберти Р.** Физическая химия. М., 1967; [М.] — Краткий справочинк физико-хнмическнх величин / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. Л., 1983; [С. Х.] — Справочник химика. Т. I—IV / Под ред. Б. П. Никольского. М., 1965, 1966.

Физическая хнмия / Под ред. К. С. Краснова. М., 1982.

Стромберг А. Г., Семчеико Д. П. Физическая хнмия. М., 1988.

МЕЖДУНАРОДНАЯ СИСТЕМА ЕДИНИЦ

Метрическая система единиц длины, массы, силы и других физических величин разработана в период французской революции 1789—1794 гг. Благодаря удобству и простоте единицы метрической системы стали применять всюду. В научных исследованиях вместо ранее существующих единиц измерения стали применять метрические единицы измерения. Более широкая и усовершенствованная форма метрической системы, называемая Международной системой (иногда просто СИ от французского названия Système International), была официально принята Генеральной конференцией по мерам и весам в 1960 г.

За единицу массы СИ принят килограмм, определяемый как масса международного эталона, изготовленного из платино-иридиевого сплава и хранящегося в Международном бюро мер и весов в Париже. (Обычно в метрической системе при записи дробей деятичные доли не разделяют на порядки.) В настоящее время в СИ есть одна непоследовательность, заключающаяся в том, что название единицы массы имеет приставку «кило» (килограмм). Эта непоследовательность будет сохраняться до тех пор, пока не будет достигнуто соглашение о новом названии и символе единицы массы. Пока следует помнить, что 1 миллиграмм, обозначаемый 1 мг, а не 1 мккг, равен одной миллионной единицы массы, а не одной тысячной, как показывает приставка милли.

Единицей длины в СИ является метр (м). Ранее метр определяли как расстояние между двумя насечками на стандартном платино-иридиевом эталоне, хранящемся в Международном бюро мер и весов в Париже; в 1960 г. по международному соглашению метр получил определение как расстояние, равное 1650763,73 длины волны оранжево-красной линии спектра криптона-86.

За единицу времени в СИ принята секунда (с). Секунду определяют как интервал времени 9 192 631 770 периодов излучения, соответствующего переходу между двумя сверхтонкими уровнями основного состояния атома цезия-133 при длине волны, равной приблизительно 3,26 см. Прежде секунду определяли как 1/86 400 часть средних солнечных суток.

За единицу объема в СИ принят кубический метр ($м^3$). В химии широко используют единицу объема литр (л), которая равна $1/10^3$ $м^3$.

Миллилитр, $1 \cdot 10^{-3}$ л, равен одному кубическому сантимеру: 1 мл = = 1 $см^3$.

Единица силы в СИ — ньютон (Н), определяемый как сила, сообщающая телу массой 1 кг ускорение 1 $м \cdot с^{-2}$ в направлении действия силы. Ньютон равен 10^5 дин (дина — единица силы в системе СГС, равная силе, придающей массе 1 г ускорение, равное 1 $см \cdot с^{-2}$).

Единица энергии в СИ — джоуль (Дж) — это работа силы 1 Н при перемещении ею тела на расстояние 1 м в направлении действия силы: 1 Дж = 1 Н·1 м = 10^7 эрг = 10^7 дин·см.

Ранее в химии широко использовали калорию как единицу энергии. Термохимическая калория, определяемая как 4,184 Дж, приблизительно равна количеству энергии, необходимой для нагревания 1 г воды на 1° С. Большая калория (ккал) равна 10^3 кал. Очень полезно запомнить следующие коэффициенты пересчета: 1 кал — 4,184 Дж, 1 ккал — 4,184 кДж.

Значения некоторых физических и химических констант

Постоянная Авогадро	$N_A = 0{,}60229 \cdot 10^{24}$ моль$^{-1}$
Скорость света	$c = 2{,}997925 \cdot 10^8$ м/с
Масса электрона	$m = 0{,}91083 \cdot 10^{-30}$ кг
Заряд электрона	$e = 0{,}106206 \cdot 10^{-18}$ Кл
Постоянная Фарадея	$F = N_A\ e = 96490$ Кл/моль
Дальтон	$D = 1{,}66033 \cdot 10^{-27}$ кг
Постоянная Планка	$h = 0{,}66252 \cdot 10^{-33}$ Дж·с
Квант момента количества движения	$\hbar = h/2\pi = 0{,}105443 \cdot 10^{-33}$ Дж·с
Масса протона	$m_p = 1{,}67239 \cdot 10^{-27}$ кг
Масса нейтрона	$m_n = 1{,}67470 \cdot 10^{-27}$ кг
Постоянная Больцмана	$k = 13{,}805 \cdot 10^{-24}$ Дж/град
Молярная газовая постоянная	$R = N_A\ k = 8{,}3146$ Дж/(моль·К)
Газовая постоянная	$R = 0{,}08206$ л·атм·град$^{-1}$·моль$^{-1}$
Объем моля идеального газа при нормальных условиях	$22{,}415 \cdot 10^{-3}$ м^3·моль$^{-1}$
Температура Цельсия	t°C = TK — 273,15
Атмосферное давление	1 атм = 101,325 кН·м$^{-2}$
Электрический момент диполя	$0{,}1602 \cdot 10^{-28}$ Кл·м (4,8029 D)
Электрои-вольт	1 эВ = 96,4905 кДж/моль

Использование СИ приводит к появлению непривычных единиц лишь в двух случаях. Во-первых, в качестве единицы длины молекул применяют пм (пикометр, 10^{-12} м или 0,01 Å); при этом размеры молекул и длины связей будут порядка 100 пм, что удобно, поскольку пропадают десятичные дроби, или нм (нанометр, 10^{-9} м или 10 Å). Во-вторых, в качестве единицы объема используют $дм^3$ (1000 $см^3$ или 1 л) вместо $см^3$ или $м^3$. Замена литра на $дм^3$ может показаться не так уж необходимой, однако это упрощает числовые расчеты.

Ниже приведены некоторые соотношения между единицами:

1 л = 1 $дм^3$ = 1000 $см^3$ = 10^{-3} $м^3$;

1 М = 1 моль/л = 1 моль/$дм^3$;

100 пм ≡ 1,00 Å ≡ 10^{-8} см ≡ 10^{-10} м;

1 атм = 760 Торр = 760 мм рт. ст. = $1{,}01325 \cdot 10^5$ Па.

ГЛАВА I

ЭЛЕМЕНТЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ. ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ, МЕТОД МО ЛКАО

Основные уравнения и символы

[К., с. 54—67, 720—728]

Согласно методу в приближении линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО) волновая функция описывается уравнением

$$\psi = C_A \psi_A + C_B \psi_B, \qquad (I.1)$$

где ψ — молекулярная волновая функция; C_A и C_B — коэффициенты; ψ_A и ψ_B — атомные волновые функции атомов A и B. Потенциальная энергия системы из атомов A и B выражается уравнением

$$E_{пот} = \frac{Z_A Z_B e^2}{r_{AB}} - \frac{Z_A e}{r_A} - \frac{Z_B e}{r_B}, \qquad (I.2)$$

где Z — заряд ядра атома; e — заряд электрона; r_{AB} — межъядерное расстояние; r_A и r_B — расстояния между ядром и электроном.

Уравнение Шредингера

$$\hat{H}\psi = E\psi, \qquad (I.3)$$

где $\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + E_{пот}$ — оператор Гамильтона; $E_{пот}$ — потенциальная энергия электронов и ядер; ∇^2 — оператор Лапласа.

Для двухатомной молекулы A — B

$$(H_{AA} - ES_{AA})C_A + (H_{AB} - ES_{AB})C_B = 0,$$
$$(H_{AB} - ES_{AB})C_A + (H_{BB} - ES_{BB})C_B = 0,$$

где $H_{AB} = H_{BA} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_A \hat{H} \psi_B dv = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_B \hat{H} \psi_A dv$ — обменный интеграл;

$H_{AA} = H_{BB} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_A \hat{H} \psi_A \, dv = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_B \hat{H} \psi_B \, dv$ — кулоновский интеграл;

$S_{AB} = S_{BA} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_A \psi_B \, dv$ — интеграл перекрывания; v — объем.

Для многоатомных молекул метод в приближении МО ЛКАО дает систему из n уравнений (n — число атомов в молекуле):

$$\Sigma\,(H_{ij}-ES_{ij})\,C_j=0, \qquad (I.4)$$

где i — номер уравнения; j — номер члена в уравнении.

Отличные от нуля корни системы уравнений (I.4) будут при условии, если определитель равен нулю:

$$|H_{ij}-ES_{ij}|=0. \qquad (I.5)$$

Распространение метода ЛКАО на гомоядерные двухатомные молекулы второго периода периодической системы элементов Д. И. Менделеева дает атомные орбитали (АО) $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$. Условимся

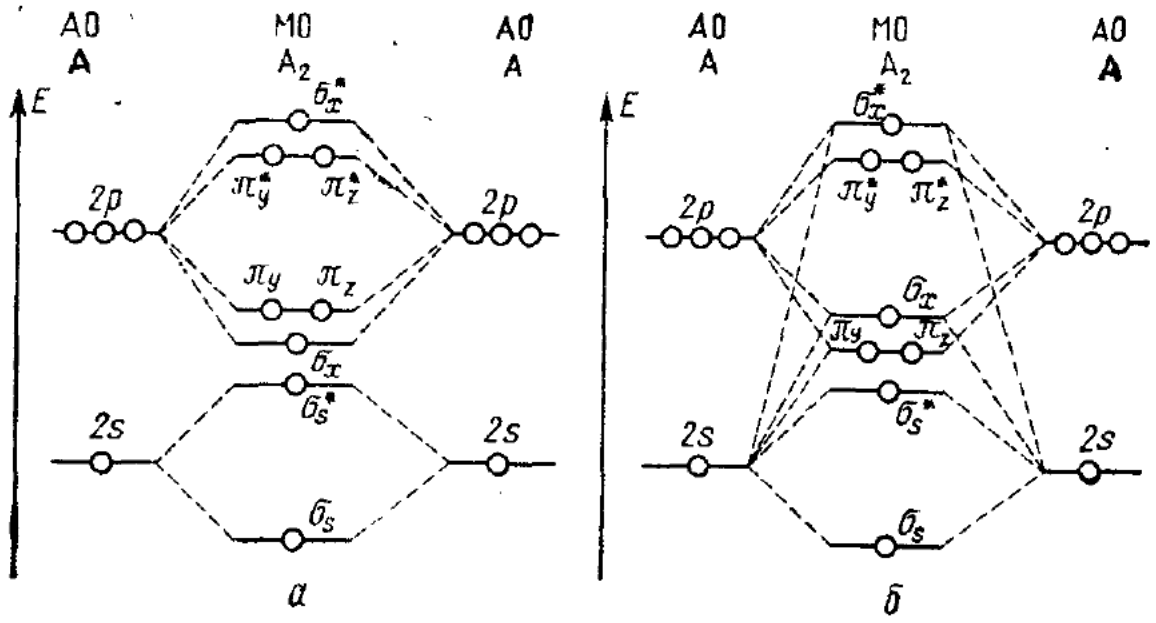


Рис. 1. Относительное расположение молекулярных орбиталей по энергиям гомоядерных двухатомных молекул без взаимодействия σ_s- и $\pi_y\pi_z$-МО (*а*) и с взаимодействием (*б*)

за ось x принимать ось, совпадающую с осью молекулы. У обоих атомов А — А она направлена навстречу. Атомная орбиталь $2s$-электрона имеет сферическую симметрию, перекрывание $2s$- и $2p_x$-АО симметрично относительно оси молекулы. Такие МО называются σ-молекулярными орбиталями. Перекрывание $2p_y$- и $2p_z$-АО дает π-МО. π-Молекулярные орбитали несимметричны относительно оси молекулы. При повороте π-МО вокруг оси молекулы на 180° знак МО меняется на противоположный. Различают связывающую σ-МО и разрыхляющую σ*-МО, связывающую π-МО и разрыхляющую π*-МО. Порядок связи

$$u={}^1/_2\,(n_{\text{св}}-n_{\text{р}}), \qquad (I.6)$$

где $n_{\text{св}}$ — число электронов на связывающих МО; $n_{\text{р}}$ — число электронов на разрыхляющих МО.

Последовательность энергий молекулярных орбиталей $\sigma_{1s}<\sigma^*_{1s}<$ $<\sigma_{2s}<\sigma^*_{2s}<\sigma_{2p_x}<\pi_{2p_y}=\pi_{2p_z}<\pi^*_{2p_y}=\pi^*_{p2_z}<\sigma_{2p_x}$. МО σ_{2p_x}, π_{2p_y} и π_{2p_z} близки по энергиям, они могут меняться местами в последовательности возрастания энергии. На рис. 1 представлена энергети-

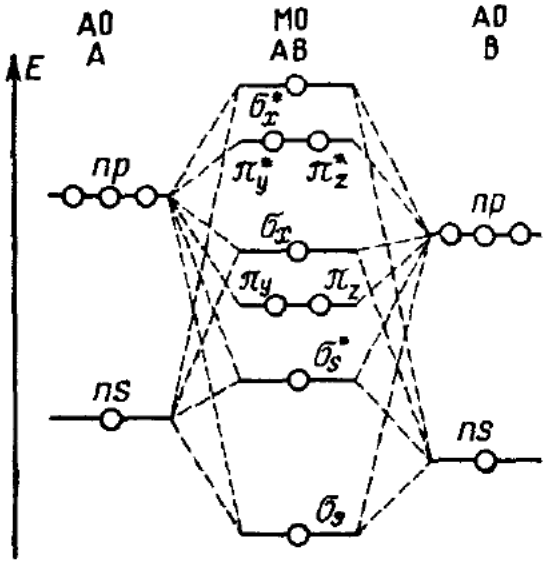


Рис. 2. Относительное расположение молекулярных орбиталей по энергии гетероидерных двухатомных молекул

ческая диаграмма без взаимодействия (*а*) и с взаимодействием (*б*) 2*s*- и 2*p*-АО для гомоядерных двухатомных молекул. Для гетероядерных двухатомных молекул AB при условии, что атом B более электроотрицательный, энергии АО и МО представлены на рис. 2. Вклад атома B в связывающие МО больше, чем атома A, и соответственно вклад в разрыхляющие МО меньше.

Электронные состояния молекул классифицируют по значениям момента количества движения и спина. Разным типам МО соответствуют определенные значения квантового числа m_l (табл. 1).

Терм электронного состояния записывают так:

$$^{2S+1}|M_L|, \qquad (I.7)$$

где S — суммарное спиновое квантовое число; M_L — абсолютное значение проекции общего орбитального момента на ось симметрии молекулы. Символы суммарного момента количества движения приведены ниже:

Таблица 1. **Квантовые числа, соответствующие определенным МО**

Атомные орбитали	Молекулярные орбитали	m_l
s, p_x, d_x^2	σ	0
p_y, d_{xy}, d_{xz}	π	±1
d_{yz}, $d_{y^2}-z^2$	δ	±2

Символ состояния	Σ	Π	Δ
M_L	0	±1	±2

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. Определите энергию МО иона H_2^+ на основании метода МО в приближении ЛКАО.

Р е ш е н и е. Из уравнения (I.3) определим энергию МО:

$$E = \frac{\psi \hat{H} \psi}{\psi^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi \hat{H} \psi \, d\upsilon}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 \, d\upsilon}.$$

Подставим в это уравнение ψ из (I.1):

$$E=\frac{\int_0^{+\infty}(C_A\psi_A+C_B\psi_B)\hat{H}(C_A\psi_A+C_B\psi_B)\,d\upsilon}{\int_0^{+\infty}(C_A\psi_A+C_B\psi_B)^2\,d\upsilon}.$$

После преобразования под интегралами в числителе и знаменателе и замены символами обменного, кулоновского и интеграла перекрывания получим

$$E=\frac{C_A^2H_{AA}+2C_AC_BH_{AB}+C_B^2H_{BB}}{C_A^2S_{AA}+2C_AC_BS_{AB}+C_B^2S_{BB}}.$$

Так как при образовании химической связи энергия должна быть минимальной, то согласно вариационному методу возьмем производную $\partial E/\partial C_A$ и приравняем ее нулю. Аналогично возьмем производную $\partial E/\partial C_B$ и также приравняем ее нулю:

$$\frac{\partial E}{\partial C_A}=2C_AH_{AA}+2C_BH_{AB}-E(2C_AS_{AA}+2C_BS_{AB})=0,$$

$$\frac{\partial E}{\partial C_B}=2C_AH_{AB}+2C_BH_{BB}-E(2C_AS_{AB}+2C_BS_{BB})=0$$

или получим два уравнения:

$$(H_{AA}-ES_{AA})C_A+(H_{AB}-ES_{AB})C_B=0,$$
$$(H_{AB}+ES_{AB})C_A+(H_{BB}-ES_{BB})C_B=0.$$

Для определения коэффициентов C_A и C_B в уравнении (I.1) решим систему уравнений. Решения, корни которого не будут равны нулю, получим при условии, если определитель равен нулю:

$$\begin{vmatrix} H_{AA}-E & H_{AB}-ES \\ H_{AB}-ES & H_{BB}-E \end{vmatrix}=0.$$

Решение этого определителя будет

$$(H_{AA}-E)^2-(H_{AB}-ES)^2=0,$$
$$E^2-2H_{AA}E+H_{AA}^2-H_{AB}^2+2H_{AB}SE-E^2S^2=0.$$

Запишем полученное уравнение в виде

$$E^2(1-S^2)-2(H_{AA}-H_{AB}S)E+H_{AA}^2-H_{AB}^2=0.$$

Квадратное уравнение имеет два корня:

$$E_{1,2}=\frac{(H_{AA}+H_{AB}S)\pm\sqrt{(H_{AA}-H_{AB}S)^2-(1-S^2)(H_{AA}^2-H_{AB}^2)}}{1-S^2}=$$
$$=\frac{(H_{AA}-H_{AB}S)\pm(H_{AB}-H_{AA}S)}{1-S^2},$$

$$E_1 = \frac{H_{AA}(1-S)+H_{AB}(1-S)}{1-S^2} = \frac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S},$$

$$E_2 = \frac{H_{AA}(1+S)-H_{AB}(1+S)}{1-S^2} = \frac{H_{AA}-H_{AB}}{1-S}.$$

Получены две разные энергии молекулярных орбиталей.

2. Определите коэффициенты C_A и C_B в уравнении (I.1) для иона H_2^+.

Р е ш е н и е. Из уравнения (I.4) с учетом того, что $S_{AA} = S_{BB} = 1$, так как волновая функция нормированная, находим

$$(H_{AA}-ES_{AA})\,C_A+(H_{AB}-ES_{AB})\,C_B=0, \qquad (а)$$

$$(H_{AB}-ES_{AB})\,C_A+(H_{BB}-ES_{BB})\,C_B=0. \qquad (б)$$

Подставим значение E_1, полученное в задаче 1, в уравнение (а):

$$\left(H_{AA}-\frac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S}\right)C_A+\left(H_{AB}-\frac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S}S\right)C_B=0.$$

Разность в первых скобках равна

$$\left(H_{AA}-\frac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S}\right)=-\frac{H_{AB}-H_{AA}S}{1+S}.$$

Разность во вторых скобках равна

$$\left(H_{AB}-\frac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S}S\right)=\frac{H_{AB}-H_{AA}S}{1+S}.$$

Отсюда коэффициенты перед C_A и C_B равны между собой, но обратны по знаку. Следовательно, $C_A = + C_B$. Подставим E_1 в уравнение (б):

$$\left(H_{AB}-\frac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S}S\right)C_A+\left(H_{BB}-\frac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S}\right)C_B=0.$$

Разность в первых скобках равна

$$\left(H_{AB}-\frac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S}S\right)=\frac{H_{AB}-H_{AA}S}{1+S}.$$

Разность во вторых скобках равна

$$\left(H_{BB}-\frac{H_{AA}+H_{AB}}{1+S}\right)=-\frac{H_{AB}-H_{BB}S}{1+S},$$

откуда вытекает, что $C_A = + C_B$. Подставим в уравнение (а) энергию E_2, полученную в задаче 1. Разность в первых скобках равна

$$\left(H_{AA}-\frac{H_{AA}-H_{AB}}{1-S}\right)=\frac{H_{AB}-H_{AA}S}{1-S}.$$

Разность во вторых скобках равна

$$\left(H_{AB}-\frac{H_{AA}-H_{AB}}{1-S}S\right)=\frac{H_{AB}-H_{AA}S}{1-S}.$$

Величины в скобках равны между собой, следовательно, $C_A = -C_B$. Подставим энергию E_2 в уравнение (б). Разность в первых скобках равна

$$\left(H_{AB} - \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1-S} S\right) = \frac{H_{AB} - H_{AA} S}{1-S}.$$

Разность во вторых скобках равна

$$\left(H_{BB} - \frac{H_{AA} - H_{AB}}{1-S}\right) = \frac{H_{AB} - H_{BB} S}{1-S}.$$

Отсюда следует $C_A = -C_B$. Таким образом получены две волновые функции:

$$\psi_1 = C_A \psi_A - C_A \psi_B$$

и

$$\psi_2 = C_A \psi_A + C_A \psi_B.$$

Волновая функция должна быть нормированной, т. е. $\int_0^{+\infty} |\psi|^2 \, dv = 1$, так как во всем пространстве у иона H_2^+ должен быть всего один электрон. Подставим полученные уравнения волновых функций под интеграл:

$$\int_0^{+\infty} |\psi|^2 \, dv = \int_0^{+\infty} (C_A \psi_A - C_A \psi_B)^2 \, dv = \int_0^{+\infty} C_A^2 \psi_A^2 \, dv -$$

$$- 2 \int_0^{+\infty} \psi_A \psi_B C_A^2 \, dv + \int_0^{+\infty} C_A^2 \psi_B^2 \, dv = 1.$$

Но коэффициент C_A^2 не равен нулю:

$$\int_0^{+\infty} \psi_A^2 \, dv = \int_0^{+\infty} \psi_B^2 \, dv = 1; \quad 2 \int_0^{+\infty} \psi_A \psi_B \, dv = 0,$$

откуда

$$\int_0^{+\infty} \psi^2 \, dv = 1 - 0 + 1 = 2.$$

В результате получили, что молекулярная волновая функция ненормированная. Чтобы молекулярная волновая функция была нормированной, ее следует разделить на $\sqrt{2}$. В результате получим две нормированные молекулярные волновые функции:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_A - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_B$$

и

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_A + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_B,$$

а коэффициенты C_A и C_B будут равны:

$$C_A = -C_B = 1/\sqrt{2} \text{ и } C_A = C_B = 1/\sqrt{2}.$$

3. Изобразите графически функции ψ_1, ψ_2, ψ_1^2 и ψ_2^2, приняв, что $\psi_1 = e^{-r_A} - e^{-r_B}$ и $\psi_2 = e^{-r_A} + e^{-r_B}$, где r_A и r_B — расстояния от ядра A или B до электрона. Исходя из зависимостей ψ_1^2 и ψ_2^2 от r, установите, какая из молекулярных орбиталей ψ_1 и ψ_2 более устойчива, т. е. обладает меньшей энергией.

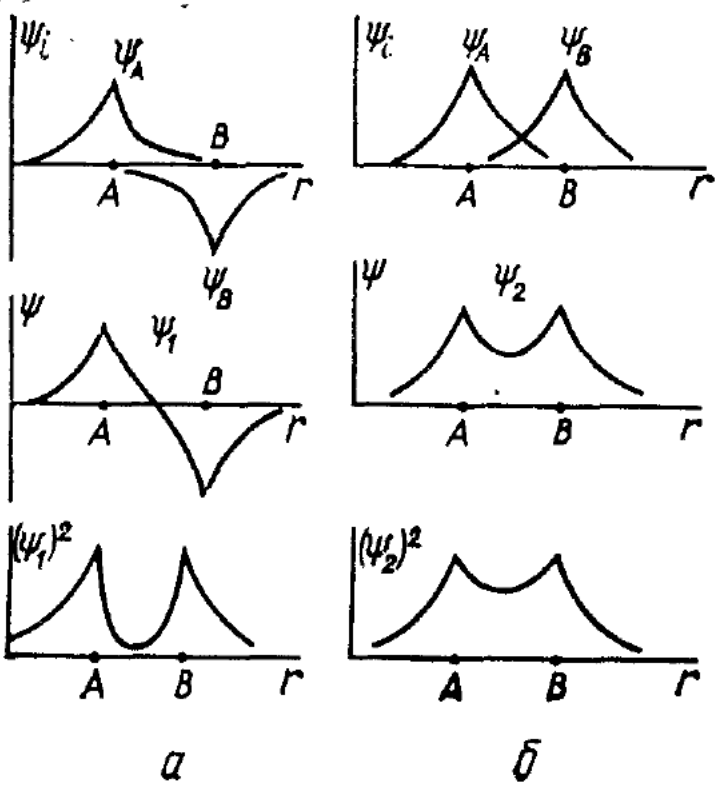


Рис. 3. Разрыхляющая (*а*) и связывающая (*б*) иолновые функцин гомоядериой двухатомиой молекулы

Р е ш е н и е. В молекулярной волновой функции ψ_1 знаки у ψ_A и ψ_B разные. Эти функции располагаются по разные стороны относительно оси абсцисс (рис. 3, *а*); ψ_1^2 и ψ_2^2 — плотности вероятности нахождения электрона в пространстве. Вероятность нахождения электрона в пространстве между ядрами A и B равна нулю (рис. 3, *а*), поэтому химическая связь между атомами A и B не образуется, так как положительно заряженные ядра атомов отталкиваются. Такая молекулярная орбиталь называется разрыхляющей. В молекулярной волновой функции ψ_2 знаки у ψ_A и ψ_B одинаковые. Эти функции располагаются по одну сторону относительно оси абсцисс (рис. 3, *б*); ψ_2^2 — плотность вероятности нахождения электрона в пространстве между ядрами атомов A и B не равна нулю. Отсюда положительно заряженные ядра атомов притягиваются к отрицательно заряженному пространству между ядрами. Такая молекулярная орбиталь называется связывающей. Для перевода электронов со связывающей на разрыхляющую молекулярную орбиталь требуется затрата энергии. Следовательно, энергия связывающей молекулярной орбитали меньше энергии разрыхляющей молекулярной орбитали.

4. Постройте энергетические уровни молекулярных орбиталей молекулы бора B_2. Определите порядок связи. Молекула бора обладает магнитными свойствами.

Р е ш е н и е. У каждого атома B атомные орбитали: $1s^2$, $2s^2$, $2p^1$. Магнитные свойства молекулы B_2 указывают на то, что у молекулы есть неспаренные электроны. Заполнение молекулярных орбиталей электронами подчиняется правилу Хунда. Тогда электронную конфигурацию молекулы B_2 можно записать так:

$$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^2 (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_y) (\pi_z).$$

Электроны 2*s* воздействуют на распределение энергии между π_x-, π_y- и π_z-электронами. Только таким расположением электронов на энергетических уровнях можно объяснить магнитные свойства молекулы B_2. Относительное расположение энергетических уровней показано на рис. 1. Относительное расположение электронных уровней молекулы B_2 и заполнение их электронами показано на рис. 4. Порядок связи определим по уравнению (I.6):

$$u = {}^1/_2\,(6-4) = 1.$$

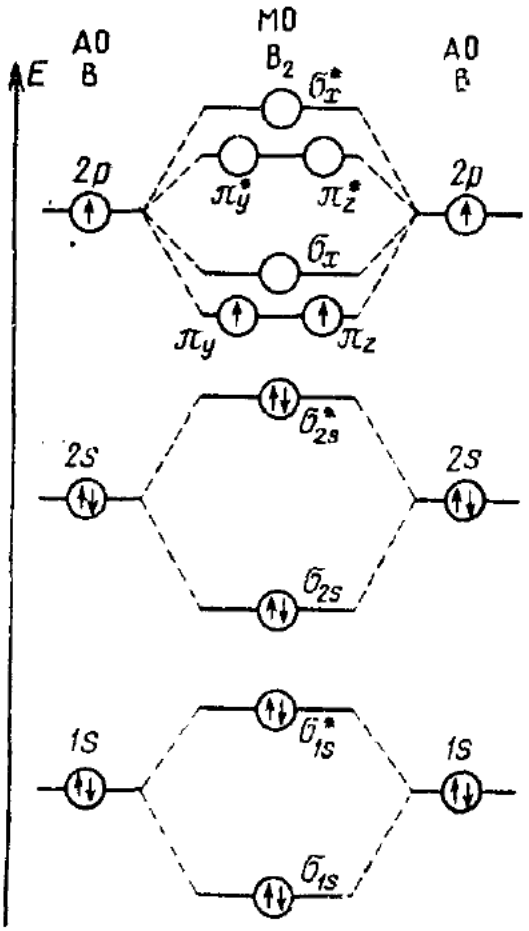


Рис. 4. Отиосительиое расположение электронных уровией молекулы B_2 и заполиение АО и МО электронами

ЗАДАЧИ

1. Запишите молекулярные орбитали молекулы O_2 и ионов O_2^+ и O_2^-. Вычислите порядок связи в каждой частице. Расположите энергии связей в возрастающей последовательности.

2. Нарисуйте энергетическую диаграмму для молекулы Li_2. Расположите электроны на энергетических уровнях. Определите порядок связи. Установите, обладает ли молеула Li_2 магнитными свойствами.

3. Чем можно объяснить, что у молекулы H_2 равновесное межъядерное расстояние $0{,}741 \cdot 10^{-8}$ см, а у молекулы Li_2 $2{,}672 \cdot 10^{-8}$ см?

4. Нарисуйте энергетическую диаграмму для молекулы O_2. Определите порядок связи. Молекула O_2 обладает магнитными свойствами.

5. Запишите МО молекулы Be_2. Определите порядок связи. Сделайте заключение относительно межъядерного расстояния и энергии химической связи.

6*. Нарисуйте энергетическую диаграмму молекулы BN. Определите порядок связи в молекуле. Молекула BN обладает магнитными свойствами. Электроотрицательность атома *N* больше электроотрицательности атома B.

7. Запишите МО иона CO^+ и молекул BO и CN. Определите порядок связи в каждой частице. Определите терм основного электронного состояния всех частиц.

8. Исходя из электронных структур молекул BN, BO и CO, расположите их по возрастанию энергии химической связи.

МНОГОВАРИАНТНАЯ ЗАДАЧА

Запишите МО соединения, определите терм основного электронного состояния. Определите порядок связи. Установите, обладает ли соединение магнитными свойствами?

№ варианта	Соединение	№ варианта	Соединение	№ варианта	Соединение
1	BH	9	BrF	17	HI
2	BF	10	HBr	18	IBr
3	BCl	11	HBr^+	19	ICl
4	BBr	12	CO	20	HF
5	BeH	13	ClF	21	NH
6	BeF	14	HCl	22	NO
7	BeCl	15	HCl^+	23	NO^+
8	BrCl	16	HF	24	OH
				25	OH^+

ГЛАВА II

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ КОНФИГУРАЦИИ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ СИММЕТРИИ МОЛЕКУЛ

Основные понятия и символы

[К., с. 77—86]

Геометрическая конфигурация атомов в молекуле зависит от направлений химических связей каждого атома в пространстве. Направление же химических связей определяется типом АО и МО. На рис. 5 приведены ожидаемые равновесные геометрические конфигурации молекул в зависимости от числа связывающих электронных пар и числа неподеленных электронных пар. Для определения равновесной геометрической конфигурации молекулы следует установить число σ- и π-связей, число свободных пар электронов, не участвующих в химических связях. Пользуясь рис. 5, можно установить равновесную геометрическую конфигурацию атомов в молекуле.

Под симметрией молекул понимают симметрию расположения ядер ее атомов в равновесном состоянии. Молекула считается симметричной, если имеется линейное ортогональное преобразование координат, которое приводит к конфигурации, не отличимой от первоначальной.

Преобразование координат, приводящее к идентичному расположению ядер атомов молекулы, называют операцией симметрии. Элементы симметрии — это вспомогательные образы (точка, прямая линия,

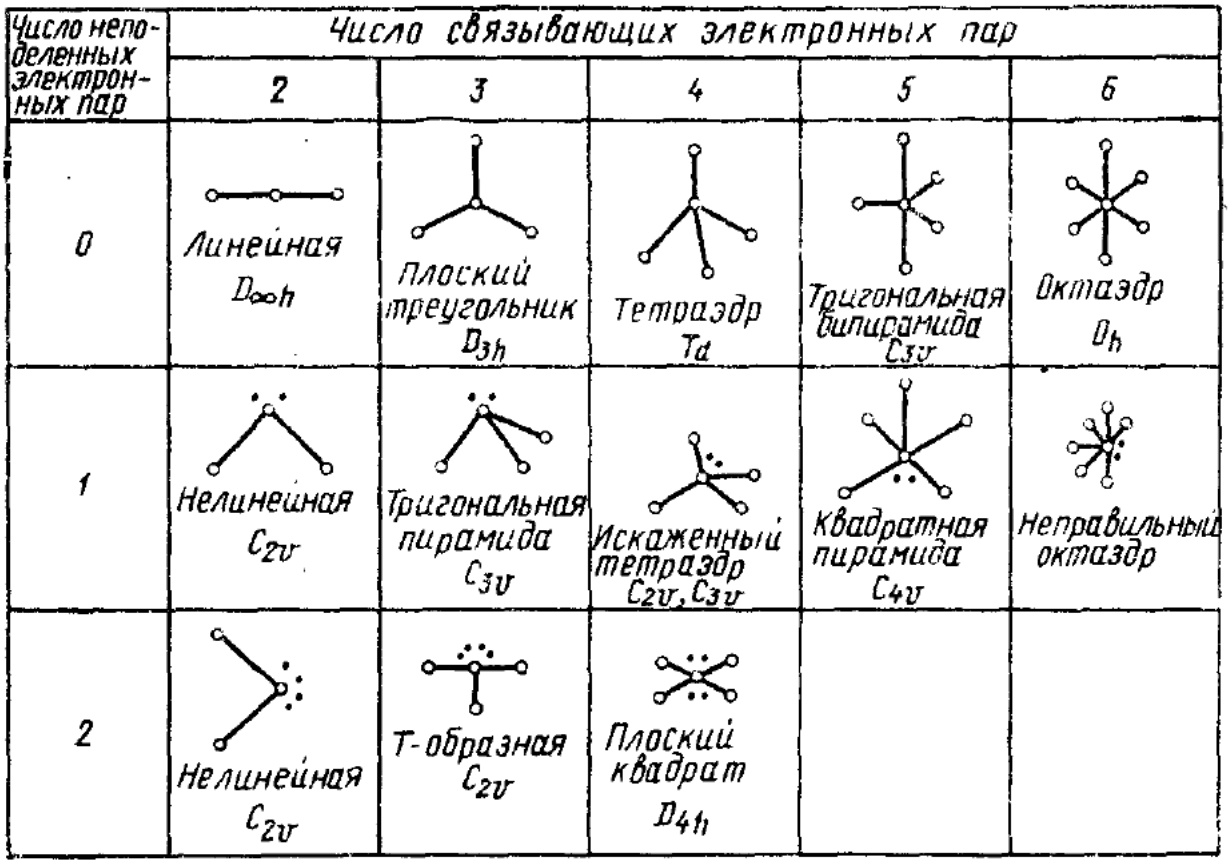


Рис. 5. Ожидаемые равиовесные геометрические конфигурации молекул в зависимости от числа связывающих и иеподелениых электроиных пар

плоскость), с помощью которых обнаруживается симметрия фигуры (или пространства), табл. 2.

Главная ось симметрии — это ось вращения, имеющая наивысший порядок n. Плоскость симметрии, содержащую ось наивысшего порядка, условились обозначать символом σ_v. Плоскость симметрии, перпендикулярную главной оси, условно обозначают символом σ_h.

Кроме элементов симметрии и операций симметрии, приведенных в табл. 2, следует указать на тождественное преобразование E. Тождественное преобразование равносильно тому, что система из равно-

Таблица 2. **Условные записи операций симметрии и символы элемеитов симметрии**

Элемент симметрии	Символ элемента симметрии	Операция симметрии	Условная запись операций симметрии
Плоскость	σ	Отражение в плоскости	$\hat{S}(\sigma)$
Ось вращеиия	C_n	Поворот на угол $2\pi/n$	$\hat{S}(C_n)$
Центр симметрии	i	Отражеиие в точке	$\hat{S}_i$
Ось зеркальио-поворотиая	S_n	Поворот вокруг оси и отражеиие в плоскости, перпендикулярной оси	$\hat{S}(S_n)$

весной конфигурации ядер атомов вообще не подвергалась преобразованию.

Совокупность нескольких операций симметрии записывают как «произведение»* соответствующих символов элементов симметрии. Символ операции симметрии, выполняемой позже, записывается слева от оператора $\widehat{S}$ той операции, которая выполняется раньше.

Над каждой молекулой можно произвести ряд операций симметрии, преобразующих молекулу до состояния, не различимого с тем, которое было до преобразования. Полная совокупность таких операций симметрии представляет группу симметрии. Число операций симметрии в группе называют порядком группы. Группа операций, например a, b, c, ..., определяется как совокупность, удовлетворяющая условиям: 1) произведение двух операций группы эквивалентно какой-либо операции этой же группы ($ab = c$); 2) система содержит тождественную операцию E ($aE = Ea = a$); 3) для каждой операции имеется обратная операция, которая является операцией этой же группы ($aa^{-1} = a^{-1}a = E$); 4) произведение нескольких операций обладает свойством ассоциативности $a\,(bc) = (ab)\,c$.

Все перечисленные операции симметрии оставляют хотя бы одну точку в пространстве без изменения. Комбинацию операций симметрии, при которой по крайней мере одна точка остается без изменения, называют точечной группой. Число возможных точечных групп ограничено. Любая молекула должна относиться к какой-либо одной из этих точечных групп. Все точечные группы делят на три основных типа: 1) группы низшей симметрии содержат только оси второго порядка и плоскости симметрии; 2) группы средней симметрии содержат одну ось не ниже третьего порядка; 3) группы высшей симметрии содержат несколько осей не ниже третьего порядка. Каждая точечная группа имеет свой вполне определенный набор элементов и операций

Таблица 3. **Точечные группы симметрии**

Точечная группа	Операции симметрии, элементы симметрии	Точечная группа	Операции симметрии, элементы симметрии
C_1	E	D_{2h}	E, $3C_2$, $3\sigma_v$, i
C_2	E, C_2	D_{3h}	E, C_3, $3C_2$, $3\sigma_v$, σ_h
C_{2v}	E, C_2, $2\sigma_v$	D_{4h}	E, C_4, $4C_2$, $4\sigma_v$, σ_h, C_2, S_4, i
C_{3v}	E, C_3, $3\sigma_v$	D_{6h}	E, C_6, $5C_2$, $6\sigma_v$, σ_h, C_2, C_3, S_6, i
$C_{\infty v}$	E, C_∞, $\infty\sigma_v$	$D_{\infty h}$	E, C_∞, ∞C_2, $\infty\sigma_v$, σ_h, i
C_{3h}	E, C_2, σ_h, i	T_d	E, $3C_2$, $4C_3$ 6σ, $3S_4$
D_{2d}	E, $3C_2$, S_4, $2\sigma_d$	O_h	E, $3C_4$, $4C_3$, $3S_4$, $3C_2$, $6C_2$, 3σ, $4S_6$
D_{3d}	E, C_3, $3C_2$, S_6, i, $3\sigma_d$		

* Здесь и ниже поиятие «произведение» не аналогично действию умножения

симметрии. В табл. 3 приведены точечные группы, их символы и перечень всех операций симметрии, составляющих группу.

Пользуясь табл. 3, можно установить все элементы симметрии, которыми обладает молекула в равновесном состоянии.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. Запишите МО молекулы O_2 и ионов O_2^+ и O_2^-. Расположите частицы в ряд по увеличению равновесного межъядерного расстояния на основании порядка связи.

Р е ш е н и е. Запишем электронные конфигурации и определим порядок связи:

$$O_2\ (\sigma_{1s})^2\,(\sigma^*_{1s})^2\,(\sigma_{2s})^2\,(\sigma^*_{2s})^2\,(\sigma_{2p_x})^2\,(\pi_{2p_y})^2\,(\pi_{2p_z})^2\,\left(\pi^*_{2p_y}\right)\left(\pi^*_{2p_z}\right)^2,$$

$$u = {}^1/_2\,(10-6) = 2;$$

$$O_2^+\ (\sigma_{1s})^2\,(\sigma^*_{1s})^2\,(\sigma_{2s})^2\,(\sigma^*_{2s})^2\,(\sigma_{2p_x})^2\,(\pi_{2p_y})^2\,(\pi_{2p_z})^2\,\left(\pi^*_{2\,p_y}\right),$$

$$u = {}^1/_2\,(10-5) = 2{,}5;$$

$$O_2^-\ (\sigma_{1s})^2\,(\sigma^*_{1s})^2\,(\sigma_{2s})^2\,(\sigma^*_{2s})^2\,(\sigma_{2p_x})^2\,(\pi_{2p_y})^2\,(\pi_{2p_z})^2\,\left(\pi^*_{2p_y}\right)^2\,\left(\pi^*_{2p_z}\right),$$

$$u = {}^1/_2\,(10-7) = 1{,}5.$$

Зная порядок связи, можно сделать вывод о том, что межъядерные расстояния будут возрастать в ряду O_2^+, O_2, O_2^-.

2. Исходя из электронных структур частиц BN, BO и CO, расположите их в порядке возрастания равновесного межъядерного расстояния.

Р е ш е н и е. Запишем электронные конфигурации в частицах и рассчитаем порядок связи:

$$BN\ (\sigma_{1s})^2\,(\sigma^*_{1s})^2\,(\sigma_{2s})^2\,(\sigma^*_{2s})^2\,(\pi_{2p_y})^2\,(\pi_{2p_z})^2\,(\sigma_{2p_x}),$$

$$u = {}^1/_2\,(8-4) = 2;$$

$$BO\ (\sigma_{1s})^2\,(\sigma^*_{1s})^2\,(\sigma_{2s})^2\,(\sigma^*_{2s})^2\,(\pi_{2p_y})^2\,(\pi_{2p_z})^2\,(\sigma_{2p_x}),$$

$$u = {}^1/_2\,(9-4) = 2{,}5;$$

$$CO\ (\sigma_{1s})^2\,(\sigma^*_{1s})^2\,(\sigma_{2s})^2\,(\sigma^*_{2s})^2\,(\pi_{2p_y})^2\,(\pi_{2p_z})^2\,(\sigma_{2p_x})^2,$$

$$u = {}^1/_2\,(10-4) = 3.$$

Определив порядок связи, можно сделать вывод о том, что равновесные межъядерные расстояния будут возрастать в ряду CO, BO, BN.

3. Определите равновесную геометрическую конфигурацию молекулы BeH_2 с точки зрения метода МО. Установите точечную группу симметрии.

Р е ш е н и е. Всего в молекуле BeH_2 четыре электрона, участвующих в образовании σ-связей. Связывающих электронных пар две. Неподеленных электронных пар нет. Из схемы, приведенной на рис. 5, видно, что равновесная геометрическая конфигурация молекулы BeH_2 линейная. Молекула относится к точечной группе симметрии $C_{\infty v}$.

4. Некоторая точка L имеет координаты x, y, z. Запишите уравнения преобразования, описывающие операцию симметрии $\widehat{S}(\sigma_z)$.

Р е ш е н и е. Операция симметрии $\widehat{S}(\sigma_z)$ есть отражение в плоскости xy. Изобразим точку до операции симметрии L и после операции L' (рис. 6). Уравнениями преобразования будут:

$$\hat{S}(\sigma_z)\, x = x;\ \hat{S}(\sigma_z)\, y = y;\ \hat{S}(\sigma_z)\, z = -z.$$

5. Некоторая точка имеет координаты x, y и z. Напишите уравнения преобразования, описывающие операцию симметрии $\widehat{S}(\sigma_x)$.

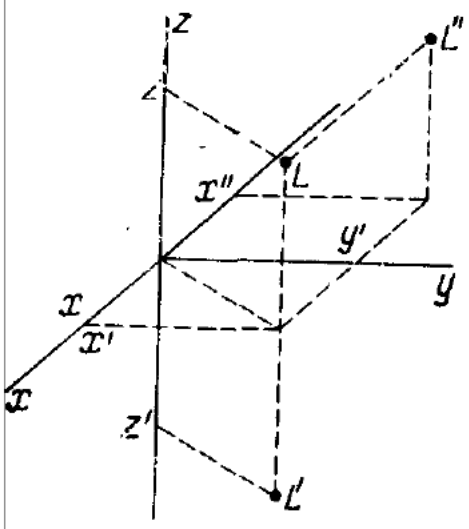


Рис. 6. Преобразование $S(\sigma_z)$ точки в плоскости

Р е ш е н и е. Операция симметрии $\widehat{S}(\sigma_x)$ (см. табл. 2) есть отражение точки в плоскости yz (рис. 6). Точка L после операции отражения будет L''. Отсюда уравнения преобразования запишутся так:

$$\hat{S}(\sigma_x)\, x = -x;\ \hat{S}(\sigma_x)\, y = y \text{ и } \hat{S}(\sigma_x)\, z = z.$$

6. Проведите анализ элементов и операций симметрии молекулы NH_3.

Р е ш е н и е. Молекула аммиака NH_3 имеет структуру трехгранной пирамиды с ядром атома азота в вершине. Через ядро атома азота проходит ось симметрии третьего порядка C_3, имеются три плоскости симметрии σ_v. Отсюда, согласно табл. 3, молекулу NH_3 можно отнести к точечной группе C_{3v}.

7. На примере молекулы NH_3 проверьте соблюдение первого условия группы, согласно которому произведение двух элементов симметрии есть элемент симметрии.

Р е ш е н и е. Отразим все возможные произведения операций симметрии NH_3 в форме таблицы произведений. Для этого в первой строке и в первом столбце запишем все символы элементов симметрии молекулы NH_3. На пересечении строки и столбца поместим символ соответствующего произведения элемента симметрии, стоящего в первом столбце, на элемент симметрии, стоящий в первой строке. Элементы симметрии, стоящие во второй строке и во втором столбце, не отличаются от элементов, стоящих соответственно в первой строке и в первом столбце, так как они представляют произведение на элемент тождественности E. Для формирования третьего столбца сначала мысленно произведем операцию, стоящую в первом столбце, затем произведем операцию, стоящую в первой строке. Например, $C_3\sigma_v^{(1)} = \sigma_v^{(2)}$. Из таблицы видно, что все произведения двух элементов есть элемент симметрии.

C_3	E	C_3	C_3^2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
E	E	C_3	C_3^2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
C_3	C_3	C_3^2	E	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$
C_3^2	C_3^2	E	C_3	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$
$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	E	C_3^2	C_3
$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	C_3	E	C_3^2
$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(3)}$	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	C_3^2	C_3	E

ЗАДАЧИ

1. На основании метода МО определите равновесную геометрическую конфигурацию молекулы CO_2. Установите точечную группу симметрии и перечислите элементы симметрии.

2. Определите равновесную геометрическую конфигурацию иона NO_3^-. Установите точечную группу симметрии и перечислите элементы симметрии.

3. Определите равновесную геометрическую конфигурацию молекулы NH_3. Установите точечную группу симметрии и перечислите элементы симметрии.

4. Определите равновесную геометрическую конфигурацию частицы PF_5. Установите точечную группу симметрии и перечислите элементы симметрии.

5. Определите равновесную геометрическую конфигурацию IF_5. Установите точечную группу симметрии и перечислите элементы симметрии.

6. Какой порядок имеет ось симметрии, проходящая через два атома углерода молекулы бензола, находящихся в пара-положении?

7. Какой порядок имеет ось симметрии, проходящая через центр тяжести перпендикулярно плоскости молекулы бензола?

8. Напишите уравнения преобразования координат при операциях симметрии $\widehat{S}(C_n)\,x$, $\widehat{S}(C_n)\,y$ и $\widehat{S}(C_n)z$.

МНОГОВАРИАНТНАЯ ЗАДАЧА

Определите точечную группу симметрии, равновесную геометрическую конфигурацию и перечислите элементы симметрии у соединения А.

№ варианта	Соединение А*	№ варианта	Соединение А*	№ варианта	Соединение А*
1	H_2O	10	CO_3^{2-}	19	N_2O
2	$PtCl_4^{2-}$	11	$C_2O_4^{2-}$	20	O_3
3	NH_3	12	SO_2	21	PI_3
4	$SiHF_3$	13	SO_3	22	SO_4^{2-}
5	$SiCl_4$	14	PCl_3	23	$SbCl_3$
6	HCN	15	C_6H_6	24	CH_4
7	SiH_3F	16	SbF_3	25	$CHCl_3$
8	SiH_4	17	$NClO_2$		
9	$CH \equiv CH$	18	NF_3		

* Если возникает сомнение относительно структуры соединения, то обратитесь к [С. Х., т. 1, с. 343].

ГЛАВА III

ВРАЩАТЕЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ И ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Основные уравнения и символы [К., с. 96—100; Д., с. 557—560]

Энергию вращательного движения двухатомных молекул можно определить по уравнению

$$E_r = hc\,B_v\,j\,(j+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\,j\,(j+1), \qquad \text{(III.1)}$$

где B_v — вращательная постоянная ($см^{-1}$, $м^{-1}$) для данного колебательного состояния v; I — момент инерции, $кг \cdot м^2$; h — постоянная Планка; j — вращательное квантовое число, принимающее значения 0, 1, 2, 3, 4, ... Если принять, что при вращении молекулы (для модели жесткого ротатора) ее параметры остаются постоянными: $r_e = \text{const}$ и $I_e = \text{const}$, то уравнение (III.I) для термов вращательной энергии можно записать так:

$$F(j) = \frac{E_r}{hc} = B_e\,j\,(j+1), \qquad \text{(III.2)}$$

где $B_e = h/(8\pi^2 c I_e)$ — вращательная постоянная, относящаяся к минимуму потенциальной энергии; c — скорость света.

По правилу отбора для спектров поглощения в микроволновой и дальней ИК-области $\Delta j = j' - j'' = +1$. Положение линий во вращательном спектре может быть записано в виде

$$\tilde{\nu} = F'(j') - F''(j'') = \frac{E'_r}{hc} - \frac{E''_r}{hc} = 2Be\,(j''+1), \qquad \text{(III.3)}$$

где $\tilde{\nu}$ — волновое число, $см^{-1}$, $м^{-1}$.

Разность волновых чисел двух соседних линий:

$$\Delta\tilde{\nu} = 2B_e, \qquad \text{(III.4)}$$

где B_e — вращательная постоянная, $см^{-1}$, $м^{-1}$; если подставить постоянные величины, то получим численные значения констант:

$$B_e = \frac{2{,}79905 \cdot 10^{-44}}{I_c}. \qquad \text{(III.5)}$$

Момент инерции молекулы в общем виде равен

$$I = \sum_1^i m_i r_i^2. \qquad \text{(III.6)}$$

Для несимметричных двухатомных молекул

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2. \qquad \text{(III.7)}$$

При свободном вращении молекулы $m_1 r_1 = m_2 r_2$, тогда

$$I_e = \mu r_e^2 \qquad \text{(III.8)}$$

где μ — приведенная масса;

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2} \frac{m_C}{12} = \frac{A_1 A_2}{A_1 + A_2} 1{,}6604 \cdot 10^{-27} \text{ кг}, \qquad \text{(III.9)}$$

где A_i — атомная масса i-го атома; m_C — масса атома углерода, кг; $m_C/12 = 1{,}6604 \cdot 10^{-27}$ кг;

$$r_e = \sqrt{\frac{I_e}{\mu}} = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 B_e c \mu}} = \sqrt{\frac{h}{4\pi^2 c \mu \Delta\tilde{\nu}}}. \qquad \text{(III.10)}$$

Поглощение квантов света молекулами вещества возможно только тогда, когда молекула обладает постоянным электрическим моментом диполя.

Вращательные энергетические уровни вырождены. Вырождение g_j определяют по уравнению

$$g_j = 2j + 1. \qquad \text{(III.11)}$$

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. В дальней ИК-области спектра $^1H^{35}Cl$ поглощает излучение с волновыми числами:

№ линии . . .	1	2	3	4	5	6	7
$\tilde{\nu}$, $м^{-1}$	8538,4	10673,0	12807,6	14942,2	17076,8	19211,4	21346,6

Определите среднее значение момента инерции и межъядерное расстояние.

Р е ш е н и е. На основании волновых чисел линий поглощения, связанных с изменением энергии вращательного движения, определяем $\Delta\tilde{\nu}_{ср}$. Для этого определим разность волновых чисел соседних линий

и найдем $\Delta\tilde{\nu}_{ср} = 2134{,}6\ м^{-1}$. По уравнениям (III.4) и (III.5) найдем момент инерции

$$I_e = \frac{5{,}5981 \cdot 10^{-44}}{2134{,}6} = 2{,}6226 \cdot 10^{-47}\ кг \cdot м^2.$$

Равновесное межъядерное расстояние рассчитываем по уравнению (III.10); для этого необходимо знать приведенную массу, которую определим по уравнению (III.9):

$$\mu = \frac{1 \cdot 35}{1 + 35} 1{,}6604 \cdot 10^{-27} = 1{,}6143 \cdot 10^{-27}\ кг,$$

$$r_e = \sqrt{\frac{2{,}6226 \cdot 10^{-47}}{1{,}6143 \cdot 10^{27}}} = 1{,}2746 \cdot 10^{-10}\ м.$$

2. Рассчитайте волновое число линии во вращательном спектре поглощения $^{19}F^{79}Br$, которая соответствует переходу молекулы с уровня $j = 1$ на вращательный квантовый уровень $j = 2$, если равновесное межъядерное расстояние $r_e = 1{,}7555 \cdot 10^{-10}$ м.

Р е ш е н и е. Волновое число линии поглощения определяем по уравнению (III.3). Для этого по уравнению (III.9) находим приведенную массу:

$$\mu = \frac{19 \cdot 79}{19 + 79} 1{,}6604 \cdot 10^{-27} = 15{,}3 \cdot 1{,}6604 \cdot 10^{-27} = 25{,}4 \cdot 10^{-27}\ кг,$$

а момент инерции молекулы по уравнению (III.8):

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

Тогда

$$\tilde{\nu} = \frac{6{,}6256 \cdot 10^{-34} (1 + 1)}{4 \cdot 3{,}14^2 \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 78{,}355 \cdot 10^{-47}} = 0{,}714 \cdot 10^3 \cdot 2 = 1{,}428 \cdot 10^2\ м^{-1}.$$

3. Определите энергию вращательного движения $^{19}F^{79}Br$ на вращательном квантовом уровне $j = 1$, если равновесное межъядерное расстояние $r_e = 1{,}7555 \cdot 10^{-10}$ м.

Р е ш е н и е. Зная межъядерное расстояние и определив приведенную массу молекулы, находим момент инерции I. Отсюда энергия вращения, согласно уравнению (III.1), будет

$$\varepsilon_1 = \frac{(6{,}6256 \cdot 10^{-34})^2}{8\pi^2 \cdot 78{,}355 \cdot 10^{-47}} 1 (1 + 1) = 0{,}07096 \cdot 10^{-22} \cdot 1 \cdot 2 = 0{,}1419 \cdot 10^{-22}\ Дж.$$

4. На какую величину будут отличаться волновые числа линий поглощения во вращательных спектрах $^1H^{35}Cl$ и $^1H^{37}Cl$, если линия отражает переход молекулы с вращательного квантового уровня $j = 6$ на вращательный квантовый уровень $j = 7$. Равновесное межъядерное расстояние у обеих молекул одинаково и равно $1{,}2746 \cdot 10^{-10}$ м.

Р е ш е н и е. Определим моменты инерции молекул $^1H^{35}Cl$ и $^1H^{37}Cl$

$$^1H^{35}Cl\ I_e = \frac{1 \cdot 35}{1+35} 1{,}6604 \cdot 10^{-27} (1{,}2746 \cdot 10^{-10})^2 = 2{,}6226 \cdot 10^{-47}\ \text{кг} \cdot \text{м}^2;$$

$$^1H^{37}Cl\ I_e = \frac{1 \cdot 37}{1+37} 1{,}6604 \cdot 10^{-27} (1{,}2746 \cdot 10^{-10})^2 = 2{,}6265 \cdot 10^{-47}\ \text{кг} \cdot \text{м}^2;$$

$$\text{для } ^1H^{35}Cl\ \tilde{\nu} = \frac{5{,}5981 \cdot 10^{-44}}{2{,}6226 \cdot 10^{-47}} 7 = 14{,}9419 \cdot 10^3\ \text{м}^{-1},$$

$$\text{для } ^1H^{37}Cl\ \tilde{\nu} = \frac{5{,}5981 \cdot 10^{-44}}{2{,}6265 \cdot 10^{-47}} 7 = 14{,}9197 \cdot 10^3\ \text{м}^{-1}.$$

Линия поглощения $^1H^{37}Cl$ смещена относительно линии в сторону меньших волновых чисел на 221,92 м^{-1}.

ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте момент инерции молекулы $^1H^{127}I$ [М.], если известно равновесное межъядерное расстояние этой молекулы.

2. Определите энергию вращения молекулы $^1H^{127}I$ на десяти первых вращательных квантовых уровнях и волновые числа девяти первых линий во вращательном спектре поглощения, если момент инерции молекулы $I_e = 4{,}295 \cdot 10^{-47}$ кг·м^2. Молекула $^1H^{127}I$ — жесткий ротатор.

3. Во вращательном спектре поглощения некоторого вещества HX в дальней ИК-области спектра наблюдается несколько линий поглощения с волновыми числами (м^{-1}): 13649,4; 15355,6 и 17061,8. Равновесное межъядерное расстояние $r_e = 1{,}4146 \cdot 10^{-10}$ м. Определите атомную массу атома X.

4. Сопоставьте энергии вращения молекул HF на десяти первых вращательных квантовых уровнях со средней кинетической энергией поступательного движения молекул при температурах (К):300, 500 и 1000. Значение момента инерции возьмите из справочника [М.].

5. Определите волновые числа первых десяти линий в спектре поглощения $^1H^{19}F$ в дальней ИК-области. Момент инерции молекулы возьмите из справочника [М.].

6*. Определите соотношение N_j/N_0 (N_j и N_0 — число молекул на j-м и на нулевом вращательных квантовых уровнях молекулы $^1H^{19}F$) на десяти первых вращательных квантовых уровнях при 300К.

7*. Определите $\sum_{j=0}^{9} \frac{N_j}{N_0}$ и, пренебрегая числом молекул $^1H^{19}F$, заселяющих вращательные уровни с $j > 9$ при 300 К, рассчитайте число молекул на девяти первых вращательных квантовых уровнях, если взят 1 моль $^1H^{19}F$.

8*. На основании данных, полученных при решении задач 4, 5 и 7, нарисуйте энергетические уровни, переходы молекул при поглощении электромагнитного излучения и спектр поглощения с учетом того, что вероятность поглощения не зависит от энергии квантового уровня, с которого происходит переход.

9*. В спектре $^{12}C^{16}O$, снятом на приборе с высокой разрешающей способностью, обнаружены линии:

j	$\tilde{\nu}$, см$^{-1}$	j	$\tilde{\nu}$, см$^{-1}$	j	$\tilde{\nu}$, см$^{-1}$
0	3,845	10	42,263	21	84,330
1	7,690	11	46,098	22	88,138
2	11,534	12	49,939	23	91,943
3	15,379	13	53,763	24	95,744
4	19,222	14	57,593	25	99,541
5	23,065	15	61,420	26	103,334
6	26,907	16	65,245	27	107,124
7	30,748	17	69,068	28	110,909
8	34,588	18	72,888	29	114,690
9	38,426	19	76,705	30	118,467
		20	80,519		

Определите средний момент инерции и равновесное межъядерное расстояние в молекуле $^{12}C^{16}O$.

10. На основании данных, приведенных в таблице задачи 9, определите энергию вращения (Дж) молекулы $^{12}C^{16}O$ на вращательном квантовом уровне $j = 30$.

11*. На основании данных, приведенных в задаче 9, определите изменение межъядерного расстояния в молекуле $^{12}C^{16}O$ при переходе ее с нулевого на 30-й вращательный квантовый уровень. Покажите, что молекула $^{12}C^{16}O$ не является жестким ротатором.

12. Определите разность волновых чисел линий поглощения во вращательном спектре молекул $^{1}H^{35}Cl$ и $^{2}H^{35}Cl$ при переходе молекулы с вращательного квантового уровня $j = 6$ на уровень $j = 7$. Равновесное межъядерное расстояние у обеих молекул одинаковое и равно $r_e = 1{,}2746 \cdot 10^{-10}$ м.

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. По разности волновых чисел соседних линий поглощения в дальней ИК-области спектра рассчитайте момент инерции и равновесное межъядерное расстояние в молекуле А.

№ варианта	Молекула А	$\Delta\tilde{\nu}$, см$^{-1}$	№ варианта	Молекула А	$\Delta\tilde{\nu}$, см$^{-1}$
1	$^{1}H^{35}Cl$	21,35	8	$^{2}H^{79}Br$	8,64
2	$^{2}H^{35}Cl$	10,97	9	$^{3}H^{79}Br$	5,83
3	$^{3}H^{35}Cl$	7,51	10	$^{1}H^{19}F$	42,22
4	$^{1}H^{37}Cl$	21,32	11	$^{2}H^{19}F$	42,17
5	$^{2}H^{37}Cl$	10,94	12	$^{3}H^{19}F$	15,48
6	$^{3}H^{37}Cl$	7,48	13	$^{1}H^{81}Br$	17,06
7	$^{1}H^{79}Br$	17,06	14	$^{2}H^{81}Br$	8,64

Продолжение

№ варианта	Молекула А	$\Delta\tilde{\nu}$, $см^{-1}$	№ варианта	Молекула А	$\Delta\tilde{\nu}$, $см^{-1}$
15	$^{3}H^{81}Br$	5,83	21	$^{37}Cl^{81}Br$	0,187
16	$^{35}Cl^{19}F$	1,03	22	$^{1}H^{127}I$	13,13
17	$^{37}Cl^{19}F$	1,01	23	$^{2}H^{127}I$	6,61
18	$^{35}Cl^{79}Br$	0,195	24	$^{3}H^{127}I$	4,44
19	$^{35}Cl^{81}Br$	0,194	25	$^{12}C^{14}N$	3,80
20	$^{37}Cl^{79}Br$	0,188			

2. На основании равновесного межъядерного расстояния в частице А рассчитайте волновые числа десяти первых линий во вращательном спектре поглощения, считая частицу жестким ротатором.

№ варианта	Частнца А	$r_e \cdot 10^{-10}$, м	№ варианта	Частица А	$r_e \cdot 10^{-10}$, м
1	$^{12}C^{1}H$	1,120	14	$^{32}S^{1}H$	1,341
2	$^{12}C^{16}O$	1,128	15	$^{32}S^{16}O$	1,481
3	$^{12}C^{19}F$	1,267	16	$^{12}C^{2}H$	1,120
4	$^{12}C^{35}Cl$	1,645	17	$^{12}C^{37}Cl$	1,645
5	$^{12}C^{31}P$	1,558	18	$^{28}Si^{2}H$	1,521
6	$^{28}Si^{1}H$	1,521	19	$^{28}Si^{37}Cl$	2,058
7	$^{28}Si^{16}O$	1,509	20	$^{14}N^{2}H$	1,038
8	$^{28}Si^{19}F$	1,600	21	$^{16}O^{3}H$	0,971
9	$^{28}Si^{35}Cl$	2,058	22	$^{32}S^{2}H$	1,341
10	$^{14}N^{1}H$	1,038	23	$^{12}C^{3}H$	1,120
11	$^{14}N^{16}O$	1,151	24	$^{28}S^{3}H$	1,521
12	$^{16}O^{1}H$	0,971	25	$^{32}S^{3}H$	1,341
13	$^{16}O^{2}H$	0,971			

ГЛАВА IV

ВРАЩАТЕЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ И ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ

Основные уравнения и символы
[К., с. 96—100; Д., с. 557—560]

Моменты инерции вращения молекулы вокруг главных осей, проходящих через центр тяжести молекулы, равны:

$$I_x = \sum_i m_i r_{ix}^2; \quad I_y = \sum_i m_i r_{iy}^2; \quad I_z = \sum_i m_i r_{iz}^2, \qquad (IV.1)$$

где m_i — массы ядер атомов; r_{ix}, r_{iy} и r_{iz} — равновесные расстояния ядер атомов от осей вращения. За начало координат принимают центр тяжести молекулы, ординаты которого определяют по уравнениям:

$$\sum_i m_i r_{ix} = 0; \quad \sum_i m_i r_{iy} = 0; \quad \sum_i m_i r_{iz} = 0, \tag{IV.2}$$

Многоатомные линейные молекулы имеют две степени свободы вращательного движения вокруг осей, перпендикулярных оси молекулы. Нелинейные многоатомные молекулы имеют три степени свободы вращательного движения.

Рассмотрим три типа молекул: 1) сферический волчок $I_x = I_y = I_z$. Молекулы имеют несколько осей симметрии порядка $n \geqslant 3$; 2) асимметричный волчок $I_x \neq I_y \neq I_z$. Молекулы не имеют осей симметрии порядка $n \geqslant 3$; 3) симметричный волчок. Два из трех моментов инерции равны между собой: $I_x = I_y \neq I_z$ или $I_x \neq I_y = I_z$. Общей характеристикой вращательных энергетических уровней многоатомных молекул являются значения квантовых чисел j и m_j:

$$E_r = \frac{M_{p_x}^2}{2I_x} + \frac{M_{p_y}^2}{2I_y} + \frac{M_{p_z}^2}{2I_z}, \tag{IV.3}$$

где M_{p_x}, M_{p_y} и M_{p_z} — моменты количества движения. Одновременно квантуется проекция момента количества движения на ось неподвижной системы координат:

$$M_{p_x} = \frac{h}{2\pi} m_j, \tag{IV.4}$$

где m_j — квантовое число, принимающее значения целых чисел от $-j$ до $+j$, включая ноль. Отсюда m_j принимает $2j + 1$ значений. Для сферического волчка $I_x = I_y = I_z$:

$$E_r = \frac{1}{2I}\left(M_{p_x}^2 + M_{p_y}^2 + M_{p_z}^2\right) = \frac{M_p^2}{2I}, \tag{IV.5}$$

$$M_p = \sqrt{2E_r I} = \frac{h}{2\pi}\sqrt{j(j+1)}. \tag{IV.6}$$

Квантованные значения энергии будут такие же, как и у двухатомных молекул [см. уравнение (III.1)]. Однако многоатомные молекулы типа сферического волчка имеют три степени свободы, отсюда для полной характеристики движения кроме j и m_j необходимо еще одно квантовое число k, определяющее значение проекции момента количества движения на одну из подвижных осей, вращающихся вместе с молекулой:

$$M_{p_x} = (h/2\pi)\, k. \tag{IV.7}$$

Квантовое число k принимает значения от $-j$ до $+j$, включая и ноль. Отсюда вырождение j-уровня определяется выражением

$$g_i = (2j+1)\,(2j+1) = (2j+1)^2. \tag{IV.8}$$

Распределение молекул по вращательным квантовым уровням

$$N_j = (2j+1)^2 N_0 e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I} j(j-1)\frac{1}{kT}}. \qquad (IV.9)$$

Для вытянутого симметричного волчка $I_x < I_y = I_z$, соотношение вращательных постоянных будет $A > B = C$. Энергию вращения определяют из уравнения (VI.5) и значений моментов инерции для вытянутого симметричного волчка:

$$\varepsilon_{вр} = \frac{1}{2I_x} M_{p_x}^2 + \frac{1}{2I_y}\left(M_{p_y}^2 + M_{p_z}^2\right) =$$

$$= \frac{1}{2}\left(\frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_y}\right) M_{p_x}^2 + \frac{1}{2I_y} M_p^2, \qquad (IV.10)$$

$$E_{jk} = \left(\frac{h^2}{8\pi^2 I_x} - \frac{h^2}{8\pi^2 I_y}\right) k^2 + \frac{h^2}{8\pi^2 I_y} j(j+1). \qquad (IV.11)$$

После введения буквенных обозначений для вращательных постоянных уравнение (IV.11) принимает вид

$$E_{jk} = (A-B)\, k^2 + B\, j(j+1). \qquad (IV.12)$$

Для сплющенного симметричного волчка $I_x = I_y < I_z$ соотношение вращательных постоянных будет $A = B > C$. В соответствии с этим

$$E_{jk} = (C-B)\, k^2 + B\, j(j+1). \qquad (IV.13)$$

В уравнениях (IV.11) и (IV.12) второй член зависит только от вращательного квантового числа j. Первый член зависит от квадрата квантового числа k, определяющего проекцию момента количества движения на главную ось симметрии, проходящую через центр тяжести молекулы. Каждый энергетический уровень $2(2_j + 1)$ раз вырожден, за исключением нулевого уровня, где $k = 0$ и вырождение $2j + 1$. При поглощении квантов электромагнитного излучения во вращательном спектре наблюдают переходы молекул $\Delta j = +1$, $\Delta k = 0$.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. Определите межъядерное расстояние $r_{e_{C-O}}$ в молекуле CO_2, если момент инерции $I = 71{,}758 \cdot 10^{-47}$ кг·м^2. Молекула CO_2 имеет симметрию $D_{\infty h}$.

Р е ш е н и е. Так как молекула CO_2 линейна, то имеется только две степени свободы вращательного движения вокруг оси, перпендикулярной оси молекулы. Оба момента инерции одинаковы. Вращательное же движение молекулы вокруг собственной оси невозможно, поскольку момент инерции такого вращения равен нулю, отсюда энергия вращения, определенная по уравнению (III.1), будет бесконечно большой.

Равновесное межъядерное расстояние находим по уравнению (IV.1):

$$I = \sum_1^2 m_i r_i^2 = 2 \cdot 16 \cdot 1{,}6604 \cdot 10^{-27} r_{e(C-O)}^2,$$

$$r_{e(C-O)} = \sqrt{\frac{71{,}758 \cdot 10^{-47}}{2 \cdot 16 \cdot 1{,}6604 \cdot 10^{-27}}} = 1{,}1621 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

2. Определите момент инерции и вращательную постоянную ($м^{-1}$) молекулы OCS, если в микроволновой области спектра в спектре поглощения наблюдаются максимумы поглощения ($м^{-1}$): 81, 143; 121, 714; 126, 686; 202, 886. Молекула OCS линейная, тип симметрии $C_{\infty v}$.

Р е ш е н и е. Определим среднюю разность волновых чисел соседних линий в спектре поглощения ($м^{-1}$): $\Delta\tilde{\nu}_1 = 40{,}571$; $\Delta\tilde{\nu}_2 = 40{,}572$; $\Delta\tilde{\nu}_3 = 40{,}600$; $\Delta\nu_{ср} = 40{,}581$. Так как молекула OCS линейная, то она имеет только две степени свободы вращательного движения. Оба момента инерции равны между собой. Момент инерции находим по уравнению

$$I = \frac{h}{4\pi^2 c \Delta\tilde{\nu}}; \quad I = \frac{5{,}5981 \cdot 10^{-44}}{40{,}581} = 137{,}949 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Вращательная постоянная будет

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I} = \frac{\Delta\tilde{\nu}}{2} = 20{,}29 \text{ м}^{-1}.$$

3. Определите произведение моментов инерции $I_A I_B I_C$ молекулы воды на основании равновесных межъядерных расстояний $r_{e_{O-H}} = 0{,}957 \cdot 10^{-10}$ м и равновесного угла HOH 104°31′. Молекула H_2O имеет симметрию C_{2v}.

Р е ш е н и е. За начало координат примем центр тяжести молекулы, который определим по уравнениям (IV.2). Моменты инерции I_x, I_y, и I_z определяем по уравнениям (IV.1). Произведение главных моментов инерции молекулы может быть рассчитано из векового уравнения

$$I_A I_B I_C = \begin{vmatrix} +I_{xx} - I_{xy} - I_{xz} \\ -I_{xy} + I_{yy} - I_{yz} \\ -I_{xz} - I_{yz} + I_{zz} \end{vmatrix}.$$

Величины I_{ij} вычисляют по уравнениям:

$$I_{xx} = \Sigma m_i (y_i^2 + z_i^2) - \frac{1}{M} (\Sigma m_i y_i)^2 - \frac{1}{M} (\Sigma m_i z_i)^2,$$

$$I_{yy} = \Sigma m_i (x_i^2 + z_i^2) = \frac{1}{M} (\Sigma m_i x_i)^2 - \frac{1}{M} (\Sigma m_i z_i)^2,$$

$$I_{zz} = \Sigma m_i (x_i^2 + y_i^2) - \frac{1}{M} (\Sigma m_i x_i)^2 - \frac{1}{M} (\Sigma m_i y_i)^2,$$

$$I_{xy} = \Sigma m_i x_i y_i - \frac{1}{M} (\Sigma m_i x_i) (\Sigma m_i y_i),$$

$$I_{xz} = \Sigma m_i x_i z_i - \frac{1}{M} (\Sigma m_i x_i) (\Sigma m_i z_i),$$

$$I_{yz} = \Sigma m_i y_i z_i - \frac{1}{M} (\Sigma m_i y_i) (\Sigma m_i z_i),$$

где $M = \Sigma m_i$. Решением векового уравнения третьего порядка будет

$$I_A I_B I_C = I_{xx} (I_{yy} I_{zz} - I_{yz} I_{yz}) -$$

$$- I_{xy} (I_{xy} I_{zz} - I_{yz} I_{xz}) - I_{xz} (I_{xy} I_{yz} + I_{yy} I_{xz}).$$

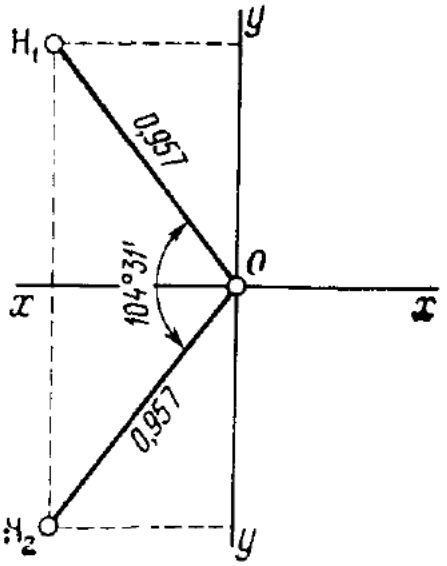


Рис. 7. Равновесная геометрическая конфигурация молекулы воды

Полученные результаты целесообразно свести в таблицу. Молекула воды, координаты ядер атомов, равновесные межъядерные расстояния, равновесный угол и оси координат представлены на рис. 7.

Атом	$m \cdot 10^{26}$, кг	$x \cdot 10^{10}$, м	$y \cdot 10^{10}$, м	$z \cdot 10^{10}$, м
O	2,656	0	0	0
H_1	0,166	—0,586	0,757	0
H_2	0,166	—0,586	—0,757	0
	$\Sigma m_i = 2{,}988 \cdot 10^{-26}$ кг			

Атом	O	H_1	H_2	Σ
$x^2 \cdot 10^{20}$	0	0,343	0,343	
$y^2 \cdot 10^{20}$	0	0,573	0,573	
$xy \cdot 10^{20}$	0	—0,444	0,444	
$mx \cdot 10^{36}$	0	—0,097	—0,097	—0,194
$my \cdot 10^{36}$	0	0,126	—0,126	0
$mxy \cdot 10^{46}$	0	—0,074	0,074	0
$m(x^2+y^2) \cdot 10^{46}$	0	0,152	0,152	0,304
$mx^2 \cdot 10^{46}$	0	0,057	0,057	0,114
$my^2 \cdot 10^{46}$	0	0,095	0,095	0,190

$$I_{xx} = 0{,}190 \cdot 10^{-46},$$

$$I_{yy} = 0{,}114 \cdot 10^{-46} - \frac{0{,}038}{2{,}988} 10^{-46} = 0{,}101 \cdot 10^{-46},$$

$$I_{zz} = 0{,}304 \cdot 10^{-46} - 0{,}038 \frac{1}{2{,}988} 10^{-46} = 0{,}291 \cdot 10^{-46},$$

$$I_{xy} = 0, \quad I_{xz} = 0 \text{ и } I_{yz} = 0.$$

Тогда

$$I_A I_B I_C = 0{,}190 \cdot 10^{-46} \cdot 0{,}101 \cdot 10^{-46} \cdot 0{,}291 \cdot 10^{-46} = 55{,}84 \cdot 10^{-142} \text{ (кг·м}^2)^3.$$

ЗАДАЧИ

1. Определите равновесное расстояние между ядрами атомов C и S в молекуле CS_2 по значению момента инерции $I = 94{,}507 \cdot 10^{-47}$ кг·м^2. Молекула CS_2 имеет симметрию $D_{\infty h}$.

2. Средняя разность волновых чисел соседних линий во вращательном спектре поглощения HCN составляет $2{,}977 \cdot 10^2$ м$^{-1}$. Определите момент инерции и вращательную постоянную B' (м$^{-1}$).

3. Определите произведение моментов инерции $I_A I_B I_C$ молекулы SO_2 на основании равновесного межъядерного расстояния $r_{e_{S-O}} = 1{,}432 \cdot 10^{-10}$ м и равновесного угла OSO 119°21′. Молекула SO_2 имеет симметрию C_{2v}.

4. Определите произведение моментов инерции $I_A I_B I_C$ молекулы $CH^{35}Cl_3$, если равновесные межъядерные расстояния $r_{e_{C-H}} = 1{,}073 \times 10^{-10}$ и $r_{e_{C-Cl}} = 1{,}763 \cdot 10^{-10}$ м и угол ClCH 108°32′. Молекула $CHCl_3$ имеет симметрию C_{3v}.

5. По моментам инерции молекулы воды $I_A = 0{,}996 \cdot 10^{-47}$, $I_B = 1{,}908 \cdot 10^{-47}$ и $I_C = 2{,}981 \cdot 10^{-47}$ кг·см^2 определите равновесное межъядерное расстояние $r_{e_{O-H}}$ и угол HOH.

6. Докажите, что для нелинейных трехатомных молекул $I_A \neq I_B \neq I_C$ и $I_A + I_B = I_C$.

7*. Определите главные моменты инерции молекулы $^{31}P^1H_3$ по равновесному межъядерному расстоянию $r_{e_{P-H}} = 1{,}4206 \cdot 10^{-10}$ м и углу HPH 93°5′. Установите, является ли молекула PH_3 сплющенным или вытянутым симметричным волчком.

8*. Определите энергии десяти первых вращательных квантовых уровней молекулы $^{31}P^1H_3$, если главные моменты инерции молекулы имеют значения: $I_A = I_B = 6{,}237 \cdot 10^{-47}$ кг·м^2; $I_C = 7{,}111 \cdot 10^{-47}$ кг·м^2. Вычертите энергетические уровни в условном масштабе и покажите стрелками возможные переходы при поглощении квантов света в дальней ИК-области спектра.

9. Момент инерции молекулы NH_3 вокруг главной оси симметрии $I = 1{,}085 \cdot 10^{-47}$ кг·м^2. Определите отношение числа молекул NH_3, находящихся на вращательном уровне $j = 5$, к числу молекул, находящихся на нулевом вращательном квантовом уровне, при 1000 K.

10. Определите главные моменты инерции и произведение главных моментов инерции молекулы бензола, если $r_{e_{C-H}} = 1{,}084 \times 10^{-10}$, $r_{e_{C-C}} = 1{,}397 \cdot 10^{-10}$ м. Молекула бензола плоская и имеет симметрию D_{6h}.

Молекула XY_4 имеет симметрию T_d. На основании данных о равновесном межъядерном расстоянии X — Y вычислите: 1) момент инерции молекулы; 2) вращательную постоянную B_e (в джоулях); 3) энергию вращения молекулы на вращательном квантовом уровне $j = 10$; 4) отношение числа молекул на уровне $j = 10$ к числу молекул на нулевом вращательном квантовом уровне при 300 К; 5*) энергию вращения молекулы XY на 20 первых вращательных квантовых уровнях; 6*) N_j/N_0 для 20 первых вращательных квантовых уровней при 300 К; 7*) $\Sigma\frac{N_j}{N_0}$ при 300 К; 8*) число молекул, находящихся на нулевом вращательном квантовом уровне, если взять 1 моль вещества XY_4, считая, что N_j/N_0 для уровней $j > 20$ незначительно; 9*) долю молекул, находящихся при 300 К, на уровне $j = 5$.

№ вариаита	XY_4	$r_{XY} \cdot 10^{10}$, м	№ вариаита	XY_4	$r_{X-Y} \cdot 10^{10}$, м
1	$^{12}C^1H_4$	1,093	14	$^{28}Si^{19}F_4$	1,540
2	$^{12}C^2H_4$	1,093	15	$^{29}Si^{19}F_4$	1,540
3	$^{12}C^3H_4$	1,093	16	$^{30}Si^{19}F_4$	1,540
4	$^{28}Si^1H_4$	1,480	17	$^{72}Ge^{19}F_4$	1,670
5	$^{28}Si^2H_4$	1,480	18	$^{119}Sn^{19}F_4$	1,840
6	$^{28}Si^3H_4$	1,480	19	$^{48}Ti^{19}F^4$	1,740
7	$^{72}Ge^1H_4$	1,527	20	$^{91}Zr^{19}F_4$	1,850
8	$^{72}Ge^2H_4$	1,527	21	$^{178}Hf^{19}F_4$	1,890
9	$^{72}Ge^3H_4$	1,527	22	$^{207}Pb^{19}F_4$	2,020
10	$^{119}Sn^1H_4$	1,701	23	$^{29}Si^1H_4$	1,480
11	$^{119}Sn^2H_4$	1,701	24	$^{29}Si^2H_4$	1,480
12	$^{119}Sn^3H_4$	1,701	25	$^{29}Si^3H_4$	1,480
13	$^{12}C^{19}F_4$	1,322			

ГЛАВА V

КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ

Основные уравнения и символы [К., с. 100—104; Д., с. 567—571]

Колебания двухатомных молекул при малых амплитудах приближенно описывают уравнением

$$f = -k_e (r - r_e), \qquad (V.1)$$

где f — сила взаимодействия между ядрами атомов, Н; k_e — силовая постоянная молекулы, Н/м; r и r_e — межъядерное расстояние, м.

Для модели гармонического осциллятора решение уравнения (I.3) имеет вид:

$$E_v = \left(v - \frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}, \qquad (V.2)$$

где E_v — энергия колебательного движения атомов; v — колебательное квантовое число, принимающее значение 0, 1, 2, ..., v_{max}; μ — приведенная масса. Величина $\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k_e}{\mu}} = \nu_e$, где ν_e—частота колебаний, $с^{-1}$. Если принять, что $\nu_e = c\omega_e$, то уравнение (V.2) преобразуется к виду:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) hc\,\omega_e, \qquad (V.3)$$

где ω_e — колебательная постоянная или собственная частота, $см^{-1}$, $м^{-1}$. Уравнение (V.1) не может удовлетворительно описать колебательное движение при больших амплитудах колебания. Потенциальная энергия более или менее удовлетворительно описывается уравнением Морзе

$$U_r = D_e \left[1 - e^{-\alpha (r - r_e)}\right]^2, \qquad (V.4)$$

где U_r — потенциальная энергия; D_e и α — постоянные величины;

$$D_e = hc\,\omega_e / 4x_e; \qquad (V.5)$$

$$\alpha = \sqrt{8\pi^2 c\,\mu\omega_e\,x_e / h}, \qquad (V.6)$$

где $\omega_e x_e$ — коэффициент ангармоничности колебания, $см^{-1}$, $м^{-1}$; x_e — коэффициент ангармоничности колебания (величина безразмерная). Для модели ангармонического осциллятора энергия колебательного движения выражается уравнением

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) hc\,\omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 hc\,\omega_e\,x_e; \qquad (V.7)$$

для термов

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

В колебательных спектрах наблюдается поглощение квантов

$$hc\tilde{\nu} = E_v - E_0, \quad \tilde{\nu} = G_v - G_0 = [\omega_e - \omega_e\,x_e\,(v+1)]\,v, \qquad (V.8)$$

где ν — волновое число максимума полосы поглощения; E_v — энергия колебательного движения на v-м колебательном квантовом уровне; E_0 — энергия колебательного движения на нулевом колебательном квантовом уровне. С учетом того, что при комнатной температуре большинство молекул находятся на нулевом уровне, волновые числа пере-

ходов, согласно правилам отбора $\Delta v = v' - v'' = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ldots$, могут быть определены по формулам:

$$\tilde{\nu}_{1\leftarrow 0} = \omega_e - 2\omega_e x_e, \tag{V.9}$$

$$\tilde{\nu}_{2\leftarrow 0} = 2\omega_e - 6\omega_e x_e, \tag{V.10}$$

$$\tilde{\nu}_{3\leftarrow 0} = 3\omega_e - 12\omega_e x_e. \tag{V.11}$$

В спектре наблюдаются полосы: $\tilde{\nu}_1$ — основная полоса (основной тон); $\tilde{\nu}_2$ — первый обертон; $\tilde{\nu}_3$ — второй обертон.

Максимальное значение колебательного квантового числа

$$v_{\max} = (1 - x_e)/2x_e = \frac{1}{2x_e} - \frac{1}{2}. \tag{V.12}$$

Максимальная энергия колебательного движения — энергия диссоциации D_e, отсчитываемая от минимума потенциальной кривой;

$$E_{v,\,\max} = hc\,\omega_e/4x_e = D_e. \tag{V.13}$$

Для перевода молекулы с нулевого на максимальный колебательный квантовый уровень $v_{\max}$ необходима энергия

$$D_0 = E_{v,\,\max} - E_{v,0} = \frac{hc\,\omega_e}{4x_e}(1 - x_e)^2, \tag{V.14}$$

где D_0 — экспериментально определяемая энергия диссоциации.

Если вещество находится в газообразном состоянии, то вместе с возбуждением колебательного движения возбуждается также и вращательное движение молекулы. Энергия вращательно-колебательного движения равна

$$E_{r,v} = E_r + E_v = hc\,B_v\,j\,(j+1) + E_v. \tag{V.15}$$

При переходе молекулы с нулевого колебательного на первый колебательный квантовый уровень изменяется вращательное состояние молекулы. Тогда изменение энергии будет

$$\tilde{\nu}_{r,v} = \frac{\Delta E_{r,v}}{hc} = \omega_e(1 - 2x_e) + B_v\,[j'(j'+1) - j''(j''+1)]. \tag{V.16}$$

Если $\Delta j = +1$, то в спектре появляется R-ветвь:

$$\tilde{\nu} = \omega_e(1 - 2x_e) + 2B_v(j+1), \tag{V.17}$$

которая расположена со стороны больших волновых чисел от $\tilde{\nu}_v$. Если же $\Delta j = -1$, то в спектре появляется P-ветвь с меньшими волновыми числами:

$$\tilde{\nu} = \omega_e(1 - 2x_e) - 2B_v\,j. \tag{V.18}$$

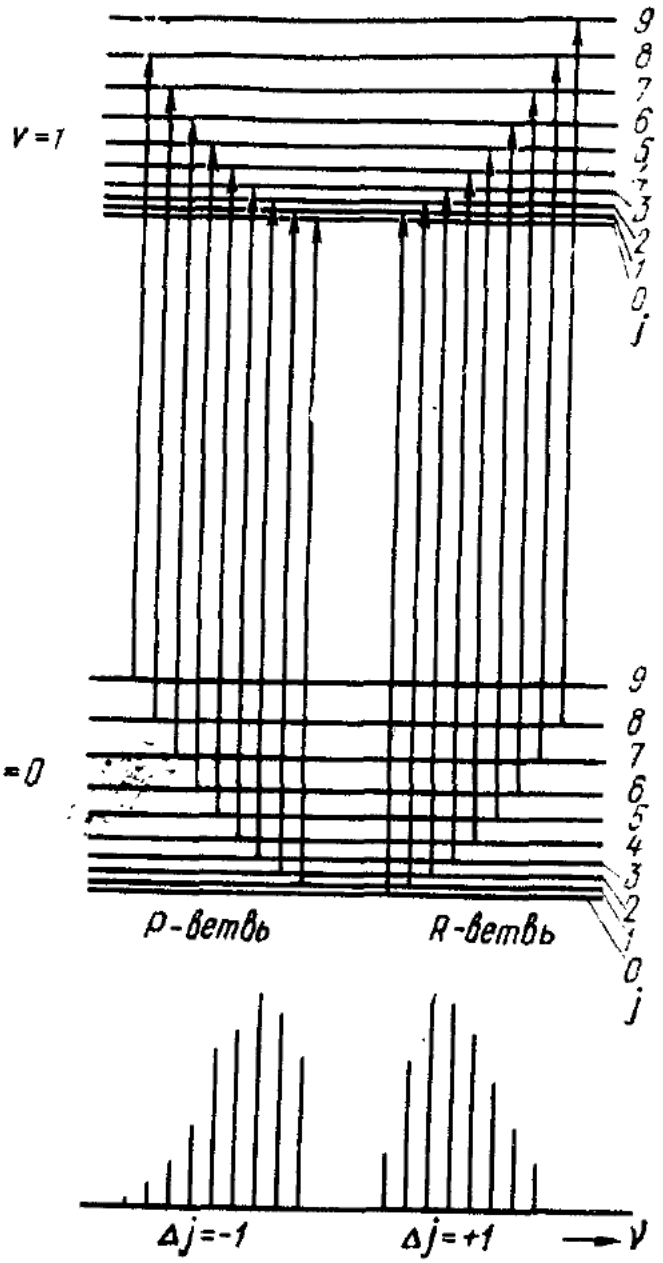


Рис. 8. Вращательно-колебательные энергетнческие уровнн, переходы молекулы при поглощении света и вращательно-колебательный спектр двухатомных молекул

На рис. 8 показаны энергетические уровни, переходы молекул при поглощении квантов электромагнитного излучения и вид спектра поглощения двухатомных молекул. Уравнения (V.17) и (V.18) выведены с учетом того, что вращательная постоянная B_v зависит от энергии колебательного движения. Вращательная постоянная B_v уменьшается с ростом энергии колебательного движения, что выражается уравнением

$$B_v = B_e - \alpha\left(v + \frac{1}{2}\right). \qquad \text{(V.19)}$$

С учетом (V.19) для R-ветви получим

$$\tilde{\nu} = \omega_e - 2\omega_e x_e + 2B_e\,(j+1) - 1{,}5\alpha\,(j+1)\,(j+2); \qquad \text{(V.20)}$$

для P-ветви

$$\tilde{\nu} = \omega_e - 2\omega_e x_e - 2B_e\, j - 1{,}5\alpha\,(j-1)\, j. \qquad \text{(V.21)}$$

Разность волновых чисел двух соседних полос во вращательной структуре

$$\Delta\tilde{\nu} = 2B_e. \qquad \text{(V.22)}$$

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. В спектре поглощения $^{19}F^{79}Br$, растворенного в неполярном растворителе, обнаружены основная полоса поглощения, более интенсивная, и первый обертон, менее интенсивный. Их волновые числа соответственно равны $663{,}6\cdot10^2$ и $1318{,}2\cdot10^2$ м$^{-1}$. Определите частоту колебания атомов в молекуле и коэффициент ангармоничности.

Р е ш е н и е. Подставим значения $\tilde{\nu}_1$ и $\tilde{\nu}_2$ в (V.9) и (V.10) и решим оба уравнения:

$$663{,}6\cdot10^{12} = \omega_e - 2\omega_e x_e \qquad 3\omega_e - 6\omega_e x_e = 1990{,}8\cdot10^2$$
$$1318{,}2\cdot10^2 = 2\omega_e - 6\omega_e x_e \qquad 2\omega_e - 6\omega_e x_e = 1318{,}2\cdot10^2$$

$$\omega_e = 672{,}6\cdot10^2 \text{ м}^{-1}$$

$$2\omega_e x_e = 672{,}6\cdot10^2 - 663\cdot10^2 = 9{,}0\cdot10^2; \quad \omega_e x_e = 4{,}50\cdot10^2 \text{ м}^{-1};$$

$$x_e = 4{,}50\cdot10^2/(672{,}6\cdot10^2) = 6{,}69\cdot10^{-3}.$$

2. Определите максимальное колебательное квантовое число для $^{19}F^{79}Br$, если $\omega_e = 672{,}6 \cdot 10^2$ м$^{-1}$ и $x_e = 6{,}69 \cdot 10^{-3}$.

Р е ш е н и е. По уравнению (V.12) определяем v_{max}:

$$v_{max} = (1 - 6{,}69 \cdot 10^{-3}) / (2 \cdot 6{,}69 \cdot 10^{-3}) = 74{,}23.$$

Так как колебательное квантовое число может принимать значения только целых чисел, то необходимо округлить полученное значение до $v_{max} = 74$.

3. Определите энергию колебательного движения атомов в молекуле $^{19}F^{79}Br$ на нулевом и на максимальном колебательных квантовых уровнях. Определите энергию химической связи, если $\omega_e = 672{,}6 \cdot 10^2$ м$^{-1}$, $x_e = 6{,}69 \cdot 10^{-3}$ и $v_{max} = 74$.

Р е ш е н и е. Энергию колебательного движения вычислим по уравнению (V.7), подставив вместо v ноль:

$$E_{кол} = 0{,}5 \cdot 6{,}62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 672{,}6 \cdot 10^{-2} -$$
$$- 0{,}25 \cdot 6{,}62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 672{,}6 \cdot 10^2 = 0{,}66 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}.$$

Энергию колебательного движения на максимальном колебательном квантовом уровне получим по уравнению (V.13):

$$E_{max} = 6{,}62 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 672{,}6 \cdot 10^2 / (4 \cdot 6{,}69 \cdot 10^{-3}) = 49{,}89 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}.$$

Энергия химической связи есть разность энергии колебательного движения на максимальном колебательном и нулевом колебательном уровнях, умноженная на постоянную Авогадро:

$$E_{х.св} = (49{,}89 \cdot 10^{-20} - 0{,}66 \cdot 10^{-20})\ 6{,}02 \cdot 10^{23} = 296{,}36 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

4. Определите энергию колебательного движения атомов в молекуле $^{19}F^{79}Br$ на колебательных квантовых уровнях $v = 0, 1, 2, 3, 5, 8, 12, 20, 30$, и 74, если $\omega_e = 672{,}6 \cdot 10^2$ м$^{-1}$, $x_e = 6{,}69 \cdot 10^{-3}$, $v_{max} = 74$, и оцените вклад второго члена в уравнении (V.7), характеризующего отклонение колебания реальной молекулы от колебания гармонического осциллятора.

Р е ш е н и е. Зная ω_e и $\omega_e x_e$, вычислим $hc\omega_e = 133{,}58 \cdot 10^{-22}$ Дж, $hc\omega_e x_e = 0{,}89 \cdot 10^{-22}$ Дж. Полученные результаты сведем в таблицу, отдельно записывая первый и второй члены уравнения (V.7):

v	$\left(v+\frac{1}{2}\right) hc\omega_e \cdot 10^{22}$, Дж	$\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 hc\omega_e x_e \cdot 10^{22}$, Дж	$E \cdot 10^{22}$, Дж
0	66,78	0,22	66,56
1	200,34	2,00	198,34
2	333,90	5,56	328,34
3	467,45	10,90	456,55
5	734,57	29,92	707,65
8	1135,24	64,30	1070,94
12	1669,48	139,11	1530,37
20	2737,94	374,07	2363,87
30	4073,52	827,97	3245,55
74	9950,07	4939,50	5010,57

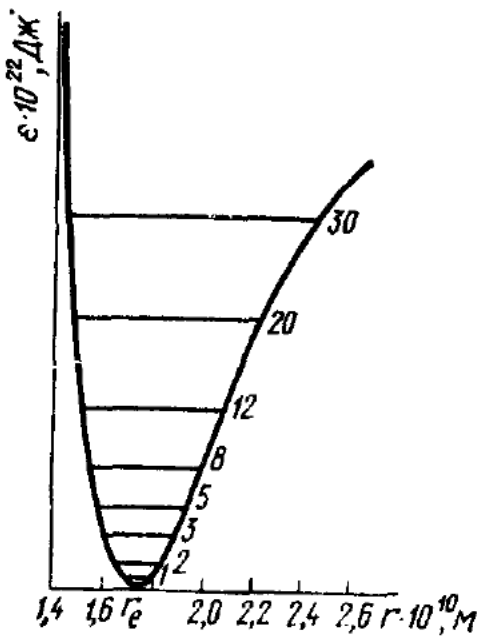


Рис. 9. Энергетические уровни и амплитуды колебаний молекулы $^{19}F^{79}Br$

С увеличением колебательного квантового числа вклад ангармоничности возрастает. На нулевом и первом колебательных квантовых уровнях колебания молекулы можно считать практически гармоническими.

5. Определите минимальное и максимальное расстояния между атомами ^{19}F и ^{79}Br на колебательных квантовых уровнях $v = 0, 1, 2, 3, 5, 8, 12, 20, 30$ и 74. Постройте график $E_{кол} = f(r)$.

Р е ш е н и е. Решим совместно уравнения (V.4) и (V.7):

$$\left(v+\frac{1}{2}\right)hc\,\omega_e - \left(v+\frac{1}{2}\right)^2 hc\,\omega_e\,x_e = D_e\left\{1-e^{-\alpha(r-r_e)}\right\}^2.$$

Энергии колебательного движения на всех колебательных квантовых уровнях приведены в задаче 4. Вычислим константы D_e и α по уравнениям (V.5) и (V.6):

$$D_e = 133{,}58\cdot10^{-22}/(4\cdot6{,}69\cdot10^{-3}) = 0{,}5\cdot10^{-18}\ \text{Дж},$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{8\cdot3{,}14^2\cdot25{,}4\cdot10^{-27}\cdot672{,}6\cdot10^2\cdot3\cdot10^8\cdot6{,}69\cdot10^{-3}}{6{,}62\cdot10^{-34}}} = 2{,}017\cdot10^{10}.$$

Уравнение (V.4) преобразуем к виду $1 - e^{y} = \sqrt{E_{кол}/D_e}$, где $y = -\alpha(r - r_e)$. Значения каждого сомножителя в преобразованном уравнении для всех заданных колебательных уровней приведены в таблице на с. 39. По данным строим график $E_{кол} = f(r)$ (рис. 9).

6. Определите волновые числа полос поглощения во вращательно-колебательном спектре поглощения $^{19}F^{79}Br$, если $\omega_e = 672{,}6\cdot10^2\ м^{-1}$

j	*R*-ветвь		*P*-ветвь	
	$B_e'(j+1)\cdot10^{-2}$, $м^{-1}$	$\tilde{\nu}\cdot10^{-2}$, $м^{-1}$	$B_e' j\cdot10^{-2}$, $м^{-1}$	$\tilde{\nu}\cdot10^{-2}$, $м^{-1}$
0	0,714	664,31	—	—
1	1,428	665,03	0,714	662,89
2	2,142	665,74	1,428	662,17
3	2,856	666,46	2,142	661,46
4	3,570	667,17	2,856	660,74
5	4,284	667,88	3,570	660,03
6	4,998	668,60	4,284	659,32
7	5,712	669,31	4,998	658,60
8	6,426	670,03	5,712	657,89
9	7,140	670,74	6,426	657,17
10	7,854	671,45	7,140	656,46

и $\omega_e x_e = 4{,}50 \cdot 10^2$ м$^{-1}$. Значение вращательной постоянной $B_e = 0{,}714 \cdot 10^2$ м$^{-1}$, $\omega_e - 2\omega_e x_e = 663{,}6 \cdot 10^2$ м$^{-1}$.

Р е ш е н и е. Волновые числа полос поглощения в R-ветви определим по уравнению (V.20), в P-ветви — по уравнению (V. 21).

ЗАДАЧИ

1. Определите силовую постоянную k_e (Н/м) для молекулы $^1H^{19}F$, если $\omega_e = 4{,}141 \cdot 10^5$ м$^{-1}$.

2. Определите ω_e для $^2H^{19}F$, если для $^1H^{19}F$ $\omega_e = 4{,}141 \cdot 10^5$ м$^{-1}$.

3. По волновым числам максимумов поглощения основной полосы и первого обертона молекулы $^{12}C^{16}O$ ($2{,}142 \cdot 10^5$ и $4{,}258 \cdot 10^5$ м$^{-1}$ соответственно) определите собственную частоту колебания (м$^{-1}$) и коэффициент ангармоничности молекулы.

4. На основании значений частоты колебаний и ангармоничности ω_e и $\omega_e x_e$, взятых из справочника [М.], для молекулы CO определите энергию колебательного движения на нулевом и первом колебательном квантовых уровнях.

5. Определите максимальное колебательное квантовое число, энергию колебаний на нулевом и максимальном колебательных квантовых уровнях и энергию химической связи, отнесенную к молю вещества $^1H^{19}F$.

6. На основании справочных данных ω_e и $\omega_e x_e$ [М.] для H_2 определите отношение числа молекул на первом колебательном квантовом уровне к числу молекул на нулевом колебательном квантовом уровне при 300 и 1000 К.

7. На основании справочных данных ω_e и $\omega_e x_e$ [М.] для I_2 определите относительную заселенность молекул на первом колебательном квантовом уровне при 300 и 1000 К.

8*. Для молекулы $^1H^2H$ на основании значений $r_e = 0{,}7413 \cdot 10^{-10}$ м, $\omega_e = 3817{,}1 \cdot 10^2$ м$^{-1}$ и $\omega_e x_e = 94{,}96 \cdot 10^2$ м$^{-1}$ определите энергию колебательного движения на нулевом, пятом, десятом, двадцатом и максимальном колебательных квантовых уровнях. Вычислите $r - r_e$ по уравнению (V.4) и постройте кривую Морзе.

v	$E_v \cdot 10^2$, Дж	$\frac{E_v}{D} \cdot 10^4$	$\pm(1-e^{y})$	e^{y_1}	e^{y_2}	$\lg e^{y_1}$	$-\lg e^{y_1}$
0	66,56	133,12	0,1153	0,8847	1,1153	$\bar{1}$,9468	0,0532
1	198,34	396,68	0,1992	0,8008	1,1992	$\bar{1}$,9035	0,0965
2	328,34	656,68	0,2562	0,7438	1,2562	$\bar{1}$,8715	0,1285
3	456,55	913,10	9,3022	0,6978	1,3022	$\bar{1}$,8437	0,1563
5	707,65	1415,30	0,3762	0,6238	1,3762	$\bar{1}$,7951	0,2049
8	1070,94	2141,88	0,4628	9,5372	1,4628	$\bar{1}$,7302	0,2698
12	1530,37	3060,74	0,5533	0,4467	1,5533	$\bar{1}$,6500	0,3500
20	2363,87	4727,74	0,6875	0,3125	1,6875	$\bar{1}$,4949	0,5051
30	3245,55	6491,10	0,8057	0,1943	1,8057	$\bar{1}$,2885	0,7115
74	5010,57	10021,14	1,0000	0,0000	2,0000		

Продолжение табл.

v	$-y_1$	$\lg e^{y_2}$	y_2	$(r_1-r_2)\,10^{10}$	$r_1\cdot10^{10}$, м	$-(r_2-r_0)\,10^{10}$	$r_2\cdot10^{10}$, м
0	0,1225	0,0474	0,1091	0,0607	1,8162	0,5409	1,7014
1	0,2222	0,0788	0,1814	0,1102	1,8657	0,0899	1,6656
2	0,2959	0,0990	0,2280	0,1467	1,9022	0,1131	1,6424
3	0,3599	0,1146	0,2939	0,1784	1,9339	1,1309	0,6246
5	0,4718	0,1386	0,3191	0,2339	1,9894	0,1583	1,5972
8	0,6212	0,1652	0,3804	0,3080	2,0635	0,8870	1,5668
12	0,8059	0,1913	0,4405	0,3996	2,2551	0,2185	1,5370
20	1,1630	0,2272	0,5232	0,5766	2,3321	0,2595	1,4960
30	1,6383	0,2567	0,5911	0,8123	2,5678	0,2932	1,4623
74		0,3010	0,6931			0,3436	1,4119

9. Вычислите волновые числа трех первых линий в P-ветви вращательно-колебательного спектра поглощения $^1H^{19}F$. Необходимые для расчета величины найдите в справочнике [М.].

10. Определите волновые числа трех первых линий в R-ветви вращательно-колебательного спектра поглощения $^1H^{19}F$. Необходимые для расчета величины найдите в справочнике [М.].

11. В спектре поглощения газообразного $^1H^{35}Cl$ при 298 К и нормальном давлении в R-ветви вращательно-колебательной полосы обнаружены 13 заметных максимумов, волновые числа и оптические плотности которых приведены в таблице:

j	ω_e, см$^{-1}$	D	j	ω_e, см$^{-1}$	D	j	ω_e, см$^{-1}$	D
0	2906,3	0,155	5	2997,8	0,362	9	3059,1	0,029
1	2925,8	0,418	6	3014,3	0,231	10	3072,8	0,011
2	2944,8	0,567	7	3030,9	0,129	11	3085,6	0,005
3	2963,2	0,583	8	3044,9	0,065	12	3098,4	0,001
4	2980,9	0,497						

Определите долю молекул, находящихся на каждом вращательном квантовом уровне, если коэффициент погашения молекул не зависит от энергии вращения.

12*. Вычислите волновые числа 13 полос поглощения в R-ветви вращательно-колебательного спектра $^1H^{35}Cl$, с учетом изменения вращательной постоянной B_v, $\omega_e = 2990{,}95$ см$^{-1}$, $\omega_e\tilde{x}_e = 52{,}8185$ см$^{-1}$. Определите α в уравнении (V.19) по известной ν-линии $j=12$ (см. данные задачи 11). Сопоставьте полученные значения волновых чисел с экспериментальными, приведенными в задаче 11 или в справочнике [М.].

13. В P-ветви вращательно-колебательного спектра метана получены линии с волновыми числами (см$^{-1}$): 3032,30; 3043,15; 3054,00; 3064,85; 3075,70. Определите момент инерции молекулы метана. Молекула метана имеет симметрию T_d. Определите равновесное межъядерное расстояние и сопоставьте его со справочным значением [М.].

14. Определите число колебательных степеней свободы линейной молекулы CS_2 (симметрия $D_{\infty h}$), нелинейной молекулы SO_2 (симметрия C_{2v}), молекулы NH_3 (симметрия C_{3v}) и молекулы CH_4 (симметрия T_d).

15. В ИК-спектре поглощения MgF_2 обнаружены три полосы: 240, 447 и 870 $см^{-1}$. Последняя полоса имеет максимальную интенсивность, средняя — минимальную. Молекула MgF_2 имеет симметрию C_{2v}. Сделайте отнесение полос поглощения к определенным типам колебаний.

16. В ИК-спектре поглощения $SnCl_4$ обнаружено три полосы в разными интенсивностями: 104 (сл), 129 (ср), 403 (с) $см^{-1}$. (В скобках сл — слабая, ср — средняя и с — сильная.) Сделайте отнесение колебаний к определенному типу и определите вырождение каждого колебания.

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. По собственным частотам колебаний атомов в молекуле А и ангармоничности ω_e и $\omega_e x_e$ определите: 1) волновое число $\tilde{\nu}$ и частоту ν максимумов поглощения, соответствующих переходам молекул с уровня с квантовым числом $v = 0$ на уровень $v' = 1$ и с уровня $v = 0$ на уровень $v = 2$ при неизменном электронном состоянии; 2) в каком участке спектра — инфракрасном, видимом или ультрафиолетовом — расположены полосы поглощения, соответствующие указанным переходам; 3) максимальное значение колебательного квантового числа v_{max}; 4) энергию колебательного движения на нулевом и на максимальном колебательных квантовых уровнях (Дж); 5) энергию химической связи в молекуле А (Дж/моль); 6) энергию колебательного движения на 2—3 колебательных квантовых уровнях в интервале от уровня с $v=0$ до v_{max}; 7) долю молекул, находящихся на нулевом и на первом колебательных квантовых уровнях при 300 и 1000 К; 8) постройте график зависимости энергии колебательного движения от колебательного

№ варианта	Молекула А	ω_e, $см^{-1}$	$\omega_e x_e$, $см^{-1}$	№ варианта	Молекула А	ω_e, $см^{-1}$	$\omega_e x_e$, $см^{-1}$
1	$^1H^{35}Cl$	2990,95	52,82	14	$^2H^{81}Br$	1884,76	22,91
2	$^2H^{35}Cl$	2144,77	26,92	15	$^3H^{81}Br$	1548,14	15,45
3	$^3H^{35}Cl$	1775,86	18,36	16	$^{35}Cl^{19}F$	787,50	7,00
4	$^1H^{37}Cl$	2988,70	52,74	17	$^{37}Cl^{19}F$	777,99	6,83
5	$^2H^{37}Cl$	2140,95	26,89	18	$^{35}Cl^{79}Br$	443,10	1,80
6	$^3H^{37}Cl$	1770,35	18,25	19	$^{35}Cl^{81}Br$	441,42	1,79
7	$^1H^{79}Br$	2649,40	45,25	20	$^{37}Cl^{79}Br$	434,72	1,77
8	$^2H^{79}Br$	1885,33	22,73	21	$^{37}Cl^{81}Br$	433,01	1,76
9	$^3H^{79}Br$	1550,17	15,37	22	$^1H^{127}I$	2308,09	38,98
10	$^1H^{19}F$	4141,03	90,44	27	$^2H^{127}I$	1640,14	20,16
11	$^2H^{19}F$	3001,01	47,97	24	$^3H^{127}I$	1345,50	13,57
12	$^3H^{19}F$	2507,87	31,98	25	$^{12}C^{14}N$	2028,62	13,11
13	$^1H^{81}Br$	2649,03	45,25				

квантового числа на основании рассчитанных выше энергий колебательного движения.

2. На основании данных, приведенных в задаче 1, для молекулы A определите: 1) волновые числа трех первых линий поглощения в P-ветви вращательно-клебательной полосы; 2) волновые числа трех первых линий в R-ветви вращательно-колебательной полосы.

ГЛАВА VI
ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Основные уравнения и символы
[К., с. 237—272; Г., т. 1, с. 22—33, 49—55, 72—76]

Для конечного изменения состояния системы первый закон термодинамики выражается уравнением

$$Q=\Delta U+W, \qquad (VI.1)$$

где Q — теплота, подведенная к системе или отведенная от системы; ΔU — изменение внутренней энергии; W — работа. За положительную работу принята работа расширения системы. Изменение внутренней энергии равно

$$\Delta U=U_2-U_1, \qquad (VI.2)$$

где U_1 и U_2 — внутренняя энергия системы в начале и конце процесса;

$$H=U+PV, \qquad (VI.3)$$

где H — энтальпия системы;

$$\Delta H=\Delta U+\Delta (PV). \qquad (VI.4)$$

Для идеальных газов

$$\Delta H=\Delta U+\Delta \nu (RT), \qquad (VI.5)$$

где $\Delta\nu$ — изменение числа молей газообразных веществ;

$$\Delta\nu=\Sigma (\nu_i)_{\text{кон}}-\Sigma (\nu_i)_{\text{исх}}=\Sigma \nu_i. \qquad (VI.6)$$

Работа изобарного процесса (P = const)

$$W=P (V_2-V_1), \qquad (VI.7)$$

где V_1 и V_2 — объемы системы в начале и конце процесса. Для идеальных газов

$$W=nR (T_2-T_1), \qquad (VI.8)$$

где T_1 и T_2 — температура газа в начале и конце процесса; R — молярная газовая постоянная.

Если 1 моль идеального газа нагревать при постоянном давлении на 1°, то работа процесса будет

$$W = R. \qquad \text{(VI.9)}$$

Работа изохорного процесса (V = const)

$$W = 0. \qquad \text{(VI.10)}$$

Работа изотермического процесса (T = const) расширения идеального газа

$$W = Q = n\,RT \ln (V_2/V_1) = n\,RT \ln (P_1/P_2), \qquad \text{(VI.11)}$$

где n — число молей газа; P_1 и P_2 — давление газа в начале и конце процесса.

Работа адиабатического процесса ($Q = 0$)

$$W = -\Delta U, \qquad \text{(VI.12)}$$

$$W = n\,C_V\,(T_2 - T_1), \qquad \text{(VI.13)}$$

$$W = (P_1 V_1 - P_2 V_2)/(\gamma - 1), \qquad \text{(VI.14)}$$

$$W = \frac{n\,RT}{\gamma - 1}\left(1 - \frac{V_1^{\gamma-1}}{V_2^{\gamma-1}}\right), \qquad \text{(VI.15)}$$

где C_V — изохорная теплоемкость газа; $\gamma = C_P/C_V$; P_1 и P_2 — начальное и конечное давление; C_P — изобарная теплоемкость газа; T_1 и T_2 — начальная и конечная температура; V_1 и V_2 — начальный и конечный объем. Давление и объем в начальном и конечном состояниях системы связаны уравнением адиабаты

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma}. \qquad \text{(VI.16)}$$

Тепловой эффект химической реакции в изохорном процессе (V = const)

$$Q_V = \Delta U = U_2 - U_1. \qquad \text{(VI.17)}$$

В изобарном процессе (P = const)

$$Q_P = \Delta H = H_2 - H_1. \qquad \text{(VI.18)}$$

Первое следствие из закона Гесса описывается уравнением

$$\Delta H_T^0 = \sum_1^i \left(\nu_i\,\Delta H_{f,T}^0\right)_{\text{кон}} - \sum_1^i \left(\nu_i\,\Delta H_{f,T}^0\right)_{\text{исх}}, \qquad \text{(VI.19)}$$

где ν_i — стехиометрический коэффициент; $\sum_1^i (\nu_i \Delta H_{f,T}^0)_{\text{кон}}$, $\sum_1^i (\nu_i \Delta H_{f,T}^0)_{\text{исх}}$ — суммы стандартных тепловых эффектов образования конечных и исходных веществ реакции; $\Delta H_{f,T}^0$ — тепловой эффект 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

$$\Delta H_T^0 = \sum_1^i \left(\nu_i \Delta H^0_{\text{сг},\,T}\right)_{\text{исх}} - \sum_1^i \left(\nu_i \Delta H^0_{\text{сг},\,T}\right)_{\text{кон}}, \qquad \text{(VI.20)}$$

где $\sum_1^i (\nu_i \Delta H^0_{\text{сг},\,T})_{\text{исх}}$, $\sum_1^i (\nu_i \Delta H^0_{\text{сг},\,T})_{\text{кон}}$ — суммы стандартных тепловых эффектов сгорания исходных и конечных веществ.

Зависимость теплоемкости веществ от температуры выражается уравнениями:

для истинной теплоемкости

$$C_V = \frac{\mathrm{d}\,U}{\mathrm{d}\,T}; \quad C_P = \frac{\mathrm{d}\,H}{\mathrm{d}\,T}; \qquad \text{(VI.21)}$$

для идеальных газов

$$C_P = C_V + R. \qquad \text{(VI.22)}$$

Уравнение для средней теплоемкости $\overline{C_V}$ в интервале температур $T_2 \div T_1$ имеет вид

$$\overline{C}_V = (U_2 - U_1)/(T_2 - T_1); \quad \overline{C}_P = (H_2 - H_1)/(T_2 - T_1). \qquad \text{(VI.23)}$$

Средняя и истинная теплоемкости связаны уравнениями

$$\overline{C}_V = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_V \,\mathrm{d}\,T; \quad \overline{C}_P = \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} C_P \,\mathrm{d}\,T. \qquad \text{(VI.24)}$$

Зависимость теплоемкости от температуры выражается уравнениями:

для неорганических веществ

$$C_P^0 = a + b\,T + c'\,T^2, \qquad \text{(VI.25)}$$

для органических соединений

$$C_P^0 = a + b\,T + c\,T^2 + \mathrm{d}\,T^3, \qquad \text{(VI.26)}$$

для a, b, c, c' и d — коэффициенты, определяемые эмпирически или на основании молекулярно-статистических расчетов. Данные коэффициенты приводятся в справочниках.

Зависимость энтальпии вещества от температуры выражается уравнениями:

$$H_T^0 - H_0^0 = \int_1^T C_P^0 \,\mathrm{d}\,T, \qquad \text{(VI.27)}$$

$$H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^T C_P^0 \,\mathrm{d}\,T, \qquad \text{(VI.28)}$$

где H_0^0 — энтальпия вещества при абсолютном нуле; $H_T^0 - H_{298}^0$ — приращение энтальпии при нагревании вещества от 298 до T К. Если в интервале температур $T \div 298$ происходят фазовые превращения, то уравнение (VI. 28) имеет вид:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^{T_{\text{пер}}} C_P^{0\prime}\, \mathrm{d}T + \Delta H_{\text{пер}} + \int_{T_{\text{пер}}}^{T_{\text{пл}}} C_P^{0\prime\prime}\, \mathrm{d}T + \Delta H_{\text{пл}} +$$

$$+ \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} C_P^{0\prime\prime\prime}\, \mathrm{d}T + \Delta H_{\text{исп}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{T} C_P^{0\prime\prime\prime}\, \mathrm{d}T, \qquad \text{(VI.29)}$$

где $\Delta H_{\text{пер}}$, $\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta H_{\text{исп}}$ — теплоты перекристаллизации, плавления и испарения; $C_P^{0\prime}$, $C_P^{0\prime\prime}$, $C_P^{0\prime\prime\prime}$, $C_P^{0\prime\prime\prime\prime}$ — теплоемкости вещества в низкотемпературном кристаллическом состоянии, в высокотемпературном кристаллическом состоянии, в жидком и газообразом состояниях. Полная энтальпия вещества (условная) при температуре T

$$J_T^0 = \Delta H_{f,\,298}^0 + \left(H_T^0 - H_{298}^0\right), \qquad \text{(VI.30)}$$

где J_T^0 — полная энтальпия вещества при температуре T и при стандартном давлении для того фазового состояния, которое устойчиво при температуре T; $\Delta H_{f,\,298}^0$ — стандартная теплота образования вещества при 298 К.

Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры выражается уравнением

$$\frac{\mathrm{d}\,\Delta H^0}{\mathrm{d}T} = \sum_1^i \left(\nu_i C_P^0\right)_{\text{кон}} - \sum_1^i \left(\nu_i C_P^0\right)_{\text{исх}} = \Delta C_P^0, \qquad \text{(VI.31)}$$

где $\sum_1^i (\nu_i C_P^0)_{\text{кон}}$, $\sum_1^i (\nu_i C_P^0)_{\text{исх}}$ — суммы теплоемкостей конечных и исходных веществ; ΔC_P^0 — изменение теплоемкости в ходе химической реакции

$$\Delta C_P^0 = \Delta a + \Delta b\, T + \Delta c\, T^2 + \Delta d\, T^3 + \Delta c'/T^2. \qquad \text{(VI.32)}$$

Уравнение (VI. 31) в интегральном виде будет

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^0\, \mathrm{d}T. \qquad \text{(VI.33)}$$

При фазовых превращениях некоторых веществ, участвующих в химической реакции, уравнение (VI.33) преобразуется к виду

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_{\text{пер}}} \left(\Delta C_P^0\right)' \mathrm{d}T + \Delta H_{\text{пер}} + \int_{T_{\text{пер}}}^{T_{\text{пл}}} \left(\Delta C_P^0\right)'' \mathrm{d}T +$$

$$+ \Delta H_{\text{пл}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{T_{\text{кип}}} \left(\Delta C_P^0\right)''' \mathrm{d}T + \Delta H_{\text{исп}} + \int_{T_{\text{кип}}}^{T_2} \left(\Delta C_P^0\right)'''' \mathrm{d}T. \qquad \text{(VI.34)}$$

При расчете тепловых эффектов химических реакций при заданной температуре можно воспользоваться приводимыми в таблицах средними значениями теплоемкостей в температурном интервале от 298 до T

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta \bar{C}_P^0 \, \mathrm{d}T = \Delta H_{298}^0 + \Delta \bar{C}_P^0 \, (T - 298). \qquad \text{(VI.35)}$$

Если в заданном температурном интервале происходит фазовое превращение одного или нескольких веществ, то удобно тепловой эффект рассчитывать на основании таблиц полных энтальпий или таблиц функций $(H^0 - H_{298}^0)$:

$$\Delta H_T^0 = \sum_1^i (\nu_i J_i^0)_{\text{кон}} - \sum_1^i (\nu_i J_i^0)_{\text{исх}} = \Delta H_{298}^0 + \Delta \left(H^0 - H_{298}^0\right)_T, \qquad \text{(VI.36)}$$

$$\Delta \left(H^0 - H_{298}^0\right)_T = \sum_1^i \nu_i \left(H^0 - H_{298}^0\right)_{T,\,\text{кон}} - \sum_1^i \nu_i \left(H^0 - H_{298}^0\right)_{T,\,\text{исх}}. \qquad \text{(VI.37)}$$

При наличии фазовых превращений в интервале температур от 298 до T удобно воспользоваться значениями $(H_T^0 - H_{298}^0)$, приведенными в приложении для температур от 298 до 1000 К.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. Определите работу изобарного обратимого расширения 3 моль идеального газа при его нагревании от 298 до 400 К.

Р е ш е н и е. Работу изобарного расширения определяем по уравнению (VI.8):

$$W = 3 \cdot 8{,}3143 \, (400 - 298) = 2{,}544 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

2. Определите работу испарения 3 моль метанола при нормальной температуре кипения.

Р е ш е н и е. Нормальная температура кипения — это температура кипения при внешнем давлении, равном $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па. Нормальную температуру кипения находим в справочнике [М.]. $T_{\text{н.т.к}} = 337{,}9$ К. Работу определим по уравнению (VI.7), так как испарение происходит при постоянном давлении. Конечный объем приближенно можно определить по закону идеального газообразного состояния

$$V_2 = n \, RT_{\text{н.т.к}}/P.$$

В первом приближении объемом жидкости V_1 можно пренебречь, так как объем жидкости при температурах, далеких от критической, значительно меньше объема пара. Тогда

$$W = P \, n \, RT_{\text{н.т.к}}/P = n \, RT_{\text{н.т.к}} = 3 \cdot 8{,}3143 \cdot 337{,}9 = 8{,}428 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

Для более точного решения находим [С.Х., т.1] при температуре $T_{\text{и.т.к}}$ плотности жидкой фазы и пара: $d_{\text{ж}} = 0{,}7510 \cdot 10^3$, $d_{\text{п}} = 0{,}001222 \cdot 10^3$ кг/м^3. По плотностям находим объемы трех молей вещества в жидком и газообразном состояниях:

$$V_1 = \frac{n\,M}{d_{\text{ж}}} = \frac{3 \cdot 33 \cdot 10^{-3}}{0{,}7510 \cdot 10^3} = 0{,}128 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3,$$

$$V_2 = \frac{n\,M}{d_{\text{п}}} = \frac{3 \cdot 32 \cdot 10^{-3}}{1{,}222} = 78{,}560 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Поскольку плотность выражена в кг/м^3, молекулярная масса будет $M \cdot 10^{-3}$. Тогда

$$W = 1{,}0133 \cdot 10^5 \,(78{,}560 - 0{,}128)\, 10^{-3} = 7{,}9475 \cdot 10^3 \text{ Дж} = 7{,}9475 \text{ кДж}.$$

3. Определите работу изотермического обратимого расширения 3 моль водяного пара от $0{,}5 \cdot 10^5$ до $0{,}2 \cdot 10^5$ Па при 330 К. Водяной пар при таких параметрах подчиняется закону идеального газообразного состояния.

Р е ш е н и е. Работу определим по уравнению (VI.11):

$$W = 3 \cdot 8{,}3143 \cdot 330 \ln [0{,}5 \cdot 10^5 / (0{,}2 \cdot 10^5)] = 7{,}542 \cdot 10^3 \text{ Дж} = 7{,}542 \text{ кДж}.$$

4. Определите работу адиабатического обратимого расширения 3 моль аргона от 0,05 до 0,50 м^3. Начальная температура газа 298 К.

Р е ш е н и е. Для определения работы адиабатического расширения воспользуемся уравнением (VI.15). Величину γ определим из C_P и C_V. Аргон — одноатомный газ. Следовательно, его изохорная теплоемкость на основании молекулярно-кинетической теории идеальных газов равна $C_V = {}^3/_2\, R = 1{,}5 \cdot 9{,}3143 = 12{,}4715$ Дж/(моль К):

$$C_P = C_V + R = 12{,}4715 + 8{,}3143 = 20{,}7858 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$\gamma = 20{,}7858 / 12{,}4715 = 1{,}667,$$

отсюда

$$W = 3\,\frac{8{,}3143 \cdot 298}{1{,}667 - 1}\left(1 - \frac{0{,}05^{0{,}667}}{0{,}50^{0{,}667}}\right) = 8{,}745 \cdot 10^3 \text{ Дж} = 8{,}745 \text{ кДж}.$$

5. Определите тепловой эффект реакции

$$Al_2O_{3\,\text{корунд}} + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_{3\,\text{кр}} + \Delta H_x^0$$

при 298 К и нормальном давлении.

Р е ш е н и е. Определим ΔH_x^0 по уравнению (VI.19). Тепловые эффекты образования исходных и конечных веществ в стандартном состоянии при 298 К находим в справочнике [М.]:

$$2Al + {}^3/_2O_2 = Al_2O_3 + \Delta H_1^0$$

$$S\,(\text{ромб}) + {}^3/_2O_2 = SO_3 + \Delta H_2^0$$

$$2Al + 3S\,(\text{ромб}) + 6O_2 = Al_2(SO_4)_{3\,\text{кр}} + \Delta H_3^0$$

$$\Delta H_x^0 = \Delta H_3^0 - \Delta H_1^0 - 3\Delta H_2^0 = -3434 + 1675 + 3 \cdot 395{,}2 = -573{,}4 \text{ кДж}.$$

6. Определите тепловой эффект реакции

$$Al_2O_{3\ корунд} + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_{3\ кр} + \Delta U_x$$

если реакция протекает при 298 К в автоклаве при постоянном объеме, а тепловой эффект при $P = const$ равен — 573,4 кДж.

Р е ш е н и е. По тепловому эффекту реакции при постоянном давлении определим тепловой эффект при постоянном объеме по уравнению (VI.5) (изменение числа молей газообразных продуктов реакции $\Delta\nu = -3$, так как Al_2O_3 и $Al_2(SO_4)_3$ — твердые вещества):

$$\Delta U_{298} = \Delta H^0_{298} + 3 \cdot 8{,}3143 \cdot 298 = -573{,}4 \cdot 10^3 +$$
$$+ 7{,}433 \cdot 10^3 = -566{,}0 \cdot 10^3 \text{ Дж} = -566{,}0 \text{ кДж}.$$

7. Определите тепловой эффект реакции образования ацетальдегида из гликоля по уравнению

$$CH_2(OH)CH_2(OH)_ж = CH_3CHO_г + H_2O_ж + \Delta H^0_x$$

при 298 К и стандартном давлении.

Р е ш е н и е. В данном случае удобнее рассчитать тепловой эффект реакции по тепловым эффектам сгорания. В справочнике [М.] находим тепловые эффекты сгорания всех веществ, участвующих в реакции. Следует обратить внимание на фазовое состояние продуктов реакции сгорания. Так как для реакций

$$CH_2(OH)CH_2(OH)(ж) + {}^5/_2O_2 = 2CO_2 + 3H_2O(ж) + \Delta H^0_1$$
$$CH_3CHO_г + {}^5/_2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O\ (ж) + \Delta H^0_2$$

тепловой эффект сгорания воды равен нулю, то $\Delta H^0_3 = 0$. По уравнению (VI. 20) рассчитываем

$$\Delta H^0_x = \Delta H^0_1 - \Delta H^0_2 - \Delta H^0_3 = -1192{,}86 + 1192{,}44 = -0{,}42 \text{ кДж}.$$

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

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O\ (ж) + \Delta H^0_1 \qquad (1)$$

$$4NH_3 + 3O_2 = 6H_2O\ (ж) + 2N_2 + \Delta H^0_2 \qquad (2)$$

$$\Delta H^0_1 = -571{,}68 \text{ кДж}, \quad \Delta H^0_2 = -1530{,}28 \text{ кДж}.$$

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

$${}^1/_2N_2 + {}^3/_2H_2 = NH_3 + \Delta H^0_x \qquad (3)$$

$H_2O_ж$ 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):

$$6H_2 + 3O_2 - 4NH_3 - 3O_2 = 6H_2O\ (ж) + 3\Delta H^0_1 - 6H_2O\ (ж) - 2N_2 - \Delta H^0_2 \qquad (4)$$

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

$$^3/_2H_2 + {}^1/_2N_2 = NH_3 + \left(3\Delta H_1^0 - \Delta H_2^0\right)/4$$

$$\Delta H_{f,298}^0 = \Delta H_x^0 = (3\Delta H_1 - \Delta H_2)/4 = [3 - (571,68) - (-1530,28)]/4 = -46,19 \text{ кДж/моль}.$$

9. Теплоты растворения 1 моль натрия и оксида натрия в воде при стандартных условиях и 298 К соответственно равны — 183,79 и — 237,94 кДж/моль. Вода в обоих случаях берется в большом избытке. Вычислите тепловой эффект $\Delta H_{f,298}^0$ образования оксида натрия из простых веществ при стандартных условиях и 298 К.

Р е ш е н и е. Запишем уравнение реакции, тепловой эффект которой следует определить, и уравнения вспомогательных реакций:

$$2Na + {}^1/_2O_2 = Na_2O + \Delta H_x^0 \quad (1)$$

$$Na + H_2O_{изб} = NaOH\,(р) + {}^1/_2H_2 + \Delta H_1^0 \quad (2)$$

$$Na_2O + H_2O_{изб} = 2NaOH\,(р) + \Delta H_2^0 \quad (3)$$

Чтобы исключить из уравнений (2) и (3) NaOH(р) в избытке воды, который не участвует в реакции (1), из уравнения ракции (2), умноженного на 2 , вычтем уравнение реакции (3):

$$2Na + 2H_2O - Na_2O - H_2O = 2NaOH\,(р) + H_2 + 2\Delta H_1^0 - 2NaOH\,(р) - \Delta H_2^0 \quad (4)$$

После преобразования уравнения (4) получим

$$2Na + H_2O = Na_2O + H_2 + 2\Delta H_1^0 - \Delta H_2^0$$

Чтобы исключить из уравнения (4) H_2O и H_2 и ввести O_2 сложим уравнение (4) с уравнением реакции образования воды из простых веществ:

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O + \Delta H_3^0 \quad (5)$$

В справочнике [М.] находим $\Delta H_3^0 = -285,84$ кДж/моль,

$$\Delta H_{f,298}^0 = \Delta H_x^0 = 2\Delta H_1^0 - \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 = 2(-183,79) - (-237,94) + (-285,84) = -415,48 \text{ кДж/моль}.$$

10. Определите тепловой эффект разбавления 30,8%-ного водного раствора NaOH до концентрации 0,442 % при 298 К.

Р е ш е н и е. В справочнике [М.] находим интегральные теплоты растворения. Так как в справочнике концентрации выражены в молях H_2O на 1 моль NaOH, то пересчитаем концентрации:

$\frac{30,8}{40,0}$ моль NaOH растворено в $\frac{69,2}{18,0}$ моль H_2O

1 » NaOH » в x_1 » H_2O

$$x_1 = \frac{69,2 \cdot 40,0}{18,0 \cdot 30,8} = 5 \text{ моль } H_2O \text{ на 1 моль NaOH}.$$

Аналогично

$$\frac{0{,}442}{40{,}0} \text{ моль NaOH растворено в } \frac{99{,}557}{18{,}0} \text{ моль } H_2O$$

$$1 \text{ » NaOH » в } x_2 \text{ » } H_2O$$

$$x_2 = \frac{99{,}558 \cdot 40{,}0}{18{,}0 \cdot 0{,}442} = 500 \text{ моль } H_2O \text{ на 1 моль NaOH.}$$

Интегральные теплоты растворения NaOH для начальной и конечной концентрации растворов находим в справочнике [М.]:

Число молей H_2O на 1 моль NaOH	5	500
ΔH_m^0, кДж	—37,76	—42,36

$$\Delta H^0_{\text{разб}} = -42{,}36 - (-37{,}76) = -4{,}6 \text{ кДж/моль.}$$

Разбавление раствора NaOH сопровождается выделением теплоты.

11. На основании изобарных теплоемкостей метана при нескольких температурах

T, К	300	400	500	600	700	800	900	1000
C_P^0, Дж/(моль·К) . . .	35,80	40,74	46,56	52,50	58,07	63,27	67,27	72,06

выразите зависимость уравнением вида $C_P^0 = f(T)$.

Р е ш е н и е. Так как каждое опытное значение теплоемкости содержит ошибку измерения, то для описания зависимости уравнением

$$C_P^0 = a + bT + cT^2,$$

т.е. для определения коэффициентов a, b и c, воспользуемся методом наименьших квадратов:

$$\Sigma C_P^0 = na + b\Sigma T + c\Sigma T^2,$$

где n — число известных значений теплоемкости (в данной задаче оно равно 8);

$$\Sigma C_P^0 T = a\Sigma T + b\Sigma T^2 + c\Sigma T^3,$$

$$\Sigma C_P^0 T^2 = a\Sigma T^2 + b\Sigma T^3 + c\Sigma T^4.$$

Для упрощения решения задачи введем новые переменные:

$$x = (T - 300)/100, \quad y = C_P^0.$$

T, К	y	x	x^2	x^3	x^4	xy	x^2y
300	35,80	0	0	0	0	0	0
400	40,74	1	1	1	1	40,74	40,74
500	46,56	2	4	8	16	93,12	186,24
600	52,50	3	9	27	81	157,50	472,50
700	58,07	4	16	64	256	232,28	929,12
800	63,27	5	25	125	625	316,35	1581,75
900	67,91	6	36	216	1296	407,46	2444,76
1000	72,06	7	49	343	2401	504,42	3530,94
Σ	436,91	28	140	784	4676	1751,87	9186,05

$$y = X + Y x + Z x^2,$$

$$\frac{\mathrm{d}\,\Sigma\,(y - X - Y x - Z x^2)^2}{\mathrm{d}\,X} = -2\Sigma\,(y - X - Y x - Z x^2) = 0,$$

$$\frac{\mathrm{d}\,\Sigma\,(y - X - Y x - Z x^2)^2}{\mathrm{d}\,Y} = -2\Sigma\,(y - X - Y x - Z x^2)\,x = 0,$$

$$\frac{\mathrm{d}\,\Sigma\,(y - X - Y x - Z x^2)^2}{\mathrm{d}\,Z} = -2\Sigma\,(y - X - Y x - Z x^2)x^2 = 0,$$

$$\Sigma\,(y - X - Y x - Z x^2) = 0,$$

$$\Sigma\,(y - X - Y x - Z x^2)\,x = 0,$$

$$\Sigma\,(y - X - Y x - Z x^2)\,x^2 = 0,$$

$$\Sigma X = n X,$$

$$\Sigma y = n X + Y \Sigma x + Z \Sigma x^2, \qquad \text{(а)}$$

$$\Sigma xy = X \Sigma x + Y \Sigma x^2 + Z \Sigma x^3, \qquad \text{(б)}$$

$$\Sigma x^2y = X \Sigma x^2 + Y \Sigma x^3 + Z \Sigma x^4. \qquad \text{(в)}$$

Подставив в уравнения (а), (б) и (в) значения Σx^2y, Σx^2, Σx^3 и Σx^4, получим:

$$436{,}91 = 8X + 28Y + 140Z, \qquad \text{(а′)}$$

$$1751{,}87 = 28X + 140Y + 784Z, \qquad \text{(б′)}$$

$$9186{,}05 = 140X + 784Y + 4676Z. \qquad \text{(в′)}$$

Решая совместно уравнения (а′) — (в′), находим X, Y и Z:

$$3058{,}37 = 56X + 196Y + 980Z$$
$$3503{,}74 = 56X + 280Y + 1568Z$$
$$445{,}37 = \qquad 84Y + 588Z$$
$$8759{,}35 = 140X + 700Y + 3920Z$$
$$9186{,}05 = 140X + 784Y + 4676Z$$
$$426{,}80 \qquad\qquad 84Y = 756Z$$

$$445{,}37 = 84Y + 588Z$$
$$426{,}80 = 84Y + 756Z$$
$$-18{,}67 \qquad\qquad 168Z \qquad Z = -0{,}111$$

$$Y = \frac{445{,}37 + 588 \cdot 0{,}111}{84} = 6{,}079,$$

$$X = \frac{3058{,}37 - 196 \cdot 6{,}079 + 980 \cdot 0{,}111}{56} = 35{,}279,$$

$$C_P^0 = 35{,}279 + 6{,}079\,\frac{T-300}{100} - 0{,}111\left(\frac{T-300}{100}\right)^2 =$$

$$= 35{,}279 + 6{,}079 \cdot 10^{-2}T - 18{,}237 - 0{,}111 \cdot 10^{-4}T^2 + 0{,}666 \cdot 10^{-2}T -$$

$$- 0{,}999 = 16{,}043 + 67{,}45 \cdot 10^{-3}T - 11{,}1 \cdot 10^{-6}T^2.$$

Полученная зависимость имеет вид:

$$C_P^0 = 16{,}043 + 67{,}45 \cdot 10^{-3}T - 11{,}1 \cdot 10^{-6}T^2.$$

12. Вычислите среднюю теплоемкость аммиака $\overline{C}_P$ в интервале температур от 298 до 1000 К.

Р е ш е н и е. Среднюю теплоемкость вычисляем по уравнению (VI. 24). Уравнение $C_P^0 = f(T)$ возьмем из справочника [М.]:

$$C_P^0 = = 29{,}80 + 25{,}48 \cdot 10^{-3}T - \frac{1{,}67 \cdot 10^5}{T^2}.$$

Это уравнение справедливо в интервале температур от 298 до 1800 К:

$$\overline{C}_P = \frac{1}{1000 - 298}\int_{298}^{1000}\left(29{,}80 + 25{,}48 \cdot 10^{-3}T - \frac{1{,}67 \cdot 10^5}{T^2}\right) d\,T =$$

$$= 0{,}001425\left[29{,}80\,(1000 - 298) + 12{,}74 \cdot 10^{-3}\,(1000^2 - 298^2) + \right.$$

$$\left. + 1{,}67 \cdot 10^5\left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298}\right)\right] = 29{,}81 + 16{,}54 - 0{,}56 = 45{,}79 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

13. Вычислите изменение энтальпии при нагревании AgCl от 298 до 1000 К при стандартном давлении $(H^0_{1000} - H^0_{298})$ и полную энтальпию AgCl при 1000 К. При 728 К происходит плавление AgCl, $\Delta H_{\text{пл}}$ при температуре плавления 13,21 кДж/моль. Зависимость теплоемкости $AgCl_{\text{тв}}$ от температуры возьмите из справочника [М]. Теплоемкость жидкого AgCl в интервале температур от 728 до 1000 К остается практически постоянной и равной 66,99 Дж/(моль·К).

Р е ш е н и е. По уравнению (VI.29) определим теплоту нагревания AgCl с учетом единственного фазового превращения в заданном интервале температур:

$$H_T^0 - H_{298}^0 = \int_{298}^{728} C_{P_{\text{тв}}}^0\, d\,T + \Delta H_{\text{пл}} + \int_{728}^{1000} C_{P_{\text{ж}}}^0\, d\,T,$$

$$C^0_{P_{\text{тв}}} = 62{,}26 + 4{,}18 \cdot 10^{-3} T - \frac{11{,}30 \cdot 10^5}{T^2},$$

$$H^0_T - H^0_{298} = \int_{298}^{728} \left(62{,}26 + 4{,}18 \cdot 10^{-3} T - \frac{11{,}30 \cdot 10^5}{T^2}\right) \mathrm{d}T +$$

$$+ 13{,}21 \cdot 10^3 + \int_{728}^{1000} 66{,}99 \mathrm{d}T = 62{,}26\,(728 - 298) + 2{,}09 \cdot 10^{-3}\,(728^2 - 298^2) +$$

$$+ 11{,}30 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{728} - \frac{1}{298}\right) + 13{,}21 \cdot 10^3 + 66{,}99\,(1000 - 728) =$$

$$= 56{,}88 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль} = 56{,}88 \text{ кДж/моль}.$$

Полную энтальпию вычисляем по уравнению (VI. 30), $\Delta H^0_{f,298}$ находим в [М.]:

$$J^0_{1000} = -126{,}8 + 56{,}88 = -69{,}92 \text{ кДж/моль}.$$

14. Определите тепловой эффект химической реакции при 500 К

$$CH_3OH\,(г) + {}^3/_2 O_2 = CO_2 + 2H_2O\,(г)$$

Теплоемкости всех веществ, участвующих в химической реакции, постоянные и равны $C^0_{P,298}$.

Р е ш е н и е. Тепловой эффект находим по уравнению (VI.33), где

$$\Delta C^0_P = \Delta C^0_{P,\ 298} = \text{const}.$$

Необходимые величины теплового эффекта реакции при 298 К и изменение теплоемкости найдем по теплотам образования всех веществ и по теплоемкостям в справочнике [М]:

Вещество	CO_2	$H_2O_г$	O_2	$CH_3OH_г$
$\Delta H^0_{f,298}$, кДж/моль	−393,51	−241,84	0	−201,2
$C^0_{P,298}$, Дж/(моль·К)	37,13	33,56	29,36	43,9

$$\Delta H^0_{298} = (-393{,}51) + 2\,(-4241{,}84) - (-201{,}2) = -675{,}99 \text{ кДж},$$

$$\Delta C^0_{P,\ 298} = 37{,}13 + 2 \cdot 33{,}56 - 43{,}9 - \frac{3}{2}\,29{,}36 = 16{,}31 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta H^0_{500} = -675{,}99 \cdot 10^3 + 16{,}31\,(500 - 298) = -672{,}7 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

15. Определите тепловой эффект химической реакции

$$CH_3OH\,(г) + {}^3/_2 O_2 = CO_2 + 2H_2O\,(г)$$

при 500 К и стандартном давлении. При расчете воспользуйтесь средними теплоемкостями веществ в интервале температур от 298 до 500 К.

Р е ш е н и е. Для определения ΔH^0_{500} воспользуемся уравнением (VI.35). Тепловой эффект реакции при 298 К равен = −675,99 кДж. Значения средних теплоемкостей $\overline{C}_P$ для интервала температур от 298 до 500 найдем в справочнике [М.]:

Вещество	CO_2	H_2O (г)	O_2	CH_3OH (г)
$\overline{C}_P$, Дж/(моль·К)	42,05	34,48	30,29	52,21

Откуда $\Delta\bar{C}_P = 13{,}365$ Дж/(моль·К), $\Delta H^0_{500} = -675{,}99\cdot10^3 + 13{,}365\times$ $\times(500-298) = -673{,}29\cdot10^3$ Дж $= -673{,}29$ кДж.

16. Выразите уравнением зависимость теплового эффекта химической реакции

$$CH_3OH\,(г) + {}^3/_2O_2 = CO_2 + 2H_2O\,(г)$$

от температуры, которое справедливо для интервала 298÷1000 К.

Р е ш е н и е. Для получения уравнения $\Delta H^0_T = f(T)$ воспользуемся выражением (VI. 33). Сначала установим зависимость изменения теплоемкости от температуры. Эта зависимость выражается уравнением (VI. 32). Коэффициенты в уравнениях (VI.25) и (VI.26) a, b, c и c' найдем в справочнике [М.]:

Вещество	$C^0_P = f(T)$, Дж/(моль·К)				Температурный интервал
	a	$b\cdot10^3$	$c'\cdot10^{-5}$	$c\cdot10^6$	
CO_2	44,14	9,04	−8,54	0	298—2500
H_2O(г)	30,00	10,71	0,33	0	273—2500
CH_3OH(г)	15,28	105,2	0	−31,04	298—1000
O_2	31.46	3,39	−3,77	0	273—2000
$\Sigma(\nu_i C^0_P)_{кон}$	104,14	32,46	−7,88	0	298—2500
$\Sigma(\nu_i C^0_P)_{исх}$	62,47	110,29	−5,66	−31,04	298—1000

Отсюда для данной реакции для интервала температур от 298 до 1000 К уравнение зависимости изменения теплоемкости от температуры будет

$$\Delta C^0_P = 31{,}67 - 77{,}83\cdot10^{-3}T + 31{,}04\cdot10^{-6}T^2 - 2{,}22\cdot10^5/T^2;$$

$$\Delta C^0_P = 43{,}67;\ -77{,}83;\ -2{,}22;\ 31{,}04;\ 298-1000.$$

Подставляем под знак интеграла зависимость $\Delta C^0_P = f(T)$ и проводим интегрирование в пределах от 298 до T, $T \leqslant 1000$:

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \int_{298}^{T}\left(41{,}67 - 77{,}83\cdot10^{-3}T + 31{,}04\cdot10^{-6}T^2 - \frac{2{,}22\cdot10^5}{T^2}\right)dT;$$

$$\Delta H^0_T = -675{,}99\cdot10^3 + 41{,}67\,(T-298) - 0{,}5\cdot77{,}83\cdot10^{-3}\,(T^2-298^2) +$$

$$+\frac{1}{3}31{,}04\cdot10^{-6}\,(T^3-298^3) + 2{,}22\cdot10^5\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{298}\right) =$$

$$= (675{,}99 - 9{,}44 + 3{,}46 - 0{,}27 - 0{,}74)\,10^3 + 41{,}67T - 38{,}91\cdot10^{-3}T^2 +$$

$$+10{,}35\cdot10^{-6}\,T^3 + \frac{2{,}22\cdot10^5}{T} = -682{,}98\cdot10^3 + 41{,}67T - 38{,}91\cdot10^{-3}\,T^2 +$$

$$+10{,}35\cdot10^{-6}\,T^3 + \frac{2{,}22\cdot10^5}{T}.$$

Таким образом, получено уравнение зависимости теплового эффекта реакции от температуры, справедливое в интервале температур от 298 до 1000 К:

$$\Delta H_T^0 = -682{,}98 \cdot 10^3 + 41{,}67T - 38{,}91 \cdot 10^{-3} T^2 + 10{,}36 \cdot 10^{-6} T^3 + 2{,}22 \cdot 10^5 / T^3.$$

17. Определите тепловой эффект реакции $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$ при 800 К и стандартном давлении.

Р е ш е н и е. Воспользуемся таблицей значений $(H_T^0 - H_{298}^0)$ для веществ, участвующих в химической реакции. Тепловой эффект химической реакции при любой температуре может быть рассчитан по закону Гесса:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Sigma \nu_i (H_T^0 - H_{298}^0),$$

где ΔH_{298}^0 — тепловой эффект реакции при 298 К; $(H_T^0 - H_{298}^0)$ — изменение энтальпии при нагревании вещества от 298 до T К. В справочнике находим значения $\Delta H_{f,\,298}^0$:

$$\Delta H_{298}^0 = (-358{,}7 + 296{,}9 - 0)\ 10^3 = -61{,}8 \cdot 10^3 \text{ Дж} = -61{,}8 \text{ кДж}$$

и значения $(H_T^0 - H_{298}^0)$ для веществ, участвующих в реакции:

T, К	$(H_T^0 - H_{298}^0)\ 10^{-3}$, Дж/моль			T, К	$(H_T^0 - H_{298}^0)\ 10^{-3}$, Дж/моль		
	SO_2Cl_2	SO_2	Cl_2		SO_2Cl_2	SO_2	Cl_2
298	0,000	0,000	0,000	700	35,087	18,590	14,424
300	0,167	0,084	0,064	800	44,466	23,740	18,134
400	8,248	4,271	3,538	900	53,970	29,058	21,860
500	16,874	8,793	7,109	1000	63,559	34,459	25,604
600	25,834	13,566	10,748				

$$\Delta H_{800}^0 = (-61{,}8 \cdot 10^3 + 44{,}466 - 23{,}740 - 18{,}134)\ 10^3 =$$
$$= -59{,}208 \cdot 10^3 \text{ Дж} = -59{,}208 \text{ кДж}.$$

18. Определите тепловой эффект реакции $2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$ при 700 К и стандартном давлении.

Р е ш е н и е. Выбор метода решения задачи по расчету теплового эффекта химической реакции, в которой участвуют конденсированные фазы, зависит от того, меняется ли фазовое состояние веществ в заданном интервале температур. Для выяснения фазового состояния необходимо по справочнику [С. Х., т. 1,2] определить температуры фазовых правращений:

Вещество	Температура перекристаллизации $\alpha \rightarrow \beta$, К	Т. пл., К	Т. кип., К
α-NaOH	572	593	700
α-Na_2CO_3	629	700	—

Оба твердых вещества в интервале температур от 298 до 700 К меняют фазовое состояние. В результате этого применение уравнения (VI.34) сильно усложняет расчет. Поэтому расчет целесообразно провести по уравнению (VI.36) (см. приложение):

Вещество	α-NaOH	α-Na_2CO_3	CO_2	H_2O(г)
$\Delta H^0_{f,\ 299}$, кДж/моль	—426,6	—1129	—292,51	—241,84
$(H^0_{700}-H^0_{298})$, кДж/моль . .	42,748	—57,612	17,782	14,226

$$\Delta H^0_{298} = -1129-241,84+2\cdot 426,6+393,51 = -124,13 \text{ кДж},$$

$$(H^0_{700}-H^0_{298}) = 57,612+14,226-2\cdot 42,748-17,782 = -31,440 \text{ кДж},$$

$$\Delta H^0_{700} = -124,13-31,440 = -155,570 \text{ кДж}.$$

19. Вычислите Δt калориметрического опыта с учетом поправки на теплообмен: а) графически; б) аналитически.

При вычислении использовать следующие результаты наблюдений:

Начальный период		Главный период		Конечный период	
№ отсчета	t, °С	№ отсчета	t, °С	№ отсчета	t, °С
1	2,357	12	2,900	18	3,632
2	2,360	13	3,420	19	3,632
3	2,363	14	3,570	20	3,631
4	2,367	15	3,600	21	3,631
5	2,371	16	3,635	22	3,631
6	2,372	17	$3,633 = t_n$	23	3,630
7	2,376			24	3,630
8	2,380			25	2,629
9	2,383			26	3,628
10	2,384			27	3,628
11	$2,387 = t_0$				

Примечание. Температура дана в условных градусах (термометр Бекмана).

Решение. а) *Графический метод*. В проведенном опыте изменение температуры составляет примерно 1,5°, что осложняет графическое определение Δt с точностью до 0,001°, поэтому при построении графика зависимости температуры от времени используем три разных шкалы ординат (рис. 10). Масштаб по оси абсцисс для всех трех графиков однаков (1 мин — 10 мм), масштабы же по оси ординат разные. Кривую $ABCD$ построим в масштабе оси ординат I (1°—100 мм). Для построения прямой AB используем ось ординат III, для построения прямой CD — ось ординат II. Масштабы осей ординат II и III одинаковы (0,01°—10 мм). Проекции точек B и C на ось ординат I дают точки n и m соответственно. Точку K получим, разделив отрезок mn пополам. Через току K проводим линию, параллельную оси абсцисс KP. При пересечении прямой KP с кривой $ABCD$ получаем точку l, через которую проводим линию FE, параллельную оси ординат. Экстрапо-

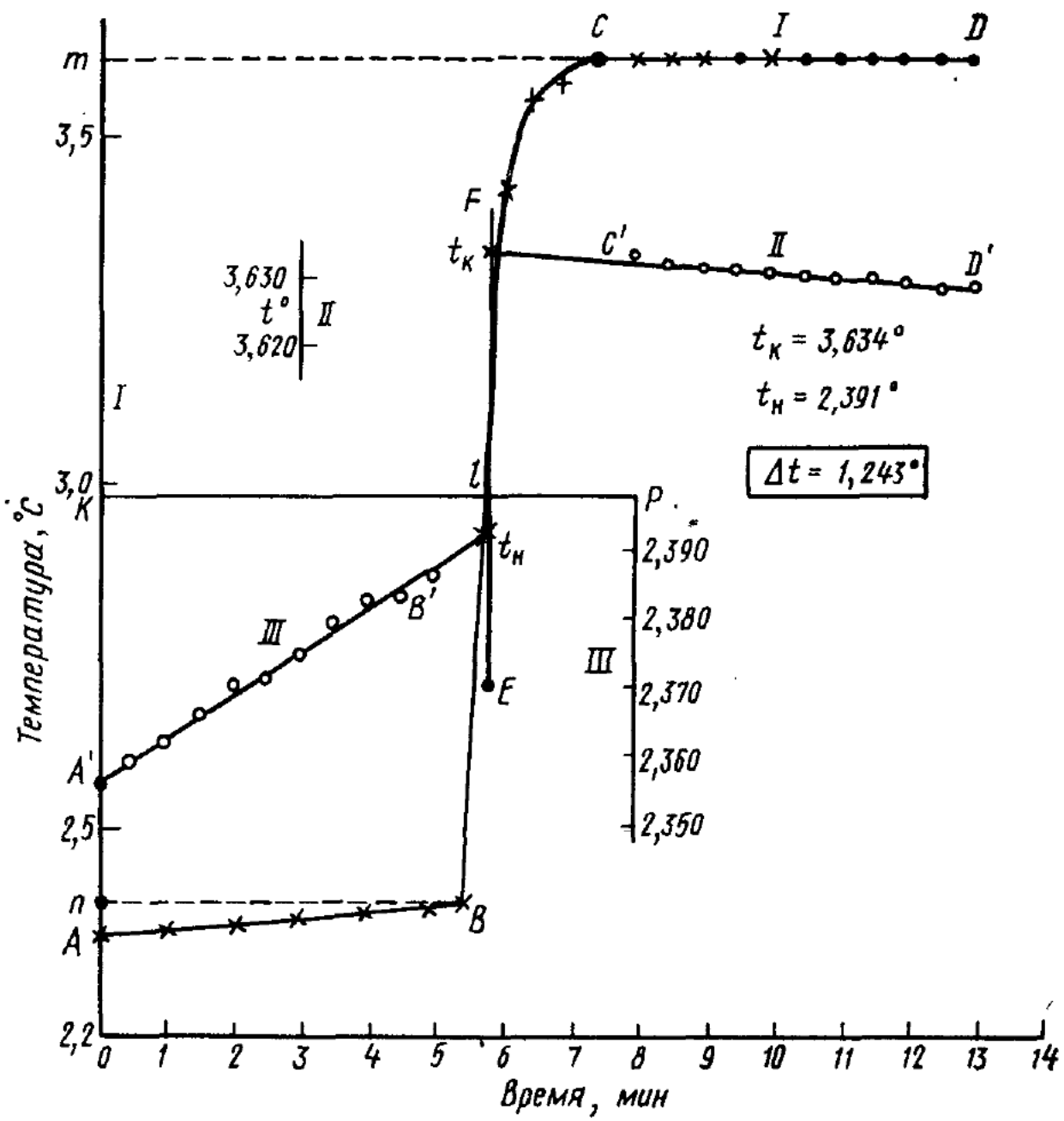


Рис. 10. Определение изменения температуры в ходе калориметрического опыта при больших тепловых эффектах

лируем прямые AB и CD до пересечения с линией FE. По точкам пересечения $t_н$ и $t_к$ находим Δt с учетом поправки на теплообмен:

$$\Delta t = t_k - t_н = 3,634 - 2,391 = 1,243°.$$

б) *Аналитический метод*. В этом случае используем уравнение

$$\Delta t = (t_н - t_0) + \delta,$$

где δ — поправка на теплообмен, вычисляется по уравнению Реньо — Пфаундлера — Усова

$$\delta = nv_0 + \frac{v_1 - v_0}{\Theta_n - \Theta_0}\left(\frac{t_n - t_0}{2} + \sum_1^{n-1} t - n\,\Theta_0\right),$$

где n — число отсчетов в главном периоде опыта; v_1 — средний ход температуры за один отсчет в конечном периоде опыта; v_0 — то же, в начальном периоде опыта; θ_0 — средняя температура калориметра в начальном периоде (сумма I и II отсчетов, деленная на 2); θ_n — то же,

для конечного периода; t_n — последний отсчет главного периода; t_0 — последний отсчет начального периода; $\sum_1^{n-1} t$ — сумма температур всех отсчетов главного периода, кроме последнего отсчета, т. е. $t_1 + t_2 + \ldots + t_{n-2} + t_{n-1}$.

Вычисляем поправку на теплообмен δ:

$$v_1 = \frac{3{,}633 - 3{,}628}{10} = 0{,}0005°,$$

$$v_0 = \frac{2{,}357 - 2{,}387}{10} = -0{,}0030°,$$

$$v_1 + v_2 = 0{,}0005 - (-0{,}0030) = 0{,}0035°,$$

$$\Theta_n = \frac{3{,}633 + 3{,}628}{2} = 3{,}630°,$$

$$\Theta_0 = \frac{2{,}357 + 2{,}387}{2} = 2{,}372°,$$

$$\Theta_n - \Theta_0 = 3{,}630 - 2{,}372 = 1{,}258°,$$

$$\frac{v_1 - v_0}{\Theta_n - \Theta_0} = \frac{0{,}0035}{1{,}258} = 0{,}00278,$$

$$\frac{t_n - t_0}{2} = \frac{3{,}633 - 2{,}387}{2} = 3{,}010°,$$

$$\sum_1^{n-1} t = 2{,}900 + 3{,}420 + 3{,}570 + 3{,}600 + 3{,}635 = 17{,}125°$$

$$n \cdot \Theta_0 = 6 \cdot 2{,}372 = 14{,}232,$$

$$n V_0 = 6 (-0{,}0030) = -0{,}0180,$$

отсюда

$$\delta = -0{,}018 + 0{,}00278 (3{,}010 + 17{,}125 - 14{,}232) = -0{,}0016°.$$

Следовательно,

$$\Delta t = 3{,}633 - 2{,}387 + (-0{,}0016) = 1{,}246 - 0{,}002 = 1{,}244°.$$

20. Определите теплоту растворения (q) KCl массой 2 г в 100 г воды по интегральным теплотам растворения KCl при 298 K.

Р е ш е н и е. Вычислим моляльную концентрацию m полученного раствора KCl:

$$2/74{,}5 - 100 \text{ г } H_2O$$

$$m \quad - 1000 \text{ » } H_2O$$

$$m = \frac{2 \cdot 10}{74{,}5} = 0{,}269 \text{ моль/1000 г}.$$

Найдем в [М.] интегральную теплоту растворения KCl в воде при 298 K (ΔH^m = 17,56 кДж/моль) и вычислим теплоту растворения 2 г KCl:

$$q = \frac{g \cdot \Delta H^m}{M_{KCl}} = \frac{2 (17{,}56 \cdot 10^3)}{74{,}5} = 2830 \text{ Дж} = 2{,}83 \text{ кДж}.$$

21. Рассчитайте Δt процесса разбавления 5 мл насыщенного раствора LiCl в 200 мл воды при 298 К, если суммарная теплоемкость калориметрической системы $W = 1248$ Дж/град.

Р е ш е н и е. Моляльность раствора (m_1), насыщенного при 298 К, находим в справочнике [М.], $m_1 = 19{,}9$ моль/1000 г. Молекулярная масса LiCl равна 42,4. Вычисляем содержание LiCl в насыщенном растворе:

$$P = \frac{m_1 M \cdot 100}{1000 + m_1 M} = \frac{19{,}9 \cdot 42{,}4 \cdot 1000}{1000 + 19{,}9 \cdot 42{,}4} = 46\ \%\ \text{(по массе)}.$$

В справочнике находим плотность насыщенного раствора $d = 1{,}290$ г/см^3.

Количество молей LiCl (n), содержащихся в 5 мл насыщенного раствора, составляет:

$$n = \frac{5d\,P \cdot 10^{-2}}{M} = \frac{5 \cdot 1{,}29 \cdot 46 \cdot 10^{-2}}{42{,}4} = 0{,}0697.$$

Моляльность раствора (m_2), полученного в результате разбавления 5 мл насыщенного раствора 200 мл воды, равна

$$m_2 = \frac{n \cdot 1000}{200\ d_{H_2O} + (5 d_{\text{р-ра}}\, n\, M)} = \frac{0{,}0697 \cdot 1000}{200 \cdot 1 + (5 \cdot 1{,}29 - 0{,}0697 \cdot 42{,}4)} =$$

$$= 0{,}341 \text{ моль/1000 г}.$$

Находим по справочнику [М.] теплоты растворения LiCl для растворов с моляльностью m_1 и m_2: $\Delta H_1^m = -19{,}35$ кДж/моль, $\Delta H_2^m = -36{,}14$ кДж/моль.

Вычисляем по закону Гесса теплоту разбавления ΔH, выделяющуюся при разбавлении раствора от концентрации 19,9 до 0,341 моль/1000 г на 1 моль растворенного вещества:

$$\Delta H = \Delta H_2^m - \Delta H_1^m = -16{,}79 \text{ кДж/моль}.$$

Теплота разбавления 0,0697 моль LiCl составляет

$$-q = \Delta H\, n = (-16{,}79)\ 0{,}0697 = -1169 \text{ Дж} = -1{,}17 \text{ кДж}.$$

Определим Δt для заданной суммарной теплоемкости калориметрической системы:

$$\Delta t = \frac{q}{W} = \frac{1169}{1248} = 0{,}936.$$

22. Вычислите теплоту образования 1 моль твердого раствора KBr·KCl из индивидуальных веществ при 298 К. Состав твердого раствора: 8 моль KCl на 1 моль KBr. Теплота растворения 2 г твердого раствора в 100 мл воды 460,0 Дж, а теплота растворения 2 г механической смеси в 100 мл воды 466,0 Дж.

Р е ш е н и е. Рассчитаем теплоту растворения KBr в KCl при образовании 2 г твердого раствора заданного состава:

$$q = 466{,}0 - 460{,}0 = 6 \text{ Дж}.$$

Масса 1 моль раствора составит (средняя молекулярная масса $\bar{M}$)

$$\bar{M} = \frac{1M_{KBr} + 8M_{KCl}}{9} = 79{,}4.$$

Отсюда число молей (Σn_i) твердого раствора в 2 г: $\frac{q}{\Sigma n_i} = \frac{2}{79{,}5} = 0{,}0251$. Вычислим теплоту образования 1 моль твердого раствора Q:

$$Q = \frac{q}{n} = \frac{6}{0{,}0251} = 240 \text{ Дж/моль}.$$

ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте изменение внутренней энергии при испарении 20×10^{-3} кг этилового спирта при нормальной температуре кипения, если его удельная теплота испарения $837{,}38 \cdot 10^3$ Дж/кг, а удельный объем пара при этой температуре $607 \cdot 10^{-3}$ м³/кг. Объемом жидкости пренебречь.

2. Определите изменение внутренней энергии при испарении 1 кг воды при нормальной температуре кипения, если теплота испарения равна 2258,7 Дж/кг. Считать пар идеальным газом и пренебречь объемом жидкости.

3. При 273 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па нагревают $5 \cdot 10^{-3}$ м³ криптона до 873 К при постоянном объеме. Определите конечное давление газа и теплоту, затраченную на нагревание.

4. В резервуаре вместимостью $5 \cdot 10^{-2}$ м³ при 200 К и $0{,}5 \cdot 10^5$ Па содержится азот. Определите теплоту, которую необходимо передать газу, чтобы его давление стало бы $2 \cdot 10^5$ Па. Считать азот в указанных условиях идеальным газом. Необходимые для решения данные возьмите из справочника [М.].

5. При 298 К $1 \cdot 10^{-2}$ кг кислорода сжимаются адиабатически от $8 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ м³. Определите конечную температуру, работу процесса сжатия, изменение внутренней энергии и изменение энтальпии, если $C_V = {}^5/_2\, R$.

6. В резервуаре при 298 К находится неизвестный газ. Предполагается, что это азот или аргон. При внезапном расширении $5 \cdot 10^{-3}$ м³ этого газа до объема $6 \cdot 10^{-3}$ м³ его температура снизилась примерно на 20°. Какой газ — аргон или азот — содержится в резервуаре?

7. Определите конечную температуру газов Ar, H_2 и H_2O, если при адиабатическом сжатии давление увеличить (или объем уменьшить) в 10 раз. Начальная температура 298 К. Считать, что газы находятся в идеальном состоянии.

8. При 298 К одноатомный газ в идеальном состоянии изотермически и обратимо расширяется от $1{,}5 \cdot 10^3$ до $10 \cdot 10^3$ м³, при этом поглощается $966 \cdot 10^3$ Дж теплоты. Рассчитайте число молей газа, участвующего в процессе.

9. В сосуде при 273 К и $1{,}01 \cdot 10^5$ находится 10^3 моль одноатомного газа в идеальном состоянии. Рассчитайте конечную температуру, давление газа и работу процесса расширения газа до объема, в 2 раза превышающего первоначальный: а) при медленном изотермическом расширении в цилиндре с поршнем, двигающимся без трения; б) при адиабатическом расширении в аналогичных условиях; в) при мгновенном удалении перегородки между сосудом и вакуумированным пространством того же объема. Объясните различие результатов, полученных в трех процессах.

10. Рассчитайте теплоту, необходимую для нагревания $3 \cdot 10^3$ моль аммиака от 273 до 473 К при постоянном давлении. Необходимые данные возьмите из справочника [М.].

11. Рассчитайте изменение энтальпии при нагревании 2 кг α-SiO_2 от 298 до 800 К, если зависимость теплоемкости от температуры выражается уравнением

$$C_p^0 = 46{,}94 + 34{,}31 \cdot 10^{-3} T - 11{,}3 \cdot 10^5 / T^2.$$

12. Определите изменение энтальпии при нагревании 10 кг газообразного метанола от 400 до 700 К при давлении $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па. Зависимость теплоемкости от температуры возьмите из справочника [М.].

13*. По зависимости теплоемкости твердого гептана от температуры найдите методом графического интегрирования изменение энтальпии $(H^0_{182,5} - H^0_0)$ для твердого гептана. Определите изменение энтальпии в процессе $C_7H_{16тв,\,0К} \rightarrow C_7H_{16ж,182,5К}$, если теплота плавления гептана при 182,5 К равна $14{,}051 \cdot 10^3$ Дж/моль.

T, К	C_p^0, Дж/(моль·К)	T, К	C_p^0, Дж/(моль·К)	T, К	C_p^0, Дж/(моль·К)
15,14	6,28	38,43	36,55	86,56	83,02
17,52	8,83	42,96	41,95	96,20	90,35
19,74	11,43	47,87	47,56	106,25	97,22
21,80	14,25	53,18	53,59	118,55	105,05
24,00	17,22	65,25	65,69	134,28	113,67
26,68	20,66	71,86	71,34	151,11	123,68
30,44	25,45	79,18	77,58	167,88	133,81
34,34	30,85				

14. Вычислите в уравнении Дебая $C_V = AT^3$ коэффициент A для гептана, если при 15,14 $C_V = 6{,}28$ Дж/(моль·К). Определите $(H^0_{15,14} - H^0_0)$ по уравнению Дебая. В интервале температур 15,15—182,5К определите графически изменение энтальпии, пользуясь данными задачи 13. Вычислите изменение энтальпии твердого гептана в интервале температур 0—182,5 К.

15. Рассчитайте разность ($\Delta H^0 - \Delta U^0$) при 1,0133—10^5 Па в следующих процессах:

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O \text{ (при 298 К)} \quad \text{(а)}$$

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O = CH_3COOH + C_2H_5OH \text{ (при 298 К)} \quad \text{(б)}$$

$${}^1/_2N_2 + {}^3/_2H_2 = NH_3 \text{ (при 673 К)} \quad \text{(в)}$$

$$C + 2H_2 = CH_4 \text{ (при 1073 К)} \quad \text{(г)}$$

16. Воду довели до температуры кипения при давлении 1 атм. Когда через сопротивление, находящееся в тепловом контакте с ней, пропустили электрический ток в 0,5 А от 12-вольтового источника в течение 5 мин, было обнаружено, что отогналось, а затем сконденсировалось 0,798 г воды.

Рассчитайте изменение молярной внутренней энергии и молярную энтальпию испарения воды ($\Delta U_{\text{исп}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$).

17. Определите тепловой эффект реакции

$$CH{\equiv}CH + CO + H_2O \text{ (ж)} = CH_2{=}CHCOOH \text{ (ж)}$$

при стандартном давлении и 298 К, если известны теплоты сгорания веществ:

Вещество	$CH{\equiv}CH$	CO	H_2O(ж)	$CH_2{=}CHCOOH$(ж)
$\Delta H^0_{\text{сг, 298}}$, кДж/моль .	—1299,63	—283,18	0	—1368,03

Определите тепловой эффект реакции при постоянном объеме.

18. Рассчитайте теплоты образования метана из простых веществ при 298 К и стандартном давлении и при V = const на основании следующих данных: для H_2O (ж) $\Delta H^0_{f,\,298} = -285,84$ кДж/моль; для CO_2 $\Delta H^0_{f,\,298} = -393,51$ кДж/моль; теплота сгорания CH_4 $\Delta H^0_{\text{сг, 298}} = -890,31$ кДж/моль.

19. Теплота образования Fe_2O_3 из простых веществ равна при 298 К и стандартном давлении — 821,32 кДж/моль, а Al_2O_3 = = 1675,60 кДж/моль. Рассчитайте тепловой эффект реакции восстановления 1 моль Fe_2O_3 металлическим алюминием.

20. Определите теплоту образования As_2O_3 из простых веществ при 298 К и стандартном давлении, если известны следующие термохимические уравнения:

$$As_2O_3 + 3H_2O \text{ (изб)} = 2H_3AsO_3 \text{ (раств)} + 31,61 \text{ кДж} \quad \text{(а)}$$

$$As + {}^3/_2Cl_2 = AsCl_3 \text{ (г)} - 270,3 \text{ кДж} \quad \text{(б)}$$

$$AsCl_3 \text{ (г)} + 3H_2O \text{ (изб)} = H_3AsO_3 \text{ (раств)} + 3HCl \text{ (раств)} - 73,60 \text{ кДж} \quad \text{(в)}$$

$${}^1/_2H_2 + {}^1/_2Cl_2 = HCl \text{ (г)} - 92,37 \text{ кДж} \quad \text{(г)}$$

$$HCl \text{ (г)} + H_2O \text{ (изб)} = HCl \text{ (раств)} - 72,49 \text{ кДж} \quad \text{(д)}$$

$$H_2 + {}^1/_2O_2 = H_2O \text{ (ж)} - 285,84 \text{ кДж} \quad \text{(е)}$$

21. Вычислите тепловой эффект реакции при 298 К и стандартном давлении:

$$CaC_2 \text{ (тв)} + 2H_2O \text{ (ж)} = Ca(OH)_2 \text{ (тв)} + C_2H_2$$

Данные о теплотах образования возьмите из справочника [М.]

22. Определите теплоту образования из простых веществ при стандартном давлении и 298 К следующих соединений: а) жидкого бензола C_6H_6; б) жидкого гликоля $C_2H_6O_2$; в) твердой щавелевой кислоты $(COOH)_2$; г) жидкого анилина $C_6H_5NH_2$. Для решения воспользуйтесь справочными данными о теплотах сгорания [М.].

23. Вычислите тепловые эффекты следующих реакций при 298 К и стандартном давлении:

$$(COOH)_2\ (тв) = HCOOH\ (ж) + CO_2 \qquad (а)$$

$$C_2H_5OH\ (ж) + O_2 = CH_3COOH\ (ж) + H_2O\ (ж) \qquad (б)$$

$$2CH_3Cl\ (г) + Mg\ (тв) = C_2H_6\ (г) + MgCl_2 \qquad (в)$$

$$3C_2H_2\ (г) = C_6H_6\ (ж) \qquad (г)$$

$$CH_4 + 4SO_2Cl_2\ (ж) = CCl_4\ (ж) + 4SO_2 + 4HCl \qquad (д)$$

24. При сгорании нафталина в калориметрической бомбе при 298 К с образованием воды и диоксида углерода тепловой эффект равен — 5152,96 кДж/моль. Вычислите теплоту сгорания нафталина при постоянном давлении, если водяной пар, образующийся при сгорании нафталина: а) конденсируется; б) не конденсируется.

25. Генераторный газ имеет объемный состав (%): CO — 21,85; CO_2—7,12; H_2—13,65; CH_4—3,25; O_2—0,90 и N_2 — 53,23. Определите теплоту, выделяющуюся при сгорании 1 м^3 генераторного газа, приведенного к условиям $P = 1{,}0133 \cdot 10^5$ Па и $T = 298$ К, если сгорание газа происходит полностью. Водяной пар не конденсируется.

26. Определите тепловой эффект разбавления водой 100 кг 77,76 %-ной азотной кислоты до концентрации 25,91 %. Для расчета воспользуйтесь справочными данными [М.].

27. Определите теплоту, которая выделится при добавлении к 0,3 кг воды 0,1 кг 50%-ной серной кислоты. Данные о теплотах растворения возьмите из справочника [М.].

28. Рассчитайте тепловой эффект процесса смешения 0,5 кг 20 %-ной серной кислоты и 1 кг 60%-ной серной кислоты. Для расчета воспользуйтесь данными справочника [М.].

29. Тепловой эффект растворения безводного сульфата лития —26,71 кДж/моль. Тепловой эффект растворения кристаллогидрата $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ —14,31 кДж/моль при 298 К. Вычислите тепловой эффект образования $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ из безводной соли и воды. Определите процентное содержание воды в частично выветренном кристаллогидрате сульфата лития, если тепловой эффект растворения 1 кг этой соли равен $-0{,}146 \cdot 10^3$ кДж.

30. Вычислите тепловой эффект реакции нейтрализации соляной кислоты гидроксидом натрия в бесконечно разбавленном растворе из следующих данных:

$$HCl \cdot 46{,}5H_2O + NaOH \cdot 1065{,}5H_2O = NaCl \cdot 1112{,}0H_2O - 57{,}903\ кДж$$

$$HCl \cdot 46{,}5H_2O + 1065{,}5H_2O = HCl \cdot 1112{,}0 \cdot H_2O - 1{,}462\ кДж$$

$$HCl \cdot 1112{,}0H_2O + \infty H_2O = HCl \cdot \infty H_2O - 0{,}419\ кДж$$

$$NaOH \cdot 1065{,}5H_2O + \infty H_2O = NaOH \cdot \infty H_2O - 0{,}376\ кДж$$

$$NaCl \cdot 1112{,}0H_2O + \infty H_2O = NaCl \cdot \infty H_2O - 0{,}292\ кДж$$

31. Определите теплоту образования кристаллической аминоуксусной кислоты NH_2CH_2COOH при 298 К и стандартном давлении на основании ее теплоты сгорания, равной — 976,72 кДж/моль. Полученную величину сопоставьте со справочной [М.].

32. Определите теплоту сгорания кристаллического *n*-нитрофенола $C_6H_5NO_3$ при 298 К, если теплота образования $\Delta H^0_{f,\,298} = -191{,}66$ кДж/моль. Полученную величину сопоставьте со справочником [М.].

33. Определите тепловой эффект реакции $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$ (ж) при 340 К, если принять, что теплоемкости всех реагирующих веществ не зависят от температуры и равны теплоемкостям при 298 К. Значения теплоемкостей возьмите из справочника [М.].

34. Определите тепловой эффект реакции Na (тв) + $^1/_2$ I_2 (тв) = = NaI (тв) при 370 К. Зависимость теплоемкостей от температуры возьмите из справочника.

35. Составьте уравнение зависимости молярной теплоты сгорания водорода при постоянном давлении от температуры; образующийся водяной пар не конденсируется. Установите предел температур, для которых справедливо полученное уравнение. Вычислите тепловой эффект реакции при 800 К.

36. Составьте уравнение зависимости теплового эффекта химической реакции C (графит) + H_2O = CO + H_2 от температуры. Рассчитайте ΔH^0_{1000}.

37. Тепловой эффект сгорания графита при 298 К равен — 393, 795 кДж/моль, а алмаза при той же температуре — 395, 692 кДж/моль. Удельные теплоемкости для этих веществ соответственно равны 720, 83 и 505,58 Дж/(кг·К). Рассчитайте теплоту перехода графита в алмаз при 273 К.

38. Теплота испарения метанола при 298 К равна 37,5 кДж/моль. Определите теплоту испарения метанола при 320 К. Теплоемкости жидкого и газообразного метанола возьмите из справочника [М.].

39. Вычислите тепловой эффект образования $AlCl_3$ из простых веществ при 423 К и стандартном давлении. Тепловой эффект при 298 К и завимимости теплоемкостей от температуры возьмите из справочника [М.]

40. Определите тепловой эффект реакции

$$2\alpha\text{-NaOH} + \alpha\text{-SiO}_2 = \alpha\text{-Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O (г)}$$

при стандартном давлении и 800 К. Необходимые данные возьмите из справочника [М.]. Теплота плавления NaOH при 595 К составляет 6,36 кДж/моль.

41*. Определите тепловой эффект реакции $S + O_2 = SO_2$ при 390 К и стандартном давлении. Необходимые данные возьмите из справочника [М.]. Сера при 390 К находится в моноклинной кристаллической модификации. Температура фазового превращения 368,6 К.

42. Вычислите тепловой эффект реакции $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$ при 500 К. Для решения воспользуйтесь значениями $(H^0_T - H^0_{298})$, приведенными на с. 55.

43* Теплоемкости *н*-пропана при различных температурах:

T, К	300	400	500	600	700	800	900	1000
C_p^0, Дж/(моль·К) . . .	73,8	94,6	112,9	129,0	143,1	155,3	165,3	175,1

Выведите аналитическую зависимость $C_P^0 = f(T)$ в виде степенного ряда $C_P^0 = a + bT + cT^2$.

44. Платье, в котором вы вымокли, впитало 1 кг воды и холодный ветер высушил его. Какое количество потерянной теплоты необходимо возместить организму? Сколько глюкозы нужно потребить, чтобы восполнить эту потерю? Предположим, что ваш организм не возместил потерю теплоты. Какова будет ваша температура после высыхания одежды (предположите, что теплоемкость вашего тела равна теплоемкости воды).

45. Одним из факторов, учитываемых при выборе холодильных жидкостей, является их энтальпия испарения. Небольшое количество фтороуглерода с $M = 102$ помещено в сосуд с электрическим нагревателем. При давлении 650 мм рт. ст. жидкость кипит при 351 К. При пропускании через нагреватель, помещенный в кипящую жидкость, тока в 0,232 А от 12-вольтного источника в течение 650 с получилось 1,871 г дистиллята. Определите молярную энтальпию и внутреннюю энергию испарения фтороуглерода.

46. Поршень, оказывающий давление 1 атм, находится на поверхности воды при 100° С. При уменьшении давления на бесконечно малую величину испарилось 10 г воды. На этот процесс израсходовано 22,2 кДж теплоты. Определите Q, W, ΔU, ΔH и ΔH_m для процесса испарения.

47. Определите графически с точностью 0,001° действительное изменение температуры при калориметрическом измерении температуры через каждые 30 с по термометру Бекмана:

Номер отсчета	Температура	Номер отсчета	Температура	Номер отсчета	Температура
0	2,299	10	2,319	20	1,683
1	2,300	11	2,050	21	1,700
2	2,303	12	1,800	22	1,708
3	2,305	13	1,658	23	1,718
4	2,307	14	1,638	24	1,727
5	2,308	15	1,639	25	1,738
6	2,311	16	1,641	26	1,747
7	2,313	17	1,653		
8	2,315	18	1,662		
9	2,317	19	1,671		

48. Вычислите изменение температуры калориметра и раствора при растворении 2 г NH_4NO_3 в 100 мл воды. Тепловая константа калориметра $K = 52{,}3$ Дж/К.

49. Теплота растворения 2 г смеси кристаллогидратов сульфата меди — различного состава равна нулю. Установите, какие формы кристаллогидратов смешаны и в каком массовом соотношении. Рассчитать процентное содержание воды в системе.

50. Вычислите интегральную теплоту растворения при 298 К 1 моль KCl в воде при образовании насыщенного раствора, если теплота разбавления 10 мл насыщенного раствора в 100 мл воды $q = -87{,}86$ Дж. Теплоту растворения для полученного раствора взять из справочника.

51. Рассчитайте истинную теплоемкость C_P кристаллического $Ba(NO_3)_2$ при 700 К по средним теплоемкостям в интервале температур от 298 К до T:

T, К	500	600	700	800
C_P, Дж/(моль·К)	174,01	183,38	192,73	200,66

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Вычислите тепловой эффект реакции А при 298 К: а) при $P = \text{const}$; б) при $V = \text{const}$. Тепловые эффекты образования веществ при стандартных условиях возьмите из справочника [М.].

№ варианта	Реакция А	№ варианта	Реакция А
1	$2H_2 + CO = CH_3OH(ж)$	14	$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$
2	$4HCl + O_2 = 2H_2O(ж) + 2Cl_2$	15	$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O(ж)$
3	$NH_4Cl(тв) = NH_3 + HCl$	16	$2CO + SO_2 = S(ромб) + 2CO_2$
4	$2N_2 + 6H_2O(ж) = 4NH_3 + 3O_2$	17	$CO + Cl_2 = COCl_2(г)$
5	$4NO + 6H_2O(ж) = 4NH_3 + 5O_2$	18	$CO_2 + H_2 = CO + H_2O(ж)$
6	$2NO_2 = 2NO + O_2$	19	$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O(ж)$
7	$N_2O_4 = 2NO_2$	20	$2CO_2 = 2CO + O_2$
8	$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O(г)$	21	$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$
9	$CaCO_3 = CaO + CO_2$	22	$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$
10	$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O(г)$	23	$C_2H_5OH(ж) = C_2H_4 + H_2O(ж)$
11	$S(ромб) + 2H_2O(ж) = SO_2 + 2H_2$	24	$CH_3CHO(г) + H_2 = C_2H_5OH(ж)$
12	$S(ромб) + 2CO_2 = SO_2 + 2CO$	25	$C_6H_6(ж) + 3H_2 = C_6H_{12}$
13	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$		

2. Вычислите тепловой эффект образования вещества А из простых веществ при 298 К и стандартном давлении, если известна его теплота сгорания при этой температуре и стандартном давлении [С. Х., т. 1]. Сгорание происходит до CO_2 (г) и H_2O (ж).

№ варианта	Вещество А	Формула	Состояние
1	Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	ж
2	1,1-Этиленхлорид	$C_2H_4Cl_2$	ж
3	Этиленхлорид	$C_2H_4Cl_2$	г
4	Этиленгликоль	$C_2H_6O_2$	ж
5	Диметиламин	C_2H_7N	ж
6	Ацетон	C_3H_6O	ж
7	Пропиламин	C_3H_9N	ж
8	Изопропиловый спирт	C_3H_8O	ж
9	Пропиловый спирт	C_3H_8O	ж
10	Глицерин	C_3H_8O	ж
11	Бутиронитрил	C_4H_7N	ж
12	Бутиловый спирт	$C_4H_{10}O$	ж
13	*трет*-Бутиловый спирт	$C_4H_{10}O$	ж
14	Диэтиловый эфир	$C_4H_{10}O$	ж
15	Пиридин	C_5H_5N	ж
16	Амиловый спирт	$C_5H_{12}O$	ж
17	Дихлорбензол	$C_6H_4Cl_2$	ж
18	Нитробензол	$C_6H_5O_2N$	ж
19	Фенол	C_6H_6O	тв
20	Гидрохинон	$C_6H_6O_2$	тв
21	Анилин	C_6H_7N	ж
22	Циклогексанол	$C_6H_{12}O$	ж
23	Бензойная кислота	$C_7H_6O_2$	тв
24	Бензиловый спирт	C_7H_8O	ж
25	Гептанол-1	$C_7H_{16}O$	ж

3. Вычислите выделяющуюся или поглощающуюся теплоту при разбавлении a кг водного b%-ного раствора вещества А в c кг воды при 298 К. Для расчета воспользоваться справочными данными об интегральных теплотах растворения [М.].

№ варианта	Вещество А	a	b	c	№ варианта	Вещество А	a	b	c
1	HCl	1	26	2	14	KOH	4	45	3
2	HCl	2	38	3	15	KOH	5	40	1
3	HCl	3	30	4	16	KOH	1	35	2
4	H_2SO_4	4	90	1	17	HNO_3	2	50	4
5	H_2SO_4	5	80	2	18	HNO_3	3	40	5
6	H_2SO_4	1	70	3	19	NH_3	4	30	10
7	H_2SO_4	2	60	3	20	LiCl	5	30	3
8	HCl	3	34	1	21	LiBr	1	45	2
9	NaOH	4	30	1	22	NaBr	2	40	6
10	NaOH	5	25	2	23	KI	3	50	6
11	NaOH	1	40	3	24	NaCl	4	26	10
12	NaOH	2	35	4	25	NaI	5	30	10
13	KOH	3	50	2					

4. Выведите аналитическую зависимость теплового эффекта (Дж) реакции А от температуры, если известен тепловой эффект этой реакции при 298 К. Уравнения зависимости $C_p^0 = f(T)$ возьмите из справочника [М.]. Вычислите тепловой эффект реакции при температуре T. Постройте графики зависимости

$$\sum_1^i (\nu_i C_p^0)_{\text{кон}} = f(T); \quad \sum_1^i (\nu_i C_p^0)_{\text{исх}} = f(T) \text{ и } \Delta H_T^0 = f(T)$$

в том интервале температур, для которого справедливо выведенное уравнение зависимости $\Delta H_T^0 = f(T)$. Определите графически $\frac{(d\Delta H)}{dT}$ при температуре T_1. Рассчитайте ΔC_p^0 при этой температуре.

№ варианта	Реакция А	T, К	T_1, К
1	$2H_2 + CO = CH_3OH(г)$	800	350
2	$4HCl + O_2 = 2H_2O(г) + 2Cl_2$	750	650
3	$\beta\text{-}NH_4Cl = NH_3 + HCl$	455	450
4	$2N_2 + 6H_2O(г) = 4NH_3 + 3O_2$	1300	1000
5	$4NO + 6H_2O(г) = 4NH_3 + 5O_2$	1000	900
6	$2NO_2 = 2NO + O_2$	700	500
7	$N_2O_4 = 2NO_2$	400	350
8	$Mg(OH)_2 = MgO + H_2O(г)$	500	310
9	$CaCO_3 = CaO + CO_2$	1000	700
10	$Ca(OH)_2 = CaO + H_2O(г)$	500	340
11	$^1/_2S_2(г) + 2H_2O(г) = SO_2 + 2H_2$	1000	900
12	$^1/_2S_2(г) + 2CO_2 = SO_2 + 2CO$	900	850
13	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$	700	600
14	$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2(г)$	400	300
15	$CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O(г)$	1000	900
16	$2CO + SO_2 = ½S_2(г) + 2CO_2$	900	700
17	$CO + Cl_2 = COCl_2$	400	350
18	$CO_2 + H_2 = CO + H_2O(г)$	1200	1000
19	$CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O(г)$	1000	900
20	$2CO_2 = 2CO + O_2$	700	500
21	$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$	900	320
22	$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$	400	350
23	$C_2H_5OH(г) = C_2H_4 + H_2O(г)$	400	300
24	$CH_3CHO(г) + H_2 = C_2H_5OH(г)$	500	450
25	$C_6H_6(г) + 3H_2 = C_6H_{12}(г)$	600	500

5. Определите тепловой эффект химической реакции А при температуре T. Для расчета воспользуйтесь таблицей функций $(H_T^0 - H_{298}^0)$ из приложения.

№ варианта	Реакция А	T, К	№ варианта	Реакция А	T, К
1	$CO + Cl_2 = COCl_2$	500	14	$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$	700
2	$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$	500	15	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$	700
3	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$	500	16	$NH_3 + HCl = NH_4Cl$	600
4	$NH_3 + HCl = NH_4Cl$	400	17	$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$	700
5	$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$	500	18	$H_2 + \frac{1}{2}S_2 = H_2S$	700
6	$H_2 + \frac{1}{2}S_2 = H_2S$	500	19	$CO + C_2 = COCl_2$	800
7	$CO + Cl_2 = COCl_2$	600	20	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$	800
8	$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$	600	21	$NH_3 + HCl = NH_4Cl$	700
9	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$	600	22	$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$	800
10	$NH_3 + HCl = NH_4Cl$	500			
11	$2NaOH + CO_2 = Na_2CO_3 + H_2O$	600	23	$H_2 + \frac{1}{2}S_2 + H_2S$	800
			24	$CO + Cl_2 = COCl_2$	900
12	$H_2 + \frac{1}{2}S_2 = H_2S$	600	25	$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$	900
13	$CO + Cl_2 = COCl_2$	700			

ГЛАВА VII

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Основные уравнения и символы

[К., с. 273—281; Г., т. 1, с. 75—131]

Взаимосвязь между теплотой и работой в процессе, осуществляемом по циклу Карио, описывается уравнением

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{W}{Q_1} < 1, \qquad \text{(VII.1)}$$

где η — КПД цикла; Q_1 — количество теплоты, сообщенное при температуре T_1 системе, совершающей данный цикл; Q_2 — количество теплоты, отданное системой при температуре T_2; W — работа, совершенная системой.

Основные свойства энтропии: в обратимом процессе при переходе системы из состояния 1 в состояние 2 изменение энтропии определяется по уравнению

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}, \qquad \text{(VII.2)}$$

где δQ — элементарное количество теплоты.

В изолированной системе (V, U = const) энтропия является критерием направленности самопроизвольного процесса и состояния равновесия:

$$\Delta S \geqslant 0. \qquad \text{(VII.3)}$$

Изменение энтропии при нагревании (охлаждении) от T_1 до T_2 при постоянном объеме или постоянном давлении определяют по уравнениям:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T}, \qquad \text{(VII.4)}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T}. \qquad \text{(VII.5)}$$

Изменение энтропии при поглощении теплоты при постоянных температуре и давлении или объеме рассчитывают по формулам:

$$\Delta S = Q_P/T, \qquad \text{(VII.6)}$$

$$\Delta S = Q_V/T. \qquad \text{(VII.7)}$$

Изменение энтропии при изотермическом расширении n моль идеального газа можно определить по формуле

$$\Delta S = n R \ln (V_2/V_1) \qquad \text{(VII.8)}$$

или

$$\Delta S = n R \ln (P_1/P_2). \qquad \text{(VII.9)}$$

Изменение энтропии при поглощении теплоты n моль идеального газа выражают

$$\text{при } P = \text{const} \quad \Delta S = n C_V \ln (T_2/T_1) + n R \ln (V_2/V_1), \qquad \text{(VII.10)}$$

$$\text{при } V = \text{const} \quad \Delta S = n C_P \ln (T_2/T_1) - n R \ln (P_2/P_1). \qquad \text{(VII.11)}$$

Изменение энтропии при адиабатическом расширении идеального газа определяют по формуле

$$\Delta S = n C_V \ln (P_2 V_2^{\gamma}/P_1 V_1^{\gamma}). \qquad \text{(VII.12)}$$

Для химической реакции изменение энтропии $\Delta S_{\text{реак}}$ рассчитывают по уравнению

$$\Delta S_{\text{реак}} = \Sigma (\nu_i S^0)_{\text{кон}} - \Sigma (\nu_i S^0)_{\text{нач}}, \qquad \text{(VII.13)}$$

где $\Sigma (\nu_i S^0)_{\text{кон}}$, $\Sigma (\nu_i S^0)_{\text{кач}}$ — суммы абсолютных энтропий конечных и исходных веществ:

$$(\Delta S_{\text{реак}})_{T_2} = (\Delta S_{\text{реак}})_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_P}{T} dT. \qquad \text{(VII.13а)}$$

Изменение энтропии для фазовых переходов $\Delta S_{\text{ф.н}}$ будет

$$\Delta S_{\text{ф.п}} = \Delta H_{\text{ф.п}}/T. \qquad \text{(VII.14)}$$

Абсолютную энтропию S_T^0 рассчитывают по уравнению

$$S_T^0 = \Sigma \int_0^T \frac{C_p^0 dT}{T} + \Sigma \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T} - R \ln P_s, \qquad \text{(VII.15)}$$

где первая сумма выражает изменение энтропии в процессе нагревания, вторая сумма — изменение энтропии при фазовых переходах; $R \ln P_s$ — изменение энтропии при расширении (сжатии) насыщенного пара от равновесного давления до 1 атм.

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

$$P, T = \text{const}, \quad -\Delta G = W', \tag{VII.16}$$

$$V, T = \text{const}, \quad -\Delta A = W', \tag{VII.17}$$

где ΔG и ΔA — изменения энергий Гиббса и Гельмгольца в каком-либо процессе; W' — полезная работа. Энергии Гиббса и Гельмгольца являются критериями направленности самопроизвольного процесса и состояния равновесия:

$$\text{при } P \text{ и } T = \text{const} \quad \Delta G \leqslant 0, \tag{VII.18}$$

$$\text{при } V \text{ и } T = \text{const} \quad \Delta A \leqslant 0, \tag{VII.19}$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S, \tag{VII.20}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \tag{VII.21}$$

где ΔA, ΔU, ΔS, ΔG, ΔH — изменение соответствующих функций в любом физико-химическом процессе; при $T = \text{const}$

$$\Delta G = \Delta A + \Delta (PV). \tag{VII.22}$$

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

$$\Delta G = \Delta A + \Delta n RT, \tag{VII.23}$$

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

Изменения энергий Гиббса и Гельмгольца при нагревании (охлаждении) от T_1 до T_2 при постоянном давлении или объеме выражаются в дифференциальной форме уравнений:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \tag{VII.24}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = -\Delta S, \tag{VII.25}$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S, \tag{VII.26}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial T}\right)_{\Delta V} = -\Delta S \tag{VII.27}$$

и в интегральной форме:

$$G_{T_2} - G_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} -S\,\mathrm{d}T; \quad \Delta G_{T_2} - \Delta G_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} -\Delta S\,\mathrm{d}T;$$

$$A_{T_2} - A_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} -S\,\mathrm{d}T; \quad \Delta A_{T_2} - \Delta A_{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} -\Delta S\,\mathrm{d}T.$$

В небольшом интервале температур, если $C_P = \text{const}$, то

$$G_2 - G_1 = \Delta G = (C_P - S_{T_1})(T_2 - T_1) - C_P T_2 2{,}3 \lg (T_2/T_1). \qquad \text{(VII.28)}$$

Изменения энергий Гиббса и Гельмгольца при сжатии или расширении, когда $T = \text{const}$, выражаются в дифференциальной форме уравнениями:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P, \qquad \text{(VII.29)}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V, \qquad \text{(VII.30)}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V, \qquad \text{(VII.31)}$$

где ΔV — изменение объема в ходе физико-химического процесса; и в интегральной форме: для 1 моль идеальных газов

$$A_2 - A_1 = \Delta A = RT \ln (V_1/V_2), \qquad \text{(VII.32)}$$

$$G_2 - G_1 = RT \ln (P_2/P_1); \qquad \text{(VII.33)}$$

для конденсированных систем при умеренных давлениях

$$G_2 - G_1 = V_{\text{к.ф}} (P_2 - P_1), \qquad \text{(VII.34)}$$

где $V_{\text{к.ф}}$ — объем конденсированной фазы; для химических реакций ($T = \text{const}$)

$$\Delta G_{i\ \text{реак}} = \sum_i (\nu_i \Delta G_{f,i})_{\text{кон}} - \sum_i (\nu_i \Delta G_{f,i})_{\text{нач}}, \qquad \text{(VII.35)}$$

где $\sum_i (\nu_i \Delta G_{f,i})_{\text{кон}}$, $\sum_i (\nu_i \Delta G_{f,i})_{\text{нач}}$ — суммы энергий Гиббса образования для конечных продуктов и исходных веществ;

$$\Delta G^0_{\text{реак}} = \sum_i (\Delta G^0_{f,i})_{\text{кон}} - \sum_i (\Delta G^0_{f,i})_{\text{нач}}, \qquad \text{(VII.36)}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0, \qquad \text{(VII.37)}$$

где ΔG^0, ΔH^0, ΔS^0 — изменение соответствующих функций в стандартиых состояниях при температуре T.

Изменение энергии Гиббса для фазовых переходов

$$\Delta G_{\text{ф.п}} = 0, \qquad \text{(VII.38)}$$

для испарения и возгонки.

$$\Delta A_{\text{ф.п}} = -RT, \qquad \text{(VII.39)}$$

для плавления и полиморфиых превращений

$$\Delta A_{\text{ф.п}} = 0. \qquad \text{(VII.40)}$$

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. При начальной температуре 373 К 1 моль кислорода совершает цикл в идеальной машине Карно. Сначала он расширяется изотермически до двукратного объема, затем расширяется адиабатически до трехкратного объема (по сравнению с первоначальным), затем сжимается изотермически до такого объема, чтобы в результате последующего адиабатического сжатия вернуться к первоначальному состоянию. Приняв $\gamma = C_P/C_V = 1{,}4$, рассчитайте работу, совершенную газом в каждой части цикла; работу, произведенную за счет теплоты в цикле, и КПД цикла.

Р е ш е н и е. 1. Для первой стадии цикла — изотермического процесса — работу определяем по уравнению

$$W_T = n\,RT \ln (V_2/V_1) = Q_T,$$

откуда

$$W_1 = 8{,}314 \cdot 373 \cdot 2{,}3 \lg (2V_2/V_1) = 2146{,}06 \text{ Дж}.$$

2. Для второй стадии цикла — адиабатического процесса — работу определяем по уравнению

$$W_2 = n\,R\,\frac{T_1 - T_2}{\gamma - 1};$$

температуру T_2 определяем по уравнению

$$T_2 = T_1\left(\frac{2V_1}{3V_1}\right)^{\gamma-1}; \quad T_2 = 373\left(\frac{2}{3}\right)^{0,4} = 317{,}2 \text{ К}.$$

Следовательно,

$$W_2 = 8{,}314\,\frac{373 - 317{,}2}{0{,}4} = 1159{,}8 \text{ Дж}.$$

3. Для третьей стадии цикла работа будет отрицательна, так как происходит сжатие газа $W_3 = -nRT \ln (V_3/V_4)$, где по условию $V_3 = 3V_1$, а объем V_4 должен быть получен согласно указанию о том, что после адиабатического сжатия газ должен вернуться в исходное состояние, следовательно, должно выполняться равенство

$$\left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2},$$

откуда

$$V_4 = V_1 \sqrt[\gamma-1]{\frac{T_1}{T_2}}; \quad V_4 = V_1 \sqrt[0,4]{\frac{373}{317{,}2}} = 1{,}5V_1.$$

Таким образом,

$$W_3 = -8{,}314 \cdot 317{,}2 \cdot 2{,}3 \lg (3V_1/1{,}5V_1) = -1824{,}86 \text{ Дж}.$$

4. Для четвертой стадии цикла работа адиабатического процесса будет отрицательна и численно равна работе во второй стадии, так как в результате адиабатического расширения газ возвращается к первоначальной температуре:

$$W_4 = -nR\frac{T_1 - T_2}{\gamma - 1} = 1159{,}8 \text{ Дж}.$$

Суммарная работа за весь цикл $W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$ будет равна

$$W = 2146{,}06 - 1824{,}86 = 321{,}2 \text{ Дж}.$$

КПД цикла: $\eta = W/Q_1$, где $Q_1 = A_1$;

$$\eta = \frac{321{,}2}{2146{,}06} = 14{,}96\ \%.$$

К этому же результату придем, если определим η из равенства (VII.1):

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{373 - 317{,}2}{373} = 14{,}96\ \%.$$

2. В двух сообщающихся сосудах, разделенных перегородкой, находятся 1 моль азота и 2 моль кислорода. Перегородку вынимают, газы смешиваются. Рассчитайте изменение энтропии $\Delta S_{\text{смеш}}$, если исходные температуры и давления одинаковы, а объемы различны; $V_{N_2} = 1$ л; $V_{O_2} = 2$ л. Конечное давление смеси равно исходному давлению газа.

Р е ш е н и е. Процесс смешения газов необратим, и изменение энтропии выражается неравенством $\Delta S > \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$. Но если необратимый и обратимый процессы проводятся в одних и тех же граничных условиях, то $\Delta S_{\text{обр}} = \Delta S_{\text{необр}}$. Всякий необратимый процесс можно мысленно провести обратимо в несколько стадий в тех же граничных условиях и подсчитать энтропию для каждой обратимой стадии. Тогда сумма изменений энтропии этих стадий будет равна изменению энтропии необратимого процесса. В данной задаче общее изменение энтропии можно заменить суммой изменения энтропий за счет расширения каждого из газов по отдельности, т. е. принять, что $\Delta S_{\text{смеш}} = \Delta S_{N_2} + \Delta S_{O_2}$.

Согласно уравнению (VII.8)

$$\Delta S_{N_2} = R \ln (V/V_{N_2});\ \Delta S_{O_2} = R \ln (V/V_{O_2});$$

$$V = V_{N_2} + V_{O_2} = 1 + 2 = 3 \text{ л}$$

и

$$\Delta S_{\text{смеш}} = -2{,}3 \cdot 8{,}31\ (\lg {}^1/_3 - 2\lg {}^2/_3) = 15{,}876 \text{ Дж/(моль·К)}$$

($x_{N_2} = {}^1/_3$, $x_{O_2} = {}^2/_3$ — молярные доли азота и кислорода).

3. Смешали 1 моль аргона, взятого при $T_{Ar} = 293$ К, с 2 моль азота, взятого при $T_{N_2} = 323$ К. Исходные давления компонентов и конеч-

ное давление смеси одинаковы. Вычислите температурную составляющую энтропии смешения. Теплоемкость аргона $C_P^{Ar} = 20{,}8$ Дж/(моль·К) и азота $C_P^{N_2} = 29{,}4$ Дж/(моль·К).

Р е ш е н и е. Процесс смешения газов необратим, поэтому вычисляем общее приращение энтропии системы как сумму изменений энтропий компонентов за счет увеличения температуры и за счет уменьшения давления, т. е.

$$\Delta S_{\text{смеш}} = (\Delta S_{N_2} + \Delta S_{Ar})_{\text{изм. } T} + (\Delta S_{N_2} + \Delta S_{Ar})_{\text{изм. } P}.$$

Слагаемое $(\Delta S_{N_2} + \Delta S_{Ar})_{\text{изм.}T}$ является температурной составляющей общего приращения энтропии в результате смешения. Согласно уравнению (VII.5)

$$(\Delta S_{N_2} + \Delta S_{Ar})_{\text{изм. } T} = n_{N_2} C_P^{N_2} \cdot 2{,}3 \lg (T/T_{N_2}) + n_{Ar} C_P^{Ar}\, 2{,}3 \lg (T/T_{Ar}), \qquad (1)$$

T — конечная температура смеси, вычисляется по уравнению теплового баланса

$$C_P^{Ar}\, n_{Ar} (T - T_{Ar}) = C_P^{N_2}\, n_{N_2} (T_{N_2} - T), \qquad (2)$$

где n_{Ar}, n_{N_2} — количества молей аргона и азота. Подставляем числа в уравнение (2):

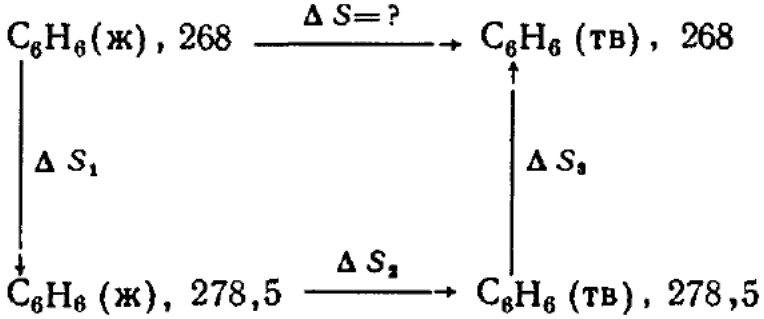
$$20{,}8 \cdot 1\ (T - 293) = 29{,}4 \cdot 2\ (323 - T).$$

После преобразования уравнения (2) и вычислений находим $T = 315$ К. Подставляем числа в уравнение (1):

$$\Delta S = 29{,}4 \cdot 2 \cdot 2{,}3 \lg (315/323) + 20{,}8 \cdot 2{,}3 \lg (315/293) =$$
$$= -1{,}458 + 1{,}504 = 0{,}033 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

4. Вычислите изменение энтропии в процессе затвердевания 1 моль переохлажденного бензола при 268 К, если при 278 К $\Delta H_{\text{пл}C_6H_6} = 9956$ Дж/моль, $(C_P)^{\text{ж}}_{C_6H_6} = 127{,}3$ Дж/(моль·К), $(C_P)^{\text{тв}}_{C_6H_6} = 123{,}6$ Дж/(моль·К); $P = \text{const} = 1{,}01 \cdot 10^5$ Па.

Р е ш е н и е. Этот процесс необратим, поэтому мысленно проводим его обратимо в три стадии (см. пример 2):



Тогда $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$.

Вычисляем ΔS_1 и ΔS_3 по уравнению (VII.5); ΔS_2 — по уравнению (VII.14). Тогда

$$\Delta S = C_P^{\text{ж}}\, 2{,}3 \lg \frac{278{,}5}{268} - \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{278{,}5} + C_P^{\text{тв}}\, 2{,}3 \lg \frac{268}{278{,}5},$$

$$\Delta S = 127{,}3 \cdot 2{,}3 \lg \frac{278{,}5}{268} - \frac{9956}{278{,}5} + 123{,}6 \cdot 2{,}3 \lg \frac{268}{278{,}5} = 35{,}61 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

5. Рассчитайте стандартную энтропию этилена, если температуры и теплоты фазовых превращений этилена соответственно равны: $T_{пл} = 103{,}9$К; $\Delta H_{пл} = 3363$ Дж/моль; $T_{кип} = 169{,}4$ К; $\Delta H_{исп} = 13595{,}4$ Дж/моль. Зависимость теплоемкости от температуры см. в таблице:

T, К	C_P^0, Дж/(моль·К)	T, К	C_P^0, Дж/(моль·К)	T, К	C_P^0, Дж/(моль·К)	T, К	C_P^0 Дж/(моль·К)
15	2,864	70	42,756	103,0	82,40	160	67,37
20	6,380	75	45,486	103,6	86,44	—	—
25	10,655	—	—	—	—	179,6	36,90
30	14,948	80	48,510	105	69,47	192,8	36,99
35	19,664	85	51,87	110	69,13	210,8	37,51
40	23,793	90	55,82	—	—	231,4	38,54
45	27,476	85	61,87	120	68,54	250,9	39,75
50	31,055	98,1	67,33	130	68,08	272,1	41,68
55	34,486	100	71,61	140	67,70	293,9	43,42
60	37,476	101,4	75,47	150	67,49	—	—
65	40,123	102,3	78,01	—	—	—	—

Р е ш е н и е. Определяем стандартную энтропию по уравнению

$$S^{тв}_{298} = \int_0^{15} \frac{(C_P^0)^{тв}_{C_2H_4}}{T}\,dT + \int_{15}^{103,9} \frac{(C_P^0)^{тв}_{C_2H_4}}{T}\,dT + \frac{3363,4}{103,9} +$$

$$+ \int_{103,9}^{169,4} \frac{(C_P^0)^{ж}_{C_2H_4}}{T}\,dT + \frac{13595,4}{169,4} + \int_{169,4}^{298} \frac{(C_P^0)^{г}_{C_2H_4}}{T}\,dT.$$

Пересчитав приведенные значения C_P^0 на C_P^0/T и построив график $C_P^0/T = f(T)$ (рис. 11), находим энтропию для каждого интервала температур:

1) методом графической экстраполяции или по уравнению Дебая

$$C_P^0 = 1943{,}5\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 = \alpha T^3,$$

где θ — характеристическая температура:

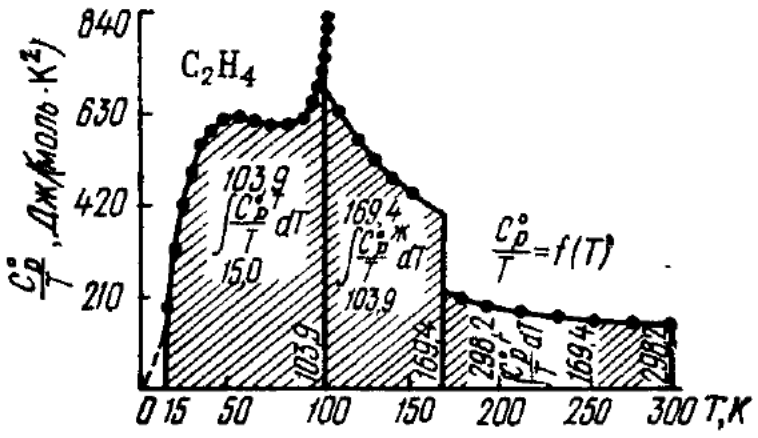


Рис. 11. Зависимость C^0_P/T от температуры для этилеиа

$$S^0_{15,0} - S^0_0 = 0{,}966 \text{ Дж/(моль·К)};$$

2) графически для интервала 15,0—103,9 К

$$S^{0\,тв}_{103,9} - S^{0\,тв}_{15,0} = 51{,}28 \text{ Дж/(моль·К)};$$

3) для фазового перехода

$$\Delta S^0_{пл} = S^{0\,ж}_{103,9} - S^{0\,тв}_{103,9} = \frac{3363,4}{103,9} = 32{,}34 \text{ Дж/(моль·К)};$$

4) графически для интервала 103,9—169,4 К

$$S^{0\,ж}_{169,4} - S^{0\,ж}_{103,9} = 33,22 \text{ Дж/(моль·К)};$$

5) для фазового перехода

$$\Delta S^{0\,г}_{исп} = S^{0\,г}_{169,4} - S^{0\,ж}_{169,4} = \frac{13595,4}{169,4} = 80,26 \text{ Дж/(моль·К)};$$

6) графически для интервала 169,4—298 К

$$S^{0\,г}_{298} - S^{0\,г}_{169,4} = 21,50 \text{ Дж/(моль·К)};$$

7) сумма изменений энтропий во всех интервалах температур будет равна $S^0_{298} = 219,62$ Дж/(моль·К).

6. Вычислите энтропию хлорида серебра при 870 К.

Р е ш е н и е. Согласно уравнению (VII.15)

$$S^0_{870,\,AgCl} = S^0_{298,\,AgCl} + \sum \int \frac{C_P}{T} dT + \sum \frac{\Delta H_{ф.п}}{T}.$$

Выписываем из справочников [М.], [С. Х., т. 2] необходимые данные $T_{пл} = 728$ К; $\Delta H_{п.л} = 12886,7$ Дж/моль; $C^{ж}_{AgCl} = 66,94$ Дж/(моль · К) $S^0_{AgCl.298} = 96,07$ Дж/(моль·К); $C^{тв}_P = 62,26 + 4,18\,T - 11,30 \times \times 10^5/T^2$. Подставляем числа в уравнение

$$S^0_{AgCl,\,870} = 96,07 + \int_{298}^{728} \left(\frac{62,26}{T} + \frac{4,18 \cdot 10^{-2}}{1} - \frac{11,30 \cdot 10^5}{T^3}\right) dT +$$

$$+ 66,94 \cdot 2,3 \lg \frac{870}{728} + \frac{12886,7}{728}.$$

После интегрирования получаем

$$S^0_{870} = 96,07 + 55,55 + 1,80 - 5,309 + 17,70 + 11,92 = 177,70 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Приращение энтропии AgCl за счет нагревания составит

$$(S^0_{870} - S^0_{298}) = 81,63 \text{ Дж/(моль·К)} \text{ и } S^0_{AgCl,\,870} = 177,70 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

7. Определите изменение энтальпии, внутренней энергии и энтропии при переходе 2,7 кг воды, взятой при $P_1 = 1,0133 \cdot 10^5$ Па и $T_1 = 298$ К, в пар при $P_2 = 0,50665 \cdot 10^5$ Па и $T_2 = 373$ К, $C^{ж}_P \simeq C^{ж}_V = 4,187 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К), удельная теплота испарения $2260,98 \cdot 10^3$ Дж/кг. Считать пар идеальным газом.

Р е ш е н и е. Изменение свойств системы не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы. Выбираем любой путь, состоящий из отдельных обратимых стадий, и тогда изменение свойств в данном процессе будет равно сумме изменений свойств в каждой стадии. Пусть рассматриваемый процесс состоит из следующих обратимых стадий: 1) нагрев воды при $P_1 = 1,0133 \cdot 10^5$ Па от $T_1 = 293$ К до $T_2 = 373$ К; 2) превращение воды в пар при $P_1 = 1,0133 \cdot 10_3$ 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. Рассчитаем изменение энтальпии:

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

$$\Delta H_1 = m \int_{293}^{373} C_P^{ж} \, \mathrm{d}T = 2{,}7 \cdot 4{,}187 \cdot 10^3 \, (373 - 293) = 904{,}392 \cdot 10^3 \text{ Дж},$$

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

$$\Delta H_3 = 0.$$

Согласно закону Джоуля энтальпия и внутренняя энергия идеального газа при постоянной температуре не зависят от давления или объема. Следовательно,

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

так как $C_P^{ж} \simeq C_V^{ж}$,

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3,$$

то

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

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 - p \Delta V = \Delta H - P \, (V_п - V_ж).$$

Если пренебречь объемом жидкой фазы, то

$$\Delta U_2 = \Delta H_2 - p V_п = \Delta H_2 - n RV_2 = 6104{,}646 \cdot 10^3 -$$

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

$$\Delta U_3 = 0.$$

Изменение внутренней энергии данного процесса $\Delta U = 904{,}392 \times \times 10^3 + 5639{,}419 \cdot 10^3 = 6543{,}811 \cdot 10^3$ Дж, а изменение энтропии:

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

$$\Delta S_1 = m \int_{293}^{373} \frac{C_P^{ж} \, \mathrm{d}T}{T} = m \, C_P^{ж} \, 2{,}303 \lg \frac{T_2}{T_1} =$$

$$= 2{,}7 \cdot 4{,}187 \cdot 10^3 \cdot 2{,}303 \lg \frac{373}{273} = 3{,}525 \cdot 10^3 \text{ Дж/К},$$

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

$$\Delta S_3 = n \, R \ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{2{,}7}{18} 8{,}315 \cdot 10^3 \cdot 2{,}303 \lg \frac{1{,}0133 \cdot 10^5}{0{,}50665 \cdot 10^5} = 0{,}865 \cdot 10^3 \text{ Дж/К},$$

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

8. Установите, осуществима ли при $V = \text{const}$ и 298 К реакция $Ag + nCl_2 = AgCl$ (тв) $+ (n - {}^1/_2) Cl_2$, использовав свойства энтропии.

Р е ш е н и е. Энтропия является критерием направленности процесса только в том случае, если процесс протекает в изолированной сис-

теме, поэтому мысленно проводим исследуемую реакцию при $V =$ $=$ const и отсутствии теплообмена с окружающей средой. Чтобы рассчитать ΔS процесса, принимаем: реакция проходит мгновенно и до конца при 298 К; выделившаяся теплота идет на нагревание избытка Cl_2 и твердого AgCl; реакционный сосуд теплоту не поглощает; тогда общее изменение энтропии складывается из энтропии реакции ($\Delta S_{\text{реак, 298}}$) и энтропии нагревания AgCl и Cl_2 ($\Delta S_{\text{нагр}}$):

$$\Delta S = \Delta S_{\text{реак}} + \Delta S_{\text{нагр}}.$$

Вычисляем $\Delta S^0_{\text{реак}}$ при 298 К по уравнению (VII.13):

$$\Delta S^0_{\text{реак}} = S^0_{\text{AgCl}} - S^0_{\text{Ag}} - {}^1/_2 S^0_{\text{Cl}_2},$$

$S^0_{\text{AgCl}} = 96{,}07$ Дж/(моль·К); $S^0_{\text{Ag}} = 42{,}69$ Дж/(моль·К); $S^0_{\text{Cl}_2} =$ $= 223{,}0$ Дж/(моль·К) ([М.], табл. 6; [С.Х. т. 1, 2]). После подстановки чисел и вычислений получаем $\Delta S^0_{\text{реак, 298}} = -57{,}90$ Дж/(моль·К).

Для вычисления $\Delta S_{\text{нагр}}$ сначала по уравнению теплового баланса определяем конечную температуру AgCl (ж) и Cl_2 (г). Составляем уравнение теплового баланса, предположив, что конечная температура системы выше температуры плавления AgCl:

$$\Delta H^0_{\text{реак, 298}} = \overline{C}^{\text{тв}}_{\text{AgCl}} (T_{\text{пл}} - 298) + \Delta H_{\text{пл}} + \overline{C}^{\text{ж}}_{\text{AgCl}} (T - T_{\text{пл}}) + $$
$$+ n_{\text{Cl}_2} \overline{C}_{V,\ \text{Cl}_2} (T - 298).$$

Принимаем, что избыток Cl_2 составляет $n_{\text{Cl}_2} = 5$ моль. Из справочников [М.], [С.Х., т. 1, 2] имеем $\Delta H_{\text{пл, AgCl}} = 12886{,}7$ Дж/(моль·К); $\overline{C}^{\text{ж}}_{\text{AgCl}} = 66{,}94$ Дж/(моль·К); $\Delta H^0_{\text{реак}} = -127068$ Дж/моль; $\overline{C}^{\text{тв}}_{\text{AgCl}} =$ $= 58{,}99$ Дж/(моль·К); $\overline{C}_{P,Cl_2} = 36{,}36$ Дж/(моль·К). Определяем теплоемкость при постоянном объеме:

$$\overline{C}_{V,\ \text{Cl}_2} = \overline{C}_{P,\ \text{Cl}_2} - R = 36{,}36 - 8{,}314 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Вычисляем конечную температуру, а затем рассчитываем изменение энтропии при нагревании:

$$\Delta S_{\text{нагр}} = \Delta S_{\text{AgCl}} + \Delta S_{\text{Cl}_2},$$
$$\Delta S^0_{\text{AgCl}} = (S^0_{870} - S^0_{298}) = 81{,}67 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$\Delta S^0_{\text{Cl}_2}$ вычисляем по уравнению (VII.4) и соотношению $C_V = C_P -$ $- R$:

$$\Delta S^0_{\text{Cl}_2} = \int_{298}^{870} \frac{C_V\, dT}{T} = \int_{298}^{870} \frac{C_P\, dT}{T} - \int_{298}^{870} \frac{R}{T}\, dT.$$

Рассчитываем интегралы:

$$\int_{298}^{870} \frac{C_P\, dT}{T} = (S^0_{870} - S^0_{298}) = 38{,}28 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$\int_{298}^{870} \frac{R}{T}\, dT = 2{,}3R \lg \frac{870}{298} = 2{,}3 \cdot 8{,}314 \lg \frac{870}{298} = 8{,}895 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Подставляем полученные числа в уравнение для расчета $\Delta S_{\text{нагр}}$

$$\Delta S_{\text{нагр}} = 81{,}67 + 38{,}28 + 8{,}895 = 228{,}6 \text{ Дж/(моль·К)},$$

отсюда общая энтропия процесса

$$\Delta S = -57{,}91 + 228{,}6 = 170{,}70 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Таким образом, $\Delta S > 0$. Реакция в принятых условиях ($\delta Q = 0$; $T_{\text{нач}} = 298$ К; $V = \text{const}$) осуществима.

9. Определите изменение энтропии для реакции

$$Cd + 2AgCl = CdCl_2 + 2Ag$$

если проводить ее в гальваническом элементе при $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па и 298,2 К, ЭДС элемента компенсируется приложенной извне и равной 0,6753 В. Стандартные теплоты образования хлоридов кадмия и серебра соответственно равны — 389,0 и —126,8 кДж/моль.

Р е ш е н и е. Тепловой эффект реакции в соответствии с законом Гесса равен

$$\Delta H^0_{298} = (\Delta H^0_{f,\,298})_{CdCl_2} - 2(\Delta H^0_{f,\,298})_{AgCl} =$$
$$= -38\,900 - 2(-126\,800) = -135\,400 \text{ Дж}.$$

Так как реакция необратима, то $\Delta S_{\text{р.с}} > -135400/298{,}2$.

Для расчета $\Delta S_{\text{р.с}}$ необходимо реакцию провести обратимо. Если же осуществить эту реакцию в помещенном в термостат гальваническом элементе, в котором поддерживаются неизменными температура и давление, и если ЭДС элемента E компенсируется ЭДС, приложенной извне, то процесс будет практически обратимым. При этом будет произведена работа $W_{\max} = nFE$, а тепловой эффект Q будет равен $T\Delta S$:

$$\Delta U = Q - W_{\max} = Q - (P\Delta V + W'_{\max}),$$

или

$$Q = \Delta H + W'_{\max} = \Delta H + nFF.$$

Подставляя в последнее уравнение значения ΔH^0_{298} (изменение энтальпии не зависит от пути процесса, поэтому оно будет одинаковым как в необратимом, так и в обратимом процессах) и $n = 1$, $E = 0{,}6753$ В и $F = 96\,487$ Кл, получаем

$$Q = -135\,400 + 2 \cdot 0{,}6753 \cdot 96\,487 = -5084{,}7 \text{ Дж}.$$

Следовательно, $\Delta S_{\text{р.с}} = -5084{,}7/298{,}2 = -17{,}05$ Дж/(моль·К). Изменение энтропии изолированной системы в целом (т. е. рабочая система плюс термостат) при фактическом процессе будет равно

$$\Delta S_{\text{и.с}} = -17{,}05 + \frac{235\,400}{298{,}2} = 437{,}0 \text{ Дж/(моль·К)},$$

что подтверждает необратимость процесса.

10. Используя энергию Гиббса, решите, осуществима ли реакция $Ag + {}^1/_2\,Cl_2 = AgCl$ при $P = \text{const} = 1{,}013 \cdot 10^5$ Па и 298 К.

Р е ш е н и е. Для ответа на вопрос следует определить знак ΔG реакции. Согласно уравнениям (VII.13) и (VII. 37)

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0,$$

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_{f,\,298} = -127{,}068 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S^0 = S^0_{AgCl} - S^0_{Ag} - {}^1/_2 S^0_{Cl_2} = -57{,}97 \text{ Дж/(моль·К)} \text{ (см. пример 7)},$$

$$\Delta G^0 = -127\,068 - 298\,(-57{,}91) = -109804{,}9 \text{ Дж/моль} =$$

$$= -109{,}805 \text{ кДж/моль},\ \Delta G^0 < 0.$$

Следовательно, реакция осуществима.

11. Вычислите ΔG^0_{298} для реакции C (графит) + $2H_2$ (г) = CH_4(г). Определите ΔH^0_{298} из следующих термохимических уравнений:

$$CH_4\,(г) + 2O_2\,(г) = CO_2\,(г) + 2H_2O\,(ж) + \Delta H^0_{298},$$

$$CO_2\,(г) = C\,(\text{графит}) + O_2\,(г) - \Delta H^0_{298},$$

$$2H_2O\,(ж) = 2H_2\,(г) + O_2\,)г) - 2\Delta H^0_{298}.$$

Значение ΔS^0_{298} вычислите с помощью постулата Планка.

Р е ш е н и е. Энергию Гиббса рассчитываем по уравнению

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298}.$$

Из термохимических уравнений вычисляем ΔH^0_{298} образования метана:

$$\Delta H^0_{298} = \Delta H^0_{C_{сг}} + 2\Delta H^0_{H_{2сг}} - \Delta H^0_{CH_{4сг}}.$$

Если известно S^0_{0K} для каждого компонента реакции, то при абсолютном нуле ΔS^0_{0K} для реакции будет равно

$$\Delta S^0_{0\,K} = S^0_{CH_4} - S^0_{C\ (\text{графит})} - 2S^0_{H_2}.$$

Рассчитываем изменение энтропии для каждого компонента от 0 до 298 К

$$CH_{4(тв,\ 0\,K)} = CH_{4(тв,\ T_{пл})};\quad \Delta S^0_1 = \int_0^{T_{пл}} \frac{(C^0_P)^{тв}_{CH_4}}{T}\,dT;$$

$$CH_{4(тв,\ T_{пл})} = CH_{4(ж,\ T_{пл})};\quad \Delta S^0_2 = \frac{\Delta H^{пл}_{CH_4}}{T_{пл}};$$

$$CH_{4(ж,\ T_{пл})} = CH_{4(ж,\ T_{кип})};\quad \Delta S^0_3 = \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} \frac{(C^0_P)^{ж}_{CH_4}}{T}\,dT;$$

$$CH_{4(ж,\ T_{кип})} = CH_{4(г,\ T_{кип})};\quad \Delta S^0_4 = \frac{\Delta H^{исп}_{CH_4}}{T_{кип}};$$

$$CH_{4(г,\ T_{кип})} = CH_{4(г,\ 298)};\quad \Delta S^0_5 = \int_{T_{кип}}^{298} \frac{(C^0_P)^{п}_{CH_4}}{T}\,dT;$$

$$2H_{2(\text{тв},\ T_{\text{пл}})} = 2H_{2(\text{тв},\ 0K)};\quad \Delta S_6^0 = \int_{T_{\text{пл}}}^{0K} \frac{2\left(C_P^0\right)_{H_2}^{\text{тв}}}{T}\,dT;$$

$$2H_{2(\text{ж},\ T_{\text{пл}})} = 2H_{2(\text{тв},\ T_{\text{пл}})};\quad \Delta S_7^0 = -\frac{2\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}};$$

$$2H_{2(\text{ж},\ T_{\text{кип}})} = 2H_{2(\text{ж},\ T_{\text{пл}})};\quad \Delta S_8^0 = \int_{T_{\text{кип}}}^{T_{\text{пл}}} \frac{2\left(C_P^0\right)_{H_2}^{\text{ж}}}{T}\,dT;$$

$$2H_{2(\text{г},\ T_{\text{кип}})} = 2H_{2(\text{ж},\ T_{\text{кип}})};\quad \Delta S_9^0 = -\frac{2\Delta H_{H_2}^{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}};$$

$$2H_{2(\text{г},\ 298)} = 2H_{2(\text{г},\ T_{\text{кип}})};\quad \Delta S_{10}^0 = \int_{298}^{T_{\text{кип}}} \frac{2\left(C_P^0\right)_{H_2}^{\text{г}}}{T}\,dT;$$

$$C_{(\text{графит},\ 298)} = C_{(\text{графит},\ 0\ K)};\quad \Delta S_{11}^0 = \int_{289}^{0} \frac{\left(C_P^0\right)_{C\ (\text{графит})}}{T}\,dT;$$

$$C_{(\text{графит},\ 298)} + 2H_{2(\text{г},\ 298)} = CH_{4(\text{г},\ 298)};$$

$$\Delta S_{298}^0 = \Delta S_{0K}^0 + \sum_{1}^{11} \Delta S^0.$$

12. Для реакции $Ag + {}^1/_2Cl_2 = AgCl$ вычислите теплоту обратимого процесса. Сведя данные справочника и результаты вычислений в таблицу, покажите, что ΔG и ΔH не зависят от пути процесса, а работа W' и количество выделяющейся теплоты Q зависят. Максимальная полезная работа $W' = 109804{,}9$ Дж/моль $= 109{,}805$ кДж/моль.

Р е ш е н и е. Согласно уравнению (VII. 6) $Q_{\text{обр}} = T\Delta S$; используя справочные данные, получаем $\Delta S^0 = -57{,}91$ Дж/(моль·К),

$$Q_{\text{обр}} = -57{,}91 \cdot 298 = 17{,}263 \text{ Дж/моль}.$$

Объединив уравнения (VII.37), (VII.6) и (VII.16), для P и T=const получим $\Delta H = Q_{\text{обр}} - W'$. Подставив числа, находим

$$\Delta H = -17\,263 - 109804{,}9 = -127\,068 \text{ Дж/моль}.$$

Работа W' необратимого процесса равна нулю. Составим таблицу:

Процесс	$\Delta H^0_{\text{реак}}$, Дж/моль	W', Дж/моль	Q, Дж/моль
Необратимый	127 068	0	127 068
Обратимый	127 068	109 805	12 263

Из приведенных данных видно, что работа W' и теплота Q, выделяющаяся в ходе реакции, зависят от условий проведения реакции, а изменение энтальпии не зависит.

13. Благоприятствует ли протеканию реакции $Ag+{}^1/_2Cl_2 = AgCl$ повышение температуры?

Р е ш е н и е. Температурный коэффициент энергии Гиббса реакции выражается уравнением $d\Delta G^0/dT = -\Delta S^0$. Изменение энтропии реакции находим по энтропиям участников реакции, $\Delta S^0 = -57{,}91$ Дж/моль. Отсюда $(d\Delta G^0/dT)_P = 57{,}91$. Таким образом, энергия Гиббса с ростом температуры увеличивается, т. е. повышение температуры не благоприятствует реакции.

14. При 298 К смешали 2 моль кислорода и 1 моль азота. Исходные давления газов $P^{\text{исх}}_{O_2}$, $P^{\text{исх}}_{N_2}$ и давление смеси P одинаковы и равны $1{,}0133\cdot10^5$ Па. Парциальные давления газов в смеси P_{O_2} и P_{N_2} составляют $0{,}668\cdot10^5$ и $0{,}334\cdot10^5$ Па соответственно. Вычислите ΔG, ΔS и ΔH смешения.

Р е ш е н и е. Так как процесс смешения газов необратим, заменяем его суммой обратимых процессов, протекающих в тех же условиях (граничных): $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2$, где ΔG_1 и ΔG_2 — изменения энергии Гиббса азота и кислорода за счет изменения давления от $P_{i,\text{ исх}}$ до P_i в процессе смешения. Согласно уравнению (VII. 33)

$$\Delta G_1 = \Delta G_{N_2} = RT \ln\left(P_{N_2}/P^{\text{исх}}_{N_2}\right);\quad \Delta G_2 = \Delta G_{O_2} = RT \ln\left(P_{O_2}/P^{\text{исх}}_{O_2}\right).$$

Поскольку исходные давления газов равны конечному давлению смеси, согласно уравнению Дальтона можно записать:

$$\frac{P_{N_2}}{P^{\text{исх}}_{N_2}} = \frac{P_{N_2}}{P} = x_{N_2} = 0{,}33;\quad \frac{P_{O_2}}{P^{\text{исх}}_{O_2}} = \frac{P_{O_2}}{P} = x_{O_2} = 0{,}67.$$

После подстановки чисел и вычислений получаем

$$\Delta G = RT\,2{,}3\,(\lg x_{N_2} + 2\lg x_{O_2}) =$$

$$= 8{,}314\cdot2{,}3\cdot298\,(\lg 0{,}33 + 2\lg 0{,}67) = -4800 \text{ Дж/моль}.$$

Вычисляем ΔS по уравнению (VII.26):

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{P,\,x} = -R \ln x_{N_2} - 2R \ln x_{O_2} = 16{,}10 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Для вычисления ΔH используем уравнения (VII.21):

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = RT \ln x_{N_2} + 2RT \ln x_{O_2} - RT \ln x_{N_2} - 2RT \ln x_{O_2} = 0.$$

15. Вычислите ΔU и ΔA для реакции

$$Ag + 0{,}5Cl_2 = AgCl$$

при 298К и $1{,}0133\cdot10^3$ Па, если $\Delta H_{\text{реак}} = -127{,}159$ кДж/моль, $\Delta G^0_f = -109{,}54$ кДж/моль и $\Delta n = -0{,}5$.

Р е ш е н и е. Подставив числовые значения $\Delta H = -127{,}159$ кДж/моль; $\Delta n = -0{,}5$; $R = 8{,}314$ Дж/(моль·К) в уравнение (VI.5), получим

$$\Delta U = -127{,}159 + 0{,}5\cdot8{,}314\cdot298 = -125{,}92 \text{ кДж/моль}.$$

Подставляя в уравнение (VII. 23) числовые значения, получаем

$$\Delta A = -109{,}54 + 0{,}5 \cdot 8{,}314 \cdot 298 \cdot 10^{-3} = 108{,}27 \text{ кДж/моль}.$$

16. Вычислите изменение ΔG^0 для 1 моль NH_3 в процессе изобарического нагревания ($P = 1{,}013 \cdot 10^5$ Па) от $T_1 = 300$ до $T_2 = 400$ К, если $C_P^0 = \text{const}$.

Р е ш е н и е. Для вычисления ΔG^0 используем уравнение (VII.29):

$$\Delta G^0 = (C_P^0 - S_{298}^0)\,(400 - 300) - C_P^0\, 400 \cdot 2{,}3 \lg (400/300).$$

Подставив в это уравнение данные для аммиака при 298 К ([М.], табл. 6; [С.Х., т.2]) $S^0 = 192{,}59$ Дж/(моль·К); $C_P = 35{,}65$ Дж/(моль·К), получаем

$$\Delta G^0 = (35{,}65 - 192{,}50)\,(400 - 300) - 35{,}65 \cdot 400 \cdot 2{,}3 \lg (400/300) =$$
$$= -17{,}467 \text{ кДж/моль}.$$

17. Определите ΔH^0, ΔU^0, ΔA^0, ΔG^0, ΔS^0 при стандартных условиях и 298,2 К для реакции

$$C_2H_2 + 2H_2O\ (ж) = CH_3COOH\ (ж) + H_2$$

Р е ш е н и е. Данные энтропий и теплот образования веществ, участвующих в реакции, выписываем из справочника:

Вещество	$\Delta H_{f,\,298}^0$, Дж/моль	S_{298}^0, Дж/(моль·К)	$(\Delta G_{298}^0)_{\text{обр}} = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0$, Дж/моль
C_2H_2(г)	$226{,}75 \cdot 10^3$	200,8	$209{,}25 \cdot 10^3$
H_2O(ж)	$-285{,}84 \cdot 10^3$	69,96	$-334{,}46 \cdot 10^3$
CH_3COOH(ж)	$-484{,}9 \cdot 10^3$	159,8	$-576{,}64 \cdot 10^3$
H_2	0	130,6	0

Тепловой эффект реакции, согласно закону Гесса, равен

$$\Delta H_{298}^0 = \Sigma\,(\Delta H_{f,\,298}^0)_{\text{пр.р}} - \Sigma\,(\Delta H_{f,\,298}^0)_{\text{исх.в}} =$$
$$= (-484{,}9) - (-2 \cdot 285{,}84 + 226{,}75)\ 10^3 = 139{,}97 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль};$$
$$\Delta U_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - P\,\Delta V = \Delta H_{298}^0 - \Delta n\,RT.$$

При расчете Δn учитывают стехиометрические коэффициенты только газообразных веществ: $\Delta n = n_{H_2} - n_{C_2H_2} = 1 - 1 = 0$. Следовательно, $\Delta U_{298}^0 = \Delta H_{298}^0$. Энергия Гиббса для реакции равна

$$\Delta G_{298}^0 = \Sigma\,(\Delta G_{f,\,298}^0)_{\text{пр.р}} - \Sigma\,(\Delta G_{f,\,298})_{\text{исх.в}} =$$
$$= (-576{,}64) - (-2 \cdot 334{,}46 + 209{,}25)\ 10^3 = -116{,}97 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль},$$
$$\Delta A_{298}^0 = \Delta G_{298}^0 - P\,\Delta V.$$

Для данной реакции $P\Delta V = 0$. Следовательно, $\Delta G_{298}^0 = \Delta A_{298}^0$. Энтропия реакции равна

$$\Delta S_{298}^0 = \Sigma\,(\nu_i' S_{298}^0)_{\text{пр.р}} - \Sigma\,(\nu_i S_{298}^0)_{\text{исх.в}} =$$
$$= (130{,}6 + 159{,}8) - (200{,}8 + 2 \cdot 69{,}96)\ 10^3 = -50{,}32 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

18. Рассчитайте ΔG^0 при 400 К для реакции $^1/_2N_2 + {}^3/_2H_2 = NH_3$, если $\Delta G^0_{298} = -16{,}496$ Дж/моль. Недостающие данные возьмите в справочнике [М.]. Принять $\Delta S^0 = \text{const}$.

Р е ш е н и е. Изменение энергии Гиббса реакции рассчитываем по уравнению (VII.25):

$$\Delta G^0_T - \Delta G^0_{298} = -\Delta S^0 \int_{298}^{T} \mathrm{d}T.$$

Вычисляем ΔS^0 по уравнению (VII.13):

$$\Delta S^0 = S^0_{NH_3} - {}^1/_2 S^0_{N_2} - {}^3/_2 S^0_{H_2},$$

$$S^0_{NH_3} = 192{,}50; \quad S^0_{N_2} = 191{,}5; \quad S^0_{H_2} = 130{,}6 \text{ Дж/(моль·К)};$$

тогда $\Delta S^0 = -99{,}15$ Дж/(моль·К). После подстановки чисел и вычислений получаем

$$\Delta G^0_{400} = -16{,}496 + 99{,}15 \cdot 100 \cdot 10^{-3} = -6{,}581 \text{ кДж/(моль·К)}.$$

19. Рассчитайте ΔG^0 при 400 К для реакции $^1/_2N_2 + {}^3/_2 H_2 = NH_3$, учитывая зависимость ΔS от температуры.

Р е ш е н и е. Вычисляем ΔG^0 по методу Темкина — Шварцмана, согласно которому, объединяя уравнения (VII.37), (VII.33), (VII.13а) и (VII.32), получаем:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} + \int_{298}^{T} \Delta C^0_P \,\mathrm{d}T - T\int_{298}^{T} \frac{\Delta C^0_P}{T}\,\mathrm{d}T.$$

После подстановки степенных рядов $\Delta C^0_P = f(T)$ уравнение преобразуется; множители, зависящие только от температуры, обозначают символами M_0, M_1, M_2, M_{-2} и находят по справочнику:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} - T(\Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}).$$

Для расчета записываем необходимые данные: $\Delta H^0_{298} = -46{,}19$ кДж/моль [М.]; $\Delta S^0_{298} = -99{,}15$ Дж/(моль·К); $M_0 = 0{,}0392$; $M_1 = 13$; $M_{-2} = -3{,}65 \cdot 10^{-7}$ ([М.], табл. 6, 19).

Газ	a	$b \cdot 10^3$	c	$c \cdot 10^{-5}$
N_2	27,87	4,27	—	—
H_2	27,28	3,26	—	0,502
NH_3	29,80	25,48	—	−1,67

$\Delta a = -25{,}05$; $\Delta b = 18{,}46 \cdot 10^{-3}$; $\Delta c' = -2{,}42 \cdot 10^5$. После подстановки чисел получаем

$$\Delta G^0_{400} = -46\,190 - 400(-99{,}15) - 400(-25{,}05 \cdot 0{,}0392 + 18{,}46 \cdot 10^{-3} \cdot 13 + 0{,}502 \cdot 10^5 \cdot 3{,}65 \cdot 10^{-7}) = -6{,}819 \text{ кДж/моль}.$$

20. Вычислите изменение ΔG^0 для 1 моль NH_3 в процессе изобарического нагревания ($P = 1{,}013 \cdot 10^5$ Па) от $T_1 = 300$ до $T_2 = 400$ К если $C_P^0 = f(T)$.

Р е ш е н и е. В общем случае зависимость теплоемкости от температуры передается уравнением

$$C_P^0 = a + bT + cT^2 + c'/T^2.$$

Для индивидуального вещества это уравнение принимает вид

$$C_P^0 = a + bT + cT^2 \text{ или } C_P^0 = a + bT + c'T^{-2}.$$

Получим уравнение, выражающее зависимость $S = f(T)$

$$S_T^0 = \int_{T_1}^{T} \frac{C_T^0 \, dT}{T} + S_{T_1}^0 = \int_{T_1}^{T} \frac{a \, dT}{T} + \int_{T_1}^{T} b \, dT + \int_{T_1}^{T} cT \, dT + \int_{T_1}^{T} \frac{c'}{T^3} dT + S_{T_1}^0;$$

$$S_T^0 = a \ln T - a \ln T_1 + bT - bT_1 + \frac{c}{2} T^2 - \frac{c}{2} T_1^2 -$$

$$- \frac{c'}{2T^2} + \frac{c'}{2T_1^2} + S_{T_1}^0 = \left(a \ln T + bT + \frac{c}{2} T^2 - \frac{c'}{2T^2} \right) +$$

$$+ \left(S_{T_1}^0 - a \ln T_1 - bT_1 - \frac{c}{2} T_1^2 + \frac{c'}{2T_1^2} \right).$$

Изменение энергии Гиббса с температурой определяется соотношением

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S;$$

$$G_{T_2}^0 - G_{T_1}^0 = -a \int_{T_1}^{T_2} \ln T \, dT - b \int_{T_1}^{T_2} T \, dT - \frac{c}{2} \int_{T_1}^{T_2} T^2 \, dT +$$

$$+ \frac{c'}{2} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \left(S_{T_1} - a \ln T_1 - bT_1 - \frac{c}{2} T_1^2 + \frac{c'}{2T_1^2} \right) \int_{T_1}^{T_2} dT =$$

$$= -aT_2 \ln T_2 + aT_1 \ln T_1 + aT_2 - aT_1 - \frac{bT_2^2}{2} + \frac{bT_1^2}{2} - \frac{c}{2} \frac{T_2^3}{3} +$$

$$+ \frac{c}{2} \frac{T_1^3}{3} - \frac{c'}{2T_2} + \frac{c'}{2T_1} - \left(S_{T_1}^0 - a \ln T_1 - bT_1 - \frac{cT_1^2}{2} - \frac{c'}{2T_1^2} \right) (T_2 - T_1).$$

По справочнику [М.] находим $a = 29{,}80$; $b = 25{,}48 \cdot 10^{-3}$; $c = 0$; $c' = -1{,}67 \cdot 10^5$ Дж/(моль·К). Тогда изменение энергии Гиббса от температуры будет равно

$$G_{T_2}^0 - G_{T_1}^0 = -29{,}80 \cdot 2{,}3 \lg 400 + 29{,}80 \cdot 300 \cdot 2{,}3 \lg 300 +$$

$$+ 29{,}8 \cdot 400 - 29{,}8 \cdot 300 - \frac{25{,}48 \cdot 10^{-3}}{2} 400^2 + \frac{25{,}48 \cdot 10^{-3}}{2} 300^2 -$$

$$-\frac{1,67\cdot10^5}{2\cdot400}+\frac{1,67\cdot10^5}{2\cdot300}-(192,5-29,8\cdot2,3\lg300-25,48\cdot10^{-3}\cdot300+$$

$$+\frac{1,67\cdot10^5}{2\cdot300^2})(400-300)=-71341,2+50928,2+11\,910-8940-2040+1147-$$

$$-209+279-(192,5-169,5-7,44+0,928)\,100=-19\,916\ \text{Дж/моль}.$$

21. Рассчитайте давления, при которых графит и алмаз находятся в равновесии для интервала температур 298—4000 К. При расчете используйте следующие данные для равновесия С (графит) $\rightleftarrows$ С (алмаз):

T, К	ΔH^0, Дж/моль	ΔS^0, Дж/(г·К)	ΔG^0, Дж/моль	ΔC_P^0, Дж/(г·К)	ΔV, см³
298	18 967,3	—3,364	2903,7	2,602	—1,92
1400	—	—4,853	—	0,418	—1.90

Р е ш е н и е. Отрицательные значения ΔS^0 и ΔV показывают, что изменение температуры не благоприятствует, а повышение давления благоприятствует превращению графита в алмаз. Для расчета равновесных давлений при высоких температурах используем зависимость $\Delta G_{\text{превр}} = f(P, T)$. Для этого представим $\Delta G_{P,T}$ как сумму трех слагаемых:

$$\Delta G_{P,T}=\Delta G^0_{T_1}+\Delta G_2+\Delta G_3,$$

где $\Delta G^0_{T_1}$ — изменение энергии Гиббса при переходе графита в алмаз при $1{,}0133\cdot10^5$ Па и температуре T_1; ΔG_2 — изменение ΔG за счет повышения температуры от T_1 до T_2 при $1{,}0133\cdot10^5$ Па; ΔG_3 — изменение ΔG за счет повышения давления от $1{,}0133\cdot10^5$ Па до P при $T = T_2$. Приведенные данные относятся к $T \leqslant 1400$ К, поэтому принимаем $T_1 = 1400$ К и вычисляем ΔG^0_{1400}. Для этого используем уравнение (VII. 21);

$$\Delta G^0_{1400}=\Delta H^0_{298}-1400\Delta S^0_{298}-1400\Delta a M,$$

$$\Delta a=\Delta C^0_{P.298};\quad M=0,7595$$

и

$$\Delta G^0=1896,6-1400(-3,364)-1400\cdot0,7595(-2,602)=9372,16\ \text{Дж/моль}.$$

Значение ΔG_P вычисляем по уравнению (VII.25), допустив, что $\Delta G_P = \Delta G_{P;\,1400} = \text{const}$. Тогда

$$\Delta G_2=(\Delta C^0_P-\Delta S^0_{1400})(T-1400)-\Delta C^0_P T\ 2,3\lg(T/1400).$$

Значение ΔG_3 вычисляем по уравнению (VII.31), приняв $\Delta V = \text{const} = \Delta V_{1400}$. Тогда $\Delta G_3 = \Delta V(P-1)\ 0{,}10133\cdot10^{-2}$ и зависимость $\Delta G = f(P, T)$ принимает вид

$$\Delta G_{P,T}=\Delta G^0_{1400}+(\Delta C^0_P-\Delta S^0_{1400})(T-1400)-$$

$$-\Delta C^0_P T\ 2,3\lg\frac{T}{1400}+0,10133\cdot10^{-2}\Delta V(P-1).$$

После подстановки чисел получаем

$$\Delta G_{P,\,T} = 9372{,}16 + 4{,}435\,(T - 1400) + 0{,}962\,T\,\lg\frac{T}{1\,400} - 19{,}20\cdot 10^{-2}\,P.$$

При равновесии $\Delta G_{P,T} = 0$; это условие используется для расчета равновесного давления P. Объединим результаты расчета ΔG_T^0 и P:

T, К	298	1400	2400	3400	4000
ΔG_T^0, Дж	2903,7	9372,2	14346,9	19501,6	22656,4
$P\cdot 10^{-8}$, Па . . .	15,3	49,35	75,7	102,90	119,57

Таким образом, алмаз более устойчив, чем графит, в области низких температур и высоких давлений.

ЗАДАЧИ

1. Идеальная машина Карно, работающая в интервале температур от 200 до 300 К, превращает в работу теплоту, равную 83,8 Дж. Какое количество теплоты отдано резервуару при 200 К?

2. Какое количество теплоты будет превращено в работу идеальной машиной Карно, работающей при температуре между 200 и 100 К, если она получит при 200 К столько же теплоты, сколько получает машина в задаче 1 при 300 К? Объясните причину различной величины работы идеальной машины.

3. При начальной температуре 348, К 1 моль H_2 по циклу Карно сначала расширяется до двойного объема изотермически, затем расширяется до учетверенного первоначального объема адиабатически, затем сжимается изотермически до такого объема, чтобы при последующем адиабатическом сжатии вернуться в исходное положение. Вычислите работу каждой части цикла и КПД цикла ($\gamma = 1{,}4$).

4. Вычислите изменение энтропии при нагревании 16 кг O_2 от 273 до 373 К: 1) при постоянном объеме; 2) при постоянном давлении. Считайте кислород идеальным газом.

5. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 58, 82 кг B_2O_3 от 298 до 700 К, теплоемкость B_2O_3 $C_P^0 = 36{,}5525 + 106{,}345\cdot 10^{-3}\,T$ Дж/(моль·К).

6. Бромбензол кипит при 429,8 К, его теплота парообразования при этой температуре $241{,}9\cdot 10^3$ Дж/кг. Рассчитайте изменение энтропии при испарении 10 кг бромбензола.

7. Под давлением $19{,}6\cdot 10^4$ Па (2 кг/см^2) нагревают $2\cdot 10^{-3}$ м^3 аргона до тех пор, пока объем его не увеличится до $12\cdot 10^{-3}$м^3. Каково изменение энтропии, если начальная температура 373 К?

8. Вычислите изменение энтропии при охлаждении $12\cdot 10^{-3}$ кг (12 г) кислорода от 290 до 233 К и одновременном повышении давления от $1{,}01\cdot 10^5$ до $60{,}6\cdot 10^5$ Па, если $C_P^0 = 32{,}9$ Дж/(моль·К).

9. Рассчитайте изменение энтропии в процессе смешения 5 кг воды при $T_1 = 353$ К с 10 кг воды при $T_2 = 290$ К. Теплоемкость воды считать постоянной и равной 4,2 Дж/(моль·К).

10. Рассчитайте общее возрастание энтропии при смешении $100 \times \times 10^{-6}$ м^3 кислорода с $400 \cdot 10^{-6}$ м^3 азота при 280 К и $1{,}01 \cdot 10^5$ Па, $V =$ = const.

11. Определите изменение энтропии при смешении 1 моль аргона, взятого при $T_{Ar} = 293$ К и $P^0_{Ar} = 1{,}0133 \cdot 10^5$ Па с 2 моль азота, находящегося при $P^0_{N_2} = 1{,}0133 \cdot 10_5$ Па и $T_{N_2} = 323$ К. Давление смеси равно $P_{см} = 1{,}0133 \cdot 10^5$ Па. Принять аргон и азот идеальными газами, а теплоемкость каждого газа — величиной, постоянной в указанном интервале температур и равной для азота $C_V = 20{,}935$ Дж/(моль·К), для аргона $C_V = 12{,}561$ Дж/(моль·К).

12. В одном из сосудов одинаковой вместимости 3 м^3 находится 28 кг азота, а в другом 32 кг кислорода при одной и той же температуре. Вычислите изменение энтропии при диффузии в результате соприкосновения содержимого этих сосудов. Принять кислород и азот идеальными газами.

13. Твердый хлороводород претерпевает фазовый переход при 98, 36 К, при этом энтальпия изменяется на 1,19 кДж/моль. Рассчитайте молярную энтропию и внутреннюю энергию перехода. Этот образец приведен в контакт с бруском меди при термической изоляции от окружающей среды. Каково изменение энтропии меди при фазовом переходе и каково изменение энтропии окружающей среды?

14. Определите изменение энтропии, если $100 \cdot 10^{-3}$ кг воды, взятой при 273 К, превращается в пар при 390 К. Удельная теплота испарения воды при 373 К равна $2263{,}8 \cdot 10^3$ Дж/кг; удельная теплоемкость жидкой воды 4,2 Дж/(кг·К); удельная теплоемкость пара при постоянном давлении $2{,}0 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К).

15. Молярная теплоемкость газообразного метана выражается уравнением $C_P = 17{,}518 + 60{,}69 \cdot 10^{-3}\, T$ Дж/(моль·К). Стандартная энтропия метана при 298 К равна 167,73 Дж/(моль·К). Определите энтропию $1 \cdot 10^{-3}$ м^3 метана при 800 К и $1{,}01 \cdot 10^5$ Па.

16. Рассчитайте энтропию этилового спирта в парах при 351 К и $5{,}05 \cdot 10^3$ Па, полагая $\Delta H = 40\,950$ Дж/моль. Зависимость молярной теплоемкости от температуры выражается уравнением

$$C_P = 19{,}07 + 212{,}7 \cdot 10^{-3}\, T - 108{,}6 \cdot 10^{-6}\, T^2 + 21{,}9\, T^3.$$

17. Смешаны $2 \cdot 10^{-3}$ м^3 гелия и $2 \cdot 10^{-3}$ м^3 аргона при 300 К и $1{,}01 \times \times 10^5$ Па; после изотермического смешения полученная газовая смесь нагрета до 600 К при постоянном объеме. Вычислите общее возрастание энтропии, учитывая, что $C_V = 12{,}6$ Дж/(моль·К) и не зависит от температуры.

18. Рассчитайте изменение энтропии в процессе $Pb + 2AgCl = = PbCl_2 + 2Ag$, если проведению этой реакции в гальваническом элементе при 298,2 К отвечает $E = 0{,}4900$ В, а теплоты образования $PbCl_2$ и AgCl соответственно равны — 357 732 и — 126775,2 Дж/моль.

Чему равна энтропия свинца при 298,2 К, если $S^0_{AgCl} = 96{,}23$ Дж/(моль·К); $S^0_{PbCl_2} = 136{,}4$ Дж/(моль·К); $S^0_{Ag} = 42{,}68$ Дж/(моль·К). Вычислите изменение энтропии при проведении этой реакции в изолированной системе.

19. Найдите изменение энтропии при изотермическом ($T = 353{,}2$ К) сжатии паров бензола от $P_1 = 4{,}0532 \cdot 10^4$ Па до $P_2 = 1{,}0133 \cdot 10^5$ Па с последующими конденсацией и охлаждением жидкого бензола до $T = 333{,}2$ К, если $\Delta H_{пар} = 30877{,}92$ Дж/моль и $(C^0_p)_{C_6H_6} = 1{,}80$ Дж/(г·К). Пары бензола считать идеальным газом.

20. Определите стандартное изменение энтропии при 298 К для следующих реакций:

$$MgO + H_2 = H_2O\ (ж) + Mg \qquad (1)$$

$$C + CO_2 = 2CO \qquad (2)$$

$$2SO_2 + O_2 = 2SO_3 \qquad (3)$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2 \qquad (4)$$

Для решения воспользоваться данными справочника [М.].

21. В термически изолированный сосуд, содержащий 5 кг воды при 303 К, внесли 1 кг снега при 263 К. Определите возрастание энтропии, если теплота плавления снега $334{,}6 \cdot 10^3$ Дж/кг, теплоемкость снега $2{,}024 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К), а теплоемкость воды $4{,}2 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К).

22. Хлористоводородный метиламин существует в нескольких кристаллических модификациях. Вычислите теплоту фазового перехода CH_3NH_2HCl, если это вещество при 220,4 К из β-формы переходит в γ-форму; при 19,5 К $C_P^\gamma = 5{,}989$ Дж/(моль·К); теплоемкость β-формы при 12 К $C_P^\beta = 8{,}48$ Дж/(моль·К) и

$$\Delta S^\beta = \int_{12}^{220{,}4} C_P^\beta \, d\ln T = 93{,}769 \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$\Delta S^\gamma = \int_{19{,}5}^{220{,}4} C^\gamma_{P(T)} \, d\ln T = 100{,}3 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

При расчете учесть, что теплоемкость CH_3NH_2HCl в интервале температур 0—20 К подчиняется уравнению Дебая $C_P = 464{,}5\ (T/\theta)^3$.

23. Теплоемкость SO_2 при различных температурах имеет следующие значения:

T, К	15,20	25,67	34,87	47,16	60,85
C_P, Дж/(моль·К)	3,612	12,028	20,248	29,106	36,653
T, К	76,98	98,30	120,37	140,92	162,03
C_P, Дж/(моль·К)	42,462	47,71	52,164	55,944	60,732
T, К	192,03	201,74	240,09	260,86	
C_P, Дж/(моль·К)	67,872	88,074	87,318	86,898	

Для SO_2 $T_{пл} = 197{,}64$ К, теплота плавления $7{,}4298 \cdot 10^3$ Дж/моль, $T_{кип} = 263{,}08$ К, теплота испарения $24{,}9336 \cdot 10^3$ Дж/моль. Вычислите энтропию газообразного SO_2 при 263,08 К и $1{,}01 \cdot 10^5$ Па.

24. Вычислите графически энтропию серебра при 473 К по следующим данным:

T, К	13,5	17,0	26,9	35,0	39,1		42,9
C_V, Дж/(моль·К)	0,462	0,882	3,517	6,657	8,039		9,295
T, К	45,5	51,4	53,8	77,0	100	200	273
C_V, Дж/(моль·К)	10,174	11,756	12,435	17,04	19,62	23,446	24,158
T, К	535	589					
C_V, Дж/(моль·К)	24,702	24,786					

Сравните энтропию серебра при 298 К с величиной, приведенной в справочнике [М.].

25. Твердое тело при температуре плавления превращается в жидкость; при этом необратимо переносится некоторое количество теплоты q. Правильно ли предположение, что для этого процесса $\Delta S = q/T_{пл}$? Если это предположение правильное, то почему и на каком основании был отвергнут тот факт, что процесс необратим? Если предположение ошибочно, то как можно получить правильное выражение для ΔS?

26. Два одинаковых сосуда (объем каждого сосуда V) соединены трубкой с запорным краном. Материал, из которого собрана аппаратура, является совершенным термоизолятором. Сначала n моль одноатомного газа Ван-дер-Ваальса были помещены в один из сосудов при температуре T_0, а другой сосуд оставался пустым, затем запорный кран был открыт до установления равновесия. Теплоемкость газа принять равной $C_V = {}^3/_2 R$, как для идеального газа. Определите Q, W и ΔU, ΔA и ΔS через n, V, T_0, постоянные Ван-дер-Ваальса a и b и универсальные постоянные.

27. Почему при использовании энтропии в качестве критерия самопроизвольности процесса необходимо предположение, что $\Delta S_{и.с} = \Delta S_{р.с} - \Delta S_{окр.ср}$, а для энергии Гиббса рассматривают только $\Delta G_{р.с}$ (но не $\Delta G = \Delta G_{р.с} - \Delta G_{окр.ср}$)?

28. Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии $0{,}7 \cdot 10^{-2}$ кг N_2 при 300 К и давлении от $5{,}05 \cdot 10^4$ до $3{,}031 \cdot 10^5$ Па (считать азот идеальным газом).

29. Рассчитайте ΔG, если температура кипения 351 К (пары спирта считать идеальным газом) для процессов:

$$C_2H_6O\ (ж,\ P = 1{,}01 \cdot 10^5\ Па) = C_2H_6O\ (г,\ P = 9{,}09 \cdot 10^4\ Па), \quad (1)$$

$$C_2H_6O\ (ж,\ P = 1{,}01 \cdot 10^5\ Па) = C_2H_6O\ (г,\ P = 1{,}01 \cdot 10^5\ Па), \quad (2)$$

$$C_2H_6O\ (ж,\ P = 1{,}01 \cdot 10^5\ Па) = C_2H_6O\ (г,\ P = 1{,}11 \cdot 10^5\ Па). \quad (3)$$

Какие выводы можно сделать о направлении процессов на основании полученных результатов?

30. Вычислите ΔA и ΔG для 2 моль бензола при следующем изотермическом процессе испарения:

$$C_6H_6\ (ж,\ P = 1{,}0133 \cdot 10^5\ Па) = C_6H_6\ (г,\ P_2 = 0{,}9120 \cdot 10^5\ Па).$$

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

31. При 268,2 К давление насыщенного пара твердого бензола 2279,8 Па, а над переохлажденным бензолом (жидким) 2639, 7 Па. Вычислите изменение энергии Гиббса в процессе затвердевания 1 моль переохлажденного бензола при указанной температуре (пары бензола считать идеальным газом).

32. Теплота плавления льда при 273 К равна $334{,}7 \cdot 10^3$ Дж/кг. Удельная теплоемкость воды $4{,}2 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К), удельная теплоемкость льда $2{,}02 \cdot 10^3$ Дж/(кг·К). Определите ΔG, ΔH и ΔS при превращении 1 моль переохлажденной воды при 268 К в лед.

33. При 298 К энтропия ромбической серы 32,04 Дж/(моль·К), а энтропия моноклинной серы 32,68 Дж/(моль·К). Теплоты сгорания соответственно равны — 297 948 и —298 246 Дж/моль. Рассчитайте ΔG для реакции $S_{(ромб)} = S_{(мон)}$. Пренебречь в первом приближении различием плотностей ромбической и моноклинной серы. Какой вывод можно сделать из полученного результата?

34. Вычислите W, ΔH, ΔU, ΔS, ΔA, ΔG для изотермического сжатия 1 моль идеального одноатомного газа при 773 К и давлениях от $5{,}06 \cdot 10^3$ до $1{,}01 \cdot 10^4$ Па.

35. В изолированной системе при 273,16 К 1 моль газа обратимо и изотермически расширяется от $1{,}01 \cdot 10^7$ до $1{,}01 \cdot 10^6$ Па. Вычислите значения W, Q, ΔU, ΔH, ΔS, ΔA и ΔG (считать газ идеальным): 1) для газа и для всей изолированной системы в целом; 2) при свободном расширении газа (расширение в вакууме необратимо), для газа и для всей изолированной системы в целом. Результаты расчета представьте в виде таблицы.

36. При 298,2К и $1{,}01 \cdot 10^5$ Па молярная энтропия алмаза равна 2,457, а графита 5,73 Дж/К. Теплота сгорания алмаза 387,9, а графита 382, кДж/моль. Плотности алмаза и графита соответственно равны $3{,}513 \cdot 10^3$ и $2{,}26 \cdot 10^3$ кг/м^3. Рассчитайте ΔH^0 перехода алмаза в графит при 298,2 К и $1{,}01 \cdot 10^5$ Па. Какая форма — графит или алмаз — является стабильной при этих условиях? Может ли быть получена другая стабильная форма при повышении давления? Если да, то каким должно быть давление?

37. Определите стандартное изменение энергии Гиббса при 298 К для реакции $ZnO + CO = Zn + CO_2$. Величины ΔH^0_{298} и ΔS^0_{298} найдите по справочнику [М.].

38. Выведите зависимость ΔG^0_T от T для реакции

$$^1/_2H_2 + {}^1/_2Cl = HCl$$

Значения ΔH^0_{298}, ΔG^0_{298} и зависимости $C_P = f(T)$ найдите по справочнику [М.].

39. Определите ΔH^0, ΔU^0, ΔA^0, ΔG^0 и ΔS^0 при 298,2 К для реакции

$$C_2H_2 + 2H_2O\ (ж) + CH_3COOH\ (ж) + H_2$$

Необходимые данные возьмите из справочника [М.].

40. Вычислите ΔG^0_{298} для реакции С (графит) + $2H_2$ (г) = CH_4(г), причем ΔH^0_{298} определите из следующих термохимических уравнений:

$$CH_4\ (г) + 2O_2\ (г) = CO_2\ (г) + 2H_2O\ (ж) + \Delta H^0_{298},$$

$$CO_2\ (г) = C\ (графит) + O_2\ (г) - \Delta H^0_{297},$$

$$2H_2O\ (ж) = 2H_2\ (г) + O_2\ (г) - 2\Delta H^0_{298}.$$

Значения ΔS^0_{298} вычислите с помощью постулата Планка.

41. Вычислите ΔG^0_{700} для следующих реакций:

$$2CO_2 = 2CO + O_2\ (1);\ CO + H_2O = CO_2 + H_2\ (2);$$

$$2HI = H_2 + I_2\ (3);\ CO + 2H_2 = CH_3OH\ (4);\ 3H_2 + N_2 = 2NH_3\ (5)$$

Величины ΔH^0_{298}, S^0_{298} и $C_P = f(T)$ найдите по справочнику [М.].

42. Определите изменение U, H, S, A и G и конечные значения V и T при адиабатическом расширении до $1{,}013 \cdot 10^5$ Па $1 \cdot 10^{-3}$ м³ кислорода, взятого при 298,2 К и $5{,}065 \cdot 10^5$ Па. Молярная теплоемкость кислорода при постоянном давлении 20,63 Дж/(моль·К), молярная энтропия при 298,2 К и $1{,}013 \cdot 10^5$ Па составляет 206 Дж/(моль·К).

43. Покажите, будет ли взаимодействовать этилен с водой при 298 К и $1{,}013 \cdot 10^5$ Па.

44. Покажите, будет ли взаимодействовать водород с кислородом при 180 К и $1{,}013 \cdot 10^5$ Па.

45. Покажите, будет ли взаимодействовать азот с водородом при 700 К и $1{,}013 \cdot 10^5$ Па.

46. Для реакции $^1/_2\ N_2 + {}^3/_2\ H_2 = NH_3$ дано:

$$\Delta G^0_T = 43\,540 + 29{,}7\ \lg T + 15{,}87 \cdot 10^{-3}\ T^2.$$

Вычислите для этой реакции ΔS^0_{298} и сопоставьте полученное значение с данными справочника [М.].

47. Для реакции $2H_2 + S_2 = 2H_2S$ дано

$$\Delta G^0_T = 168\,300 + 30{,}35\ T \lg T - 5{,}07 \cdot 10^{-3}\ T^2.$$

Вычислите ΔS^0_{298} и сопоставьте с данными справочника [М.].

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании (охлаждении) при постоянном давлении в интервале температур от T_1 до T_2 g кг вещества А, если известны его температуры плавления и кипения, теплоемкости в твердом, жидком и газообразном состояниях, теплоты плавления и испарения*.

№ варианта	Вещество А	g, кг	T_1, К	T_2, К
1	Br_2 (бром)	25	373	173
2	H_2O (вода)	45	421	223
3	Hg (ртуть)	40	193	673
4	CCl_4 (тетрахлорид углерода)	80	323	373
5	CH_2O_2 (муравьиная кислота)	10	393	273
6	$C_2HCl_2O_3$ (трихлоруксусная кислота)	15	160	350
7	CH_4O (метанол)	80	303	473
8	$C_2H_3ClO_2$ (хлоруксусиая кислота)	15	423	313
9	$C_2H_4O_2$ (уксусная кислота)	8	423	223
10	C_2H_6O (этаиол)	50	373	143
11	C_3H_6O (ацетон)	10	173	373
12	$C_4H_{10}O$ (этиловый эфир)	50	143	323
13	C_5H_{12} (*н*-пеитаи)	35	323	133
14	C_6H_6 (бензол)	1	383	273
15	C_6H_{12} (циклогексаи)	100	373	273
16	C_6H_{14} (*н*-гексаи)	10	173	373
17	C_7H_8 (толуол)	50	423	173
18	$C_6H_5NHCH_3$ (*п*-метиланилин)	40	423	303
19	$C_{10}H_8$ (нафталии)	25	328	523
20	$C_{10}H_8O$ (α-нафтол)	75	579	323
21	C_810_{10} (*о*-ксилол)	60	423	223

2. Определите ΔS, ΔU, ΔH, ΔA, ΔG при смешении V_A м³ газа А и V_B м³ газа В; $T = 298$ К. Начальное давление газов равно $1{,}01 \times \times 10^5$ Па. Конечный объем смеси $V_к = V_A + V_B$. Газы А и В и их объемы приведены в таблице на с. 95 (принять, что данные вещества подчиняются законам идеальных газов).

3. Вычислите возрастание энтропии при смешении V_A м³ газа А при температуре T_A и V_B м³ газа В при температуре T_B. Процесс осуществляется при $V = \text{const}$. Принять, что данные вещества подчиняются законам идеальных газов, начальное давление $1{,}013 \cdot 10^5$ Па, конечное давление смеси P (табл. на с. 95).

---

* Средние теплоемкости веществ во всех агрегатных состояниях, теплоты плавления и испареиия иайдите по справочнику [С. Х., т. 1]. Теплоты переходов из одиой модификации в другую не учитывать. При отсутствии данных принять, что теплоемкости не зависят от температуры. Значения теплоемкостей, отсутствующие в справочной литературе, вычислить приближенно, использовав даиные справочника [М.].

№ варианта	Газ A	$V_A \cdot 10^4$, м³	T_A, K	Газ B	$V_B \cdot 10^4$, м³	T_B, K	P, Па
1	H_2	1	303	N_2	2	290	101 325
2	H_2O	5	388	O_2	6	310	101 325
3	He	7	275	CO_2	8	290	131 722
4	He	1	277	H_2	5	303	303 975
5	CH_4	7	268	C_2H_2	9	288	172 252
6	CH_4	2	298	Ne	3	283	303 975
7	CO	3,3	268	C_2H_6	4	300	70 927
8	CO_2	6	280	N_2	7	310	141 855
9	CO_2	7	258	CO	9	278	40 530
10	CO_2	2	303	CH_4	4	289	810 060
11	C_2H_6	3	268	Xe	6	296	206 450
12	C_2H_6	8	313	CH_4	9	289	151 987
13	N_2	7	280	Cl_2	9	299	192 517
14	N_2	4	293	H_2O	7	383	101 325
15	O_2	6	333	N_2	8	297	506 625
16	O_2	1	333	H_2	4	290	101 325
17	O_2	1	303	Ar	3	298	101 325
18	F_2	4	281	Cl_2	5	292	182 385
19	Ne	1	278	N_2	8	296	50 662
20	Cl_2	5	243	N_2	7	278	50 662
21	Cl_2	1	308	Ar	7	292	253 312
22	Ar	1	276	He	6	291	151 987
23	Kr	2	276	CO_2	6	288	121 590
24	Kr	2	278	CO	7	308	40 530
25	Xe	3	263	F_2	6	286	172 252

4. Вычислите ΔS для процессов перехода 1 моль газа A из состояния 1 ($P_1 = 1{,}013 \cdot 10^5$ Па, $T_1 = 298$ K) в состояние 2 (P_2, T_2).

№ варианта	Газ A	$P_2 \cdot 10^{-2}$, Па	T_2, K	№ варианта	Газ A	$P_2 \cdot 10^{-2}$, Па	T_2, K	№ варианта	Газ A	$P_2 \cdot 10^{-2}$, Па	T_2, K
1	H_2	1,33	250	10	CO_2	13,33	750	18	F_2	13,33	400
2	H_2O	13,0	350	11	C_2H_6	133,30	800	19	Ne	133,3	450
3	He	133,0	400	12	C_2H_6	1333	850	20	Cl_2	1333	500
4	He	1330	450	13	N_2	1,33	900	21	Cl_2	1,33	550
5	CH_4	1,33	500	14	N_2	13,33	950	22	Ar	13,33	600
6	CH_4	13,3	550	15	O_2	133,3	1000	23	Kr	133,3	650
7	CO	133	600	16	O_2	1333	250	24	Kr	1333	700
8	CO_2	1330	650	17	O_2	1,33	350	25	Xe	1,33	750
9	CO_2	1,3	700								

5. Определите изменение следующих функций: 1) ΔS и ΔG при $P = \text{const}$; 2) ΔS и ΔA при нагревании газа на 100° ($V = \text{const}$). Данные для газов см. в задаче 3.

6. Имеются два сосуда, изолированные от внешней среды. В одном находится n_1 моль твердого, n_2 моль жидкого вещества A при темпера-

туре плавления, в другом n_1 моль твердого и n_2 моль жидкого вещества B при температуре плавления. Оба сосуда приводятся в соприкосновение. Определите, в каком направлении будет проходить процесс в системе; какое вещество — A или B — будет плавиться или затвердевать. При каких условиях система придет в равновесие (T, n_1, n_2)? Вычислите изменение энтропии системы при переходе из исходного состояния в равновесное. Обратим или необратим данный процесс? Для расчета воспользуйтесь следующими данными и справочником [С.Х.].

№ варианта	Вещество A	Вещество B	n_1	n_2	№ варианта	Вещество A	Вещество Б	n_1	n_2
1	H_2O	CH_3COOH	0,7	0,3	14	$C_3H_5(OH_3)$	CH_3COOH	0,4	0,6
2	H_2O	$C_3H_5(OH)_3$	0,6	0,4	15	$HCOOH$	$C_3H_5(OH)_3$	0,4	0,6
3	H_2O	$(CH_2)_6$	0,2	0,8	16	$HCOOH$	CH_3COOH	0,3	0,7
4	H_2O	$HCOOH$	0,4	0,6	17	$HCOOH$	$(CH_2)_6$	0,7	0,3
5	H_2O	$C_6H_5NH_2$	0,3	0,7	18	CH_3COOH	$(CH_2)_6$	0,4	0,6
6	C_6H_6	H_2O	0,5	0,5	19	C_3H_7COOH	n-$C_6H_4(CH_3)_2$	0,3	0,7
7	C_6H_6	$CH_3CO\,OH$	0,7	0,3	20	C_3H_7COOH	CH_3COOH	0,4	0,6
8	C_6H_6	$(CH_2)_6$	0,6	0,4	21	C_3H_7COOH	$(CH_2)_6$	0,2	0,8
9	C_6H_6	$C_3H_5(OH)_3$	0,3	0,7	22	C_3H_7COOH	$HCOOH$	0,6	0,4
10	C_6H_6	$HCOOH$	0,4	0,6	23	C_3H_7COOH	C_6H_6	0,7	0,3
11	n-$C_6H_4(CH_3)_2$	CH_3COOH	0,3	0,7	24	C_3H_7COOH	$C_3H_5(OH)_3$	0,5	0,5
12	$C_3H_5(OH)_3$	n-$C_6H_4(CH_3)_2$	0,2	0,8	25	C_3H_7COOH	C_6H_5COOH	0,1	0,9
13	$C_3H_5(OH)_3$	$(CH_2)_3$	0,3	0,7					

7. Вычислите W, ΔU, ΔH, ΔS для процессов перехода идеального газа из состояния 1 (P_1, T_1) в состояние 2 (P_2, T_2):

1) при изотермическом расширении и изобарическом нагревании;
2) при изотермическом расширении и изохорическом нагревании;
3) при адиабатическом расширении и изобарическом нагревании;
4) при адиабатическом расширении и изохорическом нагревании.

№ вариаита	Состояние 1		Состояние 2		№ варианта	Состояние 1		Состояние 2	
	P_1, Па	T_1, К	P_2, Па	T_2, К		P_1, Па	T_1, К	P_2, Па	T_2, К
1	101 325	273	506 625	540	6	202 650	300	121 590	700
2	101 325	273	60 795	560	7	243 180	300	162 120	600
3	84 060	285	40 530	600	8	263 445	285	182 385	700
4	121 590	298	70 927	590	9	172 252	298	162 120	500
5	151 987	280	81 060	600	10	162 120	300	81 060	400

8. Рассчитайте ΔH, ΔU, ΔS, ΔG для следующих процессов:

№ варианта	Процесс, условия протекания
1	H_2O (ж, 273 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па) = H_2O (тв, 273 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па)
2	H_2O (тв, 273 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па) = H_2O (тв, 263 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па)
3	H_2O (ж, 263 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па) = H_2O (ж, 273 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па)
4	H_2O (тв, 263 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па) = H_2O (ж, 263 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па)
5	H_2O (ж, 298 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па) = H_2O (ж, 273 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па)
6	H_2O (ж, 373 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па) = H_2O (г, 373 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па)
7	Идеальный газ (298 К, $P=1{,}01\cdot10^7$ Па) = Идеальный газ (298 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па)
8	Идеальный газ (298 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па) = Идеальный газ (298 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па)
9	H_2O (ж, 298 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па) = H_2O (г, 298 К, $P=3{,}03\cdot10^3$ Па)
10	C_6H_6 (ж, 353,1 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па) = C_6H_6 (г, 353,1 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па)
11	C_6H_6 (ж, 353,1 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па) = C_6H_6 (г, 353,1 К, $P=0{,}9\cdot10^5$ Па)
12	C_6H_6 (ж, 353,1 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па) = C_6H_6 (г, 353,1 К, $P=1{,}1\cdot10^5$ Па)
13	H_2O (ж, 373 К, $P=1{,}01\cdot10^5$ Па) = H_2O (г, 373 К, $P=0{,}8\cdot10^5$ Па)
14	H_2O (ж, 298 К, $P=1{,}1\cdot10^5$ Па) = H_2O (г, 298 К, $P=1{,}1\cdot10^5$ Па)

Из полученных результатов сделайте вывод о направлении процесса.

9. При переходе вещества (пары этого веществ подчиняются законам идеального газа) из жидкого состояния в газообразное при температуре T и давлении $1{,}01\cdot10^5$ Па расходуется теплота парообразования. Принять, что теплота испарения не зависит от температуры. Вычислите изменение энтропии, энергии Гиббса, энергии Гельмгольца, внутренней энергии, энтальпии и работу расширения 1 моль вещества в этом процессе. Определите изменение перечисленных функций, если пары 1 моль вещества А нагреваются от температуры T до $T + 25°$: а) изохорически, б) изобарически. На сколько градусов поднялась бы температура вещества, если бы изменение внутренней энергии при переходе из жидкого состояния в газообразное выражалось в повышении температуры? Необходимые данные возьмите из справочника [С. Х., т.1].

№ варианта	T, К	Вещество	№ варианта	T, К	Вещество	№ варианта	T, К	Вещество
1	20,4	H_2	10	283	CS_2	18	20	Ne
2	283	H_2O	11	273	C_2N_2	19	4	He
3	293	HCN	12	251	CNCl	20	262	SO_2
4	202	H_2S	13	73	N_2	21	231	Cl_2
5	189	HCl	14	239,7	NH_3	22	85	F_2
6	190	HBr	15	121	NO	23	210	Br_2
7	236	HI	16	184	N_2O	24	122	Kr
8	81	CO	17	85	O_2	25	165	Xe
9	194	CO_2						

ГЛАВА VIII
ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Основные уравнения и символы

[Г., с. 327—343; Д. с. 582—602]

Статистическая механика объясняет свойства веществ на основании свойств составляющих эти вещества молекул атомов, ионов, молекул комплексов и свободных радикалов. Как термодинамические свойства веществ, так и их реакционную способность можно рассчитать с помощью статистической механики при условии, что имеются сведения о молекулах вещества.

Связь между энтропией и термодинамической вероятностью выражается уравнением Больцмана

$$S = k \ln W. \qquad \text{(VIII.1)}$$

Термодинамическая вероятность системы W — число микросостояний, которые соответствуют данному макросостоянию при неизменном равновесном состоянии, определяемом параметрами P, T и V.

Внутренняя энергия вещества складывается из энергии поступательного $U_{\text{пост}}$, вращательного $U_{\text{вр}}$, внутреннего $U_{\text{ви}}$ движения и энергии молекулярного взаимодействия $U_{\text{вз}}$;

$$U = U_{\text{пост}} + U_{\text{вр}} + U_{\text{вн}} + U_{\text{вз}}. \qquad \text{(VIII.2)}$$

Если же система находится в идеальном газообразном состоянии, то энергия движения каждой молекулы складывается из составляющих:

$$E = E_{\text{пост}} + E_{\text{вр}} + E_{\text{вн.вр}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{эл}} + E_{\text{яд}}, \qquad \text{(VIII.3)}$$

где $E_{\text{пост}}$ — энергия поступательного движения молекулы; $E_{\text{вр}}$ — энергия вращательного движения молекулы; $E_{\text{вн.вр}}$ — энергия внутреннего вращения (энергия вращения одной группы атомов относительно другой внутри молекулы); $E_{\text{кол}}$ — энергия колебательного движения атомов в молекуле; $E_{\text{эл}}$ — энергия движения электронов в атомах; $E_{\text{яд}}$ — энергия внутриядерного движения.

Внутренняя энергия вещества может быть записана так:

$$U = \sum_i N_i E_i, \qquad \text{(VIII.4)}$$

где N_i — число молекул на i-м энергетическом уровне; E_i — энергия i-го энергетического уровня. Число молекул, заселяющих все энергетические уровни для 1 моль вещества, равно постоянной Авогадро:

$$\sum_i N_i = N_{\text{A}}. \qquad \text{(VIII.5)}$$

Определение внутренней энергии начинают с расчета энергии на нулевом энергетическом уровне. Внутренняя энергия нулевого энергетического уровня состоит из энергии внутриядерного движения, элект-

ронной энергии, энергии колебательного движения на нулевом колебательном квантовом уровне:

$$U-U_0=U_{\text{пост}}+U_{\text{вр}}+U_{\text{ви.вр}}+(U-U_0)_{\text{кол}}. \qquad \text{(VIII.6)}$$

Заселенность каждого возможного энергетического уровня находят по уравнению

$$N_i=N_0\,e^{-E_i/kT},\ (E_i=E_i-E_0), \qquad \text{(VIII.7)}$$

где N_0 — заселенность нулевого энергетического уровня; E_i — энергия i-го энергетического уровня; k — константа Больцмана. Энергетическому уровню соответствует определенная энергия.

Некоторые энергетические уровни вырождены, т. е. энергетическому уровню может соответствовать несколько различных состояний с одной и той же энергией:

$$N_i=\frac{N_0}{g_0}\,g_i\,e^{-E_i/kT}, \qquad \text{(VIII.8)}$$

где g_0 — степень вырождения нулевого энергетического уровня; g_i — степень вырождения i-го энергетического уровня. Для двухатомных молекул поступательное движение не вырождено, каждый вращательный уровень вырожден $(2j+1)$ раз, где j — вращательное квантовое число; колебательное движение не вырождено, каждый электронный уровень вырожден $(2S+1)$ раз, где S — суммарный спин молекулы. С учетом вырождения энергетических уровней

$$N_A=\frac{N_0}{g_0}\sum_i g_i\,e^{E_i/kT}, \qquad \text{(VIII.9)}$$

где

$$Q=\sum_i g_i\,e^{-E_i/kT}- \qquad \text{(VIII.10)}$$

молекулярная сумма по состояниям (представляет собой сумму множителей Больцмана, записанных для всех возможных энергетических состояний молекулы).

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

$$Q=g_1\,e^{-E_1/kT}+g_2e^{-E_2/kT}+g_3e^{-E_3/kT}+\ldots\ . \qquad \text{(VIII.11)}$$

Сумму по состояниям можно записать несколько иначе, если принять состояние молекулы с наиболее низкой энергией за нулевое, а соответствующую энергию нулевой энергии E_0 и вырожденность нулевого уровня обозначить g_0:

$$Q=g_0\,e^{-E_0/kT}+g_1\,e^{-E_1/kT}+g_2\,e^{-E_2/kT}+\ldots=\sum_i g_i\,e^{-E_i/kT}, \qquad \text{(VIII.12)}$$

тогда суммирование может быть 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 различимы 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. В системе, состоящей из N одинаковых молекул, каждая молекула может обладать одинаковым рядом энергетических состояний.

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

$$E_{i_1,\ i_2,\ \ldots,\ i_N} = E_{i_1} + E_{i_2} + \ldots + E_{i_N}. \qquad \text{(VIII.13)}$$

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

$$Z = \Sigma e^{(-E_{i_1} + E_{i_2} + \ldots + E_{i_N})/kT} = (\Sigma e^{-E_i/kT})^N = Q^N, \qquad \text{(VIII.14)}$$

где E_i — энергетическое состояние молекулы; Q — молекулярная сумма по состояниям.

При записи уравнения (VIII.14) имеется в виду суммирование по i отдельным уровням. В случае учета вырождения, когда несколько уровней обладают одинаковой энергией, можно записать

$$Z = \left(\sum_i g_i\, e^{-E_i/kT}\right)^N = Q^N, \qquad \text{(VIII.15)}$$

где g_i — степень вырождения (статистический вес).

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

Для неразличимых частиц. Рассмотрим систему, 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).

Сумму по состояниям идеального газа, состоящего из N одинаковых молекул, можно представить в виде

$$Z = \frac{1}{N!}\left(\sum_i g_i\, e^{-E_i/kT}\right)^N = \frac{1}{N!}\, Q^N. \qquad \text{(VIII.16)}$$

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

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

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

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right) = \frac{N}{N!} Q^{N-1}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right). \qquad \text{(VIII.17)}$$

Умножаем производную на kT^2 и делим на Z:

$$kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = kT^2 N \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right) = \frac{g_1 E_1}{Q} e^{-E_1/kT} +$$

$$+ \frac{g_2 E_2}{Q} e^{-E_2/kT} + \ldots + \frac{g_i E_i}{Q} e^{-E_i/kT}. \qquad \text{(VIII.18)}$$

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

$$U = kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right) = RT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right) =$$

$$= (E_1 N_1 + E_2 N_2 + \ldots + E_i N_i + \ldots) = \sum_i E_i N_i. \qquad \text{(VIII.19)}$$

Внутреннюю энергию удобнее рассчитывать по отдельным составляющим видам энергии движения:

$$U_{\text{пост}} = 1{,}5\ RT, \qquad \text{(VIII.20)}$$

$$U_{i,\text{вр}} = 0{,}5\ RT, \qquad \text{(VIII.21)}$$

где $U_{i,\text{вр}}$ — составляющая внутренней энергии вращательного движения для одной степени свободы вращения.

Двухатомные и линейные многоатомные молекулы имеют две степени свободы вращательного движения, нелинейные многоатомные молекулы — три степени свободы вращательного движения. Колебательная составляющая внутренней энергии

$$\left(\frac{U-U_0}{T}\right)_{\text{кол}} = \frac{R\frac{h\omega_i c}{kT}}{e^{h\nu/kT}-1} = \frac{R\frac{h\omega_i c}{kT}}{e^{h\omega_i C/kT}-1} = \frac{R\frac{\theta_i}{T}}{e^{\theta/T}-1}, \qquad \text{(VIII.22)}$$

где θ_i — приведенная температура.

Функция $\left(\frac{U-U_0}{T}\right)_{\text{кол}}$ для определенных значений θ_i/T для линейного гармонического осциллятора рассчитана и приводится в таблицах термодинамических функций Эйнштейна. Для многоатомных молекул колебательную составляющую внутренней энергии рассчитывают для

каждой степени свободы колебательного движения отдельно и суммируют по всем степеням свободы колебательного движения. Для двухатомных и линейных многоатомных молекул число колебательных степеней свободы

$$f_{\text{кол}} = 3n - 5, \tag{VIII.23}$$

для нелинейных многоатомных молекул

$$f_{\text{кол}} = 3n - 6, \tag{VIII.24}$$

где n — число атомов в молекуле. При наличии степей свободы внутреннего вращения у многоатомных молекул для одной степени свободы

$$U_{\text{вк.вр}} = 0{,}5RT. \tag{VIII.25}$$

Теплоемкость C_V для каждого вида движения рассчитывают по уравнению

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

$$= \frac{Nk}{R}\left[T^2\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2}\right) + 2T\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V\right]. \tag{VIII.26}$$

Для газов, состоящих из двухатомных молекул, изохорную теплоемкость определяют по уравнению

$$C_V = \frac{\mathrm{d}(U - U_0)}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T} 2{,}5RT + \frac{RT\,\theta/T}{e^{\theta/T} - 1}. \tag{VIII.27}$$

Теплоемкость удобнее рассчитывать по отдельным составляющим:

$$C_V = C_{V,\,\text{пост}} + C_{\text{вр}} + C_{\text{кол}}, \tag{VIII.28}$$

$$C_{V,\,\text{пост}} + C_{\text{вр}} = 2{,}5R, \tag{VIII.29}$$

$$C_{V,\,\text{кол}} = \frac{R\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2}. \tag{VIII.30}$$

В таблицах термодинамических функций Эйнштейна для линейного гармонического осциллятора функции

$$C_E = \frac{R\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} + 1)^2} \tag{VIII.31}$$

даются для определенных значений θ/T. Для многоатомных молекул колебательная составляющая теплоемкости равна сумме C_E по всем степеням свободы колебательного движения. При наличии у многоатомной молекулы степеней свободы внутреннего вращения следует учитывать еще $C_{V,\,\text{вн.вр}}$ — теплоемкость, приходящуюся на внутреннее вращение. Согласно (VIII.21) и (VIII.27) имеем

$$C_{V,\,\text{вн.вр}} = 0{,}5R. \tag{VIII.32}$$

Термодинамическая вероятность связана с суммой по состояниям системы следующим уравненнем:

$$\ln W = \ln Z + U/kT. \qquad \text{(VIII.33)}$$

Уравнение (VIII.33) содержит все основные сведения, которые термодинамика может дать относительно свойств системы и обеспечить логическую основу для всех термодинамических анализов. Сумма состояний Z определяется энергетическими уравнениями, 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. Из уравнения (VIII.33) следует

$$S = k\,[\ln Z + T\,(\partial \ln Z/\partial T)_V]. \qquad \text{(VIII.34)}$$

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

$$Z = Q^N/N!. \qquad \text{(VIII.35)}$$

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

$$\ln Z = N \ln Q - N \ln N + N. \qquad \text{(VIII.36)}$$

Подставляя уравнение (VIII.36) в уравнение (VIII. 34), получаем

$$S = N k\,[\ln Q - \ln N + 1 + T\,(\partial \ln Q/\partial T)_V]. \qquad \text{(VIII.37)}$$

Поступательную сумму по состоянию для молекулы можно рассчитать по уравнению

$$Q_{\text{пост}} = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} V. \qquad \text{(VIII.38)}$$

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

Если объем выражать через P и T по уравнению Менделеева — Клапейрона, то поступательная составляющая суммы состояний будет

$$Q_{\text{пост}} = \frac{(2\pi k)^{3/2} RM^{3/2} T^5 P^{-1}}{h^3 N_A^{5/2}} e. \qquad \text{(VIII.39)}$$

Натуральный логарифм поступательной составляющей суммы состояний

$$\ln Q_{\text{пост}} = 2{,}3026 \lg \frac{(2\pi k)^{3/2} Re}{h^3 N_A^{5/2}} + \frac{3}{2}\, 2{,}3026 \lg M +$$

$$+ \frac{5}{2}\, 2{,}3026 \lg T - 2{,}3026 \lg P. \qquad \text{(VIII.40)}$$

Выражая все постоянные величины в международной системе единиц (СИ), уравнение (VIII.40) принимает вид

$$\ln Q_{\text{пост}} = 3{,}4539 \lg M + 5{,}7565 \lg T - 2{,}3026 \lg P + 8{,}8612. \qquad \text{(VIII.41)}$$

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

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

$$S = N k [\ln Q + T (\partial \ln Q / \partial T)_V]. \qquad \text{(VIII.42)}$$

Сумма по состояниям для линейного жесткого ротатора имеет вид

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{kT}{Be\,\sigma}, \qquad \text{(VIII.43)}$$

где I — момент инерции молекулы; σ — число симметрии; B_e — вращательная постоянная. Гомоядерные двухатомные молекулы имеют степень симметрии $\sigma = 2$, гетероядерные — $\sigma = 1$. После подстановки в уравнение (VIII.43) постоянных величин и логарифмирования получим

$$\ln Q_{\text{вр}} = 2{,}3026 \lg I + 2{,}3026 \lg T - 2{,}3026 \lg \sigma + 104{,}5265. \qquad \text{(VIII.44)}$$

Вращательная составляющая суммы состояний для многоатомных молекул:

для сферически симметричного волчка

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{2\pi IkT}{h^3}\right)^{3/2}; \qquad \text{(VIII.45)}$$

для симметричного волчка

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{2\pi I_A k T}{h^2}\right)^{1/2} \frac{2\pi I_B k T}{h^2}; \qquad \text{(VIII.46)}$$

для асимметричного волчка

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2}{\sigma} \left(\frac{2\pi I_A k T}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi I_B k T}{h^2}\right)^{1/2} \left(\frac{2\pi I_C k T}{h^2}\right)^{1/2}. \qquad \text{(VIII.47)}$$

Логарифмируя уравнения (VIII.45) — (VIII.47) и подставляя постоянные величины в СИ, получаем

$$\ln Q_{\text{вр}} = 2{,}3026 \lg \left[8\pi^2 \left(\frac{2\pi k}{h^2}\right)^{3/2} \frac{1}{\sigma}\right] +$$

$$+ 0{,}5 \cdot 2{,}3026 \lg (I_A I_B I_C) + \frac{3}{2} \lg T = 0{,}5 \cdot 2{,}3026 \lg (I_A I_B I_C) +$$

$$+ 3{,}4539 \lg T - 2{,}3026 \lg \sigma + 157{,}3621. \qquad \text{(VIII.48)}$$

Произведение главных моментов инерции $I_A I_B I_C$ может быть рассчитано из векового уравнения (см. гл. VI)

$$I_A I_B I_C = \begin{vmatrix} +I_{xx} & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{xy} & +I_{yy} & -I_{yz} \\ -I_{xz} & -I_{yz} & +I_{zz} \end{vmatrix}. \qquad \text{(VIII.49)}$$

Для многоатомных молекул, в которых имеются группы атомов, способные свободно вращаться одна относительно другой, составляющую суммы состояний свободного внутреннего вращения вычисляют по уравнению

$$Q_{\text{вн.вр}} = \left(\frac{8\pi^3 k T I_{\text{прив}}}{h^2}\right)^{1/2} \frac{1}{\sigma}, \qquad \text{(VIII.50)}$$

где σ — число симметрии группы атомов; $I_{\text{прив}}$ — приведенный момент инерции внутреннего вращения;

$$I_{\text{прив}} = I_1 I_2/(I_1 + I_2). \qquad \text{(VIII.51)}$$

После подстановки в уравнение (VIII.51) постоянных величин, выражаемых в СИ, и логарифмирования получим

$$\lg Q_{\text{вн.вр}} = 0{,}5 \cdot 2{,}3026 \lg \frac{8\pi^3 k}{h^2} + 2{,}3026 \cdot 0{,}5 \lg T +$$

$$+ 0{,}5 \cdot 2{,}3026 \lg I_{\text{прив}} - 2{,}3026 \lg \sigma, \qquad \text{(VIII.52)}$$

$$\ln Q_{\text{вн.вр}} = 1{,}1513 \lg I_{\text{прив}} - 2{,}2026 \lg \sigma + 1{,}1513 \lg T + 52{,}8356. \qquad \text{(VIII.53)}$$

Колебательная составляющая суммы состояний для двухатомных молекул, обладающих одной степенью свободы колебательного движения, равна

$$Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-hc\omega^e/kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\theta/T}}, \qquad \text{(VIII.54)}$$

где ω_e — частота колебательного движения, м^{-1}; θ — характеристическая температура,

$$\theta = (hc/k)\,\omega_e = 1{,}4387 \cdot 10^{-2}\,\omega_e. \qquad \text{(VIII.55)}$$

Колебательная составляющая суммы состояний для многоатомных молекул, обладающих несколькими степенями свободы колебательного движения, равна:

$$Q_{\text{кол}} = \prod_{i=1}^{3n-6(5)} \frac{1}{1 - e^{\theta_i/T}} \qquad \text{(VIII.56)}$$

или

$$\ln Q = \sum_{i=1}^{3n-6\,(5)} \ln \frac{1}{1 - e^{-\theta_i/T}}. \qquad \text{(VIII.57)}$$

Подставляя это значение в уравнение для колебательной составляющей энтропии, получаем

$$S_{\text{кол}} = R\left[\frac{h\nu/kT}{e^{-h\nu/kT}} - \ln\left(1 - e^{-h\nu/kT}\right)\right]. \qquad \text{(VIII.58)}$$

Электронная составляющая суммы состояний для двухатомных молекул

$$Q_{\text{эл}} = g_{\theta,\text{эл}} = 2S + 1, \qquad \text{(VIII.59)}$$

где $g_{0,эл}$ — вырождение нулевого электронного уровня; S — суммарный спин электронов в молекуле. Терм электронного состояния молекулы определяется по уравнению (1.7).

Энтропия электронной составляющей равна

$$S_{T,эл} = R\, g_{0,эл}. \qquad \text{(VIII.60)}$$

Энтропия газа выражается через сумму состояний:

$$S_T = k \ln Z + k T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right). \qquad \text{(VIII.61)}$$

Энтропию газа, состоящего из двухатомных молекул, следует рассчитывать как сумму энтропий составляющих:

$$S_T = S_{пост} + S_{вр} + S_{кол} + S_{эл}. \qquad \text{(VIII.62)}$$

Для расчета поступательной составляющей энтропии $S_{пост}$ предварительно вычисляют $\ln Q$ и производную $\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)$: $\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right) = \frac{1{,}50}{T}$.

Тогда

$$S_{T,\,пост} = k \ln Z_{пост} + 1{,}5000 k N. \qquad \text{(VIII.63)}$$

Объединив уравнения (VIII. 44) и (VIII.34), получаем выражение для расчета вращательной составляющей энтропии:

$$S_{T,\,вр} = R \ln Q_{вр} + R. \qquad \text{(VIII.64)}$$

Колебательная составляющая энтропии находится по таблицам термодинамических функций Эйнштейна.

Энергия Гельмгольца равна

$$A - A_0 = U - TS = -k T \ln Z, \qquad \text{(VIII.65)}$$

а энергия Гиббса

$$G - G_0 = -k T \left[\ln Z - \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T\right]. \qquad \text{(VIII.66)}$$

Так как энергия Гиббса равна

$$G = A + PV = U - TS + PV, \qquad \text{(VIII.67)}$$

то для 1 моль идеального газа получим

$$G - H_0 = A - U_0 + RT = -k T \ln Z + RT = -RT \ln \frac{Q}{e}. \qquad \text{(VIII.68)}$$

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

$$U_0 = H_0 = A_0 = G_0. \qquad \text{(VIII.69)}$$

Энтальпия равна

$$H-H_0=kT\left[\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T}\right)+\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T\right], \qquad \text{(VIII.70)}$$

$$P=kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T; \quad PV=kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V}\right)_T. \qquad \text{(VIII.71)}$$

При расчете энтропии многоатомных молекул статистическим методом поступательную составляющую энтропии вычисляют аналогично поступательной составляющей для двухатомных молекул. Вращательную составляющую энтропии рассчитывают в зависимости от типа молекул. Колебательную составляющую энтропии для каждой степени свободы колебательного движения находят по таблице термодинамических функций Эйнштейна и суммируют по всем колебательным степеням свободы. При наличии внутреннего вращения составляющую энтропии $S_{\text{вк.вр}}$ определяют по уравнению (VIII.64) для каждой степени свободы внутреннего вращения и затем составляющие суммируют. Электронную составляющую энтропии вычисляют по уравнению (VIII. 60).

Функцию $\left(\frac{A-U_0}{T}\right)$ рассчитывают по уравнению

$$\left(\frac{A_T-U_0}{T}\right)=-k\ln Z. \qquad \text{(VIII.72}$$

Функцию $\left(\frac{A_T-U_0}{T}\right)$ рассчитывают как сумму составляющих по всем видам движения. Функцию $\left(\frac{A_T-U_0}{T}\right)_{\text{пост}}$ вычисляют по уравнению (VIII.41) для газов, состоящих из двухатомных и многоатомных молекул. Функцию $\left(\frac{A_T-U_0}{T}\right)_{\text{вр}}$ для двухатомных газов находят по уравнению (VIII. 44), для многоатомных газов в зависимости от типа молекул — по уравнениям (VIII.45), (VIII. 46) или (VIII.47). Функцию $\left(\frac{A_T-U_0}{T}\right)_{\text{кол}}$ для двухатомных молекул находят по таблицам термодинамических функций Эйнштейна. Для многоатомных молекул следует сложить составляющие функции по всем степеням свободы колебательного движения. Функцию $\left(\frac{A_T-U_0}{T}\right)_{\text{эл}}$ вычисляют по уравнению (VIII. 59). Для многоатомных молекул при наличии степеней свободы внутреннего вращения функцию $\left(\frac{A-U_0}{T}\right)_{\text{вн.вр}}$ определяют по уравнению (VIII.53). Функцию $\left(\frac{G-H_0}{T}\right)$ вычисляют из функции $\left(\frac{A-U_0}{T}\right)$:

$$\left(\frac{G-H_0}{T}\right)=\left(\frac{A-U_0}{T}\right)+R. \qquad \text{(VIII.73)}$$

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. Определите поступательную составляющую суммы состояний CO при $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па и 500 К.

Р е ш е н и е. После подстановки молекулярной массы, давления и температуры в уравнение (VIII. 39) получим

$$\ln Q_{\text{пост}} = 3{,}4539 \lg 28 + 5{,}7565 \lg 500 - 2{,}3026 \lg 1{,}0133 \cdot 10^5 + 8{,}8612 =$$
$$= 4{,}9983 + 15{,}5365 - 11{,}5262 + 8{,}8612 = 17{,}8669,$$
$$\lg Q_{\text{пост}} = 7{,}7607, \quad Q_{\text{пост}} = 5{,}764 \cdot 10^7.$$

2. Определите вращательную составляющую суммы состояний CO при 500 К. Момент инерции CO равен $14{,}49 \cdot 10^{-47}$ кг·м^2.

Р е ш е н и е. Вращательную составляющую суммы состояний определим по уравнению (VIII.44). Молекула CO гетероядерная, следовательно, $\sigma = 1$:

$$\ln Q_{\text{вр}} = 2{,}3026 \lg 14{,}49 \cdot 10^{-47} + 2{,}3026 \lg 500 - 2{,}3026 \lg 1 + 104{,}5265 = -$$
$$- 105{,}5487 - 6{,}2146 + 104{,}5265 = 5{,}1924,$$
$$\lg Q_{\text{вр}} = 2{,}2550, \quad Q_{\text{вр}} = 179{,}9.$$

3. Определите колебательную суммы состояний CO при 500 К, если частота колебательного движения составляет $2{,}170 \cdot 10^5$ м$^{-1}$.

Р е ш е н и е. Определим характеристическую температуру по уравнению (VIII. 55):

$$\theta = 1{,}4387 \cdot 10^{-2} \cdot 2{,}170 \cdot 10^5 = 3123,$$
$$\frac{\theta}{T} = \frac{3123}{500} = 6{,}245.$$

Колебательную составляющую суммы состояний вычислим по уравнению (VIII. 57):

$$Q_{\text{кол}} = \frac{1}{1 - e^{-6{,}245}} = \frac{1}{1 - 0{,}00194} = 1{,}0019.$$

4. Определите сумму состояний CO при $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па и 500 К.

Р е ш е н и е. Электронная составляющая суммы состояний CO равна единице ($g_{0,\ \text{эл}} = 1$), так как суммарный спин электронов равен нулю. У двухатомных молекул только одна степень свободы колебательного движения и отсутствует внутреннее вращение. По уравнению (VIII. 60) получим

$$Q = 5{,}764 \cdot 10^7 \cdot 179{,}9 \cdot 1{,}0019 = 1{,}0389 \cdot 10^{10}.$$

5. Определите долю молекул CO, находящихся на вращательном квантовом уровне $j = 5$, по отношению к нулевому колебательному уровню при 500 К, $Q_{\text{вр}} = 179{,}9$.

Р е ш е н и е. Из соотношения Больцмана получим

$$\frac{N_5}{N_A} = 2 \cdot (5+1) \frac{e^{-B_e 5(5+1)kT}}{Q_{\text{вр}}};$$

B_e найдем по уравнению (III.5):

$$B_e = \frac{(6,6256\cdot10^{-34})^2}{8\pi^2\,14,49\cdot10^{-47}} = \frac{5,5593\cdot10^{-69}}{14,49\cdot10^{-47}} = 0,3837\cdot10^{-22}\ \text{Дж},$$

$$\frac{N_5}{N_A} = 11\,\frac{e^{-30\cdot0,3837\cdot10^{-22}/(1,38054\cdot10^{-22}\cdot500)}}{179,9} =$$

$$= 11\,\frac{e^{-0,16679}}{179,9} = 0,0518.$$

6. Определите долю молекул CO, находящихся на колебательном квантовом уровне $v=1$ при 500 K, если $Z_{\text{кол}} = 1,0019$; $\omega_e = 2,170\times$ $\times10^5\ \text{м}^{-1}$; $\omega_e x_e = 13,37\cdot10^2\ \text{м}^{-1}$.

Р е ш е н и е. Для этого рассчитываем показатель степени экспоненты:

$$\frac{E_{\text{кол}}}{kT} = \frac{1,5hc\,\omega_e - 2,25hc\,\omega_e x_e}{1,38054\cdot10^{-23}\cdot500} = \frac{64,6537\cdot10^{-21} - 0,5975\cdot10^{-21}}{6,927\cdot10^{-21}} = 9,2473.$$

Долю молекул CO на колебательном уровне определяем по уравнению Больцмана

$$\frac{N_1}{N_A} = \frac{e^{-9,2473}}{Z_{\text{кол}}} = \frac{0,000096}{1,0019} = 0,0000958.$$

7. Определите поступательную составляющую внутренней энергии CO при 500 K.

Р е ш е н и е. Внутреннюю энергию поступательного движения определяем по уравнению (VIII.20):

$$U_{\text{пост}} = 1,5\cdot8,3143\cdot500 = 6,2357\cdot10^3\ \text{Дж/моль}.$$

8. Определите вращательную составляющую внутренней энергии CO при 500 K.

Р е ш е н и е. Вращательную составляющую внутренней энергии находим по уравнению (VIII.21). Молекула CO обладает двумя степенями свободы вращательного движения:

$$U_{\text{вр}} = 2\cdot0,5\cdot8,3143\cdot500 = 4,1571\cdot10^3\ \text{Дж/моль}.$$

9. Определите колебательную составляющую внутренней энергии CO при 500 K, если $\theta/T = 6,245$.

Р е ш е н и е. Величину $\left(\frac{U-U_0}{T}\right)_{\text{кол}}$ найдем по таблице термодинамических функций Эйнштейна как функцию θ/T [М.]:

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

Линейной интерполяцией находим

$$\begin{matrix}0{,}40-0{,}0193\\0{,}245-x\end{matrix}\quad x=0{,}0118.$$

$$\left(\frac{U-U_0}{T}\right)_{\text{кол}}=0{,}1243-0{,}0118=0{,}1125\ \text{Дж/(моль·К)},$$

$$(U-U_0)_{\text{кол}}=0{,}1125\cdot 500=0{,}0562\cdot 10^3\ \text{Дж/моль}.$$

10. Определите внутреннюю энергию CO при 500 К.

Р е ш е н и е. Электронная составляющая внутренней энергии равна нулю, степеней свободы внутреннего вращения у молекулы CO нет, отсюда

$$(U-U_0)_{500}=6{,}2357\cdot 10^3+4{,}1571\cdot 10^3+0{,}0562\cdot 10^3=10{,}4490\cdot 10^3\ \text{Дж/моль}.$$

11. Определите поступательную составляющую теплоемкости CO при 500 К при постоянном объеме.

Р е ш е н и е. Изохорную поступательную составляющую теплоемкости CO определим по уравнению (VIII. 20):

$$C_{V,\,\text{пост}}=1{,}5\cdot 8{,}3143=12{,}4715\ \text{Дж/(моль·К)}.$$

12. Определите вращательную составляющую теплоемкости CO при 500 К.

Р е ш е н и е. Вращательную составляющую теплоемкости рассчитаем по уравнению (VIII.21). Молекула CO обладает двумя степенями свободы вращательного движения, отсюда

$$C_{\text{вр}}=2\cdot 0{,}5\cdot 8{,}3143=8{,}3143\ \text{Дж/(моль·К)}.$$

13. Определите колебательную составляющую теплоемкости CO при 500 К, если $\theta/T = 6{,}245$.

Р е ш е н и е. Колебательную составляющую теплоемкости найдем по таблице термодинамических функций Эйнштейна для гармонического осциллятора:

θ/T	6,00	6,40
C_E	0,745	0,569

Линейной интерполяцией находим

$$\begin{matrix}0{,}40-0{,}176\\0{,}245-x\end{matrix}\quad x=0{,}1078.$$

$$C_{\text{E}}=0{,}745-0{,}108=0{,}637\ \text{Дж/(моль·К)}.$$

14. Определите теплоемкость $C^0_{P,500}$ CO при $1{,}0133\cdot 10^5$ Па и 500 К.

Р е ш е н и е. Согласно уравнениям $C^0_P = C_V + R$ и (VI.22) найдем

$$C^0_P=12{,}4715+8{,}3143+0{,}637+8{,}3143=29{,}7371\ \text{Дж/(моль·К)}.$$

15. Установите зависимость C^0_P от температуры. Уравнение зависимости представьте в виде $C^0_P = a + bT + cT^2$ в диапазоне температур от 298 до 1000 К.

Р е ш е н и е. По уравнению

$$C_P^0 = 3{,}5R + C_E = 29{,}100 + C_E$$

вычислим C_P^0 для температур от 298 до 1000 К через 100. Методом наименьших квадратов рассчитаем коэффициенты a, b и c.

T, К	$C_P^0 = y$	$\frac{T-300}{100} = x$	x^2	x^3	x^4	xy	x^2y
298	29,1297	—	—	—	—	—	—
300	29,1295	0	0	0	0	0	0
400	29,3073	1	1	1	1	29,3073	29,3073
500	29,7369	2	4	8	16	59,4738	118,9476
600	30,3511	3	9	27	81	91,0533	273,1599
700	31,0574	4	16	64	256	124,2296	496,9184
800	31,7541	5	25	125	625	158,7705	793,8525
900	32,4170	6	36	216	1296	194,5020	1167,0120
1000	33,0056	7	49	343	2401	231,0392	1617,2744
Σ	246,7589	28	140	784	4676	888,3757	4497,0721

Находим коэффициенты X, Y и Z сначала в уравнении типа

$$y = X + Y x + Z x^2.$$

Из таблицы подставляем соответствующие значения в эту формулу и получаем систему уравнений:

$$\left.\begin{aligned} 246{,}7589 &= 8X + 28Y + 140Z \\ 888{,}3757 &= 28X + 140Y + 784Z \\ 4497{,}0721 &= 140X + 784Y + 4676Z \end{aligned}\right\}$$

Решаем совместно два первых уравнения:

$$\begin{aligned} 1727{,}3123 &= 56X + 196Y + 980Z \\ 1776{,}7514 &= 56X + 280Y + 1568Z \\ \hline 49{,}4391 &= \qquad\quad 84Y + 588Z \end{aligned}$$

Решаем совместно два последних уравнения:

$$\begin{aligned} 4441{,}8785 &= 140X + 700Y + 3920Z \\ 4497{,}0721 &= 140X + 784Y + 4676Z \\ \hline 55{,}1936 &= \qquad\quad 84Y + 756Z \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 49{,}4391 &= 84Y + 588Z \\ 55{,}1936 &= 84Y + 756Z \\ \hline 5{,}7545 &= \qquad\quad 168Z \qquad Z = 0{,}03425 \end{aligned}$$

$$Y = \frac{49{,}4391 - 588 \cdot 0{,}03425}{84} = 0{,}3488,$$

$$X=\frac{246,7589-140\cdot0,03525-28\cdot0,3488}{8}=29,0247,$$

$$C_p^0=29,0247+0,3488x+0,03425x^2=29,0247+$$

$$+0,3488\left(\frac{T-300}{100}\right)+0,03425\left(\frac{T-300}{100}\right)^2=29,0247+$$

$$+0,003488T-3\cdot0,3488+0,03425T^2\cdot10^{-4}-600\cdot10^{-4}T-9.$$

Окончательно уравнение зависимости имеет вид:

$$C_p^0=28,?866+1,433\cdot10^{-3}T+2,426\cdot10^{-6}T^2.$$

16. Определите внутреннюю энергию метанола при $1,0133\cdot10^5$ Па и 500К.

Р е ш е н и е. Расчет поступательной составляющей внутренней энергии многоатомных молекул не отличается от расчета для двухатомных молекул. Согласно уравнению (VIII.20)

$$U_{\text{пост}}=1,5RT=1,5\cdot8,3143\cdot500=6,2357\cdot10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Молекула метанола имеет три степени свободы вращательного движения. Следовательно, вращательная составляющая внутренней энергии будет

$$U_{\text{вр}}=3\cdot0,5RT=1,5\cdot8,3143\cdot500=6,2357\cdot10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Молекула метанола обладает одной степенью свободы внутреннего вращения. Составляющую внутренней энергии внутреннего вращения определяем по уравнению (VIII.25):

$$U_{\text{вн.вр}}=0,5\cdot8,3143\cdot500=2,0785\cdot10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Для определения колебательной составляющей внутренней энергии необходимо суммировать 11 слагаемых, которые находим по экспериментальным значениям частот колебаний и вырождений колебаний в таблицах термодинамических функций Эйнштейна для гармонического осциллятора:

$\omega_e\cdot10^{-5}$, м$^{-1}$	Вырождение*	$\Theta/500$	$\left(\frac{U-U_0}{T}\right)$, Дж/(моль·К)	C_E, Дж/(моль·К)
3,683		10,598	0,0025	0,025
2,976	2	8,564	0,0145	0,118
2,845		8,187	0,0193	0,158
1,455	2	4,187	0,537	2,285
1,340		3,856	0,693	2,730
1,116	2	3,211	1,121	3,751
1,031		2,967	1,338	4,186

* В отличие от двухатомных молекул, у которых колебательное движение атомов не вырождено, у многоатомных молекул при наличии симметрии возможно совпадение нескольких частот по величине. Такие колебания называются вырожденными.

$$(U-U_0)_{\text{кол}}=\left(\frac{U-U_{\text{кол}}}{T}\right)500=6,7281\cdot500=3,3640\cdot10^3 \text{ Дж/моль}.$$

У веществ, состоящих из многоатомных молекул, в отличие от веществ, состоящих из двухатомных молекул, колебательная составляющая внутренней энергии вносит заметный вклад в общую величину внутренней энергии даже при невысоких температурах:

$$(U-U_0)_{500}=6{,}2357\cdot10^3+6{,}2357\cdot10^3+2{,}0785\cdot10^3+$$
$$+3{,}3640\cdot10^3=17{,}9139\cdot10^3\ \text{Дж/моль}.$$

17. Определите изобарную теплоемкость метанола при $1{,}0133\cdot10^5$ Па и 500 К.

Р е ш е н и е. Поступательную составляющую теплоемкости для многоатомных молекул рассчитываем по уравнению (VIII.26):

$$C_{V,\,\text{пост}}=1{,}5\cdot8{,}3143=12{,}4715\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Молекула метанола имеет три степени свободы вращательного движения, следовательно, вращательная составляющая теплоемкости будет

$$C_{V,\,\text{вр}}=1{,}5\cdot8{,}3143=12{,}4715\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Молекула метанола имеет одну степень свободы внутреннего вращения, следовательно, составляющая теплоемкости внутреннего вращения будет

$$C_{V,\,\text{вн.вр}}=0{,}5\cdot8{,}3143=4{,}1571\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Колебательную составляющую теплоемкости получим суммированием 11 слагаемых, которые находим по таблице термодинамических функций Эйнштейна для каждого значения θ/T. Величины θ/T приведены в таблице на с. 112, в которой также приведены значения C_E для всех 11 степеней свободы колебательного движения:

$$C_{V,\,\text{кол}}=\sum_{i=1}^{11}C_{E_i}=23{,}578\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Изохорная теплоемкость будет равна сумме составляющих:

$$C_{V,\,500}=12{,}4715+12{,}4715+4{,}1571+23{,}578=52{,}678\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Изобарная теплоемкость

$$C^0_{P,\,500}=52{,}678+8{,}314=60{,}992\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

18. Определите функцию $(H^0-H^0_0)_{500}$ для метанола, если $(U-U_0)_{500}=17{,}9139\cdot10^3$ Дж/моль.

Р е ш е н и е. Для идеального газа, согласно уравнению (VI.3),

$$(H_0-H^0_0)=17{,}9139\cdot10^3+8{,}3143\cdot500=22{,}0711\cdot10^3\ \text{Дж/моль}.$$

19. Определите энтропию CO при $1{,}0133\cdot10^5$ Па и 500 К.

Р е ш е н и е. Энтропию определяем по уравнению (VIII.61). По уравнению (VIII.40) находим $\ln Q_{\text{пост}}$, отсюда находим производную — она равна $1{,}5\ 1/T$. Тогда по уравнению (VIII.61) получаем

$$S_{\text{пост}}=(3{,}4539\ \lg28+5{,}7565\ \lg500-2{,}3026\ \lg1{,}0133\cdot10^5+$$
$$+8{,}8612+1{,}5000)\ 8{,}3143=161{,}0472\ \text{Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

По уравнению (VIII.43) рассчитаем $\ln Z_{вр}$ и производную $\left(\frac{\partial \ln Z_{вр}}{\partial T}\right)_V$. Тогда

$$S_{вр} = (2{,}3026 \lg 14{,}49 \cdot 10^{-47} + 2{,}3026 \lg 500 + 104{,}5265 - 2{,}3 \lg 2 + 1{,}0000)\ 8{,}3143 = 51{,}4854 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Колебательную составляющую энтропии находим на основании θ/T по таблице термодинамических функций Эйнштейна для гармонического осциллятора:

θ/T	6,00	6,40
$S_{кол}$	0,146	0,100

Линейной интерполяцией находим

$$\frac{0{,}40 - 0{,}046}{0{,}245 - x} \qquad x = 0{,}028.$$

Следовательно, $S_{кол} = 0{,}118$ Дж/(моль·К). Электронная составляющая энтропии CO равна нулю, так как суммарный спин электроиов равен нулю. Энтропия CO равна сумме составляющих поступательной, вращательной и колебательной энтропий:

$$S^0_{500} = 161{,}0472 + 51{,}4854 + 0{,}118 = 212{,}6506 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

20. Определите энтропию метанола при $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па и 500 К.

Р е ш е н и е. Энтропию метанола определяем суммированием составляющих энтропий поступательной, вращательной, внутреннего вращения и колебательной.

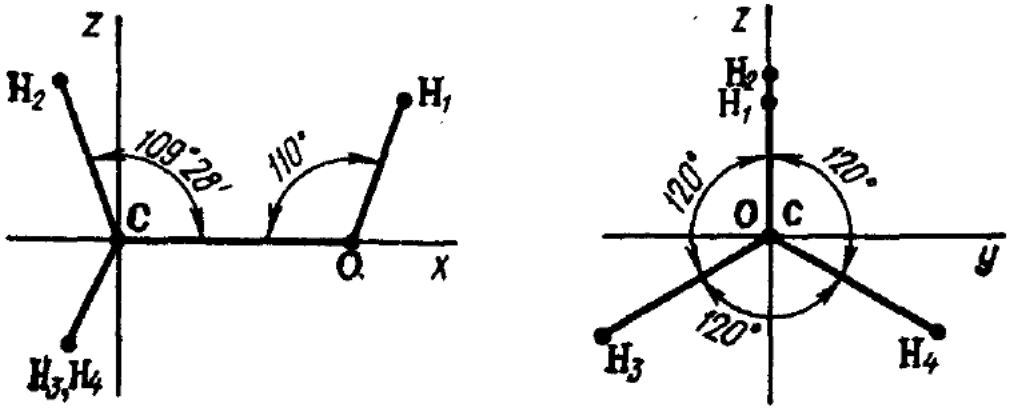


Рис. 12. Проекция и геометрические параметры молекулы CH_3OH для вычисления произведений моментов инерцин

Поступательную составляющую энтропии вычисляем по уравнению (VIII. 34), предварительно определив $\ln Q_{пост}$, и затем находим производную $\left(\frac{\partial \ln Q_{пост}}{\partial T}\right)_V$. Тогда

$$S_{пост} = (3{,}4539 \lg 32 + 5{,}7565 \lg 500 - 2{,}3026 \lg 1{,}0133 \cdot 10^5 + 8{,}8612 + 1{,}5000)\ 8{,}3143 = 162{,}7142 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Вращательную составляющую энтропии рассчитываем по уравнению (VIII.34). Для вычисления вращательной суммы состояний необходимо знать произведение главных моментов инерции. Для определения произведения главных моментов инерции необходимые величины сведем в таблицу. Выберем за начало координат ядро атома углерода. Ось x совпадает с направлением связи C — O. На рис. 12 показаны равновесные межъядерные расстояния и углы между направлениями связей и представлены две проекции в плоскостях xz и yz.

Атом	$m\cdot10^{26}$, кг	$x\cdot10^{10}$, м	$y\cdot10^{10}$, м	$z\cdot10^{10}$, м
C	1,992	0	0	0
O	2,656	1,43	0	0
H_1	0,166	$1{,}43+0{,}96\cos 70°=1{,}76$	0	$0{,}96\sin 70°=0{,}90$
H_2	0,166	$1{,}11\cos 109°28'=-0{,}37$	0	$1{,}11\sin 70°32'=1{,}05$
H_3	0,166	—0,37	$1{,}11\cos 240°=-0{,}96$	$1{,}11\sin 240°=-0{,}56$
H_4	0,166	—0,37	0,96	—0,56

$$\sum_{i=1}^{6} m_i = 5{,}312\cdot10^{-26}\ \text{кг}.$$

Атом	C	O	H_1	H_2	H_3	H_4	Σ
$x^2\cdot10^{20}$	0	2,045	3,098	0,137	0,137	0,137	
$y^2\cdot10^{20}$	0	0	0	0	0,922	0,922	
$z^2\cdot10^{20}$	0	0	0,810	1,103	0,314	0,314	
$xy\cdot10^{20}$	0	0	0	0	0,355	—0,355	
$xz\cdot10^{20}$	0	0	1,584	—0,389	0,207	0,207	
$yz\cdot10^{20}$	0	0	0	0	0,538	—0,538	
$mx\cdot10^{36}$	0	3,798	0,292	—0,061	—0,061	—0,061	3,907
$my\cdot10^{36}$	0	0	0	0	—0,159	0,159	0
$mz\cdot10^{36}$	0	0	0,149	0,174	—0,093	—0,093	0,137
$mxy\cdot10^{46}$	0	0	0	0	0,059	—0,059	0
$mxz\cdot10^{46}$	0	0	0,263	—0,065	0,034	0,034	0,266
$myz\cdot10^{46}$	0	0	0	0	0,089	—0,089	0
$m(x^2+y^2)\cdot10^{46}$	0	5,432	0,514	0,023	0,176	0,176	6,321
$m(x^2+z^2)\cdot10^{46}$	0	5,432	0,649	0,206	0,075	0,075	6,437
$m(y^2+z^2)\cdot10^{46}$	0	0	0,134	0,183	0,205	0,205	0,727

Решение векового уравнения (см. гл. IV) дает следующие моменты инерции:

$$I_{xx}=0{,}727\cdot10^{-46}-\frac{0+0{,}019\cdot10^{-72}}{5{,}312\cdot10^{-26}}=0{,}727\cdot10^{-46}-0{,}004\cdot10^{-46}=0{,}723\cdot10^{-46};$$

$$I_{yy}=6{,}437\cdot10^{-46}-\frac{15{,}265\cdot10^{-72}+0{,}019\cdot10^{-72}}{5{,}312\cdot10^{-26}}=$$

$$=6{,}437\cdot10^{-46}-2{,}877\cdot10^{46}=3{,}560\cdot10^{-46};$$

$$I_{zz} = 6{,}321 \cdot 10^{-46} - \frac{15{,}265 \cdot 10^{-72} + 0}{5{,}312 \cdot 10^{-26}} = 6{,}321 \cdot 10^{-46} - 2{,}874 \cdot 10^{-46} = 3{,}447 \cdot 10^{-46};$$

$$I_{xy} = 0 - \frac{0}{5{,}312 \cdot 10^{-26}} = 0;$$

$$I_{xz} = 0{,}266 \cdot 10^{-46} - \frac{0{,}535 \cdot 10^{-72}}{5{,}312 \cdot 10^{-26}} = 0{,}266 \cdot 10^{-46} - 0{,}101 \cdot 10^{-46} = 0{,}165 \cdot 10^{-46};$$

$$I_{yz} = 0 - \frac{0}{5{,}312 \cdot 10^{-72}} = 0.$$

Произведение главных моментов инерции будет равно:

$$I_A I_B I_C = I_{xx} (I_{yy} I_{zz} - I_{yz} I_{yz}) - I_{xy} (I_{xy} I_{zz} + I_{yz} I_{xz}) -$$
$$- I_{xz} (I_{xy} I_{yz} + I_{yy} I_{xz});$$
$$I_A I_B I_C = 0{,}723 \cdot 10^{-46} (3{,}560 \cdot 10^{-46} \cdot 3{,}447 \cdot 10^{-46} - 0 \cdot 0) -$$
$$- 0{,}165 \cdot 10^{-46} (0 \cdot 0 + 3{,}560 \cdot 10^{-46} \cdot 0{,}165 \cdot 10^{-46}) =$$
$$= 0{,}723 \cdot 3{,}560 \cdot 3{,}447 \cdot 10^{-138} - 0{,}165 \cdot 3{,}560 \cdot 0{,}165 \cdot 10^{-138} = 8{,}775 \cdot 10^{-138}.$$

Подставляем произведение главных моментов инерции в уравнение (VIII.43) и находим $\ln Q_{вр}$ и $\left(\frac{\partial \ln Q_{вр}}{\partial T}\right)_V$. Молекула CH_3OH несимметричная. Подставив полученные значения в (VIII.34), получим

$$S_{вр} = (1{,}1513 \lg 8{,}775 \cdot 10^{-138} + 3{,}4539 \lg 500 - 2{,}3026 \lg 1 +$$
$$+ 157{,}3621 + 1{,}5000)\, 8{,}3143 = 10{,}3907 \cdot 8{,}3143 = 86{,}3914 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Составляющую энтропии внутреннего вращения рассчитываем по уравнению (VIII.42). В молекуле метанола группа атомов CH_3 вращается относительно группы OH. Можно считать, что вращение этих групп происходит свободно, так как C — O обладает σ-связью. Отсюда энергия вращения превышает энергию потенциального барьера. Найдем приведенный момент инерции:

$$I_{CH_3} = 3 m_H (r_{C-H} \sin 70°31')^2 =$$
$$= 3 \cdot 0{,}166 \cdot 10^{-26} (1{,}11 \cdot 10^{-10}\, 0{,}943)^2 = 5{,}454 \cdot 10^{-47} \text{ кг·м}^2;$$
$$I_{OH} = 1 \cdot 0{,}166 \cdot 10^{-26} (0{,}96 \cdot 10^{-10} \sin 70°)^2 =$$
$$= 1 \cdot 0{,}166 \cdot 10^{-26} (0{,}96 \cdot 0{,}940 \cdot 10^{-10})^2 = 1{,}351 \cdot 10^{-47} \text{ кг/м}^2;$$
$$I_{прив} = \frac{5{,}454 \cdot 10^{-47} \cdot 1{,}351 \cdot 10^{-47}}{5{,}454 \cdot 10^{-47} + 1{,}351 \cdot 10^{-47}} = 1{,}083 \cdot 10^{-47} \text{ кг·м}^2.$$

Число симметрии равно произведению степени симметрии групп CH_3 и OH: $\sigma = 3 \cdot 1 = 3$. Тогда

$$S_{вн.вр} = (1{,}1513 \lg\ 1{,}083 \cdot 10^{-47} - 2{,}3026 \lg 3 + 1{,}1513 \lg 500 +$$
$$+ 52{,}8356 + 0{,}5000)\, 8{,}3143 = (0{,}7731 + 0{,}5000)\, 8{,}3143 =$$
$$= 1{,}2731 \cdot 8{,}3143 = 10{,}5849 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Колебательную составляющую энтропии находим по значению θ/T для всех 11 степеней свободы колебательного движения. Значения частот колебаний, вырождений, θ/T и найденные в таблице термодинамических функций Эйнштейна для гармонического осциллятора энтропии приведены ниже:

$\omega_e \cdot 10^{-5}$, м$^{-1}$ . .	3,683	2,976	2,845	1,455	1,340	1,166	1,034	1,031
Вырождение . . .		2		2		2		
θ/T	10,598	8,564	8,187	4,187	3,856	3,211	2,975	2,967
$S_{кол}$	0,000	0,015	0,021	0,663	0,872	1,465	1,767	1,779

$$S_{кол} = \sum_{i=1}^{i=11} S_{i,\ кол} = 8{,}725 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Суммированием составляющих энтропии получим энтропию при заданных условиях:

$$S^0_{500} = 162{,}7142 + 86{,}3914 + 10{,}5849 + 8{,}725 = 268{,}416 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Электронная составляющая энтропии равна нулю, так как суммарный спин электронов равен нулю.

21. Определите функцию $\left(\frac{G^0_{500} - H^0_0}{T}\right)$ для метанола при 500 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па.

Р е ш е н и е. Для определения функции $\left(\frac{G^0 - H^0_0}{T}\right)$ вычислим сначала функцию $\left(\frac{A_T - U_0}{T}\right)$ по уравнению (VIII.65), суммируя все составляющие по всем 18 степеням свободы движения:

$$\left(\frac{A_T - U_0}{T}\right)_{пост} = -8{,}3143\ (3{,}4539 \lg 32 + 5{,}7565 \lg 500 -$$

$$- 2{,}3026 \lg 1{,}0133 \cdot 10^5 + 8{,}8612) = -8{,}3143 \cdot 18{,}0704 = -150{,}2427 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$\left(\frac{A_T - U_0}{A}\right)_{вр} = -8{,}3143\ (1{,}1513 \lg 8{,}775 \cdot 10^{-138} + 3{,}4539 \lg 500 -$$

$$- 2{,}3026 \lg 1 + 157{,}3621) = -8{,}3143 \cdot 8{,}8907 = -73{,}9199 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$\left(\frac{A_T - U_0}{T}\right)_{вн.вр} = -8{,}3143\ (1{,}1513 \lg 1{,}083 \cdot 10^{-47} - 2{,}3026 \lg 3 +$$

$$+ 1{,}1513 \lg 500 + 52{,}8356) = -8{,}3143 \cdot 0{,}7731 = -6{,}4278 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Колебательную составляющую функции $\frac{A_T - U_0}{T}$ находим по значениям θ/T для всех степеней свободы колебательных движений:

$\omega_e \cdot 10^{-5}$, м$^{-1}$	3,683	2,976	2,845	1,455	1,340	1,116	1,034	1,031
θ/T	10,598	8,564	8,187	4,187	3,856	3,211	2,975	2,967
Вырождение		2		2		2		
$\left(\frac{A_T - U_0}{T}\right)_{кол}$	0,000	0,000	0,001	0,128	0,179	0,343	0,438	0,411

Тогда

$$\left(\frac{A_T - U_0}{T}\right)_{\text{кол}} = -2{,}001 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$\left(\frac{A_{500} - U_0}{T}\right) = -150{,}2427 - 73{,}9199 - 6{,}4278 - 2{,}001 = -232{,}591 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$\left(\frac{G^0_{500} - H^0_0}{T}\right) = -232{,}591 + 8{,}3143 = -224{,}277 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

22. Определите функцию $(H^0_{500} - H^0_{298})$ для метанола.

Р е ш е н и е. Воспользуемся табличным значением величины $(H^0_{298} - H^0_0)$ из справочника [М.]: $(H^0_{298} - H^0_0) = 11{,}435$ кДж/моль.

Тогда

$$(H^0_{500} - H^0_{298}) = (H^0_{500} - H^0_0) - (H^0_{298} - H^0_0) = 22{,}0711 \cdot 10^3 - 11{,}435 \cdot 10^3 = 10{,}636 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

23. Система состоит из десяти частиц, распределенных на четырех энергетических уровнях, имеющих относительные величины энергии 1, 2, 3 и 4 и общую относительную энергию, равную 20. Определите, какое из различных распределений может быть осуществлено наибольшим числом способов.

Р е ш е н и е. Одно возможное распределение десяти частиц на энергетических уровнях таково, что все десять частиц располагаются на энергетическом уровне 2. В этом случае общая энергия системы составит 20.

Согласно уравнению

$$W = \frac{N!}{N_1!\, N_2!\, N_3! \ldots N_n!}$$

получим только один способ, которым это распределение можно осуществить, т. е. обмен частиц на том же уровне не дает нового состояния системы.

Второе распределение может быть получено перемещением одной частицы с уровня 2 на уровень 1 и другой частицы с уровня 2 на уровень 3. Общая энергия равна 20. Расчет по уравнению дает значение W, равное 90.

Таким образом, это распределение можно осуществить 90 различными способами.

Если в первоначальном распределении две частицы перемещаются с уровня 2 на уровень 1, а две другие частицы — с уровня 2 на уровень 3, то общая энергия составит 20. При этом W равно 1260. При перемещении трех частиц с уровня 2 на уровень 1 и трех частиц с уровня 2 на уровень 3 общая энергия останется равной 20, но W возрастет до 4200.

Для этой системы значения W могут быть вычислены для всех распределений, имеющих общую энергию 20. Результаты приведены в таблице.

Распределение частиц для $N=10$, $k=4$ и общей энергии $E=20$

№ п/п	Уровни энергии				W	Число состояний, %
	1	2	3	4		
1	0	10	0	0	1	—
2	1	8	1	0	90	0,2
3	5	0	5	0	252	0,6
4	2	7	0	1	360	0,8
5	6	1	0	3	840	1,9
6	6	0	2	2	1260	2,8
7	2	6	2	0	1260	2,8
8	4	2	4	0	3150	7,0
9	4	4	0	2	3150	7,0
10	3	4	3	0	4200	9,4
11	3	5	1	1	5040	11,2
12	5	1	3	1	5040	11,2
13	5	2	1	2	7560	17,0
14	4	3	2	1	12 600	28,1

В задаче отмечено 44803 способа осуществления заданных условий. Из них около 28 % принадлежнт одному конкретному распределению.

ЗАДАЧИ

1. Определите поступательную составляющую суммы состояний F_2 при 298 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па.

2. Определите вращательную составляющую суммы состояний F_2 прн 298 К. Необходимые данные возьмите нз справочника [М.].

3. Определите колебательную составляющую суммы состояний при 298 К. Необходимые данные возьмите из справочника [М.].

4. Определите электронную составляющую суммы состояний F_2. Необходимые данные возьмите из справочника [М.].

5. Определите сумму состояний F_2 при 298 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па. Необходимые данные возьмите из справочника [М.].

6. Определите сумму состояний F_2 при 298 К и $0{,}5 \cdot 10^5$ Па. Необходимые величины возьмите из справочника [М.].

7. Определите сумму состояний F_2 при 1000 К н $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па. Необходимые данные возьмите из справочника [М.].

8. Определите сумму состояний HI при 100 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па. Необходимые данные возьмите из справочника [М.].

9. Определите поступательную составляющую суммы состояний метана при 1000 К н $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па. Необходнмые данные возьмите из справочника [М.].

10. Определите вращательную составляющую суммы состояний метана при 1000 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па. Необходимые данные возьмнте из справочника [М.].

11. Определите колебательную составляющую суммы состояний метана при 1000 К, еслн вырождения колебаний $\nu_s \sim 1$, $\nu_{as} \sim 3$

$\delta_s = 2$ и $\delta_{as} = 3$. Необходимые частоты колебаний возьмите из справочника [М.].

12. Определите электронную составляющую суммы состояний метана при 1000 К.

13. Определите сумму состояний метана при 1000 К и $1{,}0133 \times \times 10^5$ Па. Необходимые данные возьмите из справочника [М.].

14. Определите сумму состояний CH_3Br при 298 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па, если межъядерные расстояния С — Н 1,09; С — Br $1{,}91 \cdot 10^{-8}$ см; углы между направлениями химических связей $<$ HCN 111°, $<$ BrCH 107°57′. Число симметрии равно 3. Частоты колебаний и вырождения (указаны в скобках): 618 (1), 953 (2), 1290 (1), 1453 (2), 2965 (1) и 3082 (2). Вырождение нулевого электронного уровня равно единице.

15. Определите поступательную составляющую внутренней энергии O_2 при 1000 К.

16. Определите вращательную составляющую внутренней энергии O_2 при 1000 К.

17. Определите колебательную составляющую внутренней энергии O_2 при 1000 К. Необходимые данные возьмите из справочника [М.].

18. Определите внутреннюю энергию $(U - U_0)$ и энтальпию $(H^0 - H_0^0)$ O_2 при 1000 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па. Необходимые данные возьмите из справочника [М.].

19. Определите внутреннюю энергию и энтальпию O_2 при 1000 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па. Рассчитайте $(H^0 - H_{298}^0)_{1000}$. Необходимые данные возьмите из справочника [М.]. Результаты сопоставьте со справочной величиной [М.].

20. Определите теплоемкость C_p^0 кислорода при $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па и и 298 и 1000 К. Необходимые данные возьмите из справочника [М.]. Результаты сопоставьте со справочными данными [М.].

21. Определите внутреннюю энергию и энтальпию метана при 298 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па. Необходимые данные возьмите из справочника [М.]. Полученные величины сопоставьте со справочными данными [М.].

22. Определите внутреннюю энергию и энтальпию CH_3Br при 298 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па. Частоты колебаний ($см^{-1}$) и вырождения (указаны в скобках): 618 (1), 953 (2), 1290 (1), 1453 (2), 2965 (1), 3082 (2).

23. Определите поступательную составляющую изохорной теплоемкости метана при 1000 К.

24. Определите вращательную составляющую теплоемкости метана при 1000 К.

25. Определите колебательную составляющую теплоемкости метана при 1000 К. Значения волновых чисел колебательного движения в молекуле метана возьмите из справочника [М.]. Вырождения колебаний $\nu_s \sim 1$; $\nu_{as} \sim 3$; $\delta_s \sim 2$; $\delta_{as} \sim 3$.

26. Определите теплоемкость C_p^0 метана при 1000, К, если вырождения колебаний $\nu_s \sim 1$; $\nu_{as} \sim 3$; $\delta_s \sim 2$; $\delta_{as} \sim 3$. Значения волновых чисел колебаний в молекуле метана возьмите из справочника [М.].

27. Определите теплоемкость метана C_p^0 при 298 К. Необходимые частоты колебаний возьмите из справочника [М.]. Вырождения коле-

баний $\nu_s \sim 1$; $\nu_{as} \sim 3$; $\delta_s \sim 2$; $\delta_{as} \sim 3$. Полученную величину сопоставьте со справочной [М.].

28*. Определите теплоемкость CCl_4 в состоянии идеального газа в интервале температур от 300 до 1000 К через 100 К. Необходимые данные о частотах колебаний и вырождения возьмите из справочника [М.]. По методу наименьших квадратов выведите зависимость теплоемкости CCl_4 от температуры в виде уравнения $C_P^0 = a + bT + cT^2$.

29. Вычислите теплоемкость C_P^0 водяного пара при 1000 К. Необходимые данные о частотах колебаний возьмите из справочника [М.].

30. Вычислите теплоемкость C_P^0 диоксида углерода при 1000 К. Необходимые данные о частотах колебаний возьмите из справочника [М.].

31. Определите, сколькими способам можно расположить систему из девяти различных частиц в трех сосудах так, чтобы в первом сосуде было две, во втором — три и в третьем — четыре частицы.

32. Вычислите, при какой температуре атомная энтропия аргона при $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па будет равна 179,9 Дж/(моль·К), если электронная составляющая суммы состояний аргона равна единице.

33. Вычислите, при каком давлении атомная энтропия атомарного иода при 2000 К равна 208, 718 Дж/(моль·К), если статистический вес нулевого электронного уровня равен четырем.

34. Оксид углерода и азот — двухатомные газы с одинаковыми молекулярными массами. При 298 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па они имеют теплоемкости 29,15 и 29,10 Дж/(моль·К) соответственно. Межъядерные расстояния C — O и N — N $1{,}128 \cdot 10^{-10}$ и $1{,}098 \cdot 10^{-10}$ м. Энтропия CO 197,4, а N_2 191,5 Дж/(моль·К). Объясните столь значительное расхождение значений энтропии.

35. CO_2 и SO_2 — трехатомные газы. Колебательная составляющая теплоемкости CO_2 при 300 К больше колебательной составляющей теплоемкости SO_2 при той же температуре на 1,47 Дж/(моль·К). Теплоемкости этих газов C_P^0 при 300 К: CO_2 37,13, SO_2 39, 87 Дж/(моль·К). Сделайте вывод о структуре молекул этих газов.

36. Вычислите атомную теплоемкость C_V, внутреннюю энергию и энтропию криптона при 298 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па. Электронная составляющая суммы состояний криптона равна единице.

37. Рассчитайте вращательную составляющую энтропии кислорода при 500 К, если межъядерное расстояние равно $1{,}207 \cdot 10^{-10}$ м.

38. Составьте колебательную составляющую энтропии CO при 298, 1000 и 3000 К, если частота колебаний $2{,}170 \cdot 10^5$ м$^{-1}$.

39. Вычислите энтропию NO при стандартном давлении и 298 К, если межъядерное расстояние $1{,}15 \cdot 10^{-10}$ м и частота колебаний $1{,}9165 \cdot 10^5$ м$^{-1}$. Электронная составляющая суммы состояний равна четырем.

40. Вычислите функцию $\left(\frac{C^0 - H_0^0}{T}\right)$ для Cl_2 при $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па и 298 К, если межъядерное расстояние равно $1{,}988 \cdot 10^{-10}$ м, а часто-

та колебаний $0{,}5649 \cdot 10^5$ м$^{-1}$. Электронная составляющая суммы состояний Cl_2 равна единице.

41. Вычислите функцию $\left(\frac{G^0 - H_0^0}{T}\right)$ хлороводорода при 298 K и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па, если межъядерное расстояние $1{,}2715 \cdot 10^{-10}$ м, а частота колебаний $2{,}9897 \cdot 10^5$ м$^{-1}$. Электронная составляющая суммы состояний равна единице. Определите также $(G_{298}^0 - H_{298}^0)$.

42. Покажите, что при температуре абсолютного нуля, когда все частицы находятся на нулевом энергетическом уровне, молярная энтропия определяется уравнением $S_0 = R \ln g_0$, где g_0 — статистический вес нулевого электронного уровня.

43*. Определите энтропию водяного пара, находящегося в идеальном газообразом состоянии при 298 K и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па. Молекулярные константы возьмите из справочника [М.]. $\sigma = 2$.

44*. Определите молярную энтропию этилена при 298 K и стандартном давлении. Молекулярные константы возьмите из справочника [М.]. Электронная составляющая суммы состояний равна единице.

45. Определите долю молекул NO, находящихся при 300 K на 20-м вращательном квантовом уровне. Молекулярные константы возьмите из справочника [М.].

46*. Определите долю молекул $^1H^{35}Cl$, находящихся при 300 K на первых 15 вращательных квантовых уровнях с точностью до 0,00001. Определите вращательное квантовое число уровня, на котором находится максимальное число молекул $^1H^{35}Cl$ при заданных условиях. Вычертите вращательный спектр при 300 K.

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1*. Для вещества А, находящегося в состоянии идеального газа при температурах T_1, T_2 и T_3 и при давлении $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па, определить: 1) составляющие суммы состояний: поступательную, вращательную, колебательную; 2) сумму состояний; 3) составляющие внутренней энергии: поступательную, вращательную и колебательную; 4) внутреннюю энергию $U - U_0$; 5) составляющие теплоемкости: поступательную, вращательную и колебательную; 6) теплоемкость C_p^0; 7) вывести уравнение зависимости $C_p^0 = f(T)$ в виде ряда $C_p^0 = a + bT + cT^2$, справедливое в интервале температур от T_1 до T_3. Для решения используйте три значения теплоемкости при трех температурах; 8) составляющие энтропии: поступательную, вращательную и колебательную; 9) энтропию S_T^0; 10) составляющие функции $\left(\frac{A_T - U_0}{T}\right)$: поступательную, вращательную и колебательную; 11) функцию $\left(\frac{A_T - U_0}{T}\right)$; 12) функцию $\left(\frac{G_0 - H_0^0}{T}\right)$. Данные о частотах колебаний и межъядер-

ных расстояниях, необходимые для расчета, возьмите из справочника [С, Х., т. 1]. Учтите, что основное электронное состояние $^1\Sigma$.

№ варианта	Вещество	T_1	T_2	T_3	№ варианта	Вещество	T_1	T_2	T_3
1	$^{79}Br^{79}Br$	300	500	1000	14	$^{1}H^{35}Cl$	300	500	1000
2	$^{79}Br^{19}F$	300	600	900	15	$^{1}H^{19}F$	200	400	800
3	$^{12}C^{16}O$	200	400	800	16	$^{1}H^{127}I$	300	600	1200
4	$^{13}C^{16}O$	300	600	1000	17	$^{14}N^{14}N$	200	500	1000
5	$^{35}Cl^{35}Cl$	400	800	1000	18	$^{31}P^{31}P$	400	600	1200
6	$^{35}Cl^{19}F$	300	600	1000	19	$^{127}I^{127}I$	400	600	800
7	$^{19}F^{19}F$	200	500	1200	20	$^{127}I^{35}Cl$	300	500	1000
8	$^{2}H^{2}H$	200	400	900	21	$^{39}K^{39}K$	600	800	1000
9	$^{1}H^{1}H$	300	600	1000	22	$^{23}Na^{23}Na$	600	800	1000
10	$^{2}H^{3}H$	300	500	900	23	$^{7}Li^{7}Li$	500	700	900
11	$^{3}H^{3}H$	400	600	1200	24	$^{11}B^{1}H$	600	800	1000
12	$^{1}H^{3}H$	300	500	1000	25	$^{11}B^{2}H$	500	700	900
13	$^{1}H^{79}Br$	400	600	1200					

2. Для вещества А определите при температуре T и давлении $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па: 1) внутреннюю энергию $U - U_0$; 2) энтальпию $H^0 - H_0^0$; 3) теплоемкость C_p^0; 4) энтропию S_T^0; 5) функцию $\left(\frac{A_T - U_0}{T}\right)$; 6) функцию $\left(\frac{G^0 - H_0^0}{T}\right)$. Данные о геометрических параметрах молекулы А, частотах колебаний и степенях вырождения возьмите из справочника [М.].

№ варианта	Вещество А	T, К	№ варианта	Вещество А	T, К	№ варианта	Вещество А	T, К
1	CO_2	300	10	C_2H_2	200	18	H_2O	1000
2	CS_2	400	11	$CHCl_3$	400	19	H_2S	900
3	N_2O	300	12	CH_3Cl	300	20	SO_2	1000
4	NO_2	250	13	CCl_4	400	21	NH_3	700
5	H_2O	400	14	CO_2	1000	22	PCl_3	1200
6	H_2S	300	15	CS_2	900	23	C_2H_2	1000
7	SO_2	300	16	N_2O	700	24	$CHCl_3$	1200
8	NH_3	400	17	NO_2	1000	25	CH_3Cl	900
9	PCl_3	300						

3. Для двухатомного гомоядерного вещества вращательная сумма по состояниям $Q = 50$. Вычислите для i-го уровня: 1) отношение числа молекул на i-м уровне к числу молекул на нулевом уровне; 2) долю (от общего числа) молекул, находящихся на i-м уровне; 3) долю молекул, находящихся на нулевом уровне.

№ варианта . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

4. Установите характер всех химических связей в молекулах, участвующих в химической реакции: 1) определите геометрическую конфигурацию атомов в равновесном состоянии молекул, участвующих в химической реакции; 2) установите по справочнику [М.] молекулярные константы молекул, участвующих в химической реакции; 3) определите внутреннюю энергию $U - U_0$ всех веществ, участвующих в реакции, в диапазоне температур от 300 до 1000 К через 100 К и при 298 К; 4) определите теплоемкость C_p^0 при 298 К в диапазоне от 300 до 1000 К через 100 К для всех веществ, участвующих в реакции; 5) установите уравнение зависимости $C_p^0 = f(T)$ в виде

$$C_p^0 = a + bT + cT^2$$

на основании данных, рассчитанных в п. 4 методом наименьших квадратов для всех веществ, участвующих в реакции; 6) определите тепловой эффект реакции при 298 К и при постоянном давлении $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па; 7) выразите уравнением

$$\Delta H_T^0 = A + BT + CT^2 + DT^3$$

зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры; 8) вычертите зависимость теплового эффекта реакции от температуры; 9) определите $(H^0 - H_0^0)$ для всех веществ, участвующих в реакции, при 298 К и в диапазоне температур от 300 до 1000 К через 100 К; 10) определите $(H^0 - H_{298}^0)$ в диапазоне температур от 300 до 1000 К через 100 К; 11) определите абсолютные энтропии всех веществ, участвующих в реакции, при 298 К и в диапазоне температур от 300 до 1000 К; 12) определите функции $\left(\frac{A_T - U_0}{T}\right)$ для всех веществ, участвующих в реакции, при 298 К и в диапазоне температур от 300 до 1000 К через 100 К; 13) определите функции $\left(\frac{G^0 - H_0^0}{T}\right)$ для всех веществ, участвующих в реакции, при 298 К и в диапазоне температур от 300 до 1000 К через 100 К; 14) определите функции $(G^0 - H_{292}^0)$ для всех веществ, участвующих в реакции, при 298 К и в диапазоне температур от 300 до 1000 К через 100 К; 15) определите изменение энтропии в ходе химической реакции при 298 К и в диапазоне температур от 300 до 1000 К через 100 К; 16) определите ΔG_T^0 в ходе химической реакции при 298 К и в диапазоне температур от 300 до 1000 К через 100 К; 17) возможно ли самопроизвольное протекание химической реакции при стандартных условиях в диапазоне температур от 298 до 1000 К?

№ варианта	Химическая реакция	№ варианта	Химическая реакция
1	$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$	4	$2CH_4 + O_2 \rightleftarrows 2CO + 4H_2$
2	$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H_2$	5	$2CH_4 \rightleftarrows CH \equiv CH + 3H_2$
3	$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$	6	$CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2CO + 2H_2$

ГЛАВА IX
ГАЗЫ

Основные уравнения и символы
[К., с. 125—129, 131—136, 149—156]

Свойства идеальных газов описываются уравнением Менделеева—Клапейрона

$$PV = n\,RT, \tag{IX.1}$$

где P — давление; V — объем, занимаемый n молями газа; n — число молей газа; R — молярная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

Свойства смеси идеальных газов описываются уравнением Дальтона при T = const:

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \ldots + P_i = \sum_{i=1}^{i} P_i, \tag{IX.2}$$

$$P_i = P\,x_i, \tag{IX.3}$$

где P — общее давление газов; P_i — парциальное давление i-го компонента; x_i — молярная доля i-го компонента; и уравнением Амага

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \ldots + V_i = \sum_{i=1}^{i} V_i, \tag{IX.4}$$

$$V_i = V\,x_i, \tag{IX.5}$$

где V — общий объем смеси газов; V_i — парциальный объем компонента; x_i — молярная доля i-го компонента;

$$x_i = \frac{n_i}{\Sigma\, n_i} = \frac{V_i}{V}, \tag{IX.6}$$

где n_i — число молей i-го компонента;

$$V_i\,P = P_i\,V. \tag{IX.7}$$

Уравнения (IX.1) — (IX.6) применимы к реальным газам при высоких температурах и низких давлениях. При расчетах свойств газов допустимо применять законы идеальных газов для условий, при которых молярный объем не менее 5 л для одно- и двухатомных газов и не менее 20 л для более высокомолекулярных газов при 298 К.

Свойства реальных газов описываются уравнением Ван-дер-Ваальса. Для 1 моль газа:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT; \tag{IX.8}$$

для n молей:

$$\left(P+\frac{n^2 a}{V^2}\right)(V-nb)=nRT; \qquad (IX.9)$$

$$P=\frac{nRT}{V-nb}-\frac{n^2 a}{V^2}, \qquad (IX.10)$$

где a — постоянная, учитывающая взаимное притяжение молекул;

$$a=\frac{27}{64}\frac{R^2 T_к^2}{P_к}; \qquad (IX.11)$$

b — постоянная, учитывающая собственный объем молекул,

$$b={}^2/_3\pi\sigma^3 N_A; \qquad (IX.12)$$

$$b=\frac{1}{8}\frac{RT_к}{P_к}, \qquad (IX.13)$$

где $T_к$ — критическая температура газа; $P_к$ — критическое давление газа; N_A — постоянная Авогадро; σ — кинетический диаметр атомов и молекул газов.

Уравнение Ван-дер-Ваальса достаточно точно описывает состояние газа, если газ находится при температуре выше критической и 1 моль его занимает объем не менее 0,3 л.

Другое широко применяемое уравнение, которое описывает свойства реальных газов,

$$z=PV/nRT, \qquad (IX.14)$$

где z — коэффициент сжимаемости. Для идеальных газов $z = 1$. Фугитивность f может быть рассчитана по формуле:

$$f=P^2/P_{ид}, \qquad (IX.15)$$

где P — давление реального газа; $P_{ид}$ — давление, которым обладал бы газ при данном объеме и температуре, если бы он подчинялся законам идеальных газов. Уравнение (IX. 15) применимо только для сравнительно небольших давлений ($P \leqslant 50$ атм). Коэффициент фугитивности γ_f выражается соотношением

$$\gamma_f=f/P. \qquad (IX.16)$$

Для идеальных газов $\gamma_f = 1$. Коэффициенты z и γ_f для заданных температуры и давления вычисляют приближенно графически (рис. 13,14). Данные коэффициенты представляют собой функции приведенного давления π и приведенной температуры τ:

$$\pi=P/P_к, \quad \tau=T/T_к.$$

Уравнение состояния в вириальной форме:

$$\frac{PV}{RT}=1+\frac{B}{V}+\frac{C}{V^2}+\ldots, \qquad (IX.17)$$

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

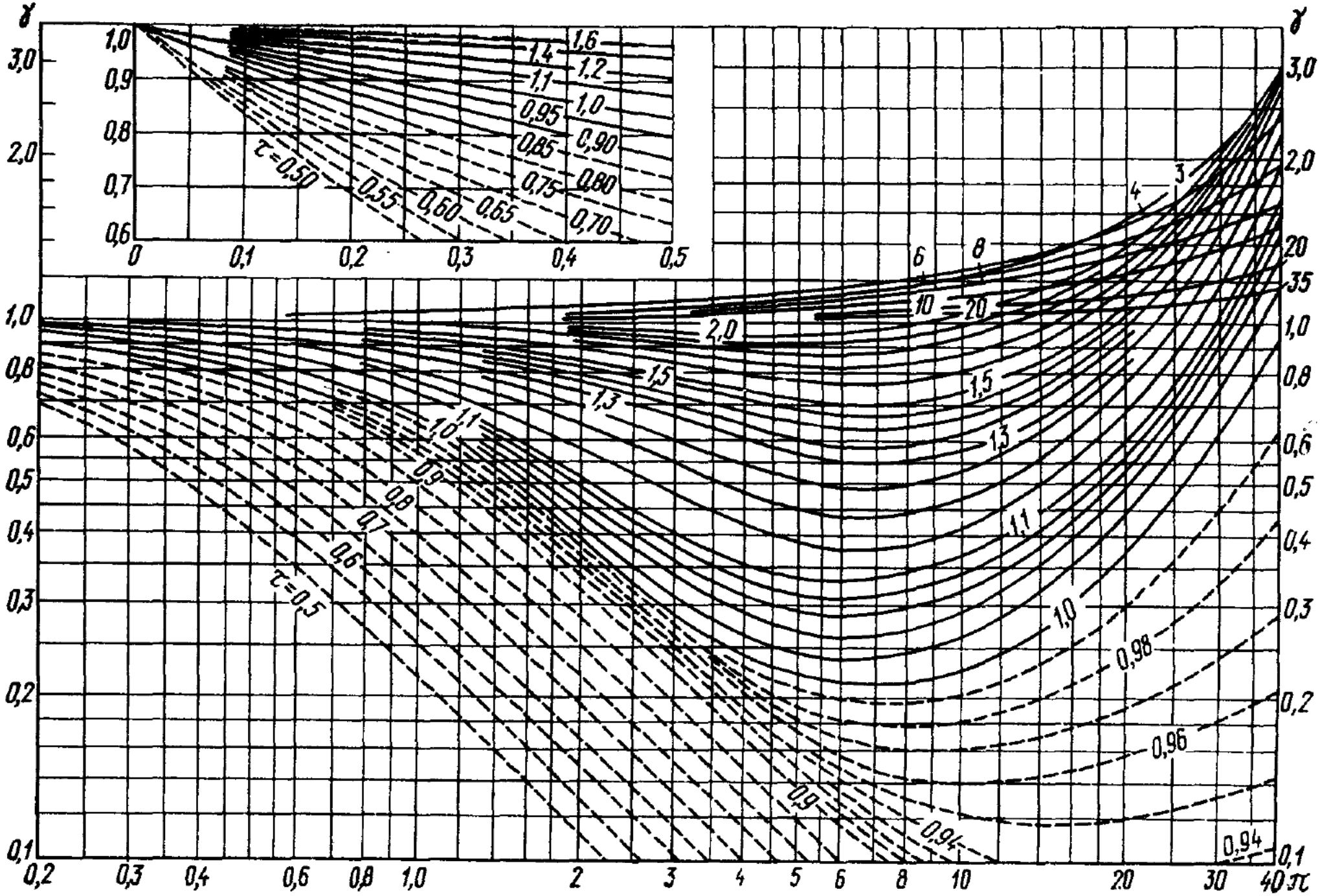


Рис. 13. Зависимость коэффициента активности (фугитивности) реальных газов от приведенных давления и температуры

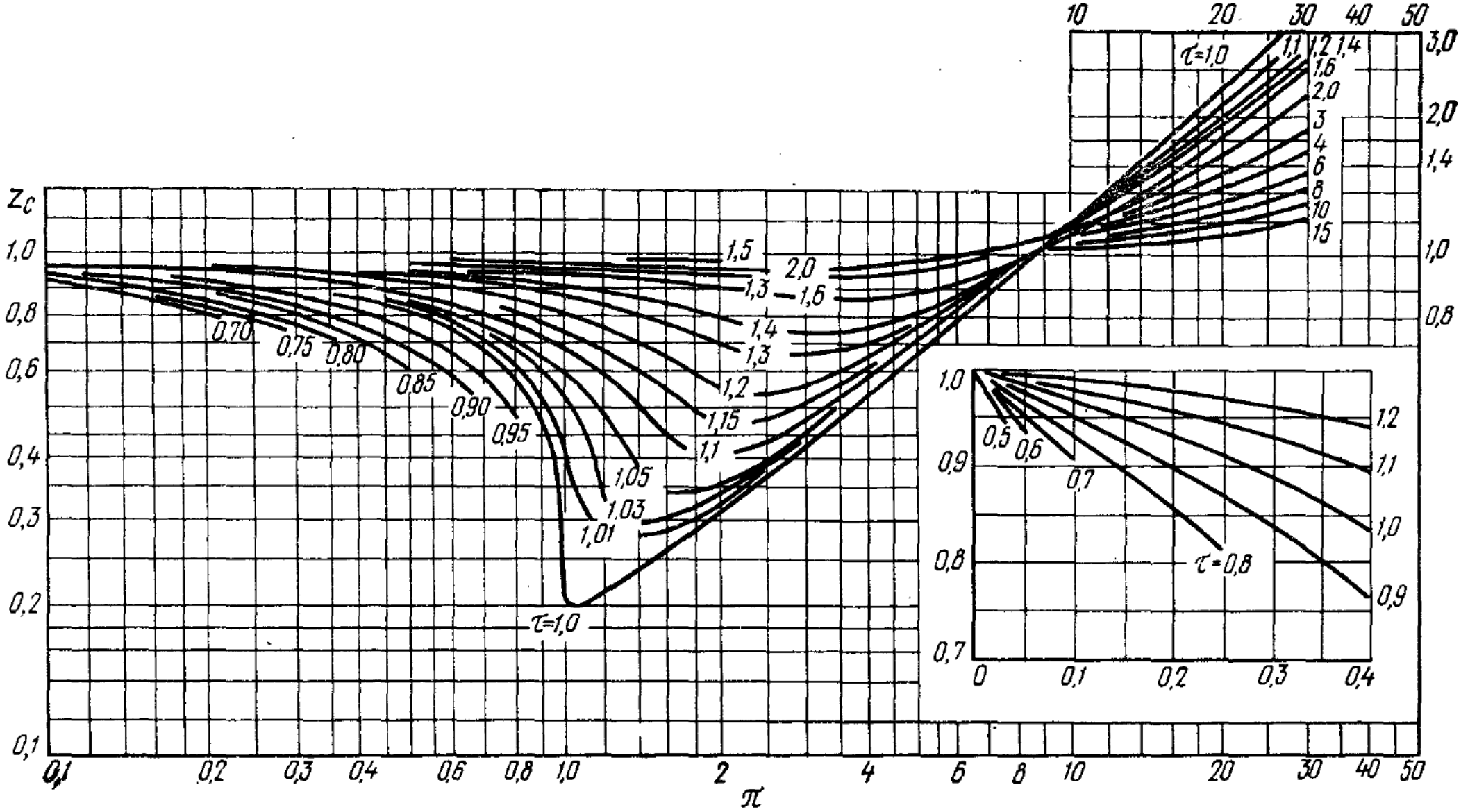


Рис. 14. Зависимость коэффициента сжимаемости z от приведенного давления π и приведенной температуры τ

Из молекулярно-кинетической теории газов следует зависимость диаметра σ атомов и молекул от температуры:

$$\sigma^2 = \sigma_\infty^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right), \qquad (IX.18)$$

$$\sigma = 2r, \qquad (IX.19)$$

где r — кинетический радиус атомов и молекул: σ_∞, C — константы;

средняя длина свободного пробега

$$\lambda = 1/(\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 N), \quad \lambda = \frac{\bar{u}}{\Sigma\,\sigma_i\,\bar{u}\,n_i}, \qquad (IX.20)$$

где N — число молекул в единице объема;

средняя арифметическая скорость молекулы газа

$$\bar{u} = \sqrt{8RT/(\pi M)}; \qquad (IX.21)$$

коэффициент вязкости газа

$$\eta = M\,\bar{u}/(3\pi\sigma^2 N_A); \qquad (IX.22)$$

число столкновений одной молекулы в 1 с в единице объема

$$Z = \sqrt{2}\,\pi\sigma^2\,\bar{u}\,N; \qquad (IX.23)$$

число двойных соударений одноименных молекул за 1 с в единице объема

$$Z' = \frac{\sqrt{2}}{2}\,\pi\sigma^2 N^2\,\bar{u}, \qquad (IX.24)$$

где $\pi\sigma^2$ — поперечное сечение соударений атомов и молекул; число столкновений Z'' между разноименными молекулами в единице объема за 1 с

$$Z'' = \left(\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2}\right)^2 \sqrt{8\pi RT\left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}\right)}\,N_1 N_2, \qquad (IX.25)$$

где N_1 и N_2 — число молекул первого и второго газов в данном объеме; M_1 и M_2 — молекулярные массы первого и второго газов; σ_1 и σ_2 — кинетические диаметры;

общее число ударов молекул, приходящихся на единицу поверхности стенки сосуда за 1 с,

$$Z''' = N\sqrt{RT/(2\pi M)}. \qquad (IX.26)$$

Уравнение Клапейрона — Менделеева можно применять и для систем, в которых происходит термическая диссоциация газов. Если число молей газа до диссоциации обозначить n, степень диссоциации при данных условиях α, число молекул или атомов, на которые распадается одна молекула исходного вещества, ν, то в состоянии диссоциации число молей исходного вещества, подвергнувшихся распаду, будет равно αn, а число нераспавшихся $n - \alpha n = n(1 - \alpha)$. Так как каждая молекула, претерпевшая диссоциацию, дает ν новых молекул, то при рас-

паде αn молей исходного вещества образуется $\alpha\nu n$ молей продуктов распада. Следовательно, общее число молей в состоянии диссоциации равно

$$n(1-\alpha)+\alpha n\nu = n(1-\alpha+\alpha\nu) = n[1+\alpha(\nu-1)]. \qquad (IX.27)$$

Обозначив через i число, показывающее, во сколько раз возросло число молей вследствие диссоциации, получим

$$i = \frac{\text{Общее число молей в состоянии диссоциации}}{\text{Число молей исходного вещества до диссоциации}} =$$

$$= \frac{n[1+\alpha(\nu-1)]}{n} = 1+\alpha(\nu-1). \qquad (IX.28)$$

Если каждая молекула исходного вещества расщепляется на две новые ($\nu = 2$), то

$$i = 1+\alpha. \qquad (IX.29)$$

Из выражения (IX.28) следует, что общее число молей в состоянии диссоциации равно первоначальному, умноженному на i. На основании этого уравнение (IX.1) в применении к газу, находящемуся в состоянии диссоциации, преобразуется к виду:

$$PV = in\,RT. \qquad (IX.30)$$

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. При 473 К и $0{,}999\cdot10^5$ Па 0,716 г органического вещества, испаряясь, занимают объем 0,246 л. Вычислите молекулярную массу соединения и определите его формулу, если C:H:O = 2,25: 0,375:1.

Р е ш е н и е. Молекулярную массу вещества вычисляем по уравнению

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

где m — масса исследуемого вещества; M — молекулярная масса исследуемого вещества;

$$M = \frac{8{,}314\cdot473\cdot0{,}716}{0{,}999\cdot10^5\cdot2{,}426\cdot10^{-4}} = 116{,}18.$$

Записав формулу соединения в общем виде $C_xH_yO_z$ и используя данные о его молекулярной массе и массовом соотношении входящих в него элементов, составляем три уравнения:

$$z\,16 + z\,16\cdot0{,}375 + z\,16\cdot2{,}25 = 116{,}18, \qquad (1)$$

$$y1 = z16\cdot0{,}375, \qquad (2)$$

$$x12 = z16\cdot2{,}25 \qquad (3)$$

(16, 1, 12 — атомные массы O, H и C соответственно). Решение уравнений дает: $z = 2$, $y = 12$, $x = 6$ и $C_xH_yO_z = C_6H_{12}O_2$.

2. Приведите к нормальным условиям газ (вычислите объем V, который занимает данное количество газа при 273 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па), если при 373 К и $1{,}333 \cdot 10^3$ Па его объем равен $3 \cdot 10^{-2}$ м^3.

Р е ш е н и е. По уравнению (IX.1) определяем объем газа:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{1{,}0132 \cdot 10^5 V}{273},$$

$$V = \frac{1{,}333 \cdot 10^3 \cdot 3 \cdot 10^{-2} \cdot 273}{373 \cdot 1{,}0133 \cdot 10^5} = 2{,}89 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3.$$

3. Вычислите парциальные объемы водяного пара, азота и кислорода и парциальные давления азота и кислорода во влажном воздухе. Общий объем смеси $2 \cdot 10^{-3}$м^3, общее давление $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па, парциальное давление паров воды $1{,}233 \cdot 10^4$ Па. Объемный состав воздуха 21 % O_2 и 79 % N_2.

Р е ш е н и е. Вычисляем парциальный объем паров воды V_{H_2O} по уравнению (IX.7):

$$V_{H_2O} P = V P_{H_2O},$$

$$V_{H_2O} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 1{,}233 \cdot 10^4}{1{,}0133 \cdot 10^5} = 2{,}4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3.$$

Вычисляем парциальные объемы O_2 и N_2:

$$V_{O_2} + V_{N_2} = V - V_{H_2O} = 0{,}002 - 0{,}00024 = 1{,}76 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3,$$

$$V_{O_2}/V_{N_2} = 0{,}21/0{,}79.$$

Отсюда

$$V_{O_2} = 1{,}76 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}21 = 0{,}37 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3;$$

$$V_{N_2} = 1{,}76 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}79 = 1{,}39 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

Вычисляем парциальное давление O_2 по уравнениям (IX.3), (IX.5):

$$P_{O_2} = P x_{O_2},$$

$$x_{O_2} = V_{O_2}/V = 0{,}37 \cdot 10^{-3}/2 \cdot 10^{-3} = 0{,}185,$$

$P_{O_2} = 1{,}0133 \cdot 10^5 \cdot 0{,}184 = 1{,}866 \cdot 10^4$ Па, а так как $P = P_{O_2} + P_{N_2} + P_{H_2O}$, то

$$P_{N_2} = 1{,}0133 \cdot 10^5 - 1{,}866 \cdot 10^4 - 1{,}233 \cdot 10^4 = 7{,}033 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

4. Вычислите объем 1 моль хлора при 473 К и $2{,}0267 \cdot 10^8$ Па.

Р е ш е н и е. Вычисляем объем Cl_2 по уравнению (IX.14). Для этого находим приведенные давление π и температуру τ, используя уравнения (X.15) и (X.16): $T_к = 417$ К; $P_к = 77{,}09 \cdot 10^5$ Па [М.]; $\tau = 473/417 = 1{,}13$, $\pi = 2{,}0267 \cdot 10^8/7{,}709 \cdot 10^6 = 26{,}3$; рассчитываем коэффициент сжимаемости z из рис. 14 : $z = 2{,}7$;

$$V = 2{,}7 \cdot 8{,}31 \cdot 473/(2{,}027 \cdot 10^8) = 5{,}239 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3.$$

5. Вычислите давление 1 моль водорода, занимающего при 273 К объем $0{,}448 \cdot 10^{-3}$ м^3.

Р е ш е н и е. Вычисляем давление по уравнению (IX.1):

$$P = 8{,}31 \cdot 273/(0{,}448 \cdot 10^{-3}) = 50{,}663 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Однако этот результат ненадежен, так как $V \ll 5$ л. Поэтому повторяем расчет, используя уравнение (IX.10):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

Для водорода $a = 0{,}244$ л$^2 \cdot$ атм/моль^2; $b = 0{,}027$ л/моль;

$$P = \frac{0{,}082 \cdot 273}{0{,}448 - 0{,}027} - \frac{0{,}244}{(0{,}448)^2} = 51{,}9 \text{ атм } (52{,}65 \cdot 10^5 \text{ Па}).$$

6. Вычислите объем 1 моль насыщенного водяного пара при 485 К и $P_{H_2O} = 2{,}052$ МПа (20,25 атм).

Р е ш е н и е. Расчет выполняем методом подбора с помощью уравнения (IX. 10):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}.$$

Для воды $a = 5{,}464$ л$^2 \cdot$ атм/моль^2; $b = 0{,}03$ л/моль. Ориентировочно принимаем

$$V' = \frac{RT}{P} = \frac{0{,}082 \cdot 485}{20{,}25} = 1{,}964 \text{ л}.$$

Подставляем полученное значение в приведенное уравнение:

$$P' = \frac{0{,}082 \cdot 485}{1{,}96 - 0{,}03} - \frac{5{,}464}{1{,}96^2} = 19{,}14 \text{ атм}.$$

Вычисленное давление ниже данного, следовательно, истинный объем меньше, чем 1,964 л/моль.

Принимаем $V'' = 1{,}75$ л/моль и повторяем расчет:

$$P'' = \frac{0{,}082 \cdot 485}{1{,}75 - 0{,}03} - \frac{5{,}464}{1{,}75^2} = 21{,}34 \text{ атм}.$$

Откуда $P'' > P_{H_2O}$. Так как $P'' > P_{H_2O} > P'$, предполагаем, что объем V''' лежит в пределах $1{,}95 \div 1{,}75$ л/моль и принимаем $V''' = 1{,}85$ л. Тогда

$$P''' = \frac{0{,}082 \cdot 485}{1{,}85 - 0{,}03} - \frac{5{,}464}{1{,}85^2} = 20{,}26 \text{ атм}.$$

Полученное значение давления отличается от заданного менее чем на 0,05 %, поэтому останавливаемся на последнем результате. Откуда $V''' = V = 1{,}85$ л/моль ($1{,}85 \cdot 10^{-3}$ м^3/моль).

7. Вычислите давление 1 моль аммиака, находящегося в сосуде вместимостью 100 мл, при 500 К.

Р е ш е н и е. Для данных условий ($V < 0{,}3$ л) уравнения (IX.1) и (IX.8) неприменимы, поэтому для вычисления давления используем уравнение (IX.17). Вириальные коэффициенты для аммиака при 500 К находим интерполяцией из приведенных ниже данных:

T, К	300	400	500	600	800	1000	2000
B	—15,7	0,03	8,53	13,91	20,06	23,33	28,30
C	1115	1000	954	928	894	867	758
B	—4,85	9,31	17,05	21,84	27,26	29,96	33,81
C	1428	1332	1288	1258	1210	1167	1000
B	12,34	14,36	14,98	15,66	16,68	16,72	16,06
C	297	283	271	260	242	227	181
B	—	—332,33	—163,47	—98,83	—47,22	—26,19	—1,47
C	—	—	—	4650	2170	1090	319
B	—285	—120,11	—68,30	—45,97	—29,83	—10,19	5,37
C	—	3317	237	1438	714	461	196
B	—94,03	—49,07	—25	—9,89	7,92	17,70	34,44
C	3116	2499	2173	2005	1852	1786	1622
B	11,12	10,94	10,72	10,51	10,13	9,81	8,72
C	98,29	89,48	82,90	77,63	69,65	63,85	48,09

B = второй вириальный коэффициент, см³/моль; C — третий вириальный коэффициент, см⁶/моль² ($B = -68{,}3$ см³/моль; $C = 2397$ см⁶/моль²).

$$P = \frac{8{,}31 \cdot 500 \cdot 10^{-6}}{0{,}1 \cdot 10^{-3}} \left(1 - \frac{68{,}3}{100} + \frac{2397}{(100)^2}\right) = 23{,}13 \text{ МПа}.$$

8. Рассчитайте кинетический радиус r и длину свободного пробега λ для 0,0416 моль гелия, занимающего при 293 К объем 1 л.

Р е ш е н и е. Кинетический радиус атомов гелия вычисляем по уравнению (IX.18). Значения σ_∞ и C для гелия берем из справочника [М]:

$$\sigma_\infty = 1{,}82 \cdot 10^{-10} \text{ м}; \quad C = 173;$$

$$\sigma^2 = 1{,}82^2 \left(1 + \frac{173}{293}\right) = 5{,}266 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2;$$

$$\sigma = 2{,}295 \cdot 10^{-10} \text{ м}; \quad r = \frac{2{,}295}{2} = 1{,}147 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Длину свободного пробега λ вычисляем по уравнению (IX.20), для этого определяем N — число молекул в 1 м³:

$$N = \frac{n N_A}{V} = \frac{0{,}0416 \cdot 6{,}002 \cdot 10^{23}}{10^{-3}} = 2{,}506 \cdot 10^{25} \text{ молекул/м}^3$$

и

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot 3{,}14 \cdot 5{,}266 \cdot 10^{-20} \cdot 2{,}506 \cdot 10^{25}} = 1{,}706 \cdot 10^{-7} \text{ м}.$$

9. Вычислите для гелия, находящегося в условиях, приведенных в задаче 8, среднюю арифметическую скорость молекул $\bar{u}$ и коэффициент вязкости η.

Р е ш е н и е. Среднюю арифметическую скорость вычисляем по уравнению (IX.21):

$$\bar{u} = \left(\frac{8 \cdot 8{,}314 \cdot 293}{3{,}14 \cdot 4{,}003 \cdot 10^{-3}}\right)^{1/2} = 1244{,}86 \text{ м/с}.$$

Коэффициент вязкости вычисляем по уравнению (IX. 22):

$$\eta = \frac{4{,}003 \cdot 1244{,}86 \cdot 10^{2}}{3 \cdot 3{,}14 \cdot 5{,}266 \cdot 10^{-16} \cdot 6{,}002 \cdot 10^{23}} = 1{,}668 \cdot 10^{-4} \text{ г/(см·с)}, \text{ или } 166{,}8 \text{ мкП}.$$

10. Вычислите число столкновений Z одной молекулы гелия, общее число соударений Z' за 1 с в 1 см^3 и число ударов Z''', приходящихся на 1 см^2 площади стенки сосуда за 1 с, если 0,146 моль He при 293 K занимает объем 1 л.

Р е ш е н и е. Число столкновений Z одной молекулы за 1 с в 1 м: вычисляем по уравнению (IX. 23), используя данные справочника [М.][3]

$$4r^2 = \sigma^2 = 5{,}266 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2; \quad \bar{u} = 1244{,}86 \text{ м/с};$$

$$N = 2{,}506 \cdot 10^{25} \text{ молекул/м}^3;$$

$$Z = 2 \cdot 5{,}266 \cdot 10^{-20} \cdot 1244{,}86 \cdot 2{,}506 \cdot 10^{25} \cdot 10^{-6} = 2{,}32 \cdot 10^{3}.$$

Общее число столкновений Z' в 10^{-6} м^3 за 1 с вычисляем по уравнению (IX.24):

$$Z' = (\sqrt{2}/2)\, 3{,}14 \cdot 5{,}266 \cdot 10^{-20}\, (2{,}506)^2\, 10^{50} \cdot 1244{,}86 \cdot 10^{-6} = 9{,}14 \cdot 10^{28}.$$

Число ударов Z''' в $1 \cdot 10^{-4}$ м^3 о поверхность вычисляем по уравнению (IX.26):

$$Z''' = 2{,}506 \cdot 10^{25} \left(\frac{8{,}314 \cdot 293}{2 \cdot 3{,}14 \cdot 4{,}003 \cdot 10^{-3}}\right)^{1/2} 10^{-4} = 7{,}87 \cdot 10^{23}.$$

11. Определите число столкновений молекул азота и аргона друг с другом в объеме 1 м^3 и число ударов молекул газа о стенку сосуда площадью 1 м^2 за 1 с при 373 K и парциальных давлениях азота $1{,}0132 \cdot 10^5$ и аргона $2{,}0264 \cdot 10^5$ Па, если $\sigma_{N_2} = 3{,}64$ и $\sigma_{Ar} = 3{,}5 \cdot 10^{-10}$ м.

Р е ш е н и е. Вычисляем средний кинетический радиус сталкивающихся молекул:

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_{N_2} + \sigma_{Ar}}{2} = \frac{3{,}64 + 3{,}51}{2} = 10^{-10} \text{ м};$$

число молекул азота и аргона в 1 м^3 вычисляем по уравнению

$$N_i = (P_i V / RT)\, N_A,$$

$$N_{N_2} = \frac{1{,}0132 \cdot 10^5 \cdot 1 \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}}{8{,}314 \cdot 373} = 1{,}97 \cdot 10^{25} \text{ молекул/м}^3,$$

$$N_{Ar} = \frac{2{,}0264 \cdot 1 \cdot 6{,}022 \cdot 10^{23}}{8{,}314 \cdot 373} = 3{,}934 \cdot 10^{25} \text{ молекул/м}^3.$$

Общее число соударений Z'' за 1 с в 1 м^3 вычисляем по уравнению (IX. 25):

$$Z''=N_{N_2}N_{Ar}\sigma^2\left[8\pi RT\left(\frac{M_{Ar}+M_{N_2}}{M_{Ar}M_{N_2}}\right)\right]^{\frac{1}{2}},$$

$$Z''=1,97\cdot10^{25}\cdot3,93\cdot10^{25}(3,58\cdot10^{-10})^2\times$$

$$\times\left[8\cdot3,14\cdot8,314\cdot373\left(\frac{39,94+28,01}{39,94\cdot28,01\cdot10^{-3}}\right)\right]^{\frac{1}{2}}=2,70\cdot10^{35}.$$

Число ударов $\Sigma Z'''$ молекул газа о стенку сосуда площадью 1 м^2 за 1 с вычисляем по уравнению

$$\Sigma Z'''=Z'''_{N_2}+Z'''_{Ar};$$

Z'''_{N_2} и Z'''_{Ar} вычисляем по уравнению (IX. 26):

$$Z'''_{N_2}=1,97\cdot10^{25}\left(\frac{8,314\cdot373}{2\cdot3,14\cdot28\cdot10^{-3}}\right)^{\frac{1}{2}}=2,61\cdot10^{27},$$

$$Z'''=3,934\cdot10^{25}\left(\frac{8,314\cdot373}{2\cdot314\cdot39,9\cdot10^{-3}}\right)^{\frac{1}{2}}=4,38\cdot10^{27},$$

$$\Sigma Z'''_i=(2,61+4,38)\,10^{27}=6,99\cdot10^{27}.$$

12. При 945° С и 1 атм 1,7 г H_2S занимает объем 5,384 л. Вычислите степень диссоциации сероводорода, если реакция протекает по уравнению

$$H_2S \rightleftarrows H_2+0,5S_2 \quad (п)$$

Р е ш е н и е. Воспользовавшись уравнением (IX.30) и приняв $i=1+0,5\alpha$ согласно уравнению реакции, после подстановки соответствующих числовых значений получим

$$PV\,(1+0,5\alpha)n\,RT;$$

$$\alpha=\frac{PV}{0,5n\,RT}-2=\frac{1\cdot5,384}{0,5\cdot0,05\cdot0,082\cdot1218}-2=0,156,$$

$$\text{или } \alpha=15,6\,\%.$$

ЗАДАЧИ

1. Приведите к нормальным условиям газ, занимающий при 373 К и $P=13,33\cdot10^2$ Па объем $3\cdot10^{-2}$ м^3.

2. Определите молекулярную массу и установите формулу вещества, если плотность его пара при 373 К и $1,013\cdot10^5$ Па равна 2,55 г/л. Массовое соотношение элементов в этом соединении C:H = 12:1.

3. Какое количество диоксида углерода при $5,066\cdot10^5$ Па и 323 К занимает одинаковый объем с 1 г гелия при $1,013\cdot10^4$ Па и 273,15 К? Чему равны плотности этих газов?

4. Наивысшая температура в газгольдере летом 315 К, наинизшая зимой 243 К. Рассчитайте, насколько больше (по массе) метана может вместить газгольдер вместимостью 2000 м^3 зимой, чем летом, если дав-

ление постоянно и равно 0,104 МПа (изменением объема газгольдера с температурой пренебречь).

5. Барометр дает неверные показания вследствие присутствия небольшого количества воздуха над столбиком ртути. При давлении 755 мм рт. ст. барометр показывает 748 мм рт. ст., а при 740 мм рт. ст. истинного давления — 736 мм рт. ст. Каково действительное давление, если барометр показывает 750 мм рт.ст. при T = const?

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. Из кислородного баллона вместимостью 8 л кислород при давлении 120 атм вытек в резервуар вместимостью 7,5 м³, наполненный воздухом под давлением 740 мм рт. ст. и 298 К. Вычислите общее давление в резервуаре и парциальные объемы азота и кислорода. (Объемный состав воздуха (%): O_2 — 21 и N_2 — 79.)

8. Какое количество CO_2 может вместить стальной сосуд вместимостью $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ м³ при 473 К, 162,1 МПа?

9. Вычислите по уравнению Ван-дер-Ваальса температуру, при которой объем 1 кг метана станет равным 0,1 м³ при 2,026 МПа.

10. Вычислите для CO_2 постоянную b в уравнении Ван-дер-Ваальса: 1) из критических параметров [М.]; 2) из данных о кинетическом диаметре молекулы диоксида углерода при 273 К ($\sigma = 3{,}34 \cdot 10^{-10}$ м). Сравните вычисленные величины и объясните, почему они близки, но полностью не совпадают.

11. Вычислите объем 1 кг метана при 298 К и давлении 3,039 МПа.

12. До какой температуры можно нагреть стальной сосуд вместимостью 0,01 м³, содержащий 5 кг газа А (O_2, N_2, H_2, H_2O, NH_3, CO_2, He), если предельно допустимое давление 15,2 МПа. По какому из уравнений состояния следует вести расчет? Оцените погрешность расчета по уравнению Ван-дер-Ваальса (относительно расчета по уравнению в вириальной форме). Почему величины погрешности для различных газов не совпадают?

13. При температуре T 1 моль газа А занимает объем $0{,}1 \cdot 10^{-3}$ м³. Вычислите коэффициент сжимаемости по уравнению в вириальной форме и по методу соответственных состояний. Сравните результаты и рассчитайте погрешность расчета по методу соответственных состояний. Вычислите коэффициент фугитивности γ_f газа А при T К и 10 атм, использовав данные рис. 13.

№ варианта .	1	2	3	4	5	6	7
Газ А	O_2	N_2	H_2	H_2O	NH_3	CO_2	He
Т, К	300	300	300	700	500	400	300

14. Вычислите фугитивность аммиака, если его молярный объем равен $3{,}109 \cdot 10^{-4}$ м³/моль при 473 К и 100 атм. Для приближенного расчета используйте уравнение (IX. 12). Результат сравните с точным значением f = 82,2 атм. Вычислите коэффициент фугитивности γ_f.

15. Вычислите среднюю арифметическую скорость молекул кислорода при 873 К. При какой температуре такую же скорость будут иметь молекулы гелия?

16. При 293 К и $1{,}013 \cdot 10^5$ Па вязкости азота и неона равны 175 и 311 мкП соответственно. Вычислите: 1) кинетические диаметры молекулы этих газов и сравните с данными справочника [М.]; 2) температуру, при которой вязкость азота станет равной вязкости неона при 293 К.

17. Вычислите среднее число столкновений одной молекулы, общее число столкновений и число ударов о стенку сосуда площадью 1 $м^2$ за 1 с молекул кислорода, находящегося под давлениями $1{,}013 \cdot 10^5$ и 1,013 Па при 323,1 К. Объем кислорода 0,5 $м^3$. При каких условиях (давление) длина свободного пробега молекул O_2 станет равной $1 \cdot 10^{-2}$ м?

18. Вычислите степень диссоциации фосгена, если 2 г фосгена, нагретые до 500° С, занимают при 1 атм объем 1,985 л.

19. При 1 атм и 250° С степень диссоциации PCl_5 равна 80 %. Вычислите, какой объем займет 1 г PCl_5, если его нагреть до 250° С при 1 атм.

20. При 2500° С и 1 атм H_2O частично диссоциирует на H_2 и O_2. При этих условиях 10 л H_2O, частично распавшейся и находящейся в равновесии с H_2 и O_2, весят 0,7757 г. Вычислите степень диссоциации H_2O при указанных условиях.

21. При 627° С и 1 атм SO_3 частично диссоциирует на SO_2 и O_2; 1 л равновесной смеси при этих условиях весит 0,94 г. Вычислите парциальные давления газов в смеси.

22. Молекулярная масса паров иода при 1 атм и 800° С равна 241, а при том же давлении, но при 1027° С она равна 212. Вычислите степень диссоциации α и коэффициент i для разных давлений.

23. При 70° С и атмосферном давлении N_2O_4 диссоциирует на 65,6 % по уравнению $N_2O_4 \rightleftharpoons 2\ NO_2$. Вычислите кажущуюся молекулярную массу N_2O_4 при этих условиях.

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Неисправный барометр, содержащий воздух, показывает давление P_1 мм рт. ст., в то время как действительное давление P_2 мм рт. ст. Длина вакуумного пространства l мм, температура T_1. Вычислите истинное давление, если барометр показывает P_3 мм рт. ст. при температуре T_2.

2. Для газообразного вещества А, находящегося в условиях, близких к критическим, вычислите объем и плотность при температуре T и внешнем давлении P. Коэффициент сжимаемости определите с помощью рис. 14.

3. В сосуде вместимостью $V м^3$ смешиваются g_A, g_B, g_C кг газов А, В и С при температуре T. Вычислите парциальные объемы и давления компонентов и общее давление газовой смеси.

№ варианта	P_1, мм рт. ст.	P_2, мм рт. ст.	l, мм	T_1, К	P_3, мм рт. ст.	T_2, К	№ варианта	P_1, мм рт. ст.	P_2, мм рт. ст.	l, мм	T_1, К	P_3, мм рт. ст.	T_2, К
1	745	750	35	283	760	293	14	750	765	30	283	760	273
2	745	765	35	293	750	283	15	740	755	40	273	750	283
3	755	770	25	288	760	298	16	735	755	45	293	740	288
4	730	750	50	298	735	288	17	735	750	45	288	745	293
5	745	760	35	291	755	273	18	735	740	45	298	755	293
6	725	740	55	273	740	291	19	740	766	40	293	745	298
7	725	745	55	283	750	291	20	730	745	50	291	740	273
8	740	745	40	291	745	283	21	725	735	55	273	730	291
9	730	735	50	288	750	291	22	750	755	30	288	755	291
10	725	730	55	291	755	288	23	730	740	50	291	745	282
11	755	760	25	293	770	298	24	745	755	35	293	755	298
12	740	750	40	298	755	283	25	750	760	30	298	765	293
13	735	745	45	283	750	273							

№ варианта	Вещество А	T, К	P, МПа	№ варианта	Вещество А	T, К	P, МПа
1	H_2O	598	11,75	13	CCl_4	493	2,23
2	H_2O	593	11,0	14	CCl_4	483	1,5
3	H_2O	588	10,3	15	CH_3COOH	593	5,6
4	H_2O	583	9,6	16	CH_3COOH	573	3,2
5	H_2O	578	8,95	17	CH_3COOH	553	2,5
6	H_2O	573	8,36	18	CH_3COOH	503	3,8
7	NH_3	345	3,2	19	CH_3COOH	483	3,0
8	NH_3	335	2,5	20	CH_3COOH	463	2,0
9	NH_3	325	2,0	21	C_6H_6	558	4,3
10	NH_3	523	1,5	22	C_6H_6	543	3,3
11	CCl_4	513	2,9	23	C_6H_6	533	2,5
12	CCl_4	503	2,5	24	C_6H_6	523	2,5

№ варианта	A	B	C	$g_A \cdot 10^6$, кг	$g_B \cdot 10^6$, кг	$g_C \cdot 10^6$, кг	T, К	$V \cdot 10^6$, м³
1	N_2	O_2	H_2	1	2	3	290	2
2	N_2	H_2O	H_2	4	5	6	300	3
3	N_2	CO	CO_2	7	8	9	310	4
4	N_2	NH_3	H_2	10	1	2	320	5
5	O_2	CO	N_2	3	4	5	340	2
6	H_2O	N_2	O_2	6	7	8	290	3
7	H_2O	O	H_2	9	10	1	300	4
8	H_2O	CO_2	CO	2	3	4	310	5
9	H_2O	NH_3	O_2	5	6	7	320	2
10	H_2O	CO	O_2	8	9	10	340	3
11	CO_2	N_2	O_2	9	7	5	290	4
12	CO_2	N_2	CO	3	1	9	300	5

Продолжение табл.

№ варианта	A	B	C	$g_A \cdot 10^6$, кг	$g_B \cdot 10^6$, кг	$g_C \cdot 10^6$, кг	T, К	$V \cdot 10^6$, м³
13	CO_2	H_2O	O_2	7	5	3	310	2
14	CO_2	H_2O	N_2	1	9	7	320	3
15	CO_2	CO	O_2	5	3	1	340	4
16	CO	H_2O	N_2	10	8	6	290	5
17	CO	H_2	N_2	4	2	10	300	2
18	CO	O_2	H_2	8	6	4	310	3
19	CO	CO_2	O_2	2	10	8	320	4
20	CO	CO	CO_2	6	4	2	330	5
31	CO	CO	N_2	3	6	9	290	2
22	CO	CO	CO_2	6	9	3	300	3
23	NH_3	NH_3	H_2	9	3	6	310	4
24	NH_3	NH_3	N_2	4	8	1	320	5
25	NH_3	NH_3	N_2	5	10	2	340	2

ГЛАВА X
КОНДЕНСИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Основные уравнения и символы
[К, с. 167—234]

Поляризация вещества описывается уравнением

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{ор} + \mathbf{P}_{ат} + \mathbf{P}_{эл}, \qquad (X.1)$$

где $\mathbf{P}_{ор}$ — ориентационная поляризация; $\mathbf{P}_{ат}$ — атомная поляризация; $\mathbf{P}_{эл}$ — электронная поляризация;

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_{ор} + \mathbf{P}_{д} = \frac{D-1}{D+2}\,\frac{M}{d}, \qquad (X.2)$$

где $\mathbf{P}_{д} = \mathbf{P}_{ат} + \mathbf{P}_{эл}$ — деформационная поляризация; D — диэлектрическая проницаемость; M — молекулярная масса; d — плотность вещества;

$$\mathbf{P} = {}^4/_3\,\pi N_A\,(\alpha_{ор} + \alpha_{ат} + \alpha_{эл}) = {}^4/_3\,\pi N_A\,\alpha, \qquad (X.3)$$

где N_A — постоянная Авогадро; α — поляризуемость;

$$\alpha_{ор} = \frac{\mu^2}{3kT}, \qquad (X.4)$$

где μ — электрический момент диполя; k — константа Больцмана;

$$\frac{D-1}{D+2}\,\frac{M}{d} = \frac{4}{3}\,\pi N_A\,(\alpha_{ат} + \alpha_{эл}) + \frac{4}{9}\,\frac{\pi N_A}{kT}\,\mu^2 \qquad (X.5)$$

или

$$\mathbf{P} = a + b/T, \tag{X.6}$$

где

$$a = {}^4/_3 \pi N_A (\alpha_{ат} + \alpha_{эл}), \tag{X.7}$$

$$b = \frac{4}{9} \pi N_A \frac{\mu^2}{k}, \tag{X.8}$$

$$\mu = \sqrt{\frac{9kb}{4\pi N_A}}. \tag{X.9}$$

В единицах СИ электрический момент диполя неполярных или слабо полярных веществ выражается уравнением

$$\mu = 4{,}274 \cdot 10^{-29} \sqrt{b}, \tag{X.10}$$

где b — коэффициент, который выражается в м^3·К/моль; во внесистемных единицах электрический момент диполя выражают в дебаях:

$$\mu = 0{,}012813 \sqrt{b}. \tag{X.11}$$

Молярная поляризация совершенного идеального раствора

$$\mathbf{P}_{1\,2} = \frac{D_{1\,2} - 1}{D_{1\,2} + 2} \cdot \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{d_{1\,2}}, \tag{X.12}$$

где $\mathbf{P}_{1\,2}$ — молярная поляризация раствора; $D_{1\,2}$ — диэлектрическая проницаемость раствора; $d_{1\,2}$ — плотность раствора; x_1 и x_2 — молярные доли растворителя и растворенного вещества; M — молекулярная масса. Для двухкомпонентного раствора получаем

$$\mathbf{P}_{1\,2} = \mathbf{P}_1 x_1 + \mathbf{P}_2 x_2. \tag{X.13}$$

Молекулярная рефракция равна электронной поляризации вещества

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{эл} = R_M, \tag{X.14}$$

где $R_м$ — молекулярная рефракция, м^3/моль; d — плотность вещества; кг/м^3; M — молекулярная масса; n — показатель преломления. Удельная рефракция r равна молекулярной рефракции, деленной на молекулярную массу:

$$r = \frac{R_M}{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}. \tag{X.15}$$

Если раствор содержит m_1 кг растворенного вещества в m_2 кг растворителя, то

$$\left.\begin{aligned} & m_1 r_1 = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{m_1}{d_1}; \quad m_2 r_2 = \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{m_2}{d_2}, \\ & m = m_1 + m_2 \\ & mr = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \cdot \frac{m}{d}, \end{aligned}\right\} \tag{X.16}$$

откуда

$$mr=\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\ \frac{m_1}{d_1}+\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\ \frac{m_2}{d_2}=\frac{n^2-1}{n^2+2}\ \frac{m}{d}. \qquad (X.17)$$

Рефракцию можно рассчитать по правилу аддитивности:

$$R_{\text{М}}=\sum_i n_i R_{\text{ат}}+\sum_j n_j R_{\text{св}}+\sum_k n_k R_{\text{ц}}, \qquad (X.18)$$

где $R_{\text{ат}}$ — рефракция атома; $R_{\text{св}}$ — рефракция связи; $R_{\text{ц}}$ — рефракция цикла.

Если пренебречь атомной поляризацией, то

$$\mathbf{P}=R_{\text{М}}+\frac{4}{9}\ \frac{\pi N_{\text{A}}}{kT}\mu^2. \qquad (X.19)$$

Отсюда момент диполя молекулы будет

$$\mu=4.274\cdot10^{-29}\sqrt{(\mathbf{P}-\mathbf{R}_{\text{М}})\,T}. \qquad (X.20)$$

Для веществ, находящихся в жидком или твердом состоянии,

$$\mu=4,274\cdot10^{-29}\sqrt{(\mathbf{P}-\mathbf{R}_{\text{М}})\,T}. \qquad (X.21)$$

В уравнениях (X.20) и (X.21) поляризация и рефракция выражены в м^3/моль. Плотность жидкости для неширокого интервала температур, далеких от критической, выражается уравнением

$$d_T=d_{273}\,[1-\alpha\,(T-273)], \qquad (X.22)$$

где d_T — плотность при температуре T; d_{273} — плотность при 273 К; α — коэффициент объемного термического расширения;

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \qquad (X.23)$$

где V — объем жидкости. Если принять, что в узком интервале температур α = const, то

$$\alpha=\Delta V/V, \qquad (X.24)$$

где ΔV — изменение объема жидкости при нагревании ее на 1°. Поверхностное натяжение жидкости σ соответствует изменению энергии Гиббса ΔG при образовании единицы площади поверхности;

$$\sigma=\Delta G, \qquad (X.25)$$

$$\sigma=C\,(d_{\text{ж}}-d_{\text{п}})^4, \qquad (X.26)$$

где C — коэффициент пропорциональности; $d_{\text{ж}}$ — плотность жидкости; $d_{\text{п}}$ — плотность пара. Зависимость поверхностного натяжения жидкости от температуры выражается уравнением

$$\sigma=\Delta H+T\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_P. \qquad (X.27)$$

Вязкость жидкости выражается через собственный объем молекул и ее удельный объем:

$$\eta = C/(v - \omega), \qquad (X.28)$$

где η — вязкость; C и ω — постоянные величины, не зависящие от температуры; v — удельный объем жидкости. Зависимость вязкости жидкости от температуры выражается равенством

$$\eta = k e^{E_\eta/RT}, \qquad (X.29)$$

где E_η — энергия активации вязкого течения.

Теплота испарения жидкости для температур, далеких от критической, описывается уравнением

$$\Delta H_{\text{исп}, T} = \Delta H_{\text{исп}, 298} + \int_{298}^{T} \Delta C \, \mathrm{d}T, \qquad (X.30)$$

где $\Delta H_{\text{исп}, T}$ и $\Delta H_{\text{исп},298}$ — теплота испарения при температуре T и 298 К; ΔC — разность теплоемкостей пара и жидкости.

Теплоту возгонки твердого тела рассчитывают по уравнению

$$\Delta H_{\text{возг}, T} = \Delta H_{\text{возг}, 298} + \int_{298}^{T} \Delta C \, \mathrm{d}T, \qquad (X.31)$$

где $\Delta H_{\text{возг}, T}$, $\Delta H_{\text{возг};298}$ — теплота возгонки при температуре T и 298 К; ΔC — разность теплоемкостей пара и твердого вещества.

Энергия кристаллической решетки E для атомных и молекулярных кристаллов может быть определена по уравнению

$$E = \Delta H_{\text{возг}}, \qquad (X.32)$$

где $\Delta H_{\text{возг}}$ — теплота возгонки.

Энергия кристаллической решетки металлов определяют из соотношения:

$$E = \Delta H_{\text{возг}} + I, \qquad (X.33)$$

где I — потенциал ионизации.

Для ионных кристаллов

$$E_{\text{MA}} = \Delta H_{f, \text{MA}} + \Delta H_{\text{возг}, \text{M}} + \Delta H_{\text{дисс}, \text{A}} + I_{\text{M}} + E_{\text{A}}, \qquad (X.34)$$

где $\Delta H_{f\,\text{MA}}$ — теплота образования твердого вещества MA из простых веществ; $\Delta H_{\text{возг}, \text{M}}$ — теплота возгонки металла M; I_{M} — потенциал ионизации M; E — сродство A к электрону. По уравнению Капустинского

$$\left.\begin{aligned} E_{\text{MA}} &= 1072{,}24 \cdot 10^{-7} \frac{z_1 z_2}{r_1 + r_2} \sum_1^i n_i, \\ E_{\text{MA}} &= 1202{,}45 \cdot 10^{-7} \frac{z_1 z_2}{r_1 + r_2} \left(1 - \frac{0{,}345 \cdot 10^{-10}}{r_1 + r_2}\right) \sum_1^i n_i, \end{aligned}\right\} \qquad (X.35)$$

где z_1, z_2 — заряды ионов; r_1, r_2 — радиусы ионов.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. Определите поляризацию молекул нитробензола при 293 К на основании диэлектрической проницаемости и плотности.

Р е ш е н и е. Диэлектрическую проницаемость и плотность нитробензола при 293 К находим в справочнике [М.]: $D_{293} = 35{,}97$; $d_{293} = 1{,}2003 \cdot 10^3$ кг/м^3. По уравнению (X.2) рассчитываем

$$\mathbf{P} = \frac{35{,}97-1}{35{,}97+2}\ \frac{123\cdot 10^{-3}}{1{,}2033\cdot 10^3} = 94{,}143\cdot 10^{-6}\ \text{м}^3/\text{моль}.$$

2. По значениям диэлектрической проницаемости и плотности растворов нитробензола в бензоле при нескольких концентрациях при 298 К:

$x_{C_6H_5NO_2}$ . . .	0,0312	0,0704	0,1028
D	2,98	3,86	4,64
$d\cdot 10^{-3}$, кг/м^3	0,885	0,901	0,914

определите поляризацию нитробензола при бесконечном разведении $\mathbf{P}_\infty$.

Р е ш е н и е. Поляризацию раствора $\mathbf{P}_{12}$ определяем по уравнению (X.12):

$$x_2 = 0{,}0312,\ \mathbf{P}_{12} = \frac{2{,}98-1}{2{,}98+2}\ \frac{(78\cdot 0{,}9688 + 123\cdot 0{,}0312)\ 10^{-3}}{0{,}885\cdot 10^3} =$$
$$= 35{,}673\cdot 10^{-6}\ \text{м}^3/\text{моль};$$
$$x_2 = 0{,}0704,\ \mathbf{P}_{12} = \frac{3{,}86-1}{3{,}86+2}\ \frac{(78\cdot 0{,}9294 + 123\cdot 0{,}0704)\ 10^{-3}}{0{,}901\cdot 10^3} =$$
$$= 39{,}614\cdot 10^{-6}\ \text{м}^3/\text{моль};$$
$$x_2 = 0{,}1028,\ \mathbf{P}_{12} = \frac{4{,}64-1}{4{,}64+2}\ \frac{(78\cdot 89{,}72 + 123\cdot 0{,}1028)\ 10^{-3}}{0{,}914\cdot 10^3} =$$
$$= 45{,}295\cdot 10^{-6}\ \text{м}^3/\text{моль}.$$

Поляризацию нитробензола при каждой концентрации определяем по уравнению (X.13). Предварительно необходимо вычислить поляризацию $\mathbf{P}_1$ чистого растворителя (бензола), которую определяем по уравнению (X.2). Диэлектрическую проницаемость бензола и его плотность находим в справочнике [М.]: $D_{298} = 2{,}27$; $d_{298} = 0{,}874\cdot 10^3$ кг/м^3;

$$\mathbf{P}_1 = \frac{2{,}27-1}{2{,}27+2}\ \frac{78\cdot 10^{-3}}{0{,}874\cdot 10^3} = 26{,}544\cdot 10^{-6}\ \text{м}^3/\text{моль};$$
$$x_2 = 0{,}0312,\ \mathbf{P}_2 = \frac{(35{,}673 - 26{,}544\cdot 0{,}9688)\ 10^{-6}}{0{,}0312} =$$
$$= 319{,}140\cdot 10^{-6}\ \text{м}^3/\text{моль};$$
$$x_2 = 0{,}0704,\ \mathbf{P}_2 = \frac{(39{,}614 - 26{,}544\cdot 0{,}9296)\ 10^{-6}}{0{,}0704} =$$
$$= 212{,}197\cdot 10^{-6}\ \text{м}^3/\text{моль};$$
$$x_2 = 0{,}1028,\ \mathbf{P}_2 = \frac{(45{,}295 - 26{,}54\cdot 0{,}8972)\ 10^{-6}}{0{,}1028} = 208{,}947\cdot 10^{-6}\ \text{м}^3/\text{моль}.$$

Так как каждое значение $\mathbf{P}_2$ содержит некоторую ошибку, то зависимость $\mathbf{P}_2 = f(x_2)$ в виде уравнения $\mathbf{P}_2 = a + bx_2$ найдем используя метод наименьших квадратов.

x_2	$\mathbf{P}_2 \cdot 10^6$	x_2^2	$x_2 \mathbf{P}_2 \cdot 10^6$
0,0312	319,140	0,000973	9,9572
0,0704	212,197	0,004956	14,9387
0,1028	208,947	0,010568	21,4798
$\Sigma x_2 = 0,2044$	$\Sigma \mathbf{P}_2 = 740,284 \cdot 10^{-6}$	$\Sigma x_2^2 = 0,016497$	$\Sigma x_2 \mathbf{P}_2 = 46,3757 \cdot 10^{-6}$

Нормальные уравнения будут иметь вид:

$$3a + 0,2044\ b = 740,284 \cdot 10^{-6};$$

$$0,2044\ a + 0,016497\ b = 46,3757 \cdot 10^{-6}.$$

Решение этих уравнений дает: $a = 354,435 \cdot 10^{-6}$, $b = -1580,336 \times \times 10^{-6}$, а уравнение зависимости будет иметь вид

$$\mathbf{P}_2 = 354,435 \cdot 10^{-6} - 1580,336 \cdot 10^{-6}\ x_2.$$

При $x_2 \to 0\ \mathbf{P}_2 \to \mathbf{P}_\infty = a$; $\mathbf{P}_{2,\infty} = 354,435 \cdot 10^{-6}$ м^3/моль.

3. Определите поляризуемость нитробензола при 298 К, если поляризация при бесконечном разведении равна $354,435 \cdot 10^{-6}$ м^3/моль.

Р е ш е н и е. Поляризуемость вычисляем по уравнению (X.3):

$$\alpha_2 = \frac{3}{4} \frac{\mathbf{P}_{2,\infty}}{\pi N_A} = \frac{3}{4} \frac{354,435 \cdot 10^{-6}}{4\pi 6,02252 \cdot 10^{23}} = 14,050 \cdot 10^{-29}\ \text{м}^3.$$

4. Определите молекулярную рефракцию нитробензола при 298 К на основании справочных данных о его показателе преломления и плотности.

Р е ш е н и е. Показатель преломления и плотность находим в справочнике [М.]: $n_D = 1,5522$, $d_{298} = 1,1985 \cdot 10^3$ кг/м^3. Молекулярную рефракцию вычисляем по уравнению (X.14):

$$R_\text{м} = \frac{1,5522^2 - 1}{1,5522^2 + 1} \frac{123 \cdot 10^{-3}}{1,1985 \cdot 10^3} = 32,802 \cdot 10^{-6}\ \text{м}^3/\text{моль}.$$

5. Определите электронную поляризуемость нитробензола при 298 К, если молекулярная рефракция его рана $32,803 \cdot 10^{-6}$ м^3/моль.

Р е ш е н и е. Электронную поляризуемость вычисляем по уравнению

$$\alpha_\text{эл} = \frac{3}{4} \frac{32,802 \cdot 10^{-6}}{\pi 6,02252 \cdot 10^{23}} = 1,3003 \cdot 10^{-29}\ \text{м}^3.$$

6. Определите электрический момент диполя молекулы нитробензола, если поляризация нитробензола при бесконечном разведении равна $354,435 \cdot 10^{-6}$ м^3/моль, молярная рефракция — $32,802 \cdot 10^{-6}$ м^3/моль.

Р е ш е н и е. Электрический момент диполя рассчитываем по уравнению (X.21), предполагая, что атомная поляризация мала по сравнению с $\mathbf{P}_\infty$ и $R_М$:

$$\mu = 4{,}274 \cdot 10^{-29} \sqrt{(354{,}435 \cdot 10^{-6} - 32{,}802 \cdot 10^{-6})\ 298} = 132{,}099 \cdot 10^{-31}\ \text{Кл} \cdot \text{м},$$

или в единицах Дебая

$$\mu = 0{,}01281\ \sqrt{(354{,}435 - 32{,}802)\ 298} = 3{,}96\ \text{Д}.$$

7. Показатель преломления и плотность пропилового эфира хлормуравьиной кислоты при 298 К равны 1,4035 и $1{,}090 \cdot 10^3$ кг/м^3. Определите молекулярную рефракцию и сопоставьте ее с рассчитанной по правилу аддитивности.

Р е ш е н и е. Молекулярную рефракцию вычисляем по уравнению (X.14):

$$R_М = \frac{1{,}4035^2 - 1}{1{,}4035^2 + 2}\ \frac{122{,}5}{1{,}090} = 27{,}455 \cdot 10^{-6}\ \text{м}^3/\text{моль}.$$

Значение $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ можно взять из справочника [С.Х., т. 1 с. 398]. Для расчета молекулярной рефракции по правилу аддитивности (X.18) воспользуемся таблицей атомных рефракций [М.]:

Атом	Cl	4C	7H	$O_{карбонил}$	$O_{эфир}$	$ClCOOCH_2CH_2CH_3$
α, см^3/моль . . .	5,967	4·2,418	7·1,100	2,211	1,643	27,193

Величина молярной рефракции, рассчитанная по показателю преломления и плотности, хорошо совпадает с величиной, полученной по правилу аддитивности.

8. При 293 К показатели преломления и плотности равны: хлороформа $n_D = 1{,}4457$; $d = 1488$ кг/м^3 и хлорбензола $n_D = 1{,}5248$; $d = 1110$ кг/м^3. По показателю преломления раствора хлороформа в хлорбензоле и плотности раствора определите концентрацию хлороформа: $n_D = 1{,}4930$; $d = 1260$ кг/см^3.

Р е ш е н и е. Обозначим массовую концентрацию хлороформа x %. Тогда концентрация хлорбензола будет $(100 - x)$ %. Подставим данные в уравнение (X.17):

$$\frac{1{,}4930^2 - 1}{1{,}4930^2 + 2}\ \frac{100}{1260} = \frac{1{,}4457^2 - 1}{1{,}4457^2 + 2}\ \frac{x}{1488} + \frac{1{,}5248^2 - 1}{1{,}5248^2 + 2}\ \frac{100 - x}{1110}.$$

Решая это уравнение относительно x, находим $x = 46{,}8$. Следовательно, концентрация хлороформа 46,8 %, а хлорбензола 53,2 %.

9. Определите молекулярную рефракцию глицерина $C_3H_5(OH)_3$ в воде при 293 К, если показатель преломления 10 %-ного раствора 1,34481, его плотность $1{,}0221 \cdot 10^3$ кг/м^3. Показатель преломления воды 1,33303, плотность воды $1{,}0006 \cdot 10^3$ кг/м^3.

Р е ш е н и е. Удельную рефракцию определяем по уравнению (X.17):

$$0{,}1r_1 = \frac{1{,}34481^2 - 1}{1{,}34481^2 + 2}\ \frac{1}{1{,}0221} - \frac{1{,}33303^2 - 1}{1{,}33303^2 + 2}\ \frac{0{,}9}{1{,}0006 \cdot 10^3} =$$

$$= 0{,}20770 \cdot 10^{-3} - 0{,}18503 \cdot 10^{-3} = 0{,}2267 \cdot 10^{-3}.$$

Молекулярную рефракцию определяем по уравнению (X.15):

$$R_м = \frac{0{,}02267 \cdot 10^{-3}}{0{,}1} \; 92 \cdot 10^{-3} = 20857 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

10. Зависимость объема ацетона от температуры выражается уравнением [С.Х., т.1, с. 586]:

$$V_T = V_{273} \left[1 + 1{,}3240 \cdot 10^{-3} (T - 273) + 3{,}8090 \cdot 10^{-6} (T - 273)^2 - \right.$$
$$\left. - 18{,}7983 \cdot 10^{-9} (T - 293)^3 \right].$$

Молярный объем его при 273 К равен 71,3846 см^3/моль. Определите коэффициент объемного расширения и плотность ацетона при 315 К.

Р е ш е н и е. Определяем коэффициент объемного термического расширения по уравнению (X.23). Для этого вычисляем объем ацетона при 315 К:

$$V_{315} = 71{,}3846 \; (1 + 1{,}3240 \cdot 10^{-3} \cdot 42 + 3{,}8090 \cdot 10^{-6} \cdot 42^2 -$$
$$- 18{,}7983 \cdot 10^{-9} \cdot 42^3) = 75{,}7344 \text{ см}^3/\text{моль}.$$

Плотность есть обратная величина от молярного объема, умноженная на молекулярную массу:

$$d_{315} = \frac{58 \cdot 10^{-3}}{75{,}7344} = 0{,}7658 \cdot 10^{-3} \text{ кг/см}^3,$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 71{,}3846 \cdot 1{,}3240 \cdot 10^{-3} + 2 \cdot 71{,}3846 \cdot 10^{-6} \cdot 3{,}8090 \; (T - 273) -$$
$$- 3 \cdot 71{,}3846 \cdot 18{,}7983 \cdot 10^{-9} (T - 273)^2 = 0{,}2460 + 2{,}7418 \cdot 10^{-3} T - 4{,}0257 \cdot 10^{-6} T^2,$$
$$d_{315} = 3{,}2481 \cdot 10^{-3} + 11{,}4038 \cdot 10^{-3} - 5{,}2744 \cdot 10^{-3} = 9{,}3775 \cdot 10^{-3}.$$

11. Плотности жидкого бензола при 273 и 304 К соответственно равны $0{,}9001 \cdot 10^{-3}$ и $0{,}8685 \cdot 10^{-1}$ кг/см^3. Определите плотность жидкого бензола при 323 К.

Р е ш е н и е. Воспользуемся уравнением (X.22):

$$0{,}8685 \cdot 10^{-3} = 0{,}9001 \cdot 10^{-3} (1 - \alpha 30); \; \alpha = 1{,}1702 \cdot 10^{-3};$$
$$d_{323} = 0{,}9001 \cdot 10^{-3} (1 - 1{,}1702 \cdot 10^{-3} \cdot 50) = 0{,}8474 \cdot 10^{-3} \text{ кг/см}^3.$$

12. Определите работу образования поверхности 1 моль бензола при переводе его в капельно-жидкое состояние с диаметром капель 0,1 мм при 293 К.

Р е ш е н и е. Определяем сначала общую площадь поверхности 1 моль бензола в капельно-жидком состоянии. Плотность находим в справочнике [М.]: $d_{293} = 0{,}8790 \cdot 10^{-3}$ кг/см^3. Объем 1 моль 78/0,8790 = = 88,7372 см^3/моль. Объем одной капли

$$V = {}^4/_3 \pi \; (0{,}005)^3 = 0{,}5236 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3.$$

Площадь одной капли $s = 4\pi \; (0{,}005)^2 = 0{,}314 \cdot 10^{-3}$ см^2. Общая площадь поверхности 1 моль бензола в капельно-жидком состоянии

$$S = \frac{88{,}7372}{0{,}5234 \cdot 10^{-6}} \; 0{,}314 \cdot 10^{-3} = 53{,}2355 \cdot 10^2 \text{ см}^2/\text{моль}.$$

Поверхностное натяжение бензола находим в справочнике [М.]: $\sigma = 28{,}88 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Если пренебречь площадью поверхности бензола до распыления, то работа распыления будет

$$\Delta G = S\sigma = 28{,}88 \cdot 10^{-3} \cdot 5{,}3236 = 153{,}746 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль.}$$

13. Определите поверхностное натяжение C_6H_5Br при 323 К.

Р е ш е н и е. В справочнике [М.] находим значение $\sigma = 35{,}09 \times 10^{-3}$ Н/м при 293 К. Поверхностное натяжение при заданной температуре вычисляем по уравнению (X. 26). Плотностью пара можно пренебречь по сравнению с плотностью жидкости. Плотность C_6H_5Br при 293 К находим в справочнике [М.]. Тогда по уравнению (X.26) рассчитываем коэффициент C:

$$C = 35{,}09 \cdot 10^{-3} / (1{,}4948 \cdot 10^3)^4 = 7{,}0283 \cdot 10^{-15}.$$

При 323 К плотность C_6H_5Br равна $1{,}4546 \cdot 10^3$. Тогда

$$\sigma_{323} = 7{,}0283 \cdot 10^{-15} (1{,}4546 \cdot 10^3)^4 = 31{,}46 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м.}$$

14. Поверхностное натяжение *н*-бутилового спирта при 273, 283 и 293 К соответственно равно $26{,}2 \cdot 10^{-3}$, $25{,}4 \cdot 10^{-3}$ и $24{,}6 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Определите изменение энтропии при образовании 1 м^2 площади поверхности *н*-бутилового спирта и тепловой эффект в интервале температур от 273 до 293 К.

Р е ш е н и е. Воспользуемся уравнением (X.27). Для небольшого интервала температур можно записать

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta \sigma}{\Delta T}.$$

Отсюда

$$\Delta H = \sigma - T \frac{\Delta \sigma}{\Delta T} = 25.4 \cdot 10^{-3} - 283 \frac{24{,}6 \cdot 10^{-3} - 26{,}2 \cdot 10^{-3}}{293 - 273} =$$

$$= 48{,}04 . 10^{-3} \text{ Дж/м}^2.$$

Так как $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_P = -\Delta S$, то $\Delta S = -0{,}08 \cdot 10^{-3}$ Дж/(м^2·К).

15. Установите зависимость вязкости *н*-пропилового спирта от удельного объема. Определите вязкость *н*-пропилового спирта при 353 К.

Р е ш е н и е. Воспользуемся уравнением (X. 28) в преобразованном виде:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{V}{C} - \frac{\omega}{C}.$$

В общем виде это уравнение будет $y = a + bx$, где $\omega/C = a$ и $1/C = b$. Уравнение линейное, в координатах $^1/\eta = f(V)$. Вязкость при нескольких температурах найдем в справочнике [М.]. Для этих же температур находим плотности:

T, К	273	293	313	333
$\eta \cdot 10^3$, Н·с·м$^{-1}$	3,883	2,234	1,400	0,921
$d \cdot 10^{-3}$, кг/м^3	0,8193	0,8035	0,7875	0,7700

По вязкости вычислим текучести, а по плотности — удельные объемы. Так как каждое значение вязкости и плотности содержит некоторую ошибку, то коэффициенты a и b найдем по методу наименьших квадратов:

$v \cdot 10^3$ м^3/кг	$1/\eta \cdot 10^{-3}$, м^2/(Н·с)	$v^2 \cdot 10^6$	$v \frac{1}{\eta}$
x	y	x^2	xy
1,2206	0,2575	1,4899	0,3143
1,2446	0,4476	1,5490	0,5571
1,2698	0,7143	1,6124	0,9070
1,2987	1,0858	1,6866	1,4101
$\sum x = 5,0337 \cdot 10^{-3}$	$\sum \frac{1}{y} = 2,5052 \cdot 10^3$	$\sum x^2 = 6,3379 \times 10^{-6}$	$\sum xy = 8,1885$

Нормальные уравнения будут:

$$4a + 5,0337 \cdot 10^{-3}\, b = 2,5052 \cdot 10^3,$$
$$5,0337 \cdot 10^{-3}\, a + 6,3379 \cdot 10^{-6}\, b = 3,1885.$$

Решение системы уравнений дает $a = -12,1374 \cdot 10^3$; $b = 10,1428 \times 10^6$. Отсюда $C = 0,8592 \cdot 10^{-8}$; $\omega = +2,1967 \cdot 10^{-3}$. Искомое уравнение будет

$$\eta = \frac{9,8592 \cdot 10^{-8}}{V - 1,1967 \cdot 10^{-3}}.$$

При 353 К $d = 0,7520 \cdot 10^3$ кг/м^3, тогда $v = 1,3298 \cdot 10^{-3}$ м^3/кг, $\eta = 0,7407 \cdot 10^{-3}$ Н·с·м$^{-2}$.

16. Определите энергию активации вязкого течения хлорбензола. Определите вязкость хлорбензола при 343 К.

Р е ш е н и е. Энергию активации вязкого течения E_η определяем по уравнению (X.29):

$$\lg \eta = \lg k + \frac{E_\eta}{2,3026\, RT} \quad \text{или} \quad y = a + bx,$$

где $y = \lg\eta$; $a = \lg k$ и $b = E\eta/2,3026\, RT$. Значения вязкости при нескольких температурах найдем в справочнике [М.]:

T, К	273	283	293	303	313	323	333
$\eta \cdot 10^3$, Н·с·м^2	1,056	0,915	0,802	0,708	0,635	0,573	0,520
lg η	−2,9763	−3,0386	−3,0958	−3,1500	−3,1972	−3,2418	−3,2840
$(1/T) \cdot 10^3$ . . .	3,663	3,534	3,413	3,300	3,195	3,096	3,003

Так как каждое значение вязкости η содержит некоторую ошибку, то определение энергии активации вязкого потока E_η проведем по методу наименьших квадратов. Решение представим в виде таблицы:

$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	$\lg \eta$	$\frac{1}{T^2} \cdot 10^6$	$\frac{1}{T} \lg \eta \cdot 10^3$
x	y	x^2	xy
3,663	—2,9763	13,418	—10,902
3,534	—3,0386	12,489	—10,738
3,413	—3,0958	11,649	—10,566
3,300	—3,1500	10,890	—10,395
3,195	—3,1972	10,208	—10,215
3,096	—3,2418	9,585	—10,037
3,003	—3,2840	9,018	—9,862
$\Sigma x = 23,204 \cdot 10^{-3}$	$\Sigma y = -21,9837$	$\Sigma x^2 = 77,257 \cdot 10^{-6}$	$\Sigma xy = -72,715 \cdot 10^{-3}$

$$7a + 23,204 \cdot 10^{-3}\ b = -21,9837;$$

$$23,204 \cdot 10^{-3}\ a + 77,254 \cdot 10^{-6}\ b = -72,715 \cdot 10^{-3};$$

$$a + 3,315 \cdot 10^{-3}\ b = -3,1405;\ b = 485,714;\ a = -4,7506.$$

$$a + 3,329 \cdot 10^{-3}\ b = -3,1337;$$

Уравнение зависимости вязкости от температуры для хлорбензола будет иметь вид

$$\lg \eta = -4,7506 + 485,714 \cdot 1/T.$$

$$E_\eta = 485,714 \cdot 2,3026 \cdot 8,3143 = 9,2988 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Вязкость при 343 К будет

$$\lg \eta = -4,7506 + 485,714 \cdot 1/343 = -3,3344,$$

$$\eta = 0,463 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2}.$$

17. Определите теплоту испарения 1 моль CCl_4 при нормальной температуре кипения на основании $\Delta H_{f,298}$ жидкого и газообразного CCl_4.

Р е ш е н и е. Значение $\Delta H_{f,298}$ находим в справочнике [М.]:

$$\Delta H_{\text{исп},\,298} = (-106,7 + 139,3)\ 10^3 = 32,6 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Без большой ошибки можно принять, что ΔH не зависит от давления. Воспользуемся уравнением (X.30). Так как $T_{\text{н.т.к}}$ значительно ниже критической температуры, то можно принять, что ΔC не зависит от температуры и равно ΔC_{298}:

$$\Delta H_{T_{\text{н.т.к}}} = \Delta H_{298} + \int_{298}^{T_{\text{н.т.к}}} \Delta C \, \mathrm{d}T.$$

Нормальную температуру кипения находим в справочнике [М.] — $T_{н.т.к} = 349{,}7$ К:

$$\Delta H_{T_{н.т.к}} = 32{,}6 \cdot 10^3 + (83{,}4 - 131{,}7)\ (349{,}7 - 298) = 30{,}1 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

18. Теплоты образования LiI при 298 К в газообразном и твердом состояниях составляют — 67,0 и —271,3 кДж/моль соответственно. Зависимость теплоемкости твердого LiI от температуры выражается уравнением

$$C_P^0 = 51{,}50 + 10{,}22 \cdot 10^{-3} T.$$

Теплоемкость газообразного LiI

$$C_P^0 = 36{,}68 + 14{,}24 \cdot 10^{-3} T.$$

Определите теплоту возгонки LiI при 680 К.

Р е ш е н и е. Теплоту возгонки определяем по уравнению (X.31):

$$\Delta H_{680} = (-67{,}0 \cdot 10^3 + 271{,}3 \cdot 10^3) + \int_{298}^{680} [(36{,}68 - 51{,}50) +$$

$$+ (14{,}24 - 10{,}22)\ 10^{-3} T]\, d\, T = 204{,}3 \cdot 10^3 - 14{,}82\ (680 - 298) +$$

$$+ \frac{4{,}02 \cdot 10^{-3}}{2}\ (680^2 - 298^2) = 199{,}39 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

19. Рассчитайте энергию ионной кристаллической решетки хлорида магния по термодинамическому циклу и по уравнениям Капустинского. Сравните полученные величины со справочной [М.].

Р е ш е н и е. В справочниках [М.] и [С.Х., т. 1] находим необходимые для расчета величины: $\Delta H^0_{f,298,MgCl_2} = 641{,}83$ кДж/моль; $\Delta H_{возг,Mg} = 1505{,}5$ кДж/моль; $\Delta H_{f,298,Cl} = 121{,}3$ кДж/моль, $I_{Mg} = 2187$ кДж/моль (потенциал ионизации); $E = -363$ кДж/моль (сродство Cl к электрону).

$$E_{MgCl_2} = (641{,}83 + 150{,}5 + 242{,}6 + 2187{,}0 - 726{,}0)\ 10^3 =$$

$$= 2495{,}9 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

По уравнениям (X. 35) рассчитаем энергию решетки ионного кристалла. Для этого подставляем в (X. 35) заряды ионов $z_1 = 2$; $z_2 = 1$ и $\Sigma n = 3$; $r_{Mg^{2+}} = 0{,}74 \cdot 10^{-10}$ м; $r_{Cl^-} = 1{,}81 \cdot 10^{-10}$ м. Тогда

$$E_{MgCl_2} = 1072{,}2 \cdot 10^{-7}\ \frac{2 \cdot 1}{(0{,}74 + 1{,}81)\ 10^{-10}} = 2520 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$$

или

$$E_{MgCl_2} = 1202{,}5 \cdot 10^{-7}\ \frac{2 \cdot 1}{(0{,}74 + 1{,}81)\ 10^{-10}} \times$$

$$\times \left[1 - \frac{0{,}345 \cdot 10^{-10}}{(0{,}74 + 1{,}81)\ 10^{-10}}\right] = 2450 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

Справочное значение $E_{MgCl_2} = 2493 \cdot 10^3$ Дж/моль.

ЗАДАЧИ

1. Определите поляризацию хлороформа при 293 К по справочным данным о диэлектрической проницаемости и плотности [М.].

2. На основании значений диэлектрической проницаемости и плотностей растворов анилина в диоксане при 298 К определите поляризацию анилина при бесконечном разведении:

$x_{C_6H_5NH_2} \cdot 10^6$, мол. доля . . .	0	9,77	35,67
D	2,6037	2,2508	2,3744
d, г/см^3	1,0280	1,0279	1,0276

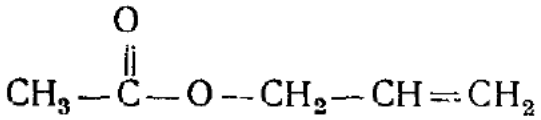
3. По поляризации хлороформа при бесконечном его разведении в неполярном растворителе при нескольких температурах определите электрический момент диполя молекулы $CHCl_3$.

4*. По справочным данным [М.] о поляризации ацетона при бесконечном его разбавлении в неполярном растворителе при нескольких температурах определите электрический момент диполя молекулы ацетона.

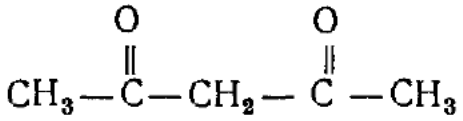
5. Показатель преломления и плотность пропилового эфира хлормуравьиной кислоты при 293 К соответственно равны 1,4053 и 1090 1090 кг/м^3. Определите молярную рефракцию и сопоставьте ее с рассчитанной по правилу аддитивности.

6. Определите молярную рефракцию пиррола C_4H_5N, если показатель преломления 1,5034 и плотность 929 кг/м^3. Сравните полученную величину с рассчитанной по правилу аддитивности.

7. Укажите структуру соединения с эмпирической формулой $C_5H_8O_2$:



или



если при 298 К его показатель преломления 1,4045, а плотность 928 кг/м^3.

8. По диэлектрической проницаемости и плотности бензола при температурах 283, 293, 303 и 313 К [М.] определите молярную поляризацию и его электрический момент диполя.

9. Определите объем, который будет занимать 1500 кг амилового спирта (1-пентанола) при 390 К. Плотность и коэффициент объемного расширения возьмите из справочника [С.Х., т. 1 и 2].

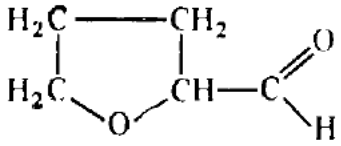
10. Зависимость объема диэтилового эфира щавелевой кислоты от температуры в диапазоне от 273 до 414 К выражается уравнением

$$V_T = V_{273}[1 + 1{,}06031 \cdot 10^{-3}(T - 273) + 1{,}0983 \cdot 10^{-6}(T - 273)^2 + 2{,}6657 \cdot 10^{-9}(T - 273)^3].$$

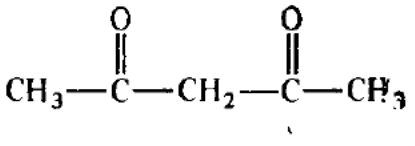
Определите плотность диэтилового эфира щавелевой кислоты при 443 К, если плотность его при 293 К равна $1{,}0785 \cdot 10^3$ кг/м³.

11. Зная поверхностное натяжение и плотность CCl_4 при температурах 273, 283, 293, 303, 313, 323 и 333 К [М.], покажите, что величина $\sigma^{1/4}M/d$ не зависит от температуры. Вычислите эту величину.

12. Среди возможных структур соединения с эмпирической формулой $C_5H_7O_2$ предполагаются следующие:



I



II

Установите структуру соединения, если при 298 К его поверхностное натяжение 0,0433 Н/м, а плотность $1{,}1094 \cdot 10^3$ кг/м³, пользуясь таблицей инкрементов парахора, приведенной в приложении.

13. Эмпирическая формула соединения C_4H_5N. Установите структурную формулу соединения, если при 293 К плотность его 969 кг/м³, а поверхностное натяжение $37{,}52 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

14*. Выразите уравнением зависимость поверхностного натяжения от температуры на основании справочных данных [М.] о поверхностном натяжении при нескольких температурах. Выведите уравнение вида $\sigma = a + bT$ методом наименьших квадратов.

15. Определите изменение энтропии при образовании 1 м² поверхности жидкого хлорбензола по данным справочника [М.].

16. Определите изменение энтальпии при образовании 1 м² поверхности жидкого хлорбензола при 293 К. Необходимые данные возьмите из справочника [М.].

17*. Выведите уравнение зависимости текучести $1/\eta$ нитробензола от удельного объема методом наименьших квадратов. Воспользуйтесь данными справочника [М.]. Определите вязкость нитробензола при 373 К, если плотность его при этой температуре $1{,}1245 \cdot 10^3$ кг/м³.

18*. Определите энергию активации вязкого течения бензола на основании справочных данных [М.] о вязкости при нескольких температурах. Выведите уравнение зависимости вязкости бензола от температуры методом наименьших квадратов.

19. Определите теплоту испарения сульфурилхлорида SO_2Cl_2 при нормальной температуре кипения. Необходимые данные возьмите из справочника [М.].

20. Выведите уравнение зависимости теплового эффекта испарения $TiCl_4$ от температуры, справедливое в диапазоне температур от 298 до 400 К. Зависимостью ΔH от давления можно пренебречь. Необходимые данные возьмите из справочника [М.].

21. Теплота образования нафталина в твердом состоянии и в состоянии идеального газа при 298 К соответственно равна 78,073 и 150,959 кДж/моль. Теплоемкости C_p^0 твердого и газообразного нафталина при

298 К соответственно равны 693,289 и 132, 549 Дж/(моль·К). Определите теплоту возгонки нафталина при 340 К и изменение энтропии при этой температуре.

22. На основании данных справочника [М.] определите энергию кристаллической решетки I_2 при 298 К.

23. Определите энергию кристаллической решетки дифенила $C_{12}H_{10}$ при 298 К, если теплота образования его в газообразном состоянии 182,09 кжД/моль. Недостающие для расчета данные возьмите из справочника [М.].

24. Определите энергию кристаллической решетки калия при 298 К. Необходимые данные возьмите из справочников [М.] и [С.Х., т. 1].

25. Определите энергию кристаллической решетки KBr при 298 К, $\Delta H^0_{\text{возг, К}} = 89,\ 998$ кДж/моль. Необходимые данные возьмите из справочника [М.].

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Вычислите электрический момент диполя молекул вещества А на основании данных о поляризации при бесконечном разведении в неполярном растворителе при нескольких температурах [М.]. Рассчитайте молярную рефракцию по известной плотности и показателю преломления при одной температуре и определите приближенно электрический момент диполя по поляризации при бесконечном разведении и молярной рефракции при одной температуре.

№ варианта	Вещество А	№ варианта	Вещество А	№ варианта	Вещество А
1	$CHCl_3$	10	CH_3OCH_3	18	$C_2H_5OC_2H_5$
2	C_2H_5OH	11	$C_2H_5OC_2H_5$	19	C_6H_5Br
3	CH_3COCH_3	12	C_6H_5Br	20	C_6H_5Cl
4	$C_2H_5OC_2H_5$	13	C_6H_5Cl	21	$C_6H_5NO_2$
5	C_6H_5Br	14	$C_6H_5NO_2$	22	$CHCl_3$
6	C_6H_5Cl	15	$CHCl_3$	23	C_2H_5OH
7	$C_6H_5NO_2$	16	C_2H_5OH	24	CH_3COCH_3
8	$CHCl_3$	17	CH_3COCH_3	25	$C_2H_5OC_2H_5$
9	C_2H_5OH				

2. При 293 К плотность a %-ного раствора вещества А в растворителе В равна d, показатель преломления раствора n. Вычислите молярную рефракцию вещества А, если при 293 К плотность растворителя В равна d_0, а его показатель преломления n_0.

№ варианта	a, %	А	В	$d\cdot10^{-3}$, кг/м³	n
1	20	HCl	CH_3OH	0,915	1,374
2	31	HCl	H_2O	1,157	1,407
3	30	H_2SO_4	H_2O	1,220	1,370

Продолжение табл.

№ варианта	a, %	A	B	$d \cdot 10^{-3}$, кг/м³	n
4	40	$HClO_3$	H_2O	1,293	1,367
5	17	LiBr	H_2O	1,129	1,362
6	35	LiCl	H_2O	1,174	1,414
7	24,5	NaCl	H_2O	1,187	1,377
8	12,5	Na_2SO_4	H_2O	1,116	1,352
9	9	K_2SO_4	H_2O	1,075	1,345
10	50	$SnCl_4$	$CH_3COOC_2H_5$	1,487	1,476
11	44	$CO(NH_2)_2$	H_2O	1,121	1,400
12	90	$C_2H_4Br_2$	C_3H_7OH	1,866	1,503
13	22	CCl_3COOLi	H_2O	1,128	1,365
14	29	CH_3COOH	H_2O	1,038	1,353
15	50	CH_3COOH	C_6H_6	0,947	1,434
16	50	CH_3COCH_3	C_6H_6	0,839	1,428
17	45	CCl_3COOH	H_2O	1,255	1,395
18	42	CCl_3COONa	H_2O	1,295	1,397
19	52	$SCNC_3H_5$	$C_5H_{10}NH$	1,075	1,580
20	25	$SCNC_3H_5$	o-$C_6H_4(CH_3)_2$	0,968	1,551
21	40	$C_5H_{10}NH$	$SCNC_3H_5$	1,085	1,582
22	37	$C_6H_5SO_3H$	H_2O	1,135	1,406
23	66	$C_6H_5NH_2$	C_2H_5OH	0,959	1,516
24	3,6	C_6H_5COOH	$C_6H_5CH_3$	0,856	1,493
25	44	$C_{12}H_{22}O_{11}$	H_2O	1,191	1,406

Показатель преломления и плотиость растворителя B

Растворитель B	$d_0 \cdot 10^{-3}$, кг/м³	n_0	Растворитель B	$d_0 \cdot 10^{-3}$, кг/м³	n_0
H_2O	1,000	1,333	$SCNC_3H_5$	1,019	1,530
CH_3OH	0,805	1,329	$C_5H_{10}NH$	0,863	1,461
C_2H_5OH	0,808	1,364	C_6H_6	0,885	1,504
$CH_3COOC_2H_5$	0,903	1,375	$C_6H_5CH_3$	0,867	1,497
$CH_3CH_2CH_2OH$	0,807	1,386	o-$C_6H_4(CH_3)_2$	0,881	1,505

3. Вычислите парахор вещества A, если известны поверхностное натяжение и плотность при температуре T. Полученную величину сопоставьте с рассчитанной по правилу аддитивности. См. приложение или справочник [М.].

№ варианта	Вещество A	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	$d \cdot 10^{-3}$, кг/м³	T, К
1	$CHCl_3$	27,28	1,489	293
2	CH_3CHO	21,2	0,783	293
3	$ClCH_2CH_2OH$	42,2	1,213	293
4	CH_3CH_2OH	22,75	0,789	293
5	CH_3COCH_3	23,7	0,791	293

Продолжение табл.

№ варианта	Вещество А	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м	$d \cdot 10^{-3}$, кг/м³	T, К
6	CH_3COOCH_3	24,6	0,924	293
7	$CH_3CH_2CH_2OH$	23,78	0,804	293
8	$CH_3COOC_2H_5$	23,9	0,901	293
9	$C_2H_5OC_2H_5$	16,6	0,708	298
10	$CH_3COC_2H_5$	24,6	0,810	293
11	C_6H_6	28,89	0,879	293
12	$н\text{-}C_6H_{14}$	18,43	0,659	293
13	$н\text{-}C_5H_{11}OH$	21,6	0,815	293
14	C_6H_5Br	36,34	1,508	283
15	C_6H_5Cl	33,2	1,107	293
16	$C_6H_5NH_2$	42,9	1,022	273
17	$C_6H_5CH_3$	39,8	0,885	288
18	$CH_3COC_6H_5$	38,7	1,033	293
19	$C_6H_5CH_2CH_3$	29,2	0,867	293
20	C_9H_7N	45,0	1,095	293
21	CH_2OHCH_2OH	46,1	1,109	293
22	$CH_2(CH_2)_4CH_2$	24,95	0,779	293
23	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	28,20	0,862	293
24	$(CH_3)_3C—CH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$	31,27	0,894	293
25	$C_6H_5COOCH_3$	37,3	1,088	

ГЛАВА XI

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Основные уравнения и символы

[К. с. 326—340; Г. т. 1, с. 138—151]

Условия фазового равновесия выражаются равенствами:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}, \qquad (XI.1)$$

$$f_i^{\alpha} = f_i^{\beta}, \qquad (XI.2)$$

где μ_i^{α}, μ_i^{β} — химические потенциалы i-го компонента в фазах α и β, находящихся в равновесии; f_i^{α} и f_i^{β} — фугитивности.

В гетерогенной системе связь между числом степеней свободы, числом фаз и числом компонентов выражается правилом фаз Гиббса:

$$f = К - Ф + 2, \qquad (XI.3)$$

где К — число компонентов, $К = R - q$; R — число веществ; q — число независимых реакций; Ф — число фаз; f — вариантность системы (число термодинамических степеней свободы).

Связь между основными термодинамическими параметрами однокомпонентной двухфазной системы, находящейся в состоянии равнове-

сия, выражается уравнением Клапейрона — Клаузиуса. Дифференциальные формы уравнения:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.л}}{T \Delta V_m}; \quad \Delta H_{ф.п} = T \frac{dP}{dT} \Delta V_m, \tag{XI.4}$$

где $\Delta H_{ф.п}$ — теплота фазового перехода в условиях равновесия фаз (испарение, плавление, возгонка, превращение модификаций); dP/dT — температурный коэффициент давления насыщенного пара; ΔV_m — разность молярных объемов фаз, находящихся в равновесии.

Для равновесий: твердое вещество $\rightleftarrows$ пар и жидкость $\rightleftarrows$ пар в области температур, далеких от критической, при условии, что $V_{пар} = RT/P$,

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{ф.п}}{RT^2}. \tag{XI.5}$$

После интегрирования уравнения (XI.5) при условии $\Delta H_{ф.п} = \text{const}$ получаем:

$$\lg P = -\frac{\Delta H_{ф.п}}{2{,}3RT} + \text{const}, \tag{XI.6}$$

$$\lg P = A - B/T, \tag{XI.7}$$

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{ф.п}}{2{,}3R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}. \tag{XI.8}$$

Значение $\Delta H_{ф.п}$ в уравнениях (XI.6) и (XI.8) является средней величиной, справедливой для интервала температур $T_1 - T_2$.

Уравнение Трутона (для неполярных веществ)

$$\frac{\Delta H_{исп}}{T_{н.т.к}} = 88{,}66, \tag{XI.9}$$

где $T_{н.т.к}$ — нормальная температура кипения при давлении $1{,}0132 \times 10^5$ Па.

При равновесии фаз в тройной точке.

$$P^0_{ж.ф} = P^0_{тв.ф}, \tag{XI.10}$$

где $P^0_{ж.ф}$, $P^0_{тв.ф}$ — давление насыщенного пара вещества над жидкой и твердой фазами. В тройной точке теплоты возгонки, плавления и испарения связаны уравнением

$$\Delta H_{возг} = \Delta H_{исп} + \Delta H_{пл}. \tag{XI.11}$$

Зависимость теплоты фазового прехода от температуры описывается уравнением

$$\frac{\partial (\Delta H_{ф.п})}{\partial T} = \Delta C_{ф.п} = C^{\alpha} - C^{\beta}, \tag{XI.12}$$

где C^{α} и C^{β} — теплоемкости находящихся в равновесии фаз α и β.

В небольшом интервале температур $\Delta C_{ф.п} = \text{const}$, тогда

$$\Delta H_{T,\ ф.\ п} = \Delta H_0 + \Delta C_{ф.п} T \tag{XI.13}$$

или

$$\Delta H_{T_2,\ \text{ф.п}} = \Delta H_{T_1,\ \text{ф.п}} + \Delta C_{\text{ф.п}} (T_2 - T_1). \qquad \text{(XI.14)}$$

Уравнение зависимости давления насыщенного пара от температуры для твердых и жидких фаз) с учетом (XI.5) и (XI. 13) принимает вид

$$\lg P = -\frac{\Delta H_0}{2{,}3RT} + \frac{\Delta C_{\text{ф.п}}}{R} \lg T + \text{const} \qquad \text{(XI.15)}$$

или

$$\lg P = A - \frac{B}{T} + D \lg T, \qquad \text{(XI.16)}$$

где ΔH_0 — константа интегрирования; A, B, D — константы.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. Плотность твердого фенола 1072 кг/м³, жидкого 1056 кг/м³, теплота его плавления $1{,}044 \cdot 10^5$ Дж/кг, температура замерзания 314,2 К. Вычислите dP/dT и температуру плавления фенола при $5{,}065 \cdot 10^7$ Па.

Р е ш е н и е. По уравнению Клапейрона — Клаузиуса (XI.4) рассчитываем dP/dT:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T (V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}})}; \quad \Delta V = \frac{1}{d_{\text{ж}}} - \frac{1}{d_{\text{тв}}},$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1{,}044 \cdot 10^5}{314{,}2 \cdot 0{,}014 \cdot 10^{-3}} = 2{,}373 \cdot 10^7 \text{ Па/К},$$

$$\frac{dT}{dP} = 4{,}214 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па}.$$

Чтобы вычислить температуру плавления при заданном внешнем давлении, принимаем, что dT/dP в интервале давлений $1{,}0132 \cdot 10^5$ — — $5{,}065 \cdot 10^7$ Па — величина постоянная, равная $4{,}214 \cdot 10^{-8}$ К/Па. Тогда

$$\int_{T_1}^{T_2} dT = 4{,}214 \cdot 10^{-8} \int_{P_1}^{P_2} dP$$

и

$$T_2 = 314{,}2 + 4{,}214 \cdot 10^{-8} \cdot 5{,}065 \cdot 10^7 = 316{,}33 \text{ К}.$$

2. Вычислите среднюю теплоту испарения CH_4 в интервале температур от 88,2 до 113 К, используя следующие данные:

T, К	88,2	92,2	98,2	104,2	112,2
$P \cdot 10^{-3}$, Па	8	13,31	26,62	52,24	101,3

Р е ш е н и е. Расчет можно провести двумя путями:

1) по уравнению (XI.8).

$$\Delta H_{\text{исп}} = 2{,}3 \cdot 8{,}314 \frac{112{,}2 \cdot 88{,}2}{112{,}2 - 88{,}2} \lg \frac{1{,}013 \cdot 10^5}{8 \cdot 10^3} = 8{,}62 \text{ кДж/моль}.$$

2) по уравнению (XI.7), из которого следует, что зависимость $\lg P$ от $1/T$ выражается прямой линией (рис. 15). Теплоту испарения можно определить по тангенсу угла наклона прямой, который равен: $\operatorname{tg}\alpha = -\Delta H_{\text{исп}}/2{,}3\,R$. Вычисляем для приведенных данных $\lg P$ и $1/T$:

T, К	88,2	92,2	98,2	104,2	112,2
$P\cdot10^{-3}$, Па . .	8	13,31	26,62	53,24	93,40
$(1/T)\ 10^3$	11,37	10,89	10,21	9,62	8,94
$\lg P$	3,903	4,124	4,425	4,726	4,972

Строим график $\lg P = f\,(1/T)$, из которого следует

$$\operatorname{tg}\alpha = -\frac{a}{b} = -\frac{0{,}96}{2{,}22\cdot10^{-3}} = -432,$$

$$\Delta H_f = 432\cdot2{,}3\cdot8{,}314 = 8{,}27 \text{ кДж/моль}.$$

Этот результат более точен, чем предыдущий, так как вычислен на основании пяти опытов (истинное значение теплоты испарения метана при нормальной температуре кипения 8,19 кДж/моль).

3. Вычислите теплоту испарения диэтилового эфира по уравнениям Клапейрона — Клаузиуса и Трутона, если при нормальной температуре кипения (307,9 К) $dP/dT = 3{,}53\times$ $\times\,10^3$ Па/К. Полученную величину сравните со справочной.

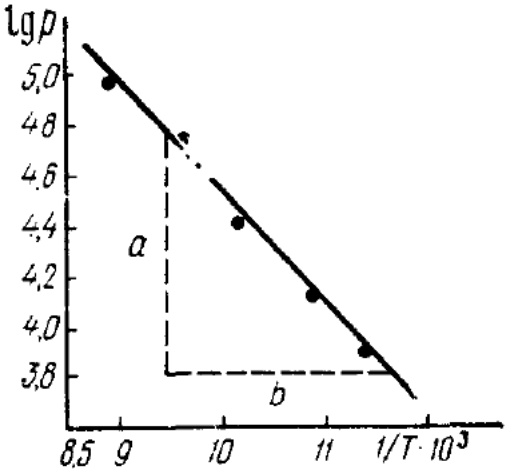


Рис. 15. Зависимость $\lg P$ насыщенного пара CH_4 от обратной температуры

Р е ш е н и е. Вычисляем теплоту испарения по уравнению (XI.5), приняв, что пары подчиняются закону идеальных газов и $\Delta V \approx V_{\text{пар}}$:

$$\Delta H_{\text{исп}} = 3{,}53\cdot10^3\cdot8{,}314\cdot307{,}9^2\,\frac{1}{1{,}013\cdot10^5} =$$

$$= 2{,}74\cdot10^4 \text{ Дж/моль}.$$

По уравнению (XI.9) находим $\Delta H_{\text{исп}} = 307{,}8\cdot21{,}00 = 6470$ кал/моль или

$$\Delta H_{\text{исп}} = 6470\cdot4{,}187 = 2{,}72\cdot10^4 \text{ Дж/моль}.$$

По данным справочника [С.Х., т. 1, с. 960] $\Delta H_{\text{исп}} = 2{,}67\cdot10^4$ Дж/моль, т. е. отклонение от истинного значения при расчете $\Delta H_{\text{исп}}$ по приближенным уравнениям составляет 5,5 %.

4. Зависимость давления пара (мм рт. ст.) от температуры для жидкого металлического цинка выражается уравнением

$$\lg P = -\frac{6697}{T} - 1{,}2\,\lg T + 12{,}247.$$

Вычислите теплоту испарения ($\Delta H_{\text{исп}}$) цинка при температуре плавления (692,7 К).

Р е ш е н и е. Теплоту испарения цинка при 692,7 К рассчитаем по уравнению (XI.5), преобразовав его к виду

$$\Delta H_{\text{исп}} = \left(\frac{\mathrm{d} \ln P}{\mathrm{d} T} \right) RT^2.$$

Дифференцируя уравнение зависимости давления пара жидкого металлического цинка от температуры

$$\ln P = -\frac{6997 \cdot 2,3}{T} - 1,2 \ln T + 12,247 \cdot 2,3,$$

получаем

$$\frac{\mathrm{d} \ln P}{\mathrm{d} T} = \frac{6997 \cdot 2,3}{T^2} - \frac{1,2}{T}.$$

Вычисляем $\Delta H_{\text{исп}}$ при 692,7 К:

$$\Delta H_{\text{исп}} = 6997 \cdot 2,3 \cdot 8,314 - 1,2 \cdot 8,314 \cdot 692,7 = 126,887 \text{ кДж/моль}.$$

5. Зависимость давления насыщенного пара муравьиной кислоты (мм рт. ст.) от температуры выражается уравнением:

$$\text{для твердой фазы } \lg P = 12,486 - \frac{3160}{T},$$

$$\text{для жидкой фазы } \lg P = 7,884 - \frac{1860}{T}.$$

Вычислите координаты тройной точки (тр.т).

Р е ш е н и е. Поскольку для равновесия фаз в тройной точке справедливо условие $P^0_{\text{ж}} = P^0_{\text{тв}}$, приравниваем друг к другу приведенные уравнения и вычисляем $T_{\text{тр.т}}$ и $P^0_{\text{тр.т}}$:

$$12,486 - \frac{3160}{T_{\text{тр.т}}} = 7,884 - \frac{1860}{T_{\text{тр. т}}}, \quad \text{откуда } T_{\text{тр.т}} = 282,6 \text{ К};$$

$$\lg P_{\text{тр. т}} = 7,884 - \frac{1860}{282,6} = 1,302,$$

откуда

$$P_{\text{тр.т}} = 20 \text{ мм рт. ст } (2,666 \cdot 10^3 \text{ Па}).$$

6. Вычислите теплоту возгонки металлического цинка, если теплота плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$) при температуре тройной точки (692,7 К) равна 6,908 кДж/моль, а зависимость теплоты испарения от температуры описывается уравнением

$$\Delta H_{\text{исп}} = 133738,66 - 9,972T \text{ (Дж/моль)}.$$

Р е ш е н и е. Согласно уравнению (XI.11)

$$\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}}.$$

Вычисляем $\Delta H_{\text{исп}}$:

$$\Delta H_{\text{исп}} = 133738,66 - 9,972 \cdot 692,7 = 126,825 \text{ кДж/моль}.$$

Вычисляем $\Delta H_{\text{возг}}$:

$$\Delta H_{\text{возг}} = 126{,}825 + 6{,}908 = 133{,}73 \text{ кДж/моль}.$$

7. Вычислите теплоту фазового превращения для α-FeS $\rightarrow$ β-FeS при 298 К. Считайте, что $\Delta C = \text{const}$ в интервале температур $T_{\text{пр}} + 298$ К. Средняя теплоемкость β-FeS $\bar{C}_{\beta\text{-FeS}} = 53{,}845$ Дж/моль. Недостающие данные возьмите из справочника [М.].

Р е ш е н и е. Согласно уравнению (X1.14)

$$\Delta H_{\text{пр},298} = \Delta H_{\text{пр},\,T_{\text{пр}}} + \Delta C\,(298 - T_{\text{пр}}),$$

$$T_{\text{пр}} = 411 \text{ К},\ \bar{C}_{\alpha} = 54{,}85 \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$\Delta C = C_{\beta} - C_{\alpha} = 53{,}84 - 54{,}85 = -1{,}01 \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$\Delta H_{\text{пр},411} = 4396{,}35 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta H_{\text{пр},\,298} = 4396{,}35 - 1{,}01\,(298 - 411) = 4510{,}78 \text{ Дж/моль}.$$

8. Через метиловый спирт барботирует воздух и насыщается его парами. После того как через CH_3OH пропустили 1 л воздуха, масса CH_3OH уменьшилась на 0,201 г. Общее давление в системе неизменно и равно $1{,}0132 \cdot 10^5$ Па. Рассчитайте давление насыщенного пара метанола при 294,5 К.

Р е ш е н и е. Составляем два уравнения:

$$V P = V'\,(P - P^0_{CH_3OH});\ 1 \cdot 1 = V'\,(1 - P^0_{CH_3OH}), \qquad (1)$$

$$\left(\frac{m_{CH_3OH}}{M_{CH_3OH}}\right) RT = V'\,P^0_{CH_3OH}, \qquad (2)$$

где V — объем воздуха до пропускания его через CH_3OH; V' — общий объем воздуха и паров CH_3OH после пропускания; P — давление воздуха до барботирования, $P = 1$ атм; $(P - P^0_{CH_3OH})$ — давление воздуха после барботирования.

Делим уравнение (1) на уравнение (2) и решаем относительно $P^0_{CH_3OH}$:

$$P^0_{CH_3OH} = \frac{(m/M)\,RT}{1 + (m/M)\,RT} = \frac{(0{,}201/32)\,0{,}082 \cdot 294{,}4}{1 + (0{,}201/32)\,0{,}082 \cdot 294{,}4} =$$

$$= 0{,}1315 \text{ атм } (1{,}146 \cdot 10^4 \text{ Па}).$$

9. Вычислите $S^0_{(H_2O,\text{п})298}$, если $S^0_{(H_2O,\text{ж})298} = 69{,}96$ Дж/(моль·К).

Р е ш е н и е. Для расчета представим себе процесс превращения жидкой воды в пар под давлением $1{,}0132 \cdot 10^5$ Па, который состоит из двух стадий: 1) равновесное испарение под давлением, равным давлению насыщенного пара, $\Delta S_{\text{исп}}$; 2) равновесное сжатие $\Delta S_{\text{с ж}}$ насыщенного пара до давления 1 атм. Тогда

$$\Delta S = \Delta S_{\text{исп}} + \Delta S_{\text{сж}}\ (1);\quad S^0_{H_2O\,(\text{п})} = S^0_{H_2O(\text{ж})} + \Delta S.$$

Согласно уравнениям (VII.14) и (VII.9)

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T};\quad \Delta S_{\text{сж}} = -R \ln \frac{1}{P^0_{H_2O}}.$$

Для определения $\Delta H_{исп}$ по справочнику [М.] находим теплоты образования воды для разных агрегатных состояний при 298 К:

$$\Delta H_{исп} = \Delta H^0_{H_2O\,(п)} - \Delta H^0_{H_2O(ж)} = -241,84 - (-285,84) = 44,00 \text{ кДж/моль}$$

и давление насыщенного пара $P^0_{H_2O} = 3,167 \cdot 10^3$ Па. После подстановки чисел и вычислений получаем

$$\Delta S = \frac{44\,000}{298} - 8,314 \cdot 2,3 \lg \frac{760}{29,76} = 118,87 \text{ Дж/(моль·К)}$$

и абсолютная энтропия пара составит

$$S^0_{H_2O\,(п)} = 69,96 + 118,87 = 188,83 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

10. При 268,2 К давление насыщенного пара твердого бензола 2279,8 Па, а над переохлажденным бензолом (жидким) 2639,7 Па. Вычислите изменение энергии Гиббса в процессе затвердевания 1 моль переохлажденного бензола при указанной температуре (пары бензола считать идеальным газом) и укажите, обратимый или необратимый процесс.

Р е ш е н и е. Поскольку изменение энергии Гиббса ΔG не зависит от пути процесса, принимаем, что процесс затвердевания состоит из трех стадий: 1) обратимое испарение жидкого бензола при давлении 2639,7 Па; 2) обратимое расширение паров до давления 2279,8 Па; 3) обратимая конденсация паров в твердую фазу. Тогда

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3.$$

Так как 1-я и 3-я стадии протекают при P и T = const обратимо, то $\Delta G_1 = \Delta G_3 = 0$, а

$$\Delta G_2 = RT \ln (P^0_{тв}/P^0_{ж})$$

или

$$\Delta G_2 = \Delta G = 8,314 \cdot 268,2 \cdot 2,3 \lg \frac{2279,8}{2639,7} = -326,18 \text{ Дж/моль}.$$

Результат указывает на необратимость данного процесса.

11. Давление насыщенного водяного пара при 428,2 К равно $54,3 \cdot 10^4$ Па, а удельный объем пара 0,3464 м³/кг. Рассчитайте фугитивность воды, находящейся при 428,2 К в равновесии со своим насыщенным паром.

Р е ш е н и е. Согласно уравнению (XI.2) фугитивность жидкости равна фугитивности ее насыщенного пара, а так как давление относительно невелико, фугитивность насыщенного пара можно вычислить по уравнению (IX. 15):

$$f = \frac{P^2}{P_{ид}} = P^2 \frac{V}{RT} = (54,3 \cdot 10^4 \text{ Па})^2 \times$$

$$\times \frac{0,3464 \text{ (м}^3\text{/кг)} \; 18,02}{8,315 \text{ [Дж/(моль·К)]} \; 428,2 \text{ (К)}} = 5,16 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

ЗАДАЧИ

1. Может ли при температуре 386,5 К (температура превращения фаз) находиться в равновесии ромбическая, моноклинная, жидкая и газообразная сера?

2. Представьте график в координатах $P - T$ для вещества, существующего в двух твердых модификациях Q и R, жидком и газообразном состояниях. О фазовом состоянии системы имеются следующие данные:

Точка	t, °С	P, атм	Фазы
1	10	1	Q, R, пар
2	30	10	R, жидкость, пар
3	50	100	Q, R, жидкость

3. Теплота плавления и плотности жидкой и твердой ртути при температуре тройной точки (234, 29К) равны соответственно $11{,}8 \cdot 10^3$ Дж/кг, 13, 690, 14 193 кг/м^3. Вычислите давление, при котором температура плавления станет равной 235,29 К.

4. Вычислите двумя способами теплоту испарения воды при 273,2 и 573,2 К, используя следующие данные:

1-й способ

T, К	273,16	573,16
$v_п$, л/г	206,3	0,0215
$v_ж$, см^3/г	1,000	1,400
dP/dT	0,333 мм рт. ст./К	1,201 атм/К

2-й способ

T, К	273,2	274,2	572,7	574,3
P_s	4,579 мм рт. ст.	4,924 мм рт. ст.	88,14 атм	90,17 атм

Объясните, почему при 273,2 К результаты совпадают, а при 573,2 К расходятся.

5. Определите температуру кипения хлорбензола при 266,6 Па, если его нормальная температура кипения 405,4 К, а при $5{,}332 \cdot 10^4$ Па он кипит при 382,2 К. Вычислите теплоту испарения, изменение энтропии, внутренней энергии, энергий Гиббса и Гельмгольца при испарении 1 моль хлорбензола при нормальной температуре кипения.

6. Вычислите коэффициенты A и B в уравнении $\lg P = A - B/T$, выражающем зависимость давления насыщенного пара жидкого алюминия от температуры. Проверьте полученные данные, вычислив температуру кипения при нормальных условиях ($T_{н.т.и} = 2600$ К), если известно давление паров алюминия, при следующих температурах:

T, К	1734	1974	2093	2237
P, Па	89,3	1333	3972	$1{,}341 \cdot 10^4$

7. Вычислите количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг $TiCl_4$ от 298 до 423 К. Данные о теплоемкости возьмите из справочника [М.]. Зависимость давления пара (Па) над жидким $TiCl_4$ от температуры выражается уравнением

$$\lg P = 8{,}56 - 1450/T.$$

8. Вычислите теплоту испарения хлора при $P = 0{,}1013$ МПа, если уравнение зависимости давления (Па) насыщенного пара от температуры над жидким хлором имеет вид

$$P = 3{,}58 \cdot 10^6 - 3{,}37 \cdot 10^4 T + 80{,}11 T^2.$$

9. Зависимость давления (Па) насыщенного пара от температуры для фреона CCl_2F_2 выражается уравнением

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

Определите давление насыщенного пара, теплоту испарения, изменение энтропии, энергии Гиббса и $\Delta C_{ф.п}$ при испарении 1 моль фреона при 298 К.

10. Для 1,4-диоксана $C_4H_8O_2$ определите координаты тройной точки (P и T), теплоту возгонки, испарения и плавления в этой точке, если

	твердое состояние		*жидкое состояние*	
T, К	260,35	272	298,16	307,0
P, мм рт. ст.	4,18	10	41,55	60

11. Вычислите температуру плавления, давление насыщенного пара при этой температуре и теплоту плавления серебра по данным зависимости давления насыщенного пара (Па) от температуры, если:

для твердого серебра

$$\lg P = 13{,}892 - 1{,}402 \cdot 10^4/T,$$

для жидкого серебра

$$\lg P = 13{,}347 - 1{,}334 \cdot 10^4/T.$$

12. Определите молекулярную массу уксусной кислоты в парах по данным зависимости давления насыщенного пара от температуры и по значению найденной колориметрически удельной теплоты испарения $\Delta H_{исп} = 406{,}83$ Дж/г:

T, К	363	383	403
P, мм рт. ст.	293	583	1040

13. Вычислите разность между давлением пара воды и льда при 272 К. Теплота плавления льда равна 334 Дж/г. $P_л = P_в = 610{,}48$ Па при 273,16 К.

14*. Температура кипения бензола при 0,1013 МПа 353,3 К. Рассчитайте давление при температуре тройной точки 278,66 К, воспользовавшись уравнением Трутона со следующими допущениями: теплота

испарения не зависит от температуры; теплота испарения зависит от температуры, но

$$\Delta C = C_{\text{п}} - C_{\text{ж}} = \text{const}, \quad C_{\text{п}} = 81{,}67 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$C_{\text{ж}} = 136 \text{ Дж/(моль·К)} \quad (\text{при } 278{,}73 \text{ К и } 4{,}812 \cdot 10^3 \text{ Па}).$$

15. Давление насыщенного пара вещества $12 \cdot 10^2$ Па при 408 К. При какой температуре оно будет перегоняться, если в системе поддерживается давление $2{,}666 \cdot 10^3$ Па? При расчете можно использовать уравнение Трутона и принять, что теплота испарения — величина постоянная.

16. Вычислите $\Delta H_{\text{исп}}$ хлорида таллия при температуре тройной точки (704 К). Недостающие данные возьмите из [М.]. Теплота плавления TlCl при 704 К $\Delta H_{\text{пл}}$ равна 15,564 кДж/моль.

17. Зависимость температуры плавления калия от давления (атм), по Бриджмену, выражается уравнением

$$T = 335{,}65 + 1{,}56 \cdot 10^{-2} P - 6{,}786 \cdot 10^{-7} P^2 + 1{,}55 \cdot 10^{-11} P^3.$$

Определите температуру плавления и теплоту плавления при давлениях 1,6000 и 12 000 атм, если $\Delta V = 0{,}0268 - 0{,}000174\ (T - 335, 65)$.

18. Вычислите фугитивность жидкого аммиака при 362 К. При расчете использовать данные [М.].

19. Вычислите фугитивность жидкого аммиака при 238 К. Давление насыщенного пара аммиака $P_s = 0{,}95$ атм. Удельный объем пара $v = 1{,}215$ л/г.

20. При плавлении белого фосфора зависимость температуры плавления и изменения объема от давления выражается следующими данными:

P, атм	1	1000	2000	3000	4000
$T_{\text{пл}}$, °С	44,2	73,8	101,0	126,8	151,3
ΔV, мл/кг . . .	19,3	17,9	16,6	15,4	14,2

Рассчитайте $\Delta H_{\text{пл}}$ путем графической обработки экспериментальных данных при $P = 2500$ атм. Можно ли считать эту величину в интервале $P = 1 \div 2500$ неизменной, если $(\Delta H_{\text{пл}})_{P\text{-}1} = 648{,}52$ Дж?

21. Определите расход теплоты в процессе изобарного нагревания 1 кг гексана от $t_1 = 20$ до $t_2 = 100°$ С. Теплоемкость гексана не зависит от давления. Для расчета воспользоваться следующими данными:

$$(C_P)^{\text{ж}}_{C_6H_{14}} \ (\text{Дж/г}) = 2{,}07317 + 3{,}9170 \cdot 10^{-3} t;$$

$$(C_P)^{\text{г}}_{C_6H_{14}} \ (\text{Дж/г}) = 1{,}2254 + 4{,}5655 \cdot 10^{-3} t;$$

$$\lg P \ (\text{мм рт. ст.}) = 7{,}1584 - \frac{1322{,}65}{240{,}40 + t}.$$

22. Зависимость давления пара водорода от температуры между 1 атм и $P_{\text{кр}}$ можно выразить следующим уравнением:

$$P = -\frac{56{,}605}{T} + 3{,}8015 - 0{,}10458T + 0{,}00332177T^2 + 0{,}0432197T^3.$$

При $T = 27{,}47$ К $\Delta H_{\text{п}} = 375,\ 3466$ кДж/кг; $d_{\text{т}} = 0{,}00613$ кг/л; $d_{\text{ж}} = 0{,}06050$ кг/л. Согласуются ли эти данные друг с другом?

23. Зависимость давления пара никотина $C_{10}H_{14}N_2$ от температуры выражается данными:

t, °С	170	185	190	200	209	221	228
P, мм рт. ст. .	100	160	180	240	300	400	500

Постройте график $P = f(t)$ и определите $\Delta H_{\text{п}}$ и $\Delta S_{\text{п}}$ при 200 °С.

24. На основании приведенной температурной зависимости давления пара жидкого висмута

t, °С	470	515	575	580	610	630	705
P, мм рт. ст . . .	0,003158	0,003521	0,00492	0,00502	0,01203	0,0204	0,0832

выведите линейное уравнение зависимости $\lg P = f(1/T)$ (пользуясь методом средних значений) и вычислите $\Delta H_{\text{п}}$.

25. Какое количество воздуха необходимо пропустить через сероуглерод при 730 мм рт. ст. и 313,2 К для извлечения 30 г сероуглерода, если $\Delta H_{\text{п}}$ сероуглерода при $T_{\text{н.т.к}} = 319{,}7$ К равно 355, 765 Дж/г?

26. Давление пара жидкого брома изменяется с температурой по уравнению

$$\lg P\ (\text{мм рт. ст.}) = -\frac{2210}{T} - 4{,}08 \lg T + 19{,}82.$$

Выведите уравнение зависимости теплоты испарения брома от температуры и рассчитайте изменение энтропии при испарении 1 моль брома при температуре кипения (331,2 К).

27. Молярная теплота испарения тетрахлорида углерода изменяется с температурой по уравнению $\Delta H = 10\,960 - 10{,}53\,T$. Определите давление насыщенного пара CCl_4 при 333,2 К, если CCl_4 кипит при 348,2 К под давлением 1 атм.

28. Зависимость давления насыщенного пара этилового эфира от температуры представлена данными:

t, °С	−10	0	10	20	30
P, мм рт. ст. . .	114,8	184,4	286,8	432,8	634,8

Постройте график зависимости $\lg P$ от $1/T$ и определите по нему молярную теплоту испарения эфира и его нормальную температуру кипения.

29. Зависимость давления пара хлороформа от температуры представлена данными:

t, °С	20	30	40	50	60
P, мм рт. ст.	161	248	369	535	755

Постройте график $P = f(T)$ и рассчитайте теплоту испарения хлороформа при 40 °С.

30. Зависимость давления насыщенного пара алюминия от температуры представлена данными:

T, К	1734	1974	2093	2237
P, мм рт. ст. . .	0,67	10,00	29,8	100,6

По графику зависимости $\lg P$ от $1/T$ определите температуру кипения алюминия при 560 мм рт. ст. и выведите линейное уравнение зависимости $\lg P$ от $1/T$.

31. Воздух насыщен парами воды при 25 °С. При какой температуре при неизменном содержании водяных паров относительная влажность воздуха будет равна 80 %, если при 25 °С давление водяного пара равно 23,76 мм рт. ст. и удельная теплота испарения воды — 280090,8 Дж/г?

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. По зависимости давления насыщенного пара от температуры и плотности данного вещества А с молекулярной массой M в твердом и жидком состояниях ($d_{тв}$ и $d_{ж}$ в кг/м^3) в тройной точке (тр.т): 1) постройте график зависимости $\lg P$ от $1/T$; 2) определите по графику координаты тройной точки; 3) рассчитайте среднюю теплоту испарения и возгонки; 4) постройте график зависимости давления насыщенного пара от температуры; 5) определите теплоту плавления вещества при температуре тройной точки; 6) вычислите $\mathrm{d}T/\mathrm{d}P$ для процесса плавления при температуре тройной точки; 7) вычислите температуру плавления вещества при давлении P Па; 8) вычислите изменение энтропии, энергий Гиббса и Гельмгольца, энтальпии и внутренней энергии для процесса возгонки 1 моль вещества в тройной точке; 9) определите число термодинамических степеней свободы при следующих значениях температуры и давления: а) $T_{тр.т}$, $P_{тр.т}$ б) $T_{н.т.к}$, $P = 1$ атм; в) $T_{н.т.к}$, $P_{тр.т}$. Необходимые для расчета данные возьмите из таблицы (см. с. 167).

2. Для вещества А даны: теплота испарения, теплота возгонки, плотности твердой и жидкой фаз $d_{тв}$, $d_{ж}$ при температуре тройной точки $T_{тр.т}$. На основании этих данных: 1) вычислите температуру кипения вещества А по уравнению Трутона; 2) составьте уравнение $\lg P_{ж} = \frac{a}{T} + b$ (a и b — константы) для равновесия жидкость $\rightleftarrows$ пар; 3) вычислите по полученному уравнению давление насыщенного пара А в тройной точке; 4) составьте уравнение $\lg P_{тв} = \frac{a'}{T} + b'$ для равновесия твердая фаза $\rightleftarrows$ пар; 5) вычислите $\mathrm{d}P/\mathrm{d}T$ для равновесия твердая фаза $\rightleftarrows$ жидкость; 6) постройте график зависимости равновесного давления от температуры фазового перехода для трех фазовых состояний в интервале давлений от 0 до $1{,}013 \cdot 10^5$ Па. В данном интервале давлений зависимость давления от температуры для равновесия твердая фаза $\rightleftarrows$ жидкая фаза выражается прямой линией, т. е. $\mathrm{d}P/\mathrm{d}T = \mathrm{const}$.

№ варианта	Твердое состояние		Жидкое состояние		Условия
	T, К	P, Па	T, К	P, Па	
1	268,2 269,2 270,2 271,2 272,2	401,2 437,2 475,9 517,2 533,3	269,2 272,2 273,2 275,2 278,2 283,2 288,2	505 533,2 573 656 760 982 1600	$M=18$ $P=40{,}5\cdot10^5$ Па $d_{тв}=918$ $d_ж=1000$
2	248,0 254,4 258,0 259,0 260,0	7 998 13 300 17 995 19 995 23 327	260,0 265,0 270,0 278,0 282,0	23 327 27 190 31 860 40 290 47 990	$M=27$ $P=800\cdot10^5$ Па $d_{тв}=718$ $d_ж=709$
3	55 58 59,2 63 64	1 333 3 999 11 997 14 663 17 329	60,0 64,0 66,0 67,8 69,0 71,0	12 663 17 329 22 394 27 993 31 992 39 990	$M=28$ $P=500\cdot10^5$ Па $d_{тв}=1026$ $d_ж=808$
4	100 104 107 109 110,5 112	4 132 8 531 14 663 19 995 25 367 29 653	105 112 114 115 116 117	17 329 29 653 34 738 38 657 46 435 53 053	$M=30$ $P=900\cdot10^5$ Па $d_{тв}=1272$ $d_ж=1260$
5	229,2 248,0 257,0 267,2 273,2	133,3 694,5 1333 2966 4786	273,2 282,5 298,2 306,7 312,5 316,5	4786 6665 12 697 16 396 18 929 21 328	$M=32$ $P=300\cdot10^5$ Па $d_{тв}=837$ $d_ж=825$
6	173 178 183 184 190	7 330 11 600 16 795 19 995 31 192	190 196 200 207 215 221	31 192 38 657 46 655 55 986 69 476 77 314	$M=34$ $P=450\cdot10^5$ Па $d_{тв}=1010$ $d_ж=980$
7	196 203 213 220	101 325 190 491 402 360 648 480	212 220 223 239 241 242	592 751 648 480 674 824 1 005 114 1 065 237 1 131 722	$M=44$ $P=750\cdot10^5$ Па $d_{тв}=1542$ $d_ж=1510$

Продолжение табл.

№ варианта	Твердое состояние		Жидкое состояние		Условия
	T, К	P, Па	T, К	P, Па	
8	276,6 278,2 279,2 280,2 281,4	1413 1706 1879 2066 2372	277,2 279,2 281,4 283,2 285,2 288,7	1826 2082 2372 2626 2932 3279	$M=46$ $P=950\cdot10^5$ Па $d_{тв}=1240$ $d_{ж}=1290$
9	230 233 237 240 243 245 249	26 260 31 458 39 900 49 997 58 518 66 650 86 645	236 246 248 249 252,5 253,5	63 315 78 647 83 979 86 645 96 942 100 508	$M=52$ $P=350\cdot10^5$ Па $d_{тв}=3010$ $d_{ж}=2955$
10	1758,2 1788,2 1810,2 1835,2 1873,2	22,65 63,98 99,97 115,99 300,00	1832 1873,2 1905 1938 1956 1991 2040	187 300 387 486 573 800 973	$M=52,5$ $P=500\cdot10^5$ Па $d_{тв}=6800$ $d_{ж}=6750$
11	242,1 252,4 263,8 271,2 180,9 293,0	1333 2666 5332 7998 13 330 26 660	293 303 308 311 313 316	26 660 37 724 46 188 51 720 56 186 63 317	$M=58$ $P=700\cdot10^5$ Па $d_{тв}=822$ $d_{ж}=812$
12	183,2 188,0 196,2 199,2 203,7	333,3 586,5 1850 3000 5305	201 203,7 214 216 230,2 244,0	4665,6 5305 7198 7998 13 328 21 728	$M=64$ $P=1000\cdot10^5$ Па $d_{тв}=1600$ $d_{ж}=1560$
13	131 135 137 139,2 141,5 144,0 146	1333 1999,5 2666 3999 5332 7998 9997,5	137 141 145 146 149 151,4	6665 7331,5 8664,5 9997,5 12 663 15 996	$M=68$ $P=300\cdot10^5$ Па $d_{тв}=1450$ $d_{ж}=1434$

Продолжение табл.

№ варианта	Твердое состояние		Жидкое состояние		Условия
	T, К	P, Па	T, К	P, Па	
14	273,2 274,2 276,2 277,2 278,2	3265,8 3465,8 3932,3 4305,6 4530	274,2 275,2 276,2 278,2 283,2 290,2	3730 4000 4160 4530 6050 8930	$M=78$ $P=900\cdot10^5$ Па $d_{тв}=893$ $d_ж=890$
15	177,3 180 182 184 185,5	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 41 987 59 985	$M=81$ $P=300\cdot10^5$ Па $d_{тв}=1626$ $d_ж=1610$
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	$M=83,5$ $P=800\cdot10^5$ Па $d_{тв}=3330$ $d_ж=2150$
17	272,5 273,4 275,7 277,2 279,2 281,7	3332,5 3599,1 4065,6 4398,9 5065,4 5798,6	275,7 280,2 281,7 283,3 285,2 287,5	4878,8 5598,6 5798,6 6198,6 6931,6 7731,4	$M=84$ $P=120\cdot10^5$ Па $d_{тв}=796$ $d_ж=788$
18	353,2 363,2 373,2 383,2 393,2	39,99 79,98 186,6 393,2 679,8	363,3 393,2 395,2 400,7 403,7 408,7	186,6 679,8 733,1 973,1 1133 1399,6	$M=122$ $P=850\cdot10^5$ Па $d_{тв}=1105$ $d_ж=1095$
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	219,2 224,2 226,7 229,2 231,2 323,7	55 319 59 985 66 650 75 981 83 979 87 975	$M=127,5$ $P=500\cdot10^5$ Па $d_{тв}=2970$ $d_ж=2850$
20	334,6 338,4 343,2 348,2 353,2 353,7	266,6 352,2 533,2 733,1 1039,1 1266,3	248,2 353,7 358,2 363,8 368,8 373,8	1046 1266,3 1399 1666 4066 2466	$M=127,5$ $P=180\cdot10^5$ Па $d_{тв}=1145$ $d_ж=982$

Продолжение табл.

№ варианта	Твердое состояние		Жидкое состояние		Условия
	T, К	P, Па	T, К	P, Па	
21	423,5 433,2 437,7 441,2 444,2 448,2	23 994 31 325 35 324 39 323 43 322 47 454	446,4 448,2 451,2 460 470 480	47 000 47 454 49 987 55 986 63 317 71 345	$M=152$ $P=600\cdot10^5$ Па $d_{тв}=985$ $d_ж=977$
22	223,2 237,2 246,2 252,2 253,2	133,3 466,5 799,8 1213 1319	244,2 253,2 270,1 282,5 285,7	1200 1319 2465 3865 4398	$M=154$ $P=60,8\cdot10^5$ Па $d_{тв}=1680$ $d_ж=1650$
23	418,0 446,5 460,2 474,9 490,5	133,3 667,0 1333,0 2666,0 5332,0	490,5 504,8 523,0 552,0 583,2 612	5332,0 8020,0 13 300 26 600 53 320 101 308	$M=174$ $P=220\cdot10^5$ Па $d_{тв}=954$ $d_ж=948$
24	377,2 381,2 383,2 386,2 389,7 392,2	7 064 8 531 9 331 10 397 11 997 13 997	373,2 388,2 392,2 393,2 397,2 401,2	10 662 12 397 13 997 14 796 16 929 19 462	$M=254$ $P=200\cdot10^5$ Па $d_{тв}=3960$ $d_ж=3900$

№ варианта			Вещество А	T, К	Теплота испарения 10^{-4}, Дж/моль	Теплота возгонки 10^{-4}, Дж/моль	$d_{тв}\cdot10^{-3}$, кг/м³	$d_ж\cdot10^{-3}$, кг/м³
1	12	23	Zn	692,6	12,84	12,84	6,914	6,920
2	13	24	Cu	1356,1	32,09	33,39	8,41	8,37
3	14	25	Ag	1234,1	25,54	26,67	9,68	9,32
4	15		K	336,65	8,77	8,99	0,851	0,830
5	16		Bi	644,15	17,42	18,50	9,350	10,240
6	17		Hg	234,35	6,45	6,68	14,19	13,69
7	18		KF	1159,1	18,04	20,68	2,43	1,914
8	19		I_2	386,7	4,53	6,08	4,820	3,970
9	20		Br_2	266	3,22	4,27	3,14	2,93
10	21		NH_3	199,15	2,41	3,18	0,810	0,664
11	22		CH_3COOH	256,4	2,97	4,12	1,266	1,053

3. Вещество А испаряется при температуре T. Вычислите удельную теплоту испарения при этой температуре. Составьте уравнение зависимости теплоты испарения вещества А от температуры. Теплоемкости насыщенного пара и жидкости возьмите из справочника, приняв, что в

данном интервале температур они постоянны. Теплоты, испарения при нормальной температуре кипения приведены в таблице.

№ варианта		Вещество А	$T_{н.т.н}$, К	$\Delta H_{исп}$ при $T_{н.т.н}$, кДж/моль	T, К	
1	11	$TiCl_4$	409	35,75	309	460
2	12	HNO_3	357	38,2	300	400
3	13	Br_2	331,5	29,6	270	400
4	14	H_2O	373,2	40,7	300	450
5	15	CS_2	319,5	26,8	250	370
6	16	CCl_4	350	30,0	300	400
7	17	Hg	630	59,3	550	700
8	18	CH_2O_2 (муравьиная кислота)	373,6	22,3	320	400
9	19	CH_4O (метанол)	338	35,3	300	400
10	20	$C_2H_4O_2$ (уксусная кислота)	391	45,0	320	450
11	21	C_2H_6O (этанол)	351,5	39,5	300	400
12	22	C_3H_6O (ацетон)	329,3	98,3	280	370
13	23	C_6H_6 (бензол)	353,2	30,8	300	400
14	24	C_7H_8 (толуол)	384	33,2	320	450
	25	$н$-C_6H_{14} (гексан)	342	28,9	290	

4. Сухой воздух, занимающий при температуре T_1 и давлении P объем V, пропущен над веществом А при температуре T_2 и насыщен парами этого вещества. Насколько изменится масса вещества после пропускания воздуха? Давление паров вещества А при температуре T_2 взять из таблиц [М.]. При расчете учтите, что общее давление в системе в течение всего процесса остается неизменным и равным P.

№ варианта	T_1, К	$P \cdot 10^{-4}$, Па	V, м³	Вещество А	T_2, К	№ варианта	T_1, К	$P \cdot 10^{-4}$, Па	V, м³	Вещество А	T_2, К
1	283	9,91	3	H_2O	363	14	191	9,85	7	CH_3OH	293
2	285	9,97	4	H_2O	353	15	293	9,91	9	CH_3OH	288
3	287	10,05	5	H_2O	343	16	293	10,05	7	CH_3COCH_3	323
4	289	11,12	6	H_2O	333	17	295	10,12	8	CH_3COCH_3	318
5	291	9,71	7	H_2O	323	18	297	9,71	9	CH_3COCH_3	313
6	299	9,78	8	CCl_4	333	19	299	9,78	10	CH_3COCH_3	308
7	295	9,85	9	CCl_4	318	20	301	9,85	2	CH_3COCH_3	303
8	297	9,91	10	CCl_4	313	21	283	9,71	2	C_6H_6	343
9	299	9,97	2	CCl_4	308	22	285	9,78	3	C_6H_6	333
10	301	10,05	3	CCl_4	303	23	287	9,85	4	C_6H_6	323
11	285	10,12	4	CH_3OH	308	24	289	9,91	5	C_6H_6	313
12	287	9,71	5	CH_3OH	303	25	291	9,97	6	C_6H_6	303
13	289	9,78	6	CH_3OH	298						

5. В сухом воздухе при T при диспергировании вещество А испарилось, превратилось в насыщенный пар при неизменном общем давлении 1 атм и охладило воздух. На сколько градусов понизилась темпера-

тура воздуха? Для расчета принять, что в исследуемом интервале температур: 1) N_2, O_2, пары А являются идеальными газами; 2) теплоемкость N_2, O_2 и паров А постоянна; 3) теплоту испарения А вычислите по зависимости давления насыщенного пара от температуры [М.].

№ варианта	T, К	Вещество А	№ варианта	T, К	Вещество А	№ варианта	T, К	Вещество А
1	303	H_2O	3	288	CH_2O_2 муравьиная кислота	5	293	$C_4H_{10}O$ диэтиловый эфир
2	298	CCl_4	4	283	CH_4O метиловый спирт	6	308	C_3H_6O ацетон

Задача решается графически; ответ к варианту № 1: $\Delta T = (-19 \pm \pm 1)$ К.

6. По зависимости давления насыщенного пара от температуры (см. условие многовариантной задачи № 1), методом наименьших квадратов опишите экспериментальные данные с помощью уравнения $\lg P = \frac{a}{T} + b$, составьте программу для микрокалькулятора или в случае затруднения воспользуйтесь готовой программой, которая приведена в конце пособия.

ГЛАВА XII

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ И ПРОЦЕССОВ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

Основные уравнения и символы

[Г., т. 1, с. 158—161, 169—178]

Способы выражения концентраций двухкомпонентных растворов: массовое соотношение

$$w_i = m_i/m, \qquad \text{(XII.1)}$$

где m_i — масса i-го компонента в растворе; m — масса раствора. Массовая доля, выраженная в процентах,

$$w_i \cdot 100 = m_1\, 100/m;$$

молярное соотношение

$$r_i = n_i/n_2, \qquad \text{(XII.2)}$$

где n_1 — число молей растворителя; n_2 — число молей растворенного вещества;
молярная доля

$$x_i = n_i/(n_1+n_2); \qquad \text{(XII.3)}$$

молярная доля соответствующего компонента, выраженная в процентах,

$$x_i \cdot 100 = \frac{n_1\,100}{n_1+n_2}.$$

Моляльность m — число молей (n_2) растворенного вещества, приходящееся на 1000 г растворителя. Молярная концентрация c — число молей растворенного вещества (n_2), содержащееся в 1 л раствора.

Среднюю молекулярную массу раствора $\overline{M}$ рассчитывают по уравнению

$$\overline{M} = x_1 M_1 + x_2 M_2. \qquad \text{(XII.4)}$$

Парциальные молярные величины $\overline{L}_i$ определяют по соотношению

$$\overline{L}_i = \left(\frac{\partial L_{\text{общ}}}{\partial n_i}\right)_{P,\,T,\,n_j}, \qquad \text{(XII.5)}$$

где $L_{\text{общ}}$ = общее (среднее) экстенсивное свойство раствора; n_j соответствует n_1, n_2, n_3, ..., n_k.

Парциальными молярными величинами могут быть объем, энтальпия, энтропия, энергии Гиббса и Гельмгольца:

$$\overline{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{P,\,T,\,n_j}; \quad \overline{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,\,T,\,n_j};$$

$$\overline{S}_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{P,\,T,\,n_j}; \quad \overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,\,T,\,n_j},$$

где $\overline{V}_i$, $\overline{H}_i$, $\overline{S}_i$, $\overline{G}_i$ — парциальный молярный объем, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса. Парциальная молярная энергия Гиббса i-го компонента соответствует его химическому потенциалу:

$$\overline{G}_i = \mu_i. \qquad \text{(XII.6)}$$

Производная химического потенциала i-го компонента по температуре соответствует его молярной парциальной энтропии:

$$\overline{S}_i = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_P, \qquad \text{(XII.7)}$$

где μ — химический потенциал.

Парциальные молярные фуикции смешения ΔL_i^m (относительные парциальные молярные велнчины) определяют по формуле

$$\Delta L_i^m = \overline{L}_i - L_i^0, \qquad \text{(XII.8)}$$

где L_i^0 — экстенсивная функция L i-го компонента в стандартном состоянии. К парциальным молярным функциям смешения относятся:

$$\Delta V_i^m = \bar{V}_i - V_i^0; \quad \Delta H_i^m = \bar{H}_i - H_i^0; \quad \Delta S_i^m = \bar{S}_i - S_i^0; \quad \Delta G_i^m = \bar{G}_i - G_i^0;$$

ΔH_i^0 — энтальпия смешения i-го компонента, называемая дифференциальной теплотой растворения. Энергию Гиббса смешения определяют по формуле

$$\Delta G_i^m = \Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^0; \tag{XII.9}$$

μ_i^0 — химический потенциал i-го компонента в стандартном состоянии, а энтропию смешения вычисляют по формуле

$$\Delta S_i^m = -\left(\frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial T}\right)_P. \tag{XII.10}$$

Соотношение между парциальными молярными величинами описывается уравнениями Гиббса — Дюгема:

$$L_{\text{общ}} = \bar{L}_1 n_1 + \bar{L}_2 n_2, \tag{XII.11}$$

$$L = \frac{L_{\text{общ}}}{n_1 + n_2} = \bar{L}_1 x_1 + \bar{L}_2 x_2, \tag{XII.12}$$

$$\bar{L}_1 = L - \left(\frac{\partial L}{\partial x_2}\right)_{P, T, x_1} x_2, \tag{XII.13}$$

$$\bar{L}_2 = L + \left(\frac{\partial L}{\partial x_1}\right)_{P, T, x_2} (1 - x_2), \tag{XII.14}$$

$$\Delta L_{\text{инт}}^m = \Delta L_1^m n_1 + \Delta L_2^m n_2, \tag{XII.15}$$

где $\Delta L_{\text{инт}}^m$ — интегральная функция смешения;

$$\frac{\Delta L_{\text{инт}}^m}{n_1 + n_2} = \Delta L^m = \Delta L_1^m x_1 + \Delta L_2^m x_2, \tag{XII.16}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta L^m}{\partial n_i}\right)_{P, T, n_j} = \Delta L_i^m. \tag{XII.17}$$

Так, например, для энтропии смешения и теплоты смешения уравнения имеют вид

$$\frac{S_{\text{общ}}}{n_1 + n_2} = \bar{S}_1 x_1 + \bar{S}_2 x_2,$$

$$\Delta H_{\text{инт}}^m = n_1 \Delta H_1^m + n_2 \Delta H_2^m,$$

где ΔH^m — интегральная энтальпия смешения (интегральная теплота растворения, или относительная интегральная энтальпия);

$$\Delta H_1^m = \left(\frac{\partial \Delta H^m}{\partial n_1}\right)_{P, T}, \tag{XII.18}$$

$$\Delta H_2^m = \Delta H_\infty^m - \bar{L}_2,$$

ΔH^m_∞ — интегральная теплота растворения для предельно разбавленного раствора (вычисляют экстраполяцией); $\overline{L}_2$ — парциальная молярная теплота разбавления от данной концентрации до концентрации в предельно разбавленном растворе.

Кажущееся молярное свойство L второго компонента $\varphi\Delta_2$ определяют по уравнению

$$L_{\text{общ}} = n_1 L_1^0 + n_2 \varphi_{L_2};\ \varphi_{L_2} = \frac{L_{\text{общ}} - n_1 L_1^0}{n_2} \quad \text{(XII.19)}$$

Свойства идеальных растворов описываются уравнением Рауля

$$P_i = P_i^0 x_i^{\text{ж}}, \quad \text{(XII.20)}$$

где P_i — парциальное давление насыщенного пара i-го компонента в растворе; P_i^0 — давление насыщенного пара чистого i-го компонента раствора; $x_i^{\text{ж}}$ — молярная доля i-го компонента в жидкой фазе.

Соответственно функции смешения идеальных растворов имеют значения:

$$\Delta V_i^m = 0;\ \Delta H_i^m = 0;\ \Delta S_i^m = -R \ln x_i; \quad \text{(XII.21)}$$

$$\Delta G_i^m = \Delta \mu_i = RT \ln x_i, \quad \text{(XII.22)}$$

а химический потенциал компонента идеального (совершенного) раствора будет

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i. \quad \text{(XII.23)}$$

Для неидеальных растворов уравнение Рауля (XII.20) неприменимо, так как $P_i \neq P_i^0 x_i^{\text{ж}}$ и функции смешения неидеальных растворов не равны: $\Delta V_i^m \neq 0$; $\Delta H_i^m \neq 0$. Для описания свойств реальных растворов вводят понятие активности

$$\Delta G_i^m = \Delta \mu_i = RT \ln a_i; \quad \text{(XII.24)}$$

$$\Delta S_i^m = \frac{\Delta H_i^m}{T} - R \ln a_i, \quad \text{(XII.25)}$$

где a_i — активность (эффективная концентрация) i-го компонента в растворе. Активность a_i определяют по соотношению $a_i = f_i/f_i^0$ (при P и $P^0 \leqslant 1{,}0133 \cdot 10^5$ Па).

$$a_i = P_i/P_i^0 \quad \text{(XII.26)}$$

или

$$a_i = x_i \gamma_i, \quad \text{(XII.27)}$$

где f_i, f_i^0 — фугитивность i-го компонента в растворе и в стандартном состоянии; γ_i — рациональный коэффициент активности. Химический потенциал компонента неидеального раствора определяют по уравнению

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i. \quad \text{(XII.28)}$$

Активность (коэффициент активности) зависит от температуры. Эта зависимость выражается уравнениями:

$$\left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial T}\right)_{P,\,x_i} = \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T}\right)_{P,\,T} = \frac{\Delta H_i^m}{RT^2}; \qquad \text{(XII.29)}$$

$$\lg \frac{a_{i\,(T_2)}}{a_{i\,(T_1)}} = \lg \frac{\gamma_{i\,(T_2)}}{\gamma_{i\,(T_1)}} = \frac{\Delta H_i^m\,(T_2 - T_1)}{2{,}3RT_2T_1}. \qquad \text{(XII.30)}$$

Теплоты растворения, разбавления и смешения раствора рассчитывают по уравнению

$$q = \Delta H^m_{\text{кон}} - \Sigma\,\Delta H^m_{\text{нач}}, \qquad \text{(XII.31)}$$

где $\Delta H^m_{\text{кон}}$, $\Delta H^m_{\text{нач}}$ — интегральные теплоты растворения для конечного и исходного растворов. При расчете учитывают количества растворов.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. Вычислите молярную долю метилового спирта в 60%-ном водном растворе.

Р е ш е н и е. Согласно уравнению

$$x_{CH_3OH} = \frac{n_{CH_3OH}}{n_{CH_3OH} + n_{H_2O}} = \frac{m_{CH_3OH}/M_{CH_3OH}}{m_{CH_3OH}/M_{CH_3OH} + m_{H_2O}/m_{H_2O}}.$$

Если взято 100 г раствора, где m_i — массовая доля i-го компонента в растворе, выраженная в процентах, то

$$x_{CH_3OH} = \frac{60/32}{60/32 + 40/18} = 0{,}458,$$

или молярная доля CH_3OH будет $x100 = 45{,}8$ %.

2. Вычислите молярную долю x_{HCl} в 1 М водном растворе HCl.

Р е ш е н и е. Согласно уравнению (XII.3)

$$x_{HCl} = \frac{n_{HCl}}{n_{HCl} + m_{H_2O}/M_{H_2O}} = \frac{m}{m + 1000/18} = \frac{1}{56{,}55} = 0{,}018,$$

$$n_{HCl} = m = 1; \quad m_{H_2O} = 1000 \text{ г}; \quad 1000/18 = 55{,}55.$$

3. При 293,2 К плотность 60%-ного водного раствора метилового спирта 0,8946 г/мл. Вычислите объем 1 моль раствора.

Р е ш е н и е. Вычисляем объем 1 г раствора:

$$V = \frac{1}{x} = \frac{1}{0{,}8946} = 1{,}118 \text{ мл/г}.$$

Вычисляем среднюю молекулярную массу раствора M по уравнению (XII.4). Определяем молярную долю CH_3OH по уравнению

$$x_{CH_3OH} = \frac{60/32}{60/32 + 40/18} = 0{,}458,$$

а $x_{H_2O} = 1 - 0{,}458 = 0{,}542$. Тогда

$$\overline{M} = x_{CH_3OH} M_{CH_3OH} + x_{H_2O} M_{H_2O} = 0{,}458 \cdot 32 + 0{,}542 \cdot 18 = 24{,}41.$$

Рассчитываем объем 1 моль раствора $V/\Sigma n_i = V\overline{M}$,

$$V_m = \frac{V}{\Sigma n_i} = 1{,}118 \cdot 24{,}41 = 27{,}29 \text{ мл/моль}.$$

4. Объем раствора как функция состава для системы H_2O — NaCl определяется уравнением

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

где m — моляльная концентрация растворенного вещества. Определите парциальный и кажущийся молярные объемы 0,5 М раствора NaCl.

Р е ш е н и е. Согласно уравнению (XII.5)

$$\overline{V}_{NaCl} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{NaCl}}\right)_{P, T, n_{H_2O}},$$

$n_{H_2O} = 1000/18 = 55{,}55 = \text{const}$; $n_{NaCl} = m$. Продифференцировав исходное уравнение, выведем уравнение для парциального молярного объема

$$\left(\frac{\partial V_{общ}}{\partial m}\right) = \overline{V}_2 = 16{,}4 + 5m - 3{,}6m^2.$$

Так как $m = 0{,}5$, то $\overline{V}_2 = 18{,}0$ мл/моль.

Определим кажущийся молярный объем по уравиению (XII.19):

$$\varphi_{V_2} = (V_{общ} - n_{H_2O} V^0_{H_2O})/n_{NaCl}.$$

Из уравнения условия задачи вычисляем $V_{общ} = 1008, 575$. Подставляя значение $V_{общ}$ в (XII.19), получаем

$$\varphi_{V_{NaCl}} = (1008{,}575 - 55{,}55 \cdot 18)/0{,}5 = 17{,}35 \text{ мл/моль}.$$

5. Вычислите методом пересечения парциальные молярные объемы воды и метилового спирта для 60 %-го раствора метанола при 293,2 К. Для расчета используйте данные о зависимости плотности растворов метанола от концентрации:

Спирт, %	0	20	40	60	80	90	100
d, г/мл	0,9982	0,9666	0,9345	0,8946	0,8469	0,8202	0,7917

Р е ш е н и е. Пересчитываем массовые доли, выраженные в процентах, в массовые соотношения, а плотности — в удельные объемы и получаем

CH_3OH, %	0	20	40	60	80	90	100
w_{CH_3OH}	0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1
V, мл/г	1,002	1,035	1,070	1,118	1,181	1,219	1,263

Строим график зависимости $V = f(\omega_{CH_3OH})$ (рис. 16). Проводим касательную к кривой в точке, соответствующей 60%-ной CH_3OH. Отрезки на осях координат дают парциальные удельные объемы $\overline{V}_i$: $\overline{V}_{CH_3OH} = 1{,}244$ мл/г; $\overline{V}_{H_2O} = 0{,}931$ мл/г. Парциальные молярные объемы $\overline{V}_i$ находим по уравнению $\overline{V}_i = V_i \overline{M}_i$:

$$\overline{V}_{CH_3OH} = 1{,}244 \cdot 32 = 29{,}8 \text{ мл/г};$$

$$\overline{V}_{H_2O} = 0{,}931 \cdot 18 = 16{,}78 \text{ мл/г}.$$

6. Вычислите относительный $\Delta V^m_{CH_3OH}$ и кажущийся $\varphi_{V_{CH_3OH}}$ парциальные молярные объемы метанола в водном 60 %-ном растворе.

Для расчета используйте зависимость удельных объемов растворов CH_3OH от концентрации:

CH_3OH, %	0	20	40	60	80	90	100
ω_{CH_3OH}	0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1
V, мл/г	1,002	1,035	1,070	1,118	1,181	1,219	1,263

Р е ш е н и е. Относительный парциальный молярный объем $\overline{V}_{CH_3OH}$ вычисляем по уравнению

$$\Delta V^m_{CH_3OH} = \overline{V}_{CH_3OH} - V^0_{CH_3OH} M_{CH_3OH},$$

$\Delta V^m_{CH_3OH} = 39{,}36 - 1{,}263 \cdot 32 = -0{,}786$ мл/моль.

Кажущийся молярный объем $\varphi_{V_{CH_3OH}}$ вычисляем по уравнению

$$\varphi_{V_{CH_3OH}} = \frac{V - V^0 x_{H_2O}}{x_{CH_3OH}},$$

$$V_m = \frac{V}{\Sigma n_i} = 27{,}90 \text{ мл/моль};$$

$$V^0_{H_2O} = 18{,}02 \text{ мл/моль}; \quad x_{CH_3OH} = 0{,}458; \quad x_{H_2O} = 0{,}542.$$

После подстановки чисел и вычислений получаем $\varphi_{V_{CH_3OH}} = 39,60$ мл/моль.

7. Для водных растворов метанола при 298 К получены значения парциального молярного и кажущегося парциального объемов метанола:

x_{CH_3OH}	0,123	0,272	0,458	0,692	0,835
$V/(n_1+n_2)$, мл/моль	20,4	23,3	27,3	32,7	36,3
$\overline{V}_{CH_3OH}$, мл/моль	37,8	39,0	39,8	40,4	40,4
$\overline{V}_{H_2O}$, мл/моль	18,0	17,5	16,8	15,4	15
$\varphi_{V_{CH_3OH}}$, мл/моль	37,25	37,4	38,3	39,2	39,9

Какие выводы можно сделать из приведенных значений?

Р е ш е н и е. Парциальные молярные объемы тем больше отличаются от объемов компонеитов в чистом состоянии, чем более разбавлен раствор. Кажущиеся объемы тем меньше отличаются от парциальных молярных, чем более разбавлен раствор.

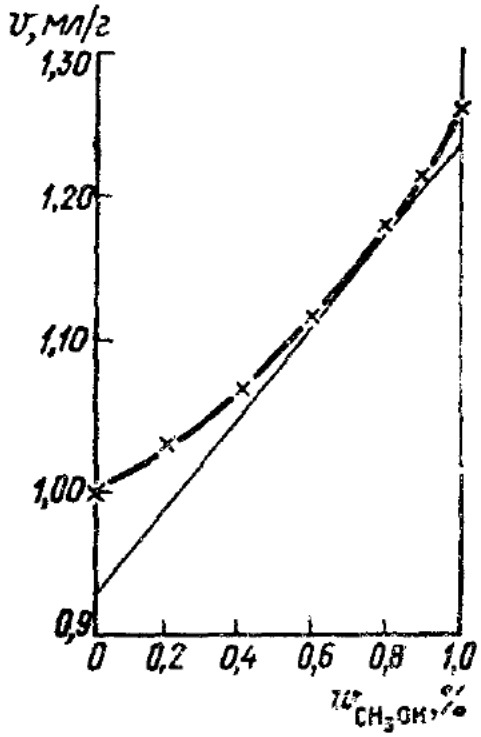


Рис. 16. Зависимость объема раствора CH_3OH в H_2O от молириой доли

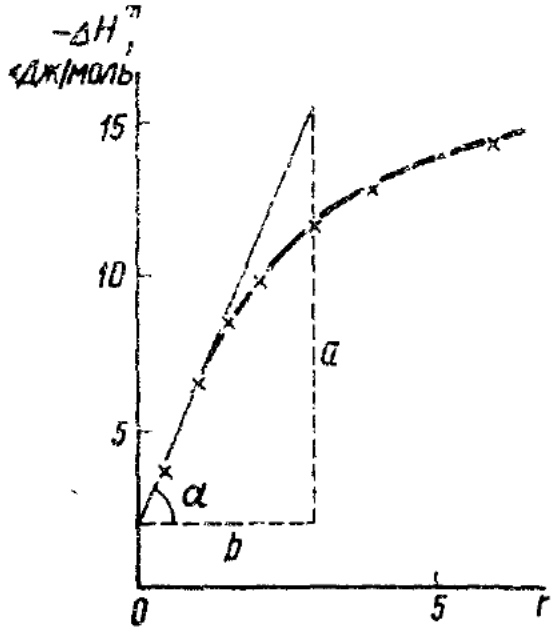


Рис. 17. Зависимость интегральной теплоты растворсиия H_2SO_4 в воде от соотиошения молей воды и кислоты

8. Вычислите дифференциальные теплоты растворения серной кислоты $Q_{H_2SO_4}$ и воды Q_{H_2O} для 84,5 %-ного раствора. Используйте данные о зависимости интегральной теплоты растворения от концентрации при 298 К:

$r_1 = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2SO_4}}$	0	0,5	1	1,5	2	3	4	6
$-\Delta H^m$, кДж/моль . . .	0	15,73	27,8	35,90	41,45	48,92	53,89	60,23

Р е ш е н и е. Концентрации выражены таким образом, что число молей растворенного вещества n_2 остается постоянным, а число молей растворителя изменяется. Значение ΔH^m соответствует теплоте образования раствора, содержащего 1 моль H_2SO_4 и r моль воды. Поэтому целесообразно без дополнительных пересчетов, построив график $\Delta H^m = f(r)$, найти $\Delta H^m_{H_2O}$ методом касательных, а $\Delta H^m_{H_2SO_4}$ вычислить по уравнению Гиббса — Дюгема. Выражаем концентрацию 84,5 %-ного раствора как молярное соотношение

$$r = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2SO_4}} = \frac{15{,}5 \cdot 98}{18 \cdot 84{,}5} = 1.$$

Строим график $\Delta H^m = f(r)$ (рис. 17). В точке кривой, соответствующей $r = 1$, проводим касательную. Согласно уравнению $\Delta H^m_{H_2O} = \mathrm{tg}\alpha$

$$\mathrm{tg}\,\alpha = \frac{a}{b} = \frac{13{,}56}{3} = 4{,}52,$$

$$\Delta H^m_{H_2O} = \overline{Q}_{H_2O} = -18{,}92 \text{ кДж/моль},$$

значение $\overline{Q}_{H_2SO_4}$ рассчитываем по уравнению (XII.15):

$$\Delta H^m = n_{H_2O}\,\overline{Q}_{H_2O} + n_{H_2SO_4}\,\overline{Q}_{H_2SO_4}$$

или

$$\Delta H^m = r\,\overline{Q}_{H_2O} + 1\,\overline{Q}_{H_2SO_4},$$

$$27{,}8 = 1\,(-18{,}92) + 1\,(\overline{Q}_{H_2SO_4}),$$

$$\overline{Q}_{H_2SO_4} = 46{,}72 \text{ кДж/моль}.$$

9. Вычислите дифференциальные теплоты растворения серной кислоты и воды для 84,5 %-ного раствора методом пересечений, если при 298 К зависимость интегральной теплоты растворения от концентрации выражена значениями:

$r_1 = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2SO_4}}$	0	0,5	1	1,5	2	3	4	5
$-\Delta H^m$, кДж/моль . . .	0	15,73	27,8	35,90	41,45	48,92	53,89	60,23

Р е ш е н и е. При использовании метода пересечений концентрации выражают или в молярных долях x, или в процентах w_i. Интегральную теплоту растворения относят к 1 моль раствора, поэтому значения r и ΔH^m пересчитывают на $x_{H_2SO_4} = 1/(r+1)$ и $\Delta H^m/(n_1 + n_2) = \Delta H^m x_{H_2SO_4}$. Исходные данные и результаты расчета запишем в виде:

r	0,5	1	1,5	2	3	4	6
$x_{H_2SO_4}$	0,666	0,5	0,4	0,33	0,25	0,20	0,15
$-\Delta H^m$, кДж/моль . . .	15,73	27,8	35,90	41,45	48,92	53,89	60,23
$-\Delta H^m\, x_{H_2SO_4}$, кДж/моль	10,47	13,89	13,93	13,80	12,23	10,82	9,03

Строим график в координатах $\frac{\Delta H^m}{n_1+n_2} - x_{H_2SO_4}$ (рис. 18). Молярное соотношение 84,5 %-ного раствора $r = 1$; молярная доля $x_{H_2SO_4} = 0{,}5$. В точке кривой, соответствующей абсциссе 0,5, проводим касательную. Точки пересечения касательной с осями ординат дают значения дифференциальных теплот растворения: a — воды, b — серной кислоты; $\Delta H^m_{H_2SO_4} = -8{,}87$ кДж/моль, $\Delta H^m_{H_2O} = -18{,}91$ кДж/моль.

10. Определите парциальные молярные теплоемкости HCl и H_2O в растворах, для которых молярные доли и теплоемкости приведены ниже:

x_{HCl}	0,000	0,091	0,130	0,200	0,259
Теплоемкость раствора, содержащего 1 моль H_2O, Дж/К	75,3	70,9	69,5	72,7	82,6

Р е ш е н и е. Сначала определим парциальные молярные теплоемкости второго компонента (HCl), так как приведенные теплоемкости относятся к растворам, содержащим постоянное количество первого компонента (H_2O). Таким образом, искомыми будут производные $\left(\frac{\partial C}{\partial n_2}\right)_{PTn_1}$ для всех растворов. Каждая из этих производных может быть получена графически (рис. 19) как тангенс угла наклона касательной к кривой, описывающей зависимость C от n_2. Рассчитаем необходимые для построения графика значения n_2 для всех растворов, воспользовавшись выражением, определяющим молярную долю:

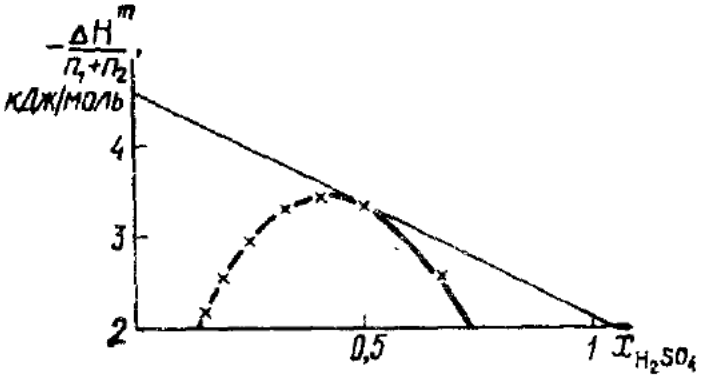


Рис. 18. Зависимость теплоты растворения серной кислоты в воде от молярной доли раствора

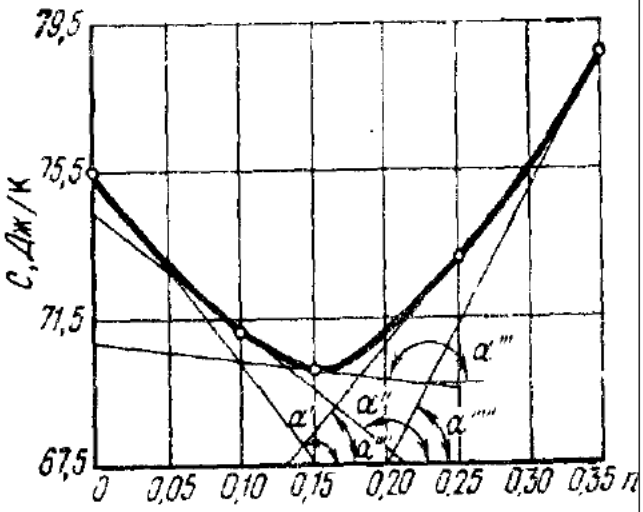


Рис. 19. Зависимость теплоемкости водного раствора HCl от содержания HCl в растворе

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}.$$

По условию $n_1 = 1$, тогда $n_2 = x_2/x_1$, $n_2' = 0{,}0$; $n_2'' = 0{,}091/0{,}909 = 0{,}1$; $n_2''' = 0{,}130/0{,}870 = 0{,}149$; $n_2'''' = 0{,}200/0{,}800 = 0{,}250$; $n''''' = 0{,}259/0{,}741 = 0{,}350$.

По графику определяем производные, соответствующие парциальным молярным теплоемкостям HCl: $\overline{C}_1' = -12{,}9$; $\overline{C}_2'' = -8{,}2$; $\overline{C}_2''' = -1{,}5$; $\overline{C}_2'''' = 11{,}5$; $\overline{C}_2''''' = 18{,}6$. Парциальные молярные теплоемкости воды вычисляем по уравнению

$$C = n_1\overline{C}_1 + n_2\overline{C}_2 \text{ или } \overline{C}_1 = C - n_2\overline{C}_2,$$

$$C_1' = 18;$$

$$C_1'' = 16{,}93 + 0{,}182 \cdot 0{,}1 = 17{,}75;$$

$$C_1''' = 16{,}65 + 0{,}149 \cdot 1{,}5 = 16{,}87;$$

$$C_1'''' = 17{,}36 - 0{,}25 \cdot 11{,}5 = 14{,}48;$$

$$C_1''''' = 18{,}75 - 0{,}35 \cdot 18{,}6 = 12{,}24.$$

11. Вычислите активность и рациональный коэффициент активности ацетона в водном растворе, если $x_{\text{ацетон}} = 0{,}318$, $P_{\text{ацетон}} = 152$ мм рт.ст., $P^0_{\text{ацетон}} = 229$ мм рт. ст. Дайте заключение о характере отклонения раствора от идеальности.

Р е ш е н и е. Активность вычисляем по формуле (XII.26):

$$a_{\text{ацетон}} = 152/299 = 0{,}664.$$

Коэффициент активности — по уравнению (XII.27):

$$\gamma_{\text{ацетон}} = 0{,}664/0{,}318 = 2{,}09;$$

$\gamma_{\text{ацетон}} > 1$. Отклонения от закона Рауля положительные.

12. Вычислите химический потенциал и изменение химического потенциала при растворении ацетона в воде, если $x_{\text{ацетон}} = 0{,}318$, $P_{\text{ацетон}} = 152$ мм рт. ст., $P^0_{\text{ацетон}} = 229$ мм рт. ст. Остальные данные возьмите из справочника [М.].

Р е ш е н и е. Изменение химического потенциала при растворении вычисляем по уравнению (XII.28):

$$\Delta\,\mu_{\text{ацетон}} = \mu_{\text{ацетон}} - \mu^0_{\text{ацетон}} = RT \ln a_{\text{ацетон}} =$$

$$= 8{,}31 \cdot 2{,}3 \cdot 298 \ \lg 0{,}664 = 0{,}013 \text{ кДж/моль}.$$

Так как $\mu^0_{\text{ацетон}} = \Delta G^0_{\text{ацетон}}$, вычисляем $\Delta G^0_{\text{ацетон}}$ по уравнению (VII. 37), необходимые данные берем из справочника [М.]. Откуда $\Delta G^0_{\text{ацетон}} = -155{,}50$ кДж/моль, и по уравнению (XII.9) получаем

$$\mu_{\text{ацетон}} = -155{,}50 + 1{,}01 = -154{,}4 \text{ кДж/моль}.$$

13. Зависимость давления (Па) насыщенного пара чистого серебра и серебра над твердым раствором Ag — Au с молярной долей Ag 30 % от температуры описывается уравнениями:

$$\lg P^0 = -\frac{16350}{T} + 12{,}805,$$

$$\lg P = -\frac{15\,250}{T} + 11{,}118.$$

Выведите уравнения зависимости относительного химического потенциала серебра для 30%-ного раствора Ag—Au от температуры.

Р е ш е н и е. Из уравнений (XII.9), (XII.26) и (XII.28) следует: $\Delta\mu^m_{\text{Ag}} = \mu_{\text{Ag}} - \mu^0_{\text{Ag}}$; $\Delta\mu = RT\ 2{,}3 \lg P_{\text{Ag}} - RT\ 2{,}3 \lg P^0_{\text{Ag}}$. Подставляем в это уравнение $\lg P = f(T)$ и получаем

$$\mu_{\text{Ag}} - \mu^0_{\text{Ag}} = RT\,2{,}3\left(-\frac{15\,250}{T} + 11{,}118 + \frac{16\,350}{T} - 12{,}805\right),$$

$$R = 8{,}314 \text{ Дж/(моль·К)} \text{ и } \mu_{\text{Ag}} - \mu^0_{\text{Ag}} = 21024 - 32{,}26T.$$

14. Вычислите относительную парциальную молярную энтропию серебра ΔS^m_{Ag} для раствора Ag — Au с молярной долей серебра 30 %, если зависимость давления (Па) насыщенного пара чистого серебра и серебра над твердым раствором от температуры выражается уравнениями:

$$\lg P^0 = -\frac{16350}{T} + 12{,}805,$$

$$\lg P = -\frac{15250}{T} + 11{,}118.$$

Р е ш е н и е. Относительную парциальную молярную энтропию серебра определяем по уравнению

$$\Delta S^m_{Ag} = \left(-\frac{\partial \Delta \mu_{Ag}}{\partial T}\right)_{P,\, x_{Ag}}.$$

Для этого находим производную $\left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial T}\right)_{P, x_{Ag}}$, дифференцируя уравнение $\Delta\mu_{Ag} = f\ (T)$,

$$\left(\frac{\partial \Delta \mu}{\partial T}\right)_{P,\, x_{Ag}} = -32{,}26 \text{ Дж/моль}, \quad \Delta S^m_{Ag} = 32{,}26 \text{ Дж/моль}.$$

15. Вычислите относительную парциальную молярную энтропию воды $\Delta S^m_{H_2O}$ для 84,5 %-ного раствора серной кислоты при 25 °С. Давления насыщенных паров воды над водой и над раствором равны $3{,}167 \cdot 10^3$ и 5,198 Па соответственно.

Р е ш е н и е. Относительную парциальную молярную энтропию воды вычисляем по уравнению (XII.25). Для расчета активности воды используем уравнение (XII.26). $\Delta H^m_{H_2O} = -18{,}912$ кДж/моль. Подставляем числа в уравнение (XII.25):

$$\Delta S^m_{H_2O} = -\frac{18{,}912}{298} - 2{,}3 \cdot 8{,}314 \lg \frac{5{,}198}{3{,}167 \cdot 10^3} = 10{,}22 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

16. Вычислите теплоту растворения $q_{\text{раств}}$ H_2SO_4, массой 40 г в 160 г воды. Используйте данные о зависимости интегральных теплот от концентрации, приведенные в справочнике [М.].

Р е ш е н и е. Процесс растворения можно представить схемой

$$n_1\ (H_2O) + n_2\ (H_2SO_4) = \text{раствор}.$$

Теплоту растворения $q_{\text{растн}}$ вычисляем по уравнению (XII.31) $q_{\text{раств}} = \Delta H^m n_2$ (теплоты растворения для чистых веществ равны нулю), где ΔH^m — интегральная теплота растворения, отнесенная к 1 моль серной кислоты. Значение ΔH^m находим в справочнике [М.]. Так как в справочнике концентрации выражены в молярных соотношениях r, то

$$r = m_{H_2O}\ M_{H_2SO_4}/(M_{H_2O}\, m_{H_2SO_4}) = 160 \cdot 98/(18 \cdot 40) = 21{,}77.$$

По значению r находим в справочнике [М.] интегральную теплоту растворения, равную — 71,71 кДж/моль. Затем определяем число молей H_2SO_4:

$$n_2 = m_{H_2SO_4} = 40/98 = 0,408$$

и вычисляем $q_{раств}$:

$$q_{раств} = 0,408\,(-71,71) = -29,25 \text{ кДж}.$$

17. Определите тепловой эффект разбавления $q_{разб}$ раствора NaOH, содержащего 30,8 % NaOH, до содержания его 0,443 %.

Р е ш е н и е. Если в условии задачи количества растворов не указаны, то расчет ведут на 1 моль растворенного вещества по уравнению (XII.31). Процесс разбавления можно описать схемой

$$\text{раствор 1 } (30,8\%) + n\,(H_2O) = \text{раствор 2 } (0,443\%).$$

Тогда

$$q_{разб} = \Delta H_2^m \text{ (раствора 2)} - \Delta H_1^m \text{ (раствора 1)}.$$

Пересчитаем массовую долю NaCl, выраженную в процентах, на молярные соотношения r. Согласно уравнению (XII.2) $r = n_{H_2O}/n_{NaOH}$:

$$r_1 = \frac{69,2 \cdot 40}{18 \cdot 30,8} = 5; \quad r_2 = \frac{99,55 \cdot 40}{18 \cdot 0,443} = 500,$$

и по справочнику [М.] найдем интегральные теплоты растворения: $\Delta H_1^m = 37,76$ и $\Delta H_2^m = -42,36$ кДж/моль. Вычисляем $q_{разб}$:

$$q_{разб} = -42,36 - (-37,76) = -4,6 \text{ кДж/моль}.$$

18. Определите тепловой эффект растворения 0,1 кг газообразного хлороводорода при 298 К и $1,013 \cdot 10^5$ Па в 3 кг 10 %-ного водного раствора HCl.

Р е ш е н и е. Процесс растворения можно представить схемой

$$\text{раствор 1} + HCl\,(г) = \text{раствор 2}.$$

Теплоту растворения $q_{раств}$ вычисляем по уравнению (XII.31):

$$q_{раств} = (n_1 + n_2)\,\Delta H_2^m - n_1\,\Delta H_1^m,$$

где n_1 — число молей соляной кислоты в растворе 1; n_2 — число молей газообразного HCl, растворенного в 10%-ном водном растворе HCl.

Вычисляем n_{H_2O}, n_1, n_2:

$$n_{H_2O} = \frac{3000 \cdot 0,9}{18} = 150; \quad n_1 = \frac{3000 \cdot 0,1}{36,5} = 8,219;$$

$$n_2 = \frac{100}{36,5} = 2,739.$$

Выражаем концентрации растворов как молярные соотношения r_1, r_2:

$$r_1 = \frac{n_{H_2O}}{n_1} = \frac{250}{8,219} = 18,26;$$

$$r_2 = \frac{n_{H_2O}}{n_1 + n_2} = \frac{150}{8,219 + 2,739} = 13,69.$$

По справочнику [М.] находим интегральные теплоты растворения, а затем линейной интерполяцией (при расчетах, требующих высокой степени точности, лучше применять графическую интерполяцию) получаем

$$\Delta H_1^m = 71,6; \quad \Delta H_2^m = -70,6 \text{ кДж/моль}.$$

Вычисляем $q_{\text{раств}}$:

$$q_{\text{раств}} = (8,219 + 2,739)(-70,6) - 8,219(-71,6) = -185,2 \text{ кДж}.$$

ЗАДАЧИ

1. В $1 \cdot 10^{-3}$ м³ раствора бромида натрия содержится 0,3219 кг NaBr. Плотность раствора при 293 К равна 1238,2 кг/м³. Выразите концентрацию раствора: 1) в молях соли в $1 \cdot 10^{-3}$ м³ раствора; 2) в молях соли на 1 кг воды; 3) в молярных долях; 4) в процентах; 5) в молях воды на 1 моль NaBr.

2. Плотность 60%-ного раствора ортофосфорной кислоты при 293 К равна 1426 кг/м³. Определите количество молей H_3PO_4: 1) в 1 л раствора; 2) в 1000 г растворителя. Чему равна молярная доля кислоты в растворе?

3. Плотность 5,18%-ного раствора фенола в воде равна 1,0042 г/см³. Плотность воды равна 0,9991 г/см³. Выразите состав раствора в молях фенола на 1 моль воды и в молях фенола в 1 л раствора. Чему равен удельный объем фенола в растворе, если считать, что удельный объем воды не изменяется при образовании раствора.

4. При 80°С плотность 12 %-ного раствора фенола в воде равна 0,9775 г/см³. Какое количество воды приходится на 1 моль фенола? Чему равен удельный объем фенола, если удельный объем воды равен 1,029 см³/г и образование раствора происходит без изменения объема?

5. Плотность CS_2 при 293 К равна 1,264 г/см³, плотность C_2H_5OH — 0,8040 г/см³. Чему равна плотность смеси, содержащей 80% CS_2, если удельный объем ее является аддитивной функцией состава?

6. Плотность 10%-ного раствора NH_4Cl равна 1,029 г/см³, плотность твердого NH_4Cl — 1,536 г/см³, плотность воды — 0,9974 г/см³. Определите изменение объема при образовании 100 г 10%-ного раствора.

7. При 283 К плотность C_2H_5OH равна 0,7936 г/см³, плотность воды — 0,9991 г/см³, плотность 50%-ного раствора спирта в воде — 0,9179 г/см³. Определите величину сжатия при смешении 50 г спирта с 50 г воды, если удельный объем воды при этом изменяется. Срав-

ните удельный объем чистого спирта с его удельным объемом в растворе.

8. Определите графически парциальный молярный объем 0,4 *m* раствора $FeCl_3$, используя следующие данные:

Число молей $FeCl_3$ в 100 г воды	0,0000	0,0126	0,0257	0,0394	0,0536
Объем раствора, содержащего 100 г воды, $см^3$	100,13	100,58	100,98	101,38	101,73

9. Определите графически парциальный молярный объем 0,3 *m* раствора $CuSO_4$, если известны следующие данные:

$CuSO_4$ в растворе, %	1,912	3,187	4,462	5,737
Плотность раствора, г/см . .	1,0190	1,0319	1,0450	1,0582

10. Зависимость удельного объема v водного раствора пероксида водорода от массовой доли w H_2O_2 выражается уравнением

$$v = 1{,}003\,(1-w) + 0{,}6935w - 0{,}036w\,(1-w).$$

Рассчитайте парциальные молярные объемы H_2O и H_2O_2 для раствора, в котором $w = 0{,}4$.

11. Определите парциальный молярный объем метилового спирта (CH_3OH), если плотность 60%-ного водного раствора спирта при 293 К равна 0,8946 г/$см^3$, парциальный молярный объем воды в этом растворе 16,8 $см^3$/моль.

12. Определите молярный объем раствора, если в 20 %-ном водном растворе метилового спирта парциальные молярные объемы воды и спирта равны 18 и 37,8 $см^3$/моль соответственно.

13. Определите массу 1 моль раствора, полученного смешением 1 моль CCl_4 с 3 моль $SnCl_4$.

14. Определите молярный объем сплава, содержащего 62% Cu, считая объем аддитивной функцией состава. Плотность меди 8,9 г/$см^3$, а цинка 7,1 г/$см^3$.

15. Зависимость объема раствора хлорида натрия от количества молей соли n_2, растворенной в 1000 г воды, выражается уравнением

$$V = 1000 + 16{,}4n_2 + 2{,}5n_2^2 - 1{,}2n_2^3.$$

Определите парциальный молярный объем 0,5 *m* раствора NaCl ($см^3$).

16. Определите плотность 40%-ного водного раствора метилового спирта, если парциальные молярные объемы воды и спирта в этом растворе соответственно равны 17,5 и 39 $см^3$.

17. Определите парциальную молярную теплоемкость КОН в 10, 20 и 30%-ных растворах, используя следующие данные:

Число молей в 100 г H_2O	Удельная теплоемкость раствора, КОН, Дж/(г·К)	Число молей в 100 г H_2O	Удельная теплоемкость раствора КОН, Дж/(г·К)
0,0000	4,176	0,5951	3,235
0,0940	3,896	0,7652	3,110
0,1985	3,699	0,9636	3,001
0,3152	3,524	1,1910	2,905
0,4465	3,337		

18. Определите парциальные молярные теплоемкости HNO_3 и H_2O в 0,5; 1,0; 2,0 *m* растворах. Удельные теплоемкости растворов азотной кислоты приведены ниже:

c_{HNO_3}, %	0	1	2,5	5	10	15	20	25
Удельная теплоемкость, Дж/(г·К)	4,18	4,117	4,034	3,908	3,712	3,545	3,373	3,219

19. При 298 К интегральная теплота растворения некоторой кислоты в воде выражается формулой

$$\Delta H = 8{,}36 n_1^{1/2} + 12{,}54 n_1^{3/2} + 16{,}72 n_1^{5/2},$$

где n_1 — чило молей H_2O на 1 моль кислоты. Оцените $\Delta\bar{H}_2$ [т. е. $(d\Delta H/dn_2)_{P,Tn_1}$] раствора, молярное содержание которого составляет 10% кислоты.

Число молей на 1 кг H_2O	0,0624	0,2001	0,4003	0,7504	1,0058
ΔH, Дж/моль	7716,3	7440,4	6897,0	6399,6	6015,0
Число молей на 1 кг H_2O	1,9457	3,1064	4,0012	4,9966	6,0004
ΔH, Дж/моль	4961,7	3954,3	3206,1	2587,4	1897,7

20. По интегральным теплотам растворения NaCl в воде при 275 К рассчитайте количество теплоты, которое будет поглощено при этой температуре, если к 100 г 10%-ного раствора NaCl прибавили 126 г H_2O.

21. Используя интегральные и дифференциальные теплоты растворения 1 моль H_2SO_4 в воде при 298 К,

Число молей H_2O	ΔH, Дж	$\Delta\bar{H}_{H_2O}$, Дж/моль	$\Delta H_{H_2SO_4}$, Дж/моль
0	0	—28215,0	0
0,50	—15925,8	—28173,2	—1830,8
1	—28507,6	—19771,4	—8736,2
2	—41632,8	—9697,6	—22237,6
3	—49700,2	—6186,4	—22781,0
4	—54841,6	—4347,2	—37452,8
6	—61613,2	—2382,6	—47317,6
10	—67883,2	—973,9	—58143,8

определите: а) общее количество выделяющейся теплоты при прибавлении 4 моль H_2O к раствору, содержащему 6 моль H_2O и 1 моль H_2SO_4; б) общее количество теплоты, выделяющейся при смешении 3 моль H_2O с 6 моль H_2SO_4.

22. При исследовании растворимости диметилглиоксима никеля в воде при нескольких температурах получены следующие результаты:

T, К	298	303	308	313	318
Растворимость $\times 10^5$, моль/л	0,105±9%	0,139±4%	0,184±2%	0,240±2%	0,307±2%

а) оцените энтальпию растворения диметилглиоксима никеля в воде ΔH^0 (кДж/моль); б) что означает индекс «^{0}» в ΔH^0?

23. По данным о зависимости теплоты смешения меди с серебром от состава при 1428 К определите графическим методом теплоты растворения компонентов в растворах следующего состава: $x_{Ag} = 0{,}10$; 0,30; 0,50; 0,70; 0,90. Представьте график зависимости теплоты растворения от состава, если

x_{Ag}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
ΔH, кДж/моль .	1,38	2,41	3,14	3,60	3,81	3,77	3,46	2,81	1,78

24. При смешении 125,4 г висмута с 9,73 г магния выделилось 16200 Дж теплоты. Определите парциальную молярную теплоту растворения висмута, если парциальная молярная теплота растворения магния в этом растворе — 34 900 Дж/моль.

25. Парциальные молярные теплоты растворения кремния и марганца в растворе Si — Mn с молярным содержанем 70% Si равны — 3800 и — 83 500 Дж /моль соответственно. Определите количество теплоты, выделяющейся при образовании 1 кг раствора этого состава.

26. Парциальная молярная энтропия растворения серебра в твердых растворах Au—Ag зависит от состава и описывается уравнением

$$\Delta \overline{S}_{Ag} = -R \ln x_{Ag} - 5{,}03 x_{Au}^2 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Выведите зависимость ΔS^m от состава и вычислите ΔS^m для 75%-ного раствора золота.

27. Зависимость парциальной молярной теплоты и энтропии растворения γ-Fe от состава раствора γ-Fe — Ni описывается уравнениями:

$$\Delta H_{\gamma\text{-Fe}} = -2095 x_{Ni}^2 \text{ Дж/моль}; \quad \Delta S_{\gamma\text{-Fe}} = -R \ln x_{\gamma\text{-Fe}}.$$

Определите зависимость химических потенциалов от состава раствора.

28. Вычислите активность воды в растворе, если давление водяных паров над ним $0{,}9333 \cdot 10^5$ Па и 373 К.

29. При 308 К давление пара ацетона $0{,}459 \cdot 10^5$, а давление пара хлороформа $0{,}391 \cdot 10^5$ Па. Над раствором с молярным содержанием 36 % хлороформа парциальное давление паров ацетона $0{,}2677 \cdot 10^5$, а хлороформа $0{,}0964 \cdot 10^5$ Па. Определите активность компонентов и сравните их с молярными долями этих веществ.

30. Вычислите коэффициент активности брома в растворе тетрахлорида углерода, над которым парциальное давление брома соответствует 10,27 мм рт. ст. Состав раствора (мол. доли): Br_2 — 0,0250 и CCl_4 — 0,9750. Давление пара чистого брома при той же температуре 213 мм рт. ст. За стандартное состояние брома примите чистый жидкий бром.

31. Если 1,046 г кадмия растворить в 25,23 г ртути, то давление пара образующейся амальгамы при 305,2 К будет составлять 0,920 от давления насыщенного пара чистой ртути. Определите активность и коэффициент активности (мол. доли) ртути в амальгаме.

32. Хлорид ртути Hg_2Cl_2 распределяется между бензолом и водой; при 298 К получены следующие концентрации (моль/л):

В C_6H_6	0,000155	0,000310	0,000618	0,00524	0,0210
В H_2O	0,001845	0,00369	0,00738	0,0648	0,2866

Рассчитайте активность соли в водном растворе при концентрации 0,2866 моль/л, если раствор его в бензоле остается идеальным до $c =$ $= 0{,}03$ моль/л.

33. Определите коэффициент активности сахара в растворе, если температура замерзания 0,8 m водного раствора сахара 271,4 К. Криоскопическая константа воды 1,86°.

34. Зависимость давления пара (Па) от температуры над жидким $н$-бутаном в интервале температур от 272,66 до 348,16 К выражается уравнением Антуана

$$\lg P = 0{,}813 - \frac{203{,}8}{T - 22{,}2} \left(\lg P = 4{,}11 - \frac{1030{,}3}{251{,}0 + t} \text{ атм} \right).$$

Рассчитайте летучесть $н$-бутана при 289,16 К, если при этой температуре плотность его насыщенного пара 4,9 кг/м³. Можно ли пренебречь различием между летучестью и давлением насыщенного пара, если предполагаемая точность определения приведенного уравнения равна примерно 1 %?

35. Определите летучесть NH_3 в условиях, если при давлении $4{,}05 \cdot 10^6$ Па и 423 К 1 моль NH_3 занимает объем 0,7696 л.

36. Давление пара воды при 293 К составляет 2337,80 Па. Вычислите давление пара раствора $1 \cdot 10^{-2}$ кг хлорида аммония в $1 \cdot 10^{-1}$ кг воды и химический потенциал воды в данном растворе, если коэффициент активности воды $\gamma = 0{,}976$, приняв, что ΔG^0 воды в интервале 293—298 К не зависит от температуры, а μ^0 равно ΔG^0 образования данного компонента.

37. Давление пара воды при 273 К равно 610,48 Па, а давление пара 10%-ного раствора $NaNO_3$ 589,28 Па. Определите активность и химический потенциал воды в указанном растворе.

38. Давление пара брома над чистым бромом при 298 К составляет 28371,00 Па, а давление пара брома в 0,1m водном растворе —$1{,}7 \cdot 10^4$ Па. Определите химический потенциал брома при 298 К. За стандартное состояние примите состояние чистого брома.

39. Хлорид ртути Hg_2Cl_2 распределяется между бензолом и водой. При 298 К получены следующие концентрации (моль/л):

В C_6H_6	0,000155	0,000310	0,000618	0,00524	0,0210
В H_2O	0,001845	0,00369	0,00738	0,0648	0,2866

Рассчитайте химический потенциал μ в обеих фазах как функцию концентрации и представьте в виде графика.

40. При 1250 К давление насыщенного пара серебра над раствором Ag — Au с молярным содержанием 62,0 % Ag и над чистым серебром

равно соответственно $2{,}11 \cdot 10^{-1}$ и $4{,}83 \cdot 10^{-1}$ Па. Определите относительный химический потенциал серебра в растворе.

41. Давления насыщенных паров над чистым свинцом, серебром и раствором Ag — Pb с молярным содержанием 95 % Ag при 1358 K равны: $P^0_{Ag} = 8{,}67 \cdot 10^{-1}$ Па; $P^0_{Ag} = 8{,}40 \cdot 10^{-1}$ Па; $P^0_{Pb} = 5{,}59 \cdot 10^2$ Па, $P_{Pb} = 9{,}60 \cdot 10$ Па.

Определите изменение энергии Гиббса для 1 моль раствора при образовании раствора заданного состава, считая это изменение на 1 моль раствора.

42. Зависимость давления (Па) насыщенного пара чистой жидкой меди от температуры описывается уравнением

$$\lg P^0 = -16050/T + 10{,}666.$$

Определите парциальную молярную теплоту растворения меди при 1823 K в растворе Fe — Cu (концентрация меди 89,5 %), если давление насыщенного пара меди над данным раствором $6{,}73 \cdot 10$ Па.

43. Давление (Па) насыщенного пара магния над раствором Mg—Pb, содержащим 4,2 % магния, зависит от температуры и описывается уравнением

$$\lg P = -\frac{7810}{T} + 9{,}218$$

и над чистым магнием

$$\lg P^0 = -\frac{6560}{T} + 9{,}723.$$

Определите парциальную молярную теплоту растворения и энтропию растворения магния при 298 K.

44. Газовая фаза H_2O — H_2, равновесная при 1873 K с раствором кислорода в железе (объемная доля кислорода 0,1200 %), содержит 72,1 % H_2. Определите изменение химического потенциала кислорода при переходе из газовой фазы, в которой $P_{O_2} = 10^5$ Па, в раствор указанного состава. Константа равновесия реакции $H_2 + {}^1/_2\, O_2 = H_2O$ при 1873 K

$$K_P = P_{H_2O} / P_{H_2} P^{1/2}_{O_2} = 9{,}46 \cdot 10^3.$$

45. Смешали 400 г воды со 100 г 100%-ной серной кислоты. Выделившаяся теплота пошла на обогрев раствора. Вычислите изменение температуры раствора ΔT, допустив, что сосуд, в котором находится раствор, теплоту не поглощает. Теплоемкость раствора постоянная и равна 3,427 Дж/(г·K). Недостающие данные возьмите из справочника [М.].

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Раствор веществ A и B данной концентрации; плотность этого раствора при температуре T равна d: 1) определите молярную концентрацию — число молей растворенного вещества в 1 л раствора; 2) опре-

делите молярную концентрацию — число молей растворенного вещества на 1 кг растворителя; 3) рассчитайте молярную долю вещества А в процентах; 4) определите число молей растворителя, приходящееся на 1 моль растворенного вещества.

№ варианта	Массовое содержание А, %	Вещество		T, К	$d \cdot 10^{-3}$, кг/м³
		А	В		
1	97	CBr_3CHO	H_2O	323	2,628
2	94	CBr_3CHO	H_2O	313	2,566
3	91	CBr_3CHO	H_2O	313	2,485
4	87	CBr_3CHO	H_2O	313	2,340
5	80	CBr_3CHO	H_2O	313	2,106
6	73	CBr_3CHO	H_2O	313	1,938
7	63	CBr_3CHO	H_2O	313	1,725
8	45	CBr_3CHO	H_2O	313	1,476
9	72	$C_6H_5(SO_3H)$	H_2O	298	1,281
10	66	$C_6H_5(SO_3H)$	H_2O	298	1,256
11	61	$C_6H_5(SO_3H)$	H_2O	298	1,235
12	80	$C_6H_3(OH)_3$	H_2O	293	1,208
13	62	$(CH_2)_4O_2$	H_2O	293	1,041
14	57	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,992
15	50	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,968
16	43	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,945
17	37	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,921
18	30	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,900
19	28	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,875
20	17	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,850
21	12	$C_{10}H_8$	CH_3COCH_3	293	0,835
22	80	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,765
23	60	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,741
24	40	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,719
25	20	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,692

2. По зависимости интегральных теплот смешения $\Delta H_{\text{смеш}}$ от концентрации в жидкой фазе $x_i^{\text{ж}}$ при 298 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па и данных о составе пара $x_i^{\text{п}}$ и общем давлении при T, К: 1) постройте график зависимости $\Delta H_{\text{смеш}} = f(x_i^{\text{ж}})$; 2) определите интегральную теплоту смешения компонентов для 1 г смеси; 3) определите всеми возможными способами парциальные теплоты смешения i-го компонента при концентрации m_i и $x_i^{\text{ж}}$; 4) определите кажущуюся молярную теплоту смешения i-го компонента концентрации $x_i^{\text{ж}}$; 5) определите парциальное давление i-го компонента для заданных смесей; 6) вычислите активность i-го компонента для заданных смесей; 7) определите относительный химический потенциал i-го компонента для заданных смесей; 8) определите коэффициент активности i-го компонента для заданных смесей; 9) определите энтропию смешения при заданных концентрациях, приняв, что теплота смешения не зависит от температуры.

В каждом варианте необходимо провести расчет для двух составов.

№ варианта	Молярное содержание первого компонента $x_i^{ж}$, %	Моляльность раствора	Молярная доля первого компонента в парах $x_i^{п}$, %	Давление насыщенного пара над смесью, мм рт. ст.	Система А—В	Молярная доля второго компонента в смеси $x_2^{ж}$, доли	Теплота смешения на 1 моль смеси для системы А—В, Дж
1	3,32	0,1	7,98	146,7	$CCl_4(1)$—$C_7H_{16}(2)$	0	0
	96,49		99,14	304,1	(T=323 K;	0,1	—110,876
2	9,83	0,15	21,59	159,8	$P^0_{C_7H_{16}}$=140,5	0,2	—200,832
	89,92		94,68	295,4	мм рт. ст.	0,3	—277,399
3	17,14	0,2	34,37	174,0		0,4	—327,189
	81,26		90,00	282,4	$P^0_{CCl_4}$=308,5	0,5	—347,272
4	30,24	0,3	52,79	198,7	мм рт. ст.)	0,6	—326,352
	73,23		85,54	271,7		0,7	—271,960
5	35,69	0,5	58,05	207,4		0,8	—194,556
	64,96		80,53	256,9		0,9	—109,416
6	43,24	0,4	64,52	220,7		0	0
	57,00		75,15	244,7			
7	50,12	0,6	70,00	232,3			
	73,23		85,54	271,1			
8	9,83	0,7	21,59	159,8			
	64,96		80,53	256,9			
9	17,14	0,8	34,37	174,0			
	96,49		99,14	304,1			
10	3,32	0,5	7,98	140,7			
	57,00		75,15	244,7			
11	6,84	0,1	45,56	103,6	$C_2H_5OH(1)$—	0	0
	71,74		58,28	119,6	$C_7H_{16}(2)$	0,1	—259,400
12	28,03	0,2	53,44	117,7	(T=303 K;	0,2	—401,664
	51,51		54,96	119,9	$P^0_{C_7H_{16}}$=58,2	0,3	—595,801
13	28,03	0,3	58,28	119,6	мм рт. ст.;	0,4	—959,801
	81,54		62,82	117,0		0,5	—633,876
14	6,84	0,4	45,56	103,6	$P^0_{C_2H_5OH}$=78,2	0,6	—614,211
	89,02		71,16	111,3	мм рт. ст.)	0,7	—560,656
15	51,51	0,5	54,96	119,9			
	95,45		89,68	97,1			
16	6,84	0,6	45,56	103,6			
	71,74		58,28	119,6			
17	10	0,2	16,48	156,0	$C_2H_5OH(1)$—	0	0
	90		36,64	109,3	$C_6H_{14}(2)$	0,1	—255,224
18	20	0,3	20,90	158,4	(T=298 K:	0,2	—380,744
	80		27,40	138,3	$P^0_{C_6H_{14}}$=140,3	0,3	—460,24
19	30	0,1	22,08	157,6	мм рт. ст.;	0,4	—517,142
	70		24,47	150,0		0,5	—558,146
20	40	0,7	22,46	157,2	$P^0_{C_2H_5OH}$=78,2	0,6	—566,00
	10		36,69	109,3	мм рт. ст.)	0,7	—556,472
21	50	0,8	22,83	156,4		0,8	—510,448
	90		36,69	109,3			
22	60	0,9	23,21	154,7			
	20		20,90	158,4			
23	70	1,1	24,47	150,0			
	30		22,08	157,6			
24	80	1,2	27,40	138,3			
	10		16,48	156,0			
25	90	1,3	36,69	109,3			
	20		20,90	158,4			

ГЛАВА XIII
РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

Основные уравнения и символы

[К., с. 352—363, 400, 401, 403—405; Г., т. 1, с. 158—248]

Зависимость давления насыщенного пара над раствором твердых веществ в летучих растворителях выражается законом Рауля (относительное понижение давления пара растворителя над раствором):

$$\frac{P_i^0 - P_i}{P_i^0} = \frac{\Delta P}{P_i^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2, \qquad \text{(XIII.1)}$$

где P_i^0 — давление пара над чистым растворителем; P_i — давление пара растворителя над раствором данной концентрации; $\Delta P/P_i^0$ — относительное понижение давления пара растворителя; n_2 — число молей растворенного вещества; n_1 — число молей растворителя.

Уравнение Рауля, учитывающее диссоциацию (ассоциацию) растворенного вещества, имеет вид

$$\frac{\Delta P}{P_i^0} = \frac{in_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{in_2}{n_1}, \qquad \text{(XIII.2)}$$

где i — коэффициент Вант-Гоффа;

$$i = \frac{\text{Общее число молей при диссоциации}}{\text{Общее число молей до диссоциации}} = 1 + \alpha(\nu - 1); \qquad \text{(XIII.3)}$$

$$\alpha\text{—степень диссоциации} = \frac{\text{Число распавшихся молекул}}{\text{Исходное число молекул}};$$

ν — число частиц, на которые диссоциирует молекула.

Зависимость повышения температуры кипения ($\Delta T_{\text{кип}} = T - T^0$) разбавленного раствора от моляльной концентрации m выражается уравнением для недиссоциирующих веществ

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_э m \qquad \text{(XIII.4)}$$

и уравнением для диссоциирующих веществ

$$\Delta T_{\text{кип}} = i K_э m, \qquad \text{(XIII.5)}$$

где T°, T — температура кипения растворителя и раствора; $K_э$ — эбуллиоскопическая постоянная (молярное повышение температуры кипения);

$$K_э = \frac{RT^2_{\text{н.т.к}}}{1000 l_{\text{исп}}}, \qquad \text{(XIII.6)}$$

$T_{\text{н.т.к}}$ — нормальная температура кипения чистого растворителя; $l_{\text{исп}}$ — удельная теплота испарения растворителя.

По повышению температуры кипения раствора можно определить молекулярную массу вещества

$$M_2 = \frac{1000 K_э m_2}{m_1 \Delta T_{кип}}, \qquad (XIII.7)$$

где M_2 — молекулярная масса растворенного вещества; m_2 — масса растворенного вещества; m_1 — масса растворителя.

Зависимость понижения температуры замерзания ($\Delta T_з = T_з^0 - T$) разбавленного раствора от моляльной концентрации m выражают для недиссоциирующих веществ уравнением

$$\Delta T_з = K_{кр} m, \qquad (XIII.8)$$

для диссоциирующих веществ — уравнением

$$\Delta T_з = i K_{кр} m, \qquad (XIII.9)$$

где $K_{кр}$ — криоскопическая константа растворителя (молярное понижение температуры замерзания);

$$K_{кр} = \frac{RT_{пл}^2}{1000 l_{пл}}, \qquad (XIII.10)$$

где $T_з^\circ$, T — температура замерзания чистого растворителя и раствора; l — удельная теплота плавления растворителя.

По понижению температуры замерзания раствора можно определить молекулярную массу вещества:

$$M_2 = \frac{1000 K_{кр} m_2}{m_1 \Delta T_з}. \qquad (XIII.11)$$

Зависимость осмотического давления от молярной концентрации раствора (Вант-Гоффа) описывают уравнением:

для недиссоциирующих веществ

$$\pi = c RT \qquad (XIII.12)$$

и для диссоциирующих

$$\pi = ic RT, \qquad (XIII.12а)$$

где π — осмотическое давление; c — концентрация раствора, моль/л (моль/м^3).

Интегральную теплоту растворения ΔH^m для разбавленных растворов определяют по равенству

$$\Delta H^m = n_2 \Delta H_2^m. \qquad (XIII.13)$$

Химический потенциал компонентов предельно разбавленного раствора определяют по уравнениям

$$\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln x_1, \qquad (XIII.14)$$

$$\mu_2 = \mu_2^* + RT \ln m, \qquad (XIII.15)$$

где μ_2^* — химический потенциал второго компонента в гипотетическом растворе с моляльностью $m = 1$ моль на 1000 г и свойствами предельно разбавленного раствора.

Зависимость растворимости газов в жидкостях от давления выражается уравнением Генри:

$$x_2^{ж} = K_Г P_2, \qquad \text{(XIII.16)}$$

$$P_2 = K_Г^1 x_2^{ж}, \qquad \text{(XIII.17)}$$

где $x_2^{ж}$ — концентрация газа в насыщенном растворе; $K_Г^1$, $K_Г$ — константы Генри, $K_Г^1 = 1/K_Г$; P_2 — парциальное давление газа.

Зависимость растворимости газа от температуры выражают уравнением в дифференциальной форме

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T}\right)_{P,\ \text{нас. р}} = \frac{\Delta H_2^m}{RT^2} \qquad \text{(XIII.18)}$$

или уравнением в интегральной форме (для интервала температур, в котором $\Delta H_2^{ж} = \text{const}$)

$$\ln \frac{(x_2)_{T_2}}{(x_2)_{T_1}} = -\frac{\Delta H_2^m}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right), \qquad \text{(XIII.19)}$$

где ΔH_2^m — дифференциальная теплота растворения газа в насыщенном растворе. Уравнения (XIII.16) и (XIII.18) применимы для идеальных и предельно разбавленных растворов.

Для данной температуры отношение концентраций третьего компоиента в двух равновесных фазах есть величина постоянная, не зависящая от абсолютных количеств всех веществ, участвующих в распределении:

$$c_1/c_2 = K, \qquad \text{(XIII.20)}$$

где c_1 — равновесная концентрация распределяющего вещества в первой фазе; c_2 — равновесная концентрация распределяющегося вещества во второй фазе; K — константа (или коэффициент) распределения.

В некоторых системах распределяющееся вещество вследствие диссоциации его молекул обладает неодинаковым средним размером частиц в разных растворителях. При этом соотношение (XIII.20) неприменимо, а уравнение закона распределения принимает вид

$$c_1^n/c_2 = K, \qquad \text{(XIII.21)}$$

где $n = M''/M'$ (M' — средняя молекулярная масса распределяющегося вещества в первой фазе; M'' — средняя молекулярная масса распределяющегося вещества во второй фазе). При распределении третьего вещества между двумя несмешивающимися жидкостями возможен случай, когда степень диссоциации распределяющегося вещества в разиых растворителях отличается. Обозначим степень диссоциации распределяющегося вещества в первом растворителе α_1, а во втором — α_2. Тогда закон распределения примет вид

$$c_1(1-\alpha_1)/[c_2(1-\alpha_2)] = K. \qquad \text{(XIII.22)}$$

В уравнении (XIII. 20) закона распределения для концентрированных растворов концентрации следует заменить активностями

$$a_1/a_2 = K, \qquad \text{(XIII.23)}$$

где a_1 и a_2 — активности распределяющегося вещества в первой и во второй фазах. Если известна зависимость активности от концентрации распределяющегося вещества в одном из растворителей и коэффициент распределения, то можно установить ту же зависимость для сопряженного раствора.

Закон распределения широко используется при экстрагировании вещества из раствора. Обозначим: m_0 — начальная масса экстрагируемого вещества; V_1 — объем раствора, в котором находится экстрагируемое вещество; V_2 — объем растворителя, употребляемый для одного экстрагирования; n — общее число экстрагирований; m_1, m_2, ..., m_n — масса вещества, остающаяся в первоначальном растворе после 1,2, ..., n-го экстрагирований; K — коэффициент распределения экстрагируемого вещества условились обозначать отношением концентрации раствора, из которого экстрагируется распределяющееся вещество, к концентрации раствора, которым производится экстрагирование. Пусть после первого экстрагирования в исходном растворе осталось m_1 кг растворенного вещества в объеме V_1, а экстрагируется $m_э = m_0 - m_1$ кг, причем эта масса заключается в объеме V_2. По закону распределения (XIII.20)

$$\frac{m_1/V_1}{(m_0 - m_1)/V_2} = K, \qquad \text{(XIII.24)}$$

откуда

$$m_1 = m_0 KV_1/(KV_1 + V_2). \qquad \text{(XIII.25)}$$

После второго экстрагирования

$$\frac{m_2/V_1}{(m_1 - m_2)/V_2} = K, \quad m_2 = m_1 \frac{KV_1}{KV_1 + V_2}. \qquad \text{(XIII.26)}$$

При совместном решении уравнений (XIII.25) и (XIII.26) получим

$$m_2 = m_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2}\right)^2. \qquad \text{(XIII.27)}$$

После n экстрагирований в исходном растворе останется m кг растворенного вещества:

$$m = m_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2}\right)^n. \qquad \text{(XIII.28)}$$

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

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

Р е ш е н и е. Используем уравнение

$$(P_1^0 - P_1)/P_1^0 = x_2.$$

Приняв за 100 давление пара чистого растворителя P_1^0 и подставив 98 вместо P_1, получим

$$(100-98)/100 = 0{,}02 \text{ или } x_2 = 0{,}02.$$

Для определения моляльности m рассчитаем число молей растворенного вещества на 1000 г воды по уравнеиию

$$x_2 = n_2/(n_2 + n_1),$$

где n_1 — число молей воды; $n_1 = 1000/18 = 55{,}55$; $n_2 = m$. После подстановки значений в уравнение получаем

$$0{,}02 = m/(55{,}55 + m),$$

откуда $m = 1{,}134$.

2. Как изменится соотношение давлений пара над раствором и растворителем, если растворенное вещество диссоциировано на 80% и распадается на два иона и если это вещество не диссоциировано. Давление водяного пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, на 2 % ниже давления пара чистой воды.

Р е ш е н и е. Вычисляем относительное понижение давления над раствором, в котором вещество диссоциирует, и сравниваем с относительным понижением давлеиия при отсутствии диссоциации. Согласно уравнению (XIII.2)

$$\frac{\Delta P}{P_1^0} = \frac{in_1}{n_1 + in_2},$$

$n_2 = m = 1{,}134$ моль на 1000 г; $n_1 = 55{,}55$.

Величину i вычисляем по уравнению (XIII.3):

$$i = 1 + 0{,}8\,(2-1) = 1{,}8.$$

После подстановки чисел получаем

$$\left(\frac{\Delta P}{P_1^0}\right)_{\text{дисс}} = \frac{1{,}8 \cdot 1{,}134}{55{,}55 + 1{,}8 \cdot 1{,}134} = 0{,}035.$$

Находим соотношение относительных понижений давления при наличии и при отсутствии диссоциации растворенного вещества:

$$\left(\frac{\Delta P}{P_1^0}\right)_{\text{дисс}} : \left(\frac{\Delta P'}{P^0}\right) = \frac{0{,}035}{0{,}02} = 1{,}75.$$

3. Вычислите эбуллиоскопическую постоянную $K_э$ для воды. Теплота испарения $\Delta H_{\text{исп}} = 40{,}685$ кДж/моль.

Р е ш е н и е. Эбуллиоскопическую константу вычисляем по уравнению (XIII.6):

$$K_э = \frac{RT^2_{\text{н. т. к}}\,M}{1000\Delta H_{\text{исп}}} = \frac{8{,}314\,(373{,}16)^2 \cdot 18}{1000 \cdot 40{,}685} = 5{,}12 \text{ град/моль}.$$

4. Определите температуру кипения водного раствора, содержащего 0,01 моль нелетучего вещества в 200 г воды. $K_э = 0{,}512$ град/моль.

Р е ш е н и е. Вычисляем моляльность раствора

$$m = 0{,}01 \cdot 5 = 0{,}05 \text{ моль на 1000 г воды.}$$

По уравнению (XIII.4) вычисляем температуру кипения раствора:

$$\Delta T = 0{,}512 \cdot 0{,}05 = 0{,}0256;$$

$$T = T^0 + \Delta T = 373{,}16 + 0{,}0256 = 373{,}186 \text{ K}.$$

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

Р е ш е н и е. Молекулярную массу M вычисляем по уравнению (XIII.11):

$$M = 1000 \cdot 5{,}16 \cdot 0{,}2/(100 \cdot 0{,}17) = 60{,}23.$$

6. Понижение температуры замерзания водного раствора исследуемого вещества составляет 1,395 К, а бензольного — 1,280 К. Чем объясняется различие в ΔT, если моляльности растворов одинаковы? Какие величины, характеризующие состояние вещества в растворе, можно получить из этих данных? Для бензола $K_{кр} = 5{,}16$, град/моль; для воды $K_{кр} = 1{,}86$ град/моль.

Р е ш е н и е. Различия в температурах замерзания можно объяснить тем, что вещество в водном растворе диссоциирует, а в бензольном не диссоциирует. Используя уравнения (XIII.8) и (XIII.9), можно вычислить коэффициент Вант-Гоффа i. Зная числовое значение i, можно сделать, согласно уравнению (XIII.3), предположение о числе частиц ν, на которые распадается молекула растворенного вещества, и о степени диссоциации α. Согласно сделанным предположениям:

$$\Delta T_{C_6H_6} = 1{,}28 = 5{,}16m; \quad \Delta T_{H_2O} = 1{,}395 = i1{,}86m;$$

$$\frac{\Delta T_{H_2O}}{\Delta T_{C_6H_6}} = \frac{1{,}395}{1{,}28} = \frac{i\,1{,}86}{5{,}16}; \quad i = \frac{5{,}16 \cdot 1{,}395}{1{,}28 \cdot 1{,}86} = 3{,}02.$$

Если молекула, распадаясь, дает две частицы ($\nu = 2$), то даже при $\alpha = 1$ $i = 2$. Полученное значение $i > 2$ показывает, что $\nu > 2$. Вычисляем степень диссоциации α по уравнению (XIII.3), предположив, что $\nu = 3$; тогда $2{,}52 = 1 + \alpha\,(3 - 1)$, откуда $\alpha = 0{,}76$. Если $\nu = 4$, $\alpha = 0{,}50$ и т. д.

7. Раствор, содержащий 0,8718 моль/л тростникового сахара, при 291 К изоосмотичен с раствором хлорида натрия, содержащего 0,5 моль/л NaCl. Определите кажущуюся степень диссоциации и коэффициент Вант-Гоффа для хлорида натрия.

Р е ш е н и е. Для раствора сахара осмотическое давление определяем по уравнению $\pi = c_1RT$, где c_1 — концентрация сахара в растворе. Для раствора хлорида натрия осмотическое давление рассчитываем по уравнению $\pi = ic_2RT$, где c_2 — концентрация NaCl в растворе.

Так как осмотические давления этих растворов равны, то $c_1RT = ic_2RT$. Откуда

$$i = c_1/c_2, \text{ или } i = 0{,}8718/0{,}5 = 1{,}743.$$

По уравнению $i = 1 + \alpha(\nu - 1)$ определяем кажущуюся степень диссоциации. Так как молекула хлорида натрия в растворе разлагается на два иона, то $\nu = 2$ и

$$\alpha = (1{,}743 - 1)/(2 - 1) = 0{,}743.$$

8. Вычислите константу Генри $K_г'$ для азота при 298 К и 760 мм рт. ст. Коэффициент Бунзена $\alpha = 0{,}0143$ (α — число объемов азота, приведенных к нормальным условиям, поглощенных одним объемом воды). Плотность воды 0,997 г/см^3.

Р е ш е н и е. Вычисляем число молей азота, поглощенного 1 см^3 воды, по уравнению (XII.3):

$$n_{N_2} = \frac{1 \cdot 0{,}0143 \cdot 10^{-3}}{0{,}082 \cdot 273} = 6{,}38 \cdot 10^{-7} \text{ моль};$$

$$n_{H_2O} = \frac{1 \cdot 0{,}097}{18} = 0{,}0554 \text{ моль}.$$

Молярную долю азота x_{N_2} вычисляем по уравнению (XII.3):

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{H_2O} + n_{N_2}} = \frac{6{,}38 \cdot 10^{-7}}{5{,}54 \cdot 10^{-2}} = 1{,}15 \cdot 10^{-5}.$$

Значение $K_г'$ получаем, подставив значения давления и концентрации в уравнение

$$K_г' = \frac{P_{N_2}}{x_{N_2}} = \frac{760}{1{,}15 \cdot 10^{-5}} = 6{,}61 \cdot 10^7.$$

9. При 295 К и 51 987 Па растворимость H_2 в анилине составляет 10,6 кг/м^3, а при 154 628 Па и той же температуре — 31,6 кг/м^3. Соблюдается ли при этих условиях закон Генри?

Р е ш е н и е. Если закон Генри соблюдается, то отношение давления к равновесной концентрации газа в жидкости — величина постоянная, пропорциональная константе Генри $K_г'$. Вычисляем значения отношений давления к концентрации:

$$51987/10{,}6 = 4904{,}4; \quad 154628/31{,}6 = 4893{,}3.$$

Сравнение полученных величин позволяет ответить на поставленный вопрос положительно.

10. Вычислите теплоту растворения азота в воде ($P_{N_2} = 760$ мм рт. ст.), использовав данные о зависимости константы Генри от температуры:

T, К	273	283	293	303
$K_г \cdot 10^{-7}$, мм рт. ст	4,02	5,08	6,12	7,02

Р е ш е н и е. Решим уравнение (XIII.17) относительно молярной доли и, подставив найденную величину в уравнение (XIII. 19), получим

$$\lg \frac{P_{N_2}}{(K'_\Gamma)_{T_2}} - \lg \frac{P_{N_2}}{(K'_\Gamma)_{T_1}} = \frac{\Delta H_2^m}{2{,}3R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}$$

или

$$\lg \frac{(K'_\Gamma)_{T_1}}{(K'_\Gamma)_{T_2}} = \frac{\Delta H_2^m}{2{,}3R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}.$$

Подставляем в уравнение значения K'_Γ для двух температур

$$\lg \frac{4{,}02}{7{,}02} = -\frac{\Delta H_2^m}{2{,}3 \cdot 8{,}314} \frac{30}{273 \cdot 303}$$

и получаем $\Delta H_2^m = 12{,}728$ кДж/моль.

11. Водный 0,02 М раствор пикриновой кислоты находится в равновесии с 0,07 М раствором пикриновой кислоты в бензоле. Вычислите коэффициент распределения пикриновой кислоты между бензолом и водой, если в бензольном растворе пикриновая кислота имеет нормальную молекулярную массу, а в воде частично диссоциирована, причем степень диссоциации равна 0,9.

Р е ш е н и е. Для определения коэффициента распределения пикриновой кислоты между бензолом и водой следует концентрацию кислоты в бензоле разделить на концентрацию недиссоциированной части ее в воде:

$$K = 0{,}7/[0{,}02\,(1 - 0{,}9)] = 35.$$

12. При распределении салициловой кислоты между бензолом и водой при 298 К были получены следующие данные:

c_1	0,0363	0,0668	0,0940	0,126	0,210
c_2	0,0184	0,0504	0,0977	0,146	0,329
c_1	0,283	0,558	0,756	0,912	
c_2	0,553	0,650	2,810	4,340	

где c_1 — концентрация салициловой кислоты в водном слое, моль/л c_2 — концентрация салициловой кислоты в бензольном слое, моль/л. Графически определите значения n и K и напишите уравнение распределения.

Р е ш е н и е. Вычислим по уравнению (XIII.20) значения K: $K =$ = 1,97; 1,33; 0,96; 0,86; 0,64; 0,53; 0,34; 0,27; 0,21. Так как соотношение c_1/c_2 не остается постоянным, то наблюдается изменение молекулярной массы распределяющегося вещества. Применяем закон распределения в общем виде. Прологарифмировав выражение (XIII. 21); получим

$$n \lg c_1 - \lg c_2 = \lg K \text{ или } \lg c_2 = n \lg c_1 - \lg K.$$

Последнее уравнение — уравнение прямой, тангенс угла наклона которой равен n, а отрезок, отсекаемый от оси ординат, есть $\lg K$. Приведенные в условии данные прологарифмируем:

$\lg c_1$	—1,4401	—1,1752	—1,0269	—0,8996	—0,6778
$\lg c_2$	—1,7352	—1,2976	—1,0101	—0,8356	—0,4828
$\lg c_1$	—0,5482	—0,2534	—0,1215	—0,0400	
$\lg c_2$	—2,2738	+0,2175	+0,4487	+0,6375	

На основании этих данных строим график $\lg c_2 = f(\lg c_1)$ (рис. 20). По графику определяем тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{0,66}{1,00} = 1,66, \quad n = 1,66;$$

$$\lg K = \bar{1},34, \quad K = 0,219.$$

Закон распределения для данной системы выражается уравнением

$$c_1^{1,66}/c_2 = 0,219.$$

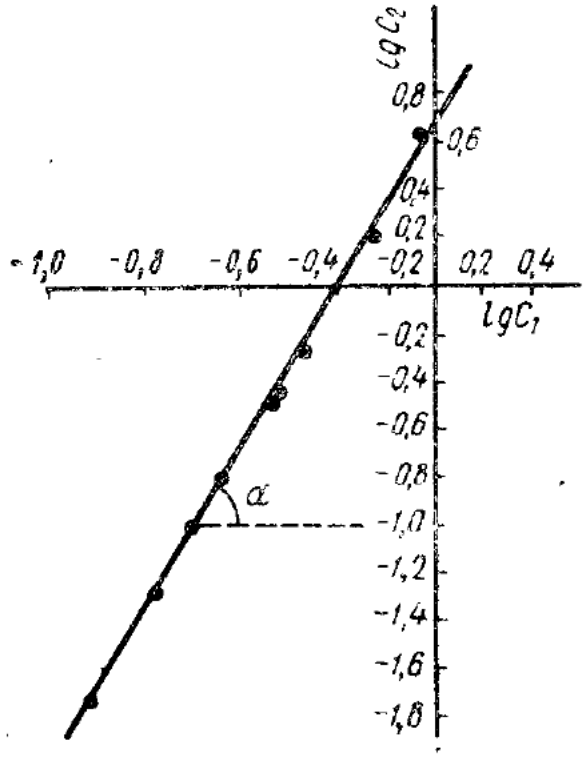


Рис. 20. Зависимость логарифма концентрации c_2 бензольного раствора салициловой кислоты от логарифма концентрации c_1 салициловой кислоты в воде

13. Коэффициент распределения иода между водой и сероуглеродом равен 0,0017. Водный раствор иода, содержащий 10^{-4} кг иода в 10^{-4} м^3, взбалтывают с сероуглеродом. Какое количество иода останется в водном растворе, если 10^{-4} м^3 водного раствора взболтать с $5 \cdot 10^{-6}$ м^3 сероуглерода и 10^{-4} м^3 водного раствора взболтать последовательно с пятью отдельными порциями сероуглрода по 10^{-6} м^3 каждая?

Р е ш е н и е. Массу, оставшуюся после одного экстрагирования, определим по уравнению (XIII.25):

$$m_1 = 10^{-4} \frac{0,0017 \cdot 10^{-4}}{0,0017 \cdot 10^{-4} + 5 \cdot 10^{-6}} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ кг}.$$

Масса экстрагированного иода равна

$$10^{-4} - 3,3 \cdot 10^{-6} = 0,967 \cdot 10^{-4} \text{ кг, или } 96,7\,\%.$$

Определяем массу иода, оставшуюся после пяти экстрагирований, по уравнению (XIII. 28):

$$m_5 = m_0 \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2} \right)^5,$$

$$V_2 = 10^{-6} \text{ м}^3, \quad m_5 = 10^{-4} \left(\frac{0,0017 \cdot 10^{-4}}{0,0017 \cdot 10^{-4} + 10^{-6}} \right)^5 = 6,5 \cdot 10^{-9} \text{ кг}.$$

Масса экстрагированного иода после пяти экстракций равна

$10^{-4} - 6{,}5 \cdot 10^{-10} = 0{,}999935 \cdot 10^{-4}$ кг, или 100 %.

ЗАДАЧИ

1. Определите относительное понижение давления пара для раствора, содержащего 0,01 моль нелетучего растворенного вещества в 0,5 кг воды.

2. Давление пара воды при 313 К равно 7375,4 Па. Вычислите при данной температуре давление пара раствора, содержащего $0{,}9206 \cdot 10^{-2}$ кг глицерина в 0,360 кг воды.

3. Вычислите давление пара эфира над 3 %-ным раствором анилина в этиловом эфире $(C_2H_5)_2O$ при 293 К. Давление пара эфира при этой температуре равно $5{,}89 \cdot 10^4$ Па.

4. Давление пара серного эфира при 293 К равно $0{,}589 \cdot 10^5$ Па, а давление пара раствора, содержащего 0,0061 кг бензойной кислоты в 0,05 кг эфира при той же температуре, равно $0{,}548 \cdot 10^5$ Па. Рассчитайте молекулярную массу бензойной кислоты в эфире и относительную ошибку опыта в процентах по сравнению с величиной, приведенной в справочных таблицах.

5. Водный 7,5 %-ный раствор хлорида кальция кипит при нормальном атмосферном давлении $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па и 374 К. Вычислите коэффициент i. Давление пара воды при 374 К равно $1{,}05 \cdot 10^5$ Па.

6. Определите процентную концентрацию водного раствора глицерина, если давление пара этого раствора равно давлению пара раствора, содержащего 0,0089 г кг $NaNO_3$ в 1 кг воды. Кажущаяся степень диссоциации $NaNO_3$ в указанном растворе воды 64,9 %.

7. Давление пара раствора, содержащего $2{,}21 \cdot 10^{-3}$ кг $CaCl_2$ и 0,1 кг воды при 293 К, равно 2319,8 Па, а давление пара воды при той же температуре 2338,5 Па. Вычислите кажущуюся молекулярную массу и кажущуюся степень диссоциации $CaCl_2$.

8. В 0,1 кг эфира ($M = 74$) содержится 0,01 кг нелетучего вещества. Давление пара этого раствора равно 426 мм рт. ст. при 293 К, а давление пара чистого эфира при 293 К — 442 мм рт. ст. Рассчитайте молекулярную массу растворенного вещества.

9. В 1 кг воды растворено 0,0684 кг сахара ($M = 342$). Вычислите давление пара этого раствора при 373 К. Рассчитайте температуру кипения его, если теплота испарения воды при температуре кипения равна $2256{,}7 \cdot 10^3$ Дж/кг.

10. Температура кипения бензола 353,36 К. Его молярная теплота испарения при температуре кипения 30 795 Дж/моль. Определите эбулиоскопическую константу бензола.

11. Температура кипения чистого CS_2 319,2 К. Раствор, содержащий $0{,}217 \cdot 10^{-3}$ кг серы в $1{,}918 \cdot 10^{-2}$ кг CS_2, кипит при 319,304 К. Эбулиоскопическая константа сероуглерода 2,37°. Определите число атомов, которое содержится в молекуле серы, растворенной в сероуглероде, если атомная масса серы 32.

12. В 0,0106 кг раствора содержится $0{,}40 \cdot 10^{-3}$ кг салициловой кислоты, растворенной в этиловом спирте. Этот раствор кипит при температуре на 0,337° выше чистого спирта. Молекулярное повышение температуры кипения этилового спирта 1,19°. Определите молекулярную массу салициловой кислоты.

13. Чистая вода кипит при 373,2 К и атмосферном давлении. Определите температуру кипения раствора, содержащего $3{,}291 \cdot 10^{-3}$ кг хлорида кальция в 0,1 кг воды. Кажущаяся степень диссоциации $CaCl_2$ в указанном растворе 68 %. Эбулиоскопическая константа для воды 0,516°.

14. Определите кажущуюся степень диссоциации HIO_3 в растворе, содержащем $0{,}506 \cdot 10^{-3}$ кг HIO_3 в $22{,}48 \cdot 10^{-3}$ кг этилового спирта. Раствор кипит при 351,624 К, чистый этиловый спирт кипит при 351,46 К. Молярное повышение температуры кипения спирта 1,19°.

15. Температура замерзания чистого бензола 278,500 К, а температура замерзания раствора, содержащего $0{,}2242 \cdot 10^{-3}$ кг камфоры в $3{,}055 \cdot 10^{-2}$ кг бензола, 278, 254 К. Молярное понижение температуры кристаллизации бензола 5,16°. Определите молекулярную массу камфоры.

16. К очень слабым водным растворам для предотвращения замерзания в зимнее время обычно прибавляют глицерин. Допустив, что закон Рауля применим к растворам такой концентрации, вычислите количество глицерина, которое должно быть прибавлено, чтобы раствор, содержащий 0,1 кг воды, не замерзал до 268,16 К.

17. Раствор, содержащий $1{,}632 \cdot 10^{-3}$ кг трихлоруксусной кислоты в 0,1 кг бензола, кристаллизуется при температуре на 0,350° ниже, чем чистый бензол. Определите, происходит ли диссоциация или ассоциация трихлоруксусной кислоты в бензольном растворе и в какой степени. Молярное понижение температуры кристаллизации бензола равно 5,16°.

18. Раствор, содержащий 0,001 моль хлорида цинка в 1 кг воды, замерзает при 273,1545 К, а раствор, содержащий 0,0819 моль хлорида цинка в 1 кг воды, — при 272, 7746 К. Вычислите коэффициент i. Криоскопическая константа для воды 1,86°.

19. Температура плавления фенола 314 К. Раствор, содержащий $0{,}77 \cdot 10^{-3}$ кг ацетанилида (C_8H_9O) N в $1{,}254 \cdot 10^{-2}$ кг фенола, кристаллизуется при 310,25 К. Вычислите криоскопическую константу для фенола и теплоту плавления (Дж/кг) фенола, если молекулярная масса ацетанилида, растворенного в бензоле, соответствует его формуле.

20. Определите концентрацию водного раствора глюкозы, если этот раствор при 291 К изоосмотичен с раствором, содержащим $0{,}5 \times \times 10^3$ моль/м^3 $CaCl_2$, причем кажущаяся степень диссоциации последнего при указанной температуре составляет 65,4 %.

21. В $1 \cdot 10^{-3}$ м^3 морской воды в основном содержатся соли (кг): NaCl — $27{,}2 \cdot 10^{-3}$; $CaSO_4$ — $1{,}3 \cdot 10^{-3}$; $MgCl_2$ — $3{,}4 \cdot 10^{-3}$; $CaCl_2$ — $0{,}6 \cdot 10^{-3}$; $MgSO_4$ — $2{,}3 \cdot 10^{-3}$. Вычислите осмотическое давление морской воды при 298 К и сравните его с величиной, рассчитанной по дан-

ным об осмотическом коэффициенте, считая, что указанные соли полностью диссоциируют.

22. Давление пара раствора тростникового сахара в 1 кг воды составляет 98,88 % от давления пара чистой воды при той же температуре. Вычислите температуру кипения и осмотическое давление этого раствора при 373 К; плотность раствора $1 \cdot 10^3$ кг/м^3.

23. Вычислите температуру замерзания раствора, содержащего $7{,}308 \cdot 10^{-3}$ кг хлорида натрия в 0,250 кг воды, если при 291 К осмотическое давление этого раствора $2{,}1077 \cdot 10^6$ Па, плотность $1 \cdot 10^3$ кг/м^3, $l_{пл} = 333{,}48 \cdot 10^3$ Дж/кг.

24. Температура замерзания разбавленного водного раствора тростникового сахара 272,171 К. Давление пара чистой воды при этой же температуре 568,6 Па, а теплота плавления льда 6029 Дж/моль. Вычислите давление пара раствора.

25. Вычислите температуру замерзания водного раствора, если давление его пара составляет 90% от давления пара чистой воды при той же температуре. Теплота плавления льда 6029 Дж/моль.

26. Рассчитайте концентрацию водного раствора вещества в молях на 1 кг воды и температуру кипения, если при 373,58 К давление его пара $1{,}0109 \cdot 10^5$ Па. Молярная теплота испарения воды 40 193 Дж/моль. $P_{H_2O} = 1{,}0264 \cdot 10^3$ Па при 373,58 К.

27. При давлении $1{,}01 \cdot 10^5$ Па температура кипения эфира 308 К. Раствор, содержащий 0,01094 кг анилина в 0,1 кг эфира, имеет давление пара $0{,}444 \cdot 10^5$ Па при 288,46 К. Теплота испарения эфира $375{,}70 \times \times 10^3$ Дж/кг. Вычислите молекулярную массу анилина в растворе.

28. Определите процентный состав и молекулярную массу углеводорода на основании следующих данных: из $0{,}2 \cdot 10^{-3}$ кг вещества образуется $0{,}687 \cdot 10^{-3}$ кг CO_2 и $0{,}1125 \cdot 10^{-3}$ кг H_2O; температура замерзания раствора, содержащего $0{,}0925 \cdot 10^{-3}$ кг вещества в 0,01 кг бензола, ниже температуры замерзания бензола на 0,354°. Криоскопическая постоянная K для бензола 5,16°.

29. Водный раствор замерзает при 271,5 К. Определите его температуру кипения и давление при 299 К. Криоскопическая константа воды 1,86°; эбулиоскопическая константа воды 0,516°; давление пара воды при 298 К равно 3168 Па.

30. Давление пара воды при 293 К равно 2338,5 Па, давление пара раствора 2295,8 Па. Определите осмотическое давление при 313 К, если плотность раствора при этой температуре 1010 кг/м^3. Молекулярная масса растворенного вещества равна 60.

31. Температура замерзания раствора, содержащего $2{,}6152 \times \times 10^{-3}$ кг эфира этиленгликоля в 0,1 воды, ниже температуры замерзания воды на 0,5535°. Определите молекулярную массу эфира, если теплота плавления воды 6029 Дж/моль.

32. Через $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ м^3 воды продувают сухой воздух при 283 К и $1{,}01 \cdot 10^6$ Па. Определите концентрации азота и кислорода в воде по достижении равновесия, считая раствор идеальным. Коэффициенты Ген-

ри при 283 К равны для азора $677{,}14 \cdot 10^7$ Па, для кислорода $331{,}44 \times \times 10^7$ Па.

33. Растворимость газообразного бромоводорода в бензоле при 303 К характеризуется следующими данными:

Молярная доля . .	0,000612	0,005459	0,01149	0,2335	0,02913	0,04713
P, Па	1016,29	8460,64	25771,00	39053,77	46832,41	75537,79

Представьте графически зависимость растворимости HBr от давления и рассчитайте среднее значение константы в уравнении Генри.

34. Сколько сероводорода растворится в 0,004 м³ воды при 283 К под давлением $50{,}66 \cdot 10^4$ Па? Растворимость сероводорода в воде при 283 К равна 5,16 кг/м³ при нормальном давлении.

35. Воздух имеет объемный состав (%): O_2 — 20,96; N_2 — 78,1; Ar — 0,9 и CO_2 — 0,04. Растворимость этих газов в воде при нормальном давлении (м³/м³): O_2 — 0,0429; N_2 — 0,0209; Ar — 0,057; CO_2— 1,424 (газ приведен к условиям $10{,}132 \cdot 10^4$ Па, 278 К). Рассчитайте процентное соотношение компонентов воздуха, растворенного в воде при 278 К и давлении $10{,}132 \cdot 10^4$ Па.

36. В сосуде вместимостью 0,01 м³ при 292 К и 10^5 Па находится кислород. Какой объем бензола следует добавить в сосуд, чтобы давление кислорода повысилось на $10{,}132 \cdot 10^4$ Па? Растворимость кислорода в бензоле при 292 К и нормальном давлении 0,233 кг/м³.

37. Коэффициент Генри для кислорода в воде 273,2 и 282,2 К равен 0,04889 и 0,03802 $атм^{-1}$ соответственно. Вычислите энтальпию растворенного кислорода в воде.

38. Сколько граммов CO_2 растворится в 1 л воды при 293 К, если над водой находится воздух с содержанием 0,03 % CO_2, а объем газа (приведенный к 273 К и $1{,}01 \cdot 10^5$ Па), растворенного при данной температуре в 1 л воды и $P = 1{,}01 \cdot 10^5$ Па, равен $V = 0{,}878$.

39. Константы Генри для кислорода и азота при растворении их в воде при 273,2 К равны соответственно $1{,}91 \cdot 10^7$ и $4{,}09 \cdot 10^7$ Па. Рассчитайте понижение температуры замерзания воды, вызванное растворением воздуха (80 % N_2 и 20 % O_2) при $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па.

40. 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? Янтарная кислота имеет нормальную молекулярную массу и в воде, и в эфире.

41. При распределении уксусной кислоты между тетрахлоридом углерода и водой были получены следующие концентрации (кг/м³):

В CCl_4	2,92	3,63	7,25	10,7	14,1
В H_2O	48,7	54,2	76,4	93,0	107,0

Уксусная кислота в водном растворе имеет нормальную молекулярную массу. Определите молекулярную массу уксусной кислоты в растворе CCl_4 и коэффициент распределения.

42. При распределении фенола между водой и бензолом получены следующие данные (моль/л):

В H_2O	0,0316	0,123	0,327	0,750
В C_6H_6	0,077	0,159	0,253	0,390

Вычислите коэффициент распределения K и показатель степени n в формуле, описывающей закон распределения.

43. Фенол имеет нормальную молекулярную массу и в воде, и в амиловом спирте. При 298 К раствор, содержащий 10,53 г г/л фенола в амиловом спирте, находится в равновесии с водным раствором, содержащим 0,658 г/л фенола. Определите массу фенола, полученную из 0,5 л водного раствора концентрации 37,6 г/л двукратным экстрагированием амиловым спиртом. Для каждого экстрагирования берется по 0,1 л амилового сирта.

44. Коэффициент распределения иода между водой и тетрахлоридом углерода при 298 К равен 0,0117. В обоих растворителях иод имеет одинаковую молекулярную массу. Какой объем тетрахлорида углерода следует взять, чтобы однократным экстрагированием извлечь из 0,5 л водного раствора 99,9; 99,0; 90,0 % содержащегося в нем иода?

45. Сколько иода остается в 1 л водного раствора, который был насыщен при 291К, после взбалтывания его с 0,1 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. Молекулярная масса иода в обоих растворителях одинакова.

46. Каково должно быть атмосферное давление, если раствор, содержащий 5,35 г NH_4Cl на 2 л воды, кипит при 373,2 К?

47. Сколько граммов нафталина надо растворить в 120 г бензола, чтобы давление пара бензола при 323,2 К было $0{,}352 \cdot 10^5$ Па.

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. При температуре T давление пара раствора концентрации c неизвестного нелетучего вещества в жидком растворителе равно P Па; плотность этого рствора d. Зависимость давления насыщенного пара от температуры над жидким и твердым чистым растворителем приведена в таблице (с. 167—170): 1) вычислите молекулярную массу растворенного вещества; 2) определите молярную и моляльную концентрации раствора; 3) вычислите осмотическое давление раствора; 4) постройте кривую $P = f(T)$ для данного раствора и растворителя; 5) определите графически температуру, при которой давление пара над чистым растворителем будет равно P Па; 6) определите графически повышение температуры кипения при давлении P раствора данной концентрации c; 7) вычислите эбуллиоскопическую постоянную всеми возможными способами и сравните эти величины между собой при нормальной температуре кипения ($T_{\text{п.т.к}}$); 8) определите понижение температуры замерзания раствора; 9) вычислите криоскопическую постоянную.

№ варианта	Массовое содержание нелетучего вещества, %	Молекулярная масса растворителя	P, Па	T, К	$d \cdot 10^{-3}$, кг/м^3
1	0,5	18	1598	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	16 106	306,7	1,590
6	9	34	55 000	207	1,985
7	8	44	650 000	223	1,500
8	7	46	2375	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	7328	216	1,590
13	3	68	12 420	149	1,780
14	3	78	5807	283,2	0,750
15	6	81	49 431	194	1,210
16	5	83,5	84 990	119,6	2,160

2. На основании данных о растворимости газов в воде при различных температурах и при общем давлении (газа и паров воды) $1{,}01 \cdot 10^5$ Па (см. таблицу на с. 208) рассчитайте среднюю теплоту растворения газа в воде и сравните последнюю с теплотой конденсации растворенного газа. Установите графически зависимость растворимости газа в воде от температуры и давления. Вычислите интервал давления, в котором растворимость подчиняется закону Генри.

ГЛАВА XIV

ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЖИДКУЮ И ПАРОВУЮ ФАЗЫ

Основные уравнения и символы

[К., с. 363—394; Г., т. 1, с 185—204]

Для идеальных растворов концентрация i-го компонента в паре и в жидкой фазе связана уравнениями

$$x_A^{п} = \frac{P_A^0}{P} x_A^{ж}; \quad x_B^{п} = \frac{P_B^0}{P} x_B^{ж}, \qquad (XIV.1)$$

где $x_A^{п}$ и $x_B^{п}$ — молярные доли компонентов А и В в паре; $x_A^{ж}$ и $x_B^{ж}$ — молярные доли компонентов А и В в жидкой фазе; P_A^0 и P_B^0 — давления насыщенного пара над чистыми компонентами А и В; P — общее давление над раствором.

№ варианта	Газ	Растворимость газа в воде (г/100 г) при температуре, К									Коэффициент для q в СИ
		273	283	293	303	313	323	333	353	373	
1	Азот	2,94	2,31	1,89	1,62	1,39	1,21	1,05	0,660	0	10^3
2	Оксид азота (II)	9,83	7,56	6,17	5,17	4,39	3,76	3,24	1,98	0	10^3
3	Ацетилен	0,200	0,150	0,117	0,094	—	—	—	—	—	—
4	Водород	1,92	1,74	1,60	1,47	1,39	1,29	1,18	0,79	0	10^4
5	Гелий	—	1,75	1,74	1,72	1,70	1,69	—	—	—	10^4
6	Кислород	6,95	5,37	4,34	3,59	3,09	2,66	2,26	1,38	0	10^3
7	Метан	3,95	2,96	2,32	1,90	1,59	1,36	1,14	0,695	0	10^3
8	Диоксид серы	22,8	16,2	11,3	6,80	5,41	—	—	—	—	—
9	Сероводород	0,707	0,511	0,385	0,298	0,236	0,188	0,148	0,077	0	—
10	Диоксид углерода	0,336	0,232	0,169	0,125	0,097	0,076	0,058	—	—	—
11	Оксид углерода	4,40	3,48	2,84	2,41	2,08	1,80	1,52	0,980	0	10^3
12	Хлор	1,46	0,997	0,729	0,572	0,459	0,396	0,329	0,223	0	—
13	Хлороводород	82,5	77,2	72,1	67,3	63,3	59,6	56,1	—	—	—
14	Этан	1,32	0,870	0,620	0,468	0,366	0,294	0,239	0,134	0	10^2
15	Этилен	0,0284	0,0200	0,149	0,0118	—	—	—	—	—	—

Теплота испарения смеси описывается уравнением

$$\Delta H_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{исп, А}} x_{\text{А}}^{\text{ж}} + \Delta H_{\text{исп. В}} x_{\text{В}}^{\text{ж}}, \qquad \text{(XIV.2)}$$

где $\Delta H_{\text{исп}}$ — теплота испарения 1 моль раствора; $\Delta H_{\text{исп,А}}$ — теплота испарения 1 моль вещества А; $\Delta H_{\text{исп,В}}$ — теплота испарения 1 моль вещества В.

Для реальных растворов концентрация i-го компонента в паре связана с активностью этого компонента в жидкой фазе:

$$x_{\text{А}}^{\text{п}} = \frac{P_{\text{А}}^{0}}{P} a_{\text{А}}; \quad x_{\text{В}}^{\text{п}} = \frac{P_{\text{В}}^{0}}{P} a_{\text{В}}, \qquad \text{(XIV.3)}$$

где $a_{\text{А}}$ и $a_{\text{В}}$ — активности компонентов в растворе.

Соотношение массы пара и массы жидкости при заданных условиях, если система гетерогенная, определяется по правилу рычага. Если на диаграмме кипения на оси абсцисс отложить массовую долю, то

$$m^{\text{п}}/m = (\omega^{\text{ж}} - \omega)\ (\omega^{\text{ж}} - \omega^{\text{п}}), \qquad \text{(XIV.4)}$$

где $m^{\text{п}}$ — масса пара; m — масса системы; ω — массовый состав системы, %; $\omega^{\text{п}}$ — массовая доля пара, %; ω^{*} — массовая доля жидкости, %. Если же на оси абсцисс отложить молярную долю в процентах, то

$$n^{\text{п}}/n = (x^{\text{ж}} - x)\ (x^{\text{ж}} - x^{\text{п}}). \qquad \text{(XIV.5)}$$

Давление насыщенного пара в области существования гетерогенной системы, компоненты которой ограниченно растворимы друг в друге, будет равно

$$P = P_{\text{А}} + P_{\text{В}}, \qquad \text{(XIV.6)}$$

где $P_{\text{А}}$ и $P_{\text{В}}$ — парциальные давления; P — общее давление пара. В гетерогенной области $P_{\text{А}} = \text{const}$, $p_{\text{В}} = \text{const}$. Давление насыщенного пара над гетерогенной системой, компоненты которой взаимно нерастворимы, будет равно

$$P = P_{\text{А}}^{0} + P_{\text{В}}^{0}, \qquad \text{(XIV.7)}$$

где $P_{\text{А}}^{0}$ и $P_{\text{В}}^{0}$ — давления насыщенного пара над чистыми компонентами А и В. Составы пара и конденсата одинаковы:

$$n_{\text{А}}/n_{\text{В}} = x_{\text{А}}/x_{\text{В}} = P_{\text{А}}^{0}/P_{\text{В}}^{0}, \qquad \text{(XIV.8)}$$

где $n_{\text{А}}$ и $n_{\text{В}}$ — число молей компонентов А и В. Из уравнения (XIV.8) видно, что соотношение чисел молей компонентов А и В в паре и в конденсате независимо от их соотношения в исходной смеси. Массовые соотношения компонентов в конденсате

$$m_{\text{А}}/m_{\text{В}} = M_{\text{А}} P_{\text{А}}^{0}/(M_{\text{В}} P_{\text{В}}^{0}). \qquad \text{(XIV.9)}$$

Если при перегонке с водяным паром одним из компонентов является вода, то

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{В}}\ 18 P_{\text{H}_2\text{O}}^{0}/(M_{\text{В}} P_{\text{В}}^{0}), \qquad \text{(XIV.10)}$$

где m_{H_2O} — расход водяного пара на перегонку m_B кг вещества В. Если в уравнении (XIV. 10) $m_B = 1$ кг, то

$$m_{H_2O} = 18P^0_{H_2O}/(M_B P^0_B), \qquad (XIV.11)$$

где m_{H_2O} — расходный коэффициент водяного пара на перегонку 1 кг вещества В.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. При 313 К давления паров дихлорэтана и бензола равны $2{,}066 \times 10^4$ и $2{,}433 \cdot 10^4$ Па соответственно. Какие можно сделать выводы на основании следующих экспериментальных парциальных давлений дихлорэтана и бензола при нескольких значениях концентраций:

$x_{C_6H_6}$	0,130	0,257	0,560	0,695	0,972	0,875
$P_{C_2H_4Cl_2} \cdot 10^{-4}$, Па	1,791	1,507	0,933	0,664	0,429	0,247
$P_{C_6H_6} \cdot 10^{-4}$, Па .	0,293	0,648	1,347	1,663	1,933	2,140

Определите состав смеси, которая будет кипеть при давлении $2{,}267 \times 10^4$ Па, и давление, при котором закипит смесь с молярной долей бензола 40 %.

Р е ш е н и е. Построим диаграмму зависимости давления от состава системы при температуре 313 К (рис. 21). На оси абсцисс отложим молярную долю дихлорэтана в %. На осях ординат отложим давления паров чистого дихлорэтана $P^0_{C_2H_4Cl_2}$ и чистого бензола $P^0_{C_6H_6}$. Затем соединим прямой точки $P^0_{C_6H_6}$ и $P^0_{C_2H_4Cl_2}$ и проведем прямые линии, соединяющие начала координат с точками $P^0_{C_2H_4Cl_2}$ и $P^0_{C_6H_6}$. Эти линии показывают зависимость общего давления и парциальных давлений насыщенного пара над бинарной системой от состава при условии подчинения раствора закону Рауля. Нанесем на этот график точки, соответствующие экспериментальным значениям парциальных давлений компонентов, и суммы парциальных давлений. Из графика видно, что в пределах ошибок опыта раствор можно считать подчиняющимся закону Рауля, или совершенным раствором. По графику находим, что при давлении $P = 2{,}267 \cdot 10^4$ Па кипеть будет раствор с молярной долей

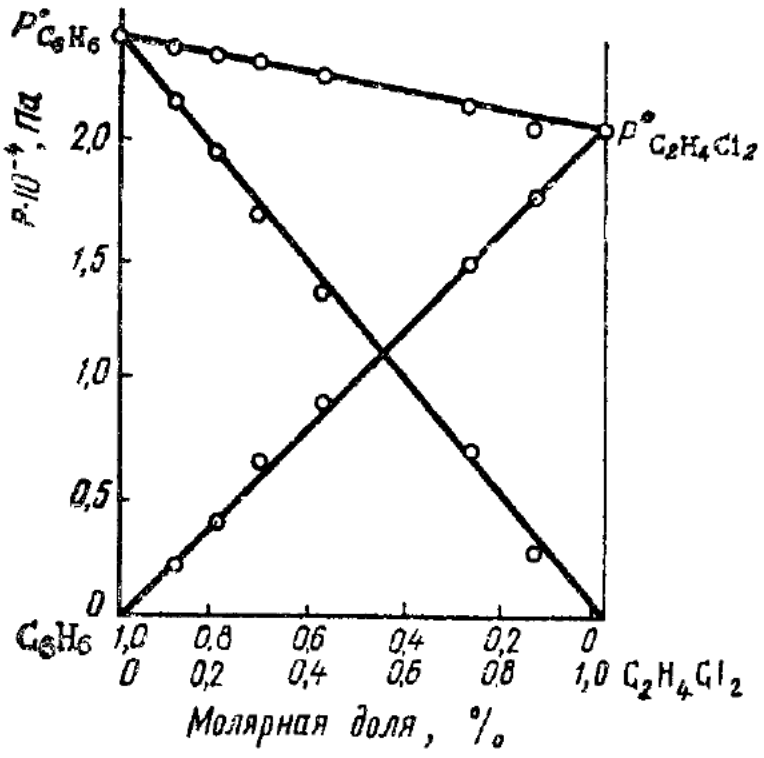


Рис. 21. Зависимость парциальных и общего давления пара от состава системы C_6H_6—$C_6H_4Cl_2$ при 313 К

дихлорэтана 62 %, а раствор с молярной долей бензола 40 % закипит при давлении $2{,}200 \cdot 10^4$ Па.

2. При 323 К получены следующие парциальные давления над системой дихлорэтан — этиловый спирт:

$x_{C_2H_5OH}$	$P_{C_2H_5OH} \times 10^{-4}$, Па	$P_{C_2H_4Cl_2} \times 10^{-4}$, Па	$x_{C_2H_5OH}$	$P_{C_2H_5OH} \times 10^{-4}$, Па	$P_{C_2H_4Cl_2} \times 10^{-4}$, Па
0,1	1,139	2,860	0,6	2,155	2,464
0,2	1,773	2,740	0,7	2,260	2,249
0,3	1,953	2,686	0,8	2,417	1,843
0,4	2,025	2,652	0,9	2,672	1,147
0,5	2,085	2,585			

Давление насыщенного пара над чистым этиловым спиртом при этой температуре $2{,}960 \cdot 10^4$ Па, а над чистым дихлорэтаном $3{,}113 \cdot 10^4$ Па. Вычислите общее давление над системой при всех заданных концентрациях. Постройте диаграмму зависимости парциальных и общего давления насыщенного пара от состава системы. Сделайте вывод относительно характера растворов, коэффициентов активности компонентов раствора, изменения объема при смещении и тепловом эффекте смешения.

Р е ш е н и е. На основании парциальных давлений вычисляем общее давление над системой:

$x_{C_2H_5OH}$	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$P \cdot 10^{-4}$, Па	3,999	4,513	4,639	4,677	4,670	4,619	4,509	4,260	3,819

Зная парциальное и общее давление насыщенного пара при всех заданных концентрациях, строим график $P = f(x_{C_2H_5OH})$ (рис. 22). Как видно из рис. 22, зависимости парциальных давлений C_2H_5OH и $C_2H_4Cl_2$ и общего давления нелинейные. Значения опытных давлений для всех составов больше давления, рассчитанного по закону Рауля. Отсюда можно сделать заключение, что раствор состава C_2H_5OH — $C_2H_4Cl_2$ несовершенный, имеет положительное отклонение от закона Рауля. Коэффициенты активности компонентов раствора при всех концентрациях больше единицы. Следовательно, при образовании такого раствора объем раствора больше суммы объемов его компонентов; тепловой эффект $\Delta H_{см}$ положительный, теплота поглощается системой при образовании раствора.

3. При изучении равновесия системы хлороформ — диэтиловый эфир при 298 К были получены следующие парциальные давления насыщенного пара:

$x_{C_2H_5OC_2H_5}$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$P_{C_2H_5OC_2H_5} \cdot 10^{-4}$, Па	0,000	0,460	1,287	2,666	4,093	5,333
$P_{CHCl_3} \cdot 10^{-4}$, Па	1,933	1,480	0,920	0,460	0,165	0,000

Постройте графики зависимости парциальных и общего давления насыщенного пара от состава раствора. Сделайте заключение относительно характера отклонения от закона Рауля, о коэффициентах активности компонентов раствора при всех концентрациях, изменении объема при образовании раствора и о тепловом эффекте смешения.

Р е ш е н и е. На основании приведенных парциальных давлений вычислим общее давление и построим графики $P_{CH\ Cl_3} = f\ (x)$, $P_{C_2H_5OC_2H_5} = f\ (x)$, $P = f\ (x)$, где x — молярная доля эфира (рис. 23). По характеру кривых видно, что растворы при всех концентрациях не подчиняются закону Рауля. Наблюдается отрицательное отклонение от закона Рауля. Отрицательное отклонение от

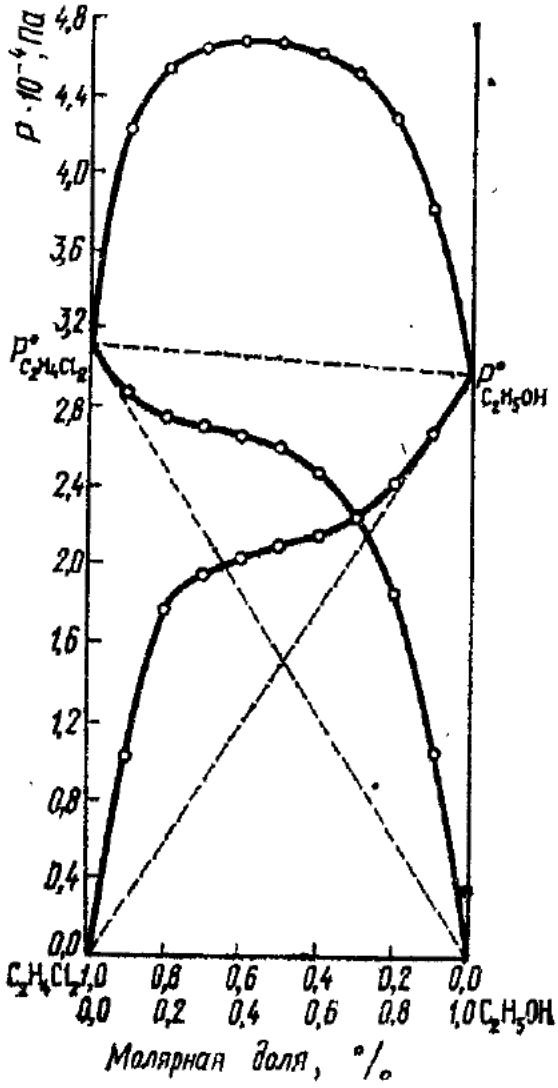


Рис. 22. Зависимость парциальных и общего давления пара от состава системы $C_2H_4Cl_2$—C_2H_5OH при 313 К

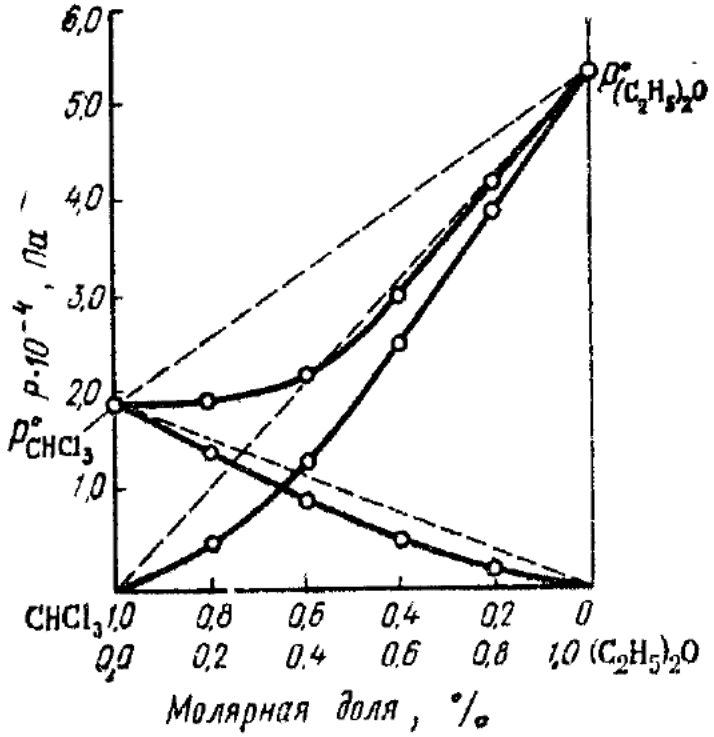


Рис. 23. Зависимость парциальных и общего давления пара от состава системы $CHCl_3$—$(C_2H_5)_2O$ при 298 К

линейной зависимости уменьшается и стремится к нулю при приближении концентрации компонента раствора к единице. Коэффициенты активности компонента раствора при всех концентрациях меньше единицы. Следовательно, при образовании растворов объемы их меньше суммы объемов компонентов; при образовании рствоов выделяется теплота ($\Delta H_{см} < 0$).

4. Постройте график зависимости состава пара от состава жидкой фазы для системы дихлорэтан — бензол при 313 К, если известны следующие экспериментальные данные:

$x_{C_6H_6}$	0,130	0,257	0,560	0,695	0,792	0,875
$P_{C_2H_4Cl_2} \cdot 10^4$, Па . . .	1,791	1,507	0,933	0,664	0,429	0,247
$P_{C_6H_6} \cdot 10^4$, Па	0,292	0,648	1,347	1,663	1,933	2,140

При 313 К давления паров дихлорэтана и бензола равны $2{,}066 \times \times 10^4$ и $2{,}433 \cdot 10^4$ Па соответственно.

Р е ш е н и е. По уравнению (XIV.1) вычислим состав пара, задаваясь определенным составом жидкой фазы. Общее давление над системой рассчитаем по уравнению Дальтона как сумму парциальных давлений:

$x^{ж}_{C_6H_6}$	0,130	0,257	0,560	0,695	0,792	0,875
$x^{п}_{C_6H_6}$	0,152	0,290	0,598	0,727	0,816	0,89?
$P \cdot 10^{-4}$, Па	2,083	2,155	2,280	2,327	2,362	2,387

На основании полученных данных строим график зависимости состава пара от состава жидкой фазы $x^{п}_{C_6H_6} = f(x^{ж}_{C_6H_6})$ (рис. 24). Из графика видно, что в парах концентрация бензола больше, чем в жидкой фазе. На различии составов жидкой фазы и пара основано разделение двух компонентных растворов.

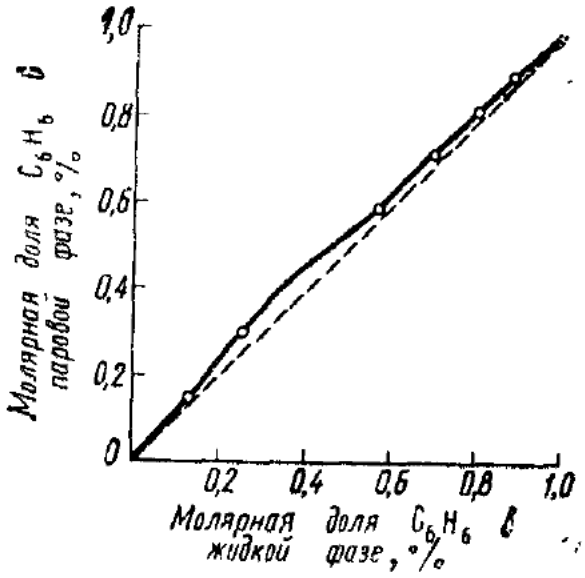


Рис. 24. Зависимость состава пара от состава жидкой фазы для системы C_6H_6—$C_2H_4Cl_2$ при 313 К

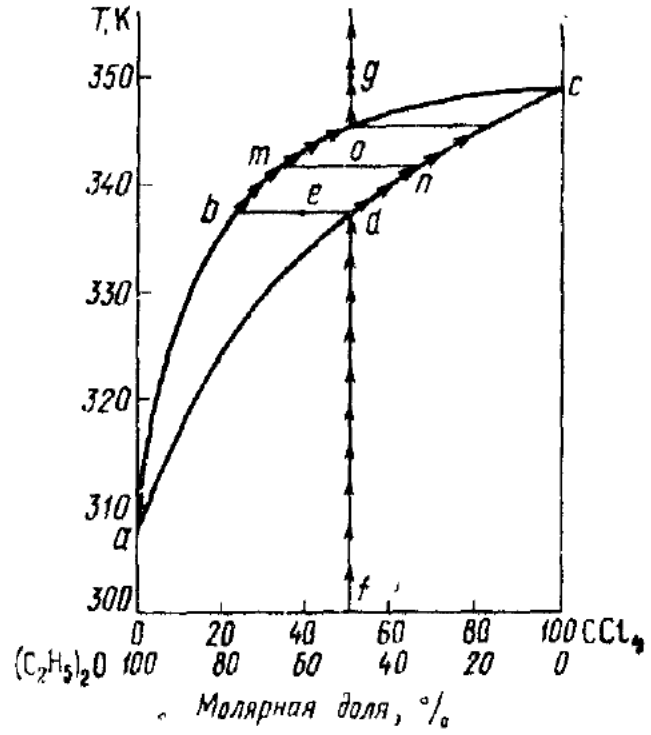


Рис. 25. Диаграмма кипения системы $(C_2H_5)_2O$—CCl_4 при $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па

5. Проанализируйте фазовое состояние системы CCl_4 — $C_2H_5OC_2H_5$ на основании диаграммы кипения (рис. 25). Проведите анализ процесса нагревания системы с молярной долей CCl_4 50 %.

Р е ш е н и е. Выше кривой *abc* состава насыщенного пара все системы находятся в состоянии пара. Системы гомогенные, однофаз-

ные. Ниже кривой *adc* состава кипящей жидкости все системы находятся в жидком состоянии. Системы гомогенные, однофазные. Между кривыми *abc* и *adc* система гетерогенная, две фазы, жидкость и пар. Для определения состава равновесных фаз через точку заданного состояния необходимо провести изотерму, так как фазы, находящиеся в равновесии, должны иметь одинаковую температуру. Пересечение изотермы с кривой *adc* состава кипящей жидкости дает состав жидкой фазы, который определяется по оси абсцисс. Пересечение изотермы с кривой *abc* насыщенного пара дает состав пара. Так, система с молярным содержанием CCl_4 40% при 338 К — гетерогенная (точка *e*). Она содержит две фазы, находящиеся в равновесии. Одна фаза — кипящая жидкость с молярным содержанием CCl_4 50%, другая — насыщенный пар с молярным содержанием CCl_4 24 %. Если жидкую систему с молярным содержанием CCl_4 50 % (точка *f*) нагреть до 338 К, то начнется кипение системы. Молярный состав пара, находящегося в равновесии с кипящей жидкостью, будет 24 % CCl_4. Состав пара беднее тетрахлоридом углерода, чем жидкость. Из жидкой фазы в пар преимущественно уходит диэтиловый эфир. Отсюда жидкая фаза обедняется $C_2H_5OC_2H_5$ и ее состав меняется, как это показано стрелками на рис. 25. Вместе с изменением состава кипящей жидкости меняется и состав пара, находящегося в равновесии с ней. Изменение состава пара показано стрелками на кривой *abc*. При 342 К в равновесии будут находиться пар и жидкость. Молярные составы жидкой фазы CCl_4 65 % и пара CCl_4 35 %. Изменение состава жидкости и пара и температуры фазового равновесия будет происходить до тех пор, пока состав пара не станет равным составу исходной жидкости *f*. При 345,4 К молярный состав пара будет 50% CCl_4, вся жидкая фаза превратится в пар. Система станет гомогенной. Молярный состав последней капли жидкости 84 % CCl_4. При дальнейшем нагревании состав пара меняться не будет.

Процесс охлаждения системы с молярной долей CCl_4 50 % будет обратным разобранному. Пусть исходная система имеет молярный состав 50 % CCl_4. При 350 К эта система (точка *g*) находится в состоянии пара. При охлаждении ее до 345,4 К система станет гетерогенной, появится первая капля жидкой фазы. Ее молярный состав 84 % CCl_4. Так как из пара в жидкую фазу преимущественно уходит CCl_4, то пар обедняется CCl_4 и его состав изменяется по кривой *abc*. Вместе с изменением состава пара меняется и состав жидкой фазы, находящейся с паром равновесии. Изменение состава кипящей жидкости происходит по кривой *adc*. Изменение составов жидкой и паровой фаз приводит к изменению температуры конденсации. При 338 К состав жидкой фазы станет равным составу исходного пара. При этой температуре система станет гомогенной, исчезнет последняя порция пара. При дальнейшем охлаждении состав жидкой фазы не изменяется.

6. Определите массу CCl_4 и $C_2H_5OC_2H_5$ в жидкой фазе и в парах (рис. 25), если 1 кг системы с молярным содержанием CCl_4 50 % нагреть до 342 К.

Р е ш е н и е. Рассчитаем количество веществ, находящихся в жидкой и паровой фазах, по правилу рычага. Так как на диаграмме (рис. 25) молярный состав выражен в процентах, то необходимо воспользоваться уравнением (XIV. 5). Сначала определим количество молей вещества, которое содержится в системе массой 1 кг. Для этого вычислим среднюю молекулярную массу:

$$M_{ср} = 154 \cdot 0{,}5 + 74 \cdot 0{,}5 = 114.$$

В 1 кг системы содержится

$$1000/114 = 8{,}772 \text{ } CCl_4 \text{ и } C_2H_5OC_2H_5.$$

Молярные составы сосуществующих фаз при 342 К (%): жидкая CCl_4 — 61; $C_2H_5OC_2H_5$ — 39; парообразная CCl_4 — 35, $C_2H_5OC_2H_5$ — 65. По уравнению (XIV.5) находим

$$n^{п} = 8{,}772\ (0{,}61 - 0{,}50)/(0{,}61 - 0{,}35) = 3{,}711 \text{ моль},$$

$$n^{ж} = 8{,}772 - 3{,}711 = 5{,}061 \text{ моль}.$$

По составам фаз определим число молей компонентов в каждой фазе и массу компонента в базе:

Фаза	n	n_{CCl_4}	m_{CCl_4}, кг	$n_{C_2H_5OC_2H_5}$	$m_{C_2H_5OC_2H_5}$, кг
Жидкая	5,061	3,087	0,475	1,974	1,146
Пар	3,711	1,299	0,200	2,412	0,179

В сумме получим: $0{,}475 + 0{,}200 + 0{,}146 + 0{,}179 = 1{,}000$ кг.

7. Проанализируйте фазовое состояние системы CS_2 — CH_3COCH_3 на основании диаграммы кипения (рис. 26) и процесса нагревания системы с молярной долей CH_3COCH_3 80 %.

Р е ш е н и е. Система CS_2 — CH_3COCH_3 характеризуется положительным отклонением от закона Рауля. В этом случае коэффициенты активности компонентов раствора больше единицы, при образовании раствора объем увеличивается, теплота поглощается, $\Delta V_{см} > 0$, $\Delta H_{см} > 0$.

Выше кривой *abcde* состава насыщенного пара система гомогенна, фаза одна — пар. Ниже кривой *agcfe* составов кипящей жидкости система гомогенна, фаза одна — жидкая. Между кривыми *abcde* и *agcfe* система гетерогенна. В равновесии находятся

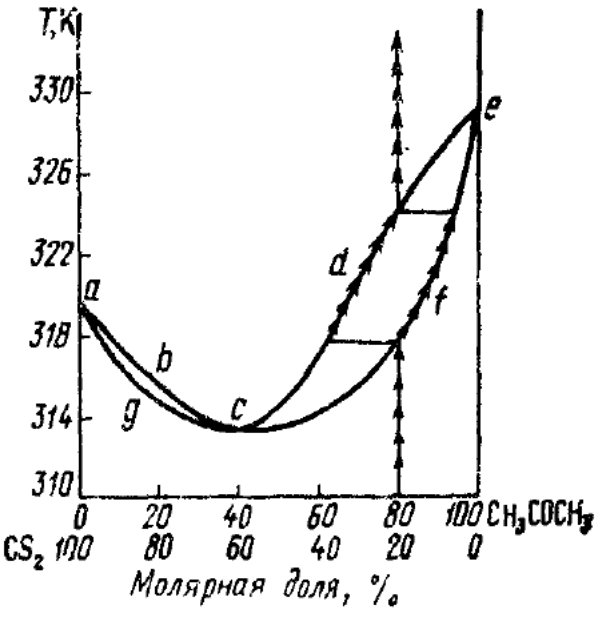


Рис. 26. Диаграмма кипения системы CS_2—CH_3COCH_3 при $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па

жидкость и пар. Состав пара определяется по кривой *abcde*, состав жидкой фазы определяется по кривой *agcfc*. Точка *c* — азеотропная смесь. Эта точка характеризуется одинаковым составом жидкой фазы и пара.

Проследим процесс нагревания системы с молярной долей CH_3COCH_3 80 %. Выше до 317,5 К система жидкая, гомогенная. При 317,5 К начинается кипение системы. Молярный состав пара 62 % CH_3COCH_3. Так как пар богаче сероуглеродом, чем жидкость, то жидкая фаза обедняется сероуглеродом и ее состав изменяется. Вместе с изменением состава жидкой фазы меняется и температура кипения. Изменение состава жидкой фазы ведет и к изменению состава насыщенного пара, находящегося в равновесии с жидкой фазой. На диаграмме изменения составов фаз и температуры показаны стрелками. При 323,7 К состав пара становится равным составу исходной жидкой системы. При этой температуре исчезает последняя капля жидкой фазы. Ее молярный состав 94 % CH_3COCH_3. Далее система становится гомогенной и происходит нагревание пара. Состав системы при этом меняться не будет.

Охлаждение системы на диаграмме кипения отражается изменением фазового состояния системы в обратной последовательности. При 323,7 К начинается конденсация системы. Молярный состав первой капли конденсата 94 % CH_3COCH_3. Из пара преимущественно в жидкую фазу переходит ацетон. Отсюда видно, что пар обогащается сероуглеродом. Состав пара и температура конденсации меняются. Вместе с изменением состава пара меняется и состав жидкой фазы, находящейся в равновесии с паром. При 317,5 К состав жидкой фазы становится таким же, как и состав исходного пара. Конденсация заканчивается. Система становится гомогенной.

8. Определите, какой компонент и в каком количестве следует добавить к системе CS_2 — CH_3COCH_3 с молярной долей CH_3COCH_3 80%, чтобы получить азеотропную смесь, молярный состав которой 37 % CH_3COCH_3. Масса системы 1 кг.

Р е ш е н и е. Исходная смесь беднее сероуглеродом, чем азеотропная. Следовательно, необходимо добавлять к системе сероуглерод, чтобы получить из исходной системы азеотропную. Сначала рассчитаем количество молей в 1 кг исходной системы. Для этого определим среднюю молекулярную массу исходного раствора:

$$M_{ср} = 76 \cdot 0,2 + 58 \cdot 0,8 = 61,6.$$

В 1 кг раствора содержится 1000/61,6 = 16,234 моль. В 1 кг раствора $16,234 \cdot 0,8 = 12,99$ моль $CH_3\ COCH_3$ и $16,234 \cdot 0,2 = 3,247$ моль CS_2. Так как добавлять следует сероуглерод, то количество молей ацетона в системе останется без изменения и в азеотропном растворе 12,99 моль ацетона составят 37 %. Остальные 63 % должен составить сероуглерод:

$$\begin{array}{l} 12,99 \text{ моль} — 37\ \% \\ x \text{ моль} — 63\ \% \end{array} \qquad x = 12,99 \cdot 63/37 = 22,12 \text{ моль сероуглерода.}$$

В растворе имеется 3,247 моль сероуглерода. Следовательно, добавить необходимо 22,12—3,247=18,873 моль, или 1,43 кг CS_2.

9. Определите, какой компонент и сколько его может быть выделено из 1 кг системы с молярной долей CH_3COCH_3 80 % (рис. 26) ректификацией в чистом виде.

Р е ш е н и е. Количество молей ацетона и сероуглерода в 1 кг системы с молярным содержанием ацетона 80 % определяем по рис. 26:

$$n_{CS_2}=3,247 \text{ моль}; \quad n_{CH_3COCH_3}=12,989 \text{ моль}.$$

Так как данный состав находится справа от азеотропной точки, то выделить ректификацией в чистом виде можно только ацетон. Весь сероуглерод (3,247 моль) перейдет в азеотропную смесь с молярным содержанием 63 %. Остальные 37 % в азеотропном растворе составит ацетон:

$$\begin{matrix} 3,247 \text{ моль} — 63\ \% \\ x \quad \text{моль} — 37\ \% \end{matrix} \qquad x=3,247 \cdot 37/63=1,907 \text{ моль}.$$

Следовательно, в азеотроп перейдет 1,907 моль ацетона, а в чистом виде можно выделить 12,98—1,097=11,08 моль, или $11,08 \cdot 58 \cdot 10^{-3}=$ = 0,643 кг ацетона.

10. Определите активность и коэффициент активности сероуглерода и ацетона в растворе CS_2 — CH_3COCH_3, в котором молярная доля CH_3COCH_3 80 % (рис. 26) при 317,5 К.

Р е ш е н и е. Активность обоих компонентов определим по уравнению (XIV.3). Общее давление постоянно и равно $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Давление насыщенного пара над чистыми веществами определяем по уравнению (XII.8):

$$\lg \frac{P_2^0}{P_1^0}=\frac{\Delta H_{исп}}{2,3026R}\left(\frac{1}{T_3}-\frac{1}{T_2}\right).$$

По известным значениям давлений насыщенного пара при двух температурах рассчитаем теплоту испарения:

$$\frac{\Delta H_{исп}}{2,3026R}=\frac{T_1 T_2}{T_1-T_2}\lg \frac{P_2^0}{P_1^0}.$$

Давление насыщенного пара находим по справочнику [М.]. Определяем давление насыщенного пара чистого вещества при третьей температуре:

$$\lg P_3^0=\lg P_1^0+\frac{\Delta H_{исп}}{2,3026R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)=\lg P_1^0=\frac{T_2(T_3-T_1)}{T_3(T_2-T_1)}\lg \frac{P_2^0}{P_1^0}.$$

Полученные значения сводим в таблицу:

Вещество	$P_1^0 \cdot 10^{-5}$, Па	T_1, К	$P_2^0 \cdot 10^{-5}$, Па	T_2, К	T_3, К	$P_2^0 \cdot 10^{-5}$, Па
CH_3COCH_3	0,5333	312,5	1,0132	329,2	317,5	0,6406
CS_2	0,5333	301,0	1,0132	319,2	317,5	0,9425

Состав пара определяем по диаграмме кипения (рис. 26):

$$x_{CS_2} = 0{,}38; \quad x_{CH_3COCH_3} = 0{,}62;$$

$$a_{CS_2} = 0{,}38 \cdot 1{,}0132 \cdot 10^5/(0{,}9425 \cdot 10^5) = 0{,}409;$$

$$\gamma_{CS_2} = 0{,}409/0{,}200 = 2{,}045;$$

$$a_{CH_3COCH_3} = 0{,}62 \cdot 1{,}0132 \cdot 10^5/(0{,}6406 \cdot 10^5) = 0{,}981;$$

$$\gamma_{CH_3COCH_3} = 0{,}981/0{,}800 = 1{,}226.$$

11. Бутиловый спирт ограниченно растворим в воде. Проанализируйте фазовое состояние системы C_4H_9OH — H_2O на основании диаграммы фазового состояния (рис. 27) при постоянном давлении, превышающем давления насыщенного пара над чистыми компонентами и над системой. Проследите изменение фазового состояния при охлаждении системы с массовым содержанием C_4H_9OH 68 %.

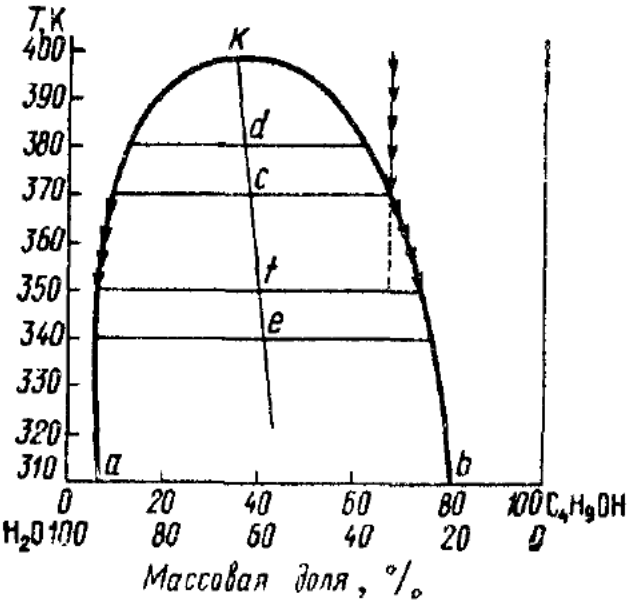


Рис. 27. Диаграмма фазового состояния системы H_2O—C_4H_9OH с ограниченной растворимостью компонентов

Р е ш е н и е. Так как внешнее давление превышает давление насыщенного пара над системой, то не будет наблюдаться кипения системы.

Рассмотрим сначала фазовое состояние систем. Выше кривой aKb все системы гомогенные, одна фаза — жидкий раствор, состоящий из воды и бутанола. Системы внутри кривой aKb гетерогенные, две жидкие фазы. Кривая aK показывает составы растворов бутанола в воде, кривая bK — растворов воды в бутаноле. Для определения составов сосуществующих в равновесии жидких растворов через точку, соответствующую заданному составу при заданной температуре, следует провести изотерму. Пересечение изотермы с кривыми aK и bK дает составы растворов.

При охлаждении системы с массовым содержанием C_4H_9OH 68 % до 370 К — система гомогенная. При 370 К появится вторая жидкая фаза и система расслоится на два раствора. Массовый состав появившейся новой фазы 10 % C_4H_9OH. При охлаждении системы растворимость понижается. Составы разновесных фаз изменяются, как это показано, стрелками на диаграмме. При 350 К массовые составы фаз 6% и 74 % C_4H_9OH.

12. Проверьте применимость к системе бутанол — вода (рис. 27) правила прямолинейного диаметра Алексеева.

Р е ш е н и е. Если отрезки, отсекаемые от изотерм 350 и 370 К кривыми aK и bK, разделить пополам и через центры c и f провести пря-

мую линию, то эта прямая пройдет через все аналогичные центры e, d и т. д. и пересечет кривую фазового равновесия в критической точке K.

13. Определите массы H_2O и C_4H_9OH в растворах бутанола в воде и воды в бутаноле, если 1 кг системы с массовой долей C_4H_9OH 68 % охладить до 350 К.

Р е ш е н и е. Число сосуществующих фаз определяем по правилу рычага. Так как на оси абсцисс отложена массовая доля в процентах, то правило рычага выражается уравнением (XVI. 4). Составы сосуществующих фаз при 350 К определим по рис. 27:

$$m_1/m = (74-68)/(74-6),$$

где m_1 — масса 1-й фазы; m — общая масса системы; $m = 1$ кг; $m_1 = 0{,}088$ кг; $m_2 = 1 - 0{,}088 = 0{,}912$ кг. Отсюда масса воды и бутанола в 1-й и 2-й фазах будет:

Фаза	Кривые	Массовая доля, %	
		H_2O	C_4H_9OH
1-я	aK	94	6
2-я	bK	26	74

Фаза	Масса, кг	
	C_4H_9OH	H_2O
1-я	$0{,}088 \cdot 0{,}06 = 0{,}0053$	$0{,}088 \cdot 0{,}94 = 0{,}0827$
2-я	$0{,}912 \cdot 0{,}74 = 0{,}6749$	$0{,}912 \cdot 0{,}26 = 0{,}2371$

Общая масса системы: $0{,}0053 + 0{,}0827 + 0{,}6749 + 0{,}2371 = 1{,}000$ кг.

14. Постройте приближенно диаграмму давление насыщенного пара — состав системы $C_4H_9OH - H_2O$ при 350 К на основании диаграммы фазового равновесия (см. рис. 27). Вычислите активность и коэффициент активности H_2O в сосуществующих фазах при 350 К.

Р е ш е н и е. По уравнению Клапейрона — Клаузиуса (XII.8) на основании справочных данных [М.] определяем давление насыщенного пара над чистым бутанолом при 350 К:

T, К	343,1	357,3
$P^0_{C_4H_9OH} \cdot 10^{-5}$, Па	0,1333	0,2666

$$\lg P_3^0 = \lg P_1^0 + \frac{T_2(T_3 - T_1)}{T_3(T_2 - T_1)} \lg \frac{P_2^0}{P_1^0} =$$

$$= 4{,}1248 + \frac{357{,}3\,(350 - 343{,}1)}{350\,(357{,}3 - 343{,}1)} \lg \frac{0{,}2666 \cdot 10^5}{0{,}1333 \cdot 10^5} = 4{,}1999;$$

$$P_3^0 = 1{,}5845 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Давление насыщенного пара воды определяем по справочнику [М.] при 350 К $P^0 = 1{,}5845 \cdot 10^4$ Па.

Пересчитаем массовые доли фаз гетерогенной области при 350 К на молярные доли: для водного слоя 6 % C_4H_9OH соответствуют $x_{C_4H_9OH} = 0{,}0153$; для спиртового слоя 74,0 % C_4H_9OH — $x_{C_4H_9OH} = 0{,}4091$. Отложим на оси ординат (рис. 28) $x_{C_4H_9OH} = 1$, $P^0_{C_4H_9OH} = 1{,}8370 \cdot 10^4$ Па. Соединим эту точку с началом координат $x_{C_4H_9OH} = 0$ пунктирной линией. Эта прямая выражает зависимость парциального давления бутанола от состава и подчиняется закону Рауля.

Аналогично отложим на оси ординат для $x_{C_4H_9OH} = 0$ $P^0_{H_2O} = 4{,}2064 \cdot 10^4$ Па. Соединим эту точку с началом координат $x_{C_4H_9OH} = 1$ пунктирной линией. Эта прямая описывается законом Рауля и выражает зависимость парциального давления воды от состава. Так как по первому условию выбора стандартного состояния $\gamma \to 1$ при $x \to 1$, то приближенно можно принять, что в гомогенных областях зависимости $P_i = f(x_i)$ совпадают с зависимостями, определяемыми по закону Рауля. Это соответствует на рис. 28 отрезкам $P^0_{H_2O}$ a и $P^0_{C_4H_9OH}$ b. Так как парциальные давления компонентов над гетерогенной областью не зависят от концентрации, то из точек a и b проведем горизонтальные прямые ac и bd. Далее зависимости парциальных давлений в гомогенной области носят сложный характер, но они должны быть выпуклыми вверх. Проведем приближенно эти кривые de и cf.

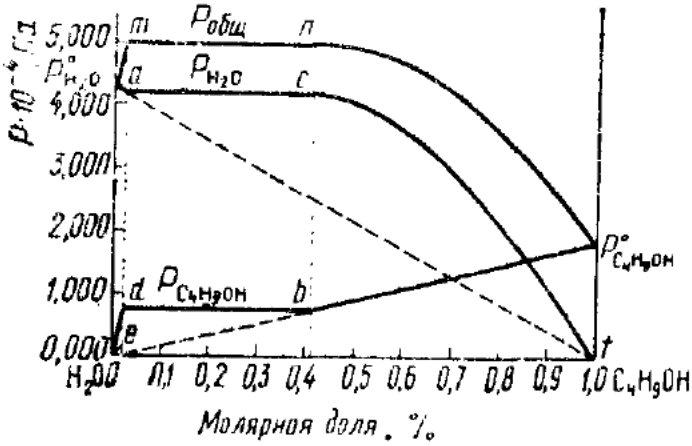


Рис. 28. Зависимость парциальных и общего давлеиии от состава системы H_2O—C_4H_9OH с ограничеиной растворимостью при 350 К

Общее давление равно сумме парциальных давлений. Проведем линию зависимости общего давления над системой от состава системы $P^0_{H_2O}$ mn· $P^0_{C_4H_9OH}$. Над гетерогенной системой общее давление будет постоянным и равным $4{,}894 \cdot 10^4$ Па. Это означает, что составы от 0,0153 до 0,4091 C_4H_9OH при давлении $4{,}894 \cdot 10^4$ Па будут кипеть при 350 К.

При концентрации H_2O 1—0,0153 = 0,9847 активность воды равняется концентрации, т. е. $a'_{H_2O} = 0{,}9847$ и раствор подчиняется закону Рауля. Коэффициент активности воды $\gamma' = 0{,}9847/0{,}9847 = 1$. Так как химический потенциал воды в равновесных фазах одинаков, то

$$\mu_{H_2O} = \mu^0_{H_2O} + RT \ln x'_{H_2O} + RT \ln \gamma_{H_2O} = \mu^0_{H_2O} + RT \ln x''_{H_2O} + RT \ln \gamma''_{H_2O}.$$

Тогда коэффициент активности воды в растворе с концентрацией воды (1—0,4091) = 0,5909 будет $\gamma'_{H_2O} = 0{,}9847/0{,}5909 = 1{,}6664$. Коэффициент активности больше единицы, наблюдается положительное отклонение от закона Рауля: $\Delta V_{см} > 0$; $\Delta H_{см} > 0$.

15. Для очистки толуола его перегоняют с водяным паром при внешнем давлении $9{,}932 \cdot 10^4$ Па. При какой температуре будет происхо-

дить кипение системы, если толуол практически не растворим в воде? Для расчета воспользоваться следующими данными:

T, К	333	343	353	363	373
$P_{H_2O} \cdot 10^{-4}$, Па .	2,058	3,219	4,893	7,244	10,469
$P_{C_6H_5CH_3} \cdot 10^{-4}$, Па	1,860	2,698	2,862	5,394	7,429

Р е ш е н и е. Строим график зависимости давления насыщенного пара воды (*1*) и толуола (*2*) от температуры (рис. 29). Суммируя давления $P^0_{H_2O}$ и $P^0_{C_6H_5CH_3}$, согласно уравнению (XIV.6), получим общее давление насыщенного пара над гетерогенной системой (*3*). По графику находим температуру, при которой давление насыщенного пара над гетерогенной системой станет равным внешнему давлению $9{,}932 \cdot 10^4$ Па. Система закипит при 358,3 К.

16. По зависимости давления насыщенного пара от температуры (рис. 29) определите расход водяного пара на перегонку 1 кг толуола при внешнем давлении $9{,}932 \cdot 10^4$ Па.

Р е ш е н и е. По графику находим давления насыщенного пара толуола и воды при 358,3 К. Они составляют для толуола $4{,}800 \cdot 10^4$, а для воды $6{,}200 \cdot 10^4$ Па. Согласно уравнению (XVI.11) на перегонку 1 кг толуола будет израсходовано

$$m_{H_2O} = 6{,}200 \cdot 10^4 \cdot 18/(4{,}800 \cdot 10^4 \cdot 92) = 0{,}253 \text{ кг}.$$

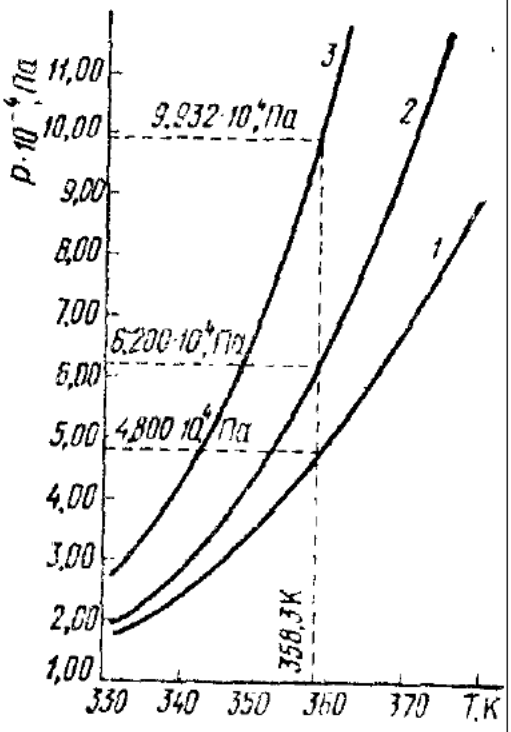


Рис. 29. Зависимость давления насыщенного пара от температуры для $C_6H_5CH_3$ (*1*), H_2O (*2*) и системы H_2O—$C_6H_5CH_3$ (*3*)

ЗАДАЧИ

1. Раствор бензола в толуоле можно считать совершенным. При 300 К давление насыщенного пара над бензолом равно $1{,}603 \cdot 10^4$ Па, а над толуолом — $0{,}489 \cdot 10^4$ Па. Постройте график зависимости парциальных давлений бензола и толуола и общего давления над системой бензол—толуол от состава раствора, выраженного в молярных долях. Определите давление пара над системой с молярной долей бензола 30 %. Чему будут равны парциальные давления и общее давление над раствором, содержащим по 0,1 кг каждого вещества? Вычислите изменение энтропии, свободной энергии в процессе образования 1 моль раствора с молярной долей бензола 30 % при 300 К.

2. Экспериментально определены парциальные давления над системой ацетон — хлороформ при 308,2 К в зависимости от состава:

x_{CHCl_3}	0,0	0,2	9,4	0,6	0,8	1,0
$P_{CHCl_3} \cdot 10^{-4}$, Па	0	0,453	1,093	1,973	3,000	3,906
$P_{CH_3COCH_3} \cdot 10^{-4}$, Па . .	4,586	3,600	2,440	1,360	0,650	0

На основании этих данных постройте график зависимости парциальных и общего давлений над системой от состава. Сопоставьте полученные зависимости с зависимостями для растворов, подчиняющихся закону Рауля. Определите, при каком общем давлении начнет кипеть система с молярной долей хлороформа 50 % при 308, 2 К. При каком давлении она кипела бы, если бы раствор был совершеиным?

3. Экспериментально определены парциальные давления над системой ацетон — сероуглерод при 308,2 К при разных составах:

x_{CS_2}	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$P_{CS_2} \cdot 10^{-4}$, Па	0	3,733	5,040	5,666	6,133	6,826
$P_{CH_3COCH_3} \cdot 10^{-4}$, Па . .	4,586	3,866	3,400	3,066	2,533	0

Постройте график зависимости парциальных и общего давления над системой от состава, выраженного в молярных долях. Сопоставьте зависимость с зависимостью, полученной по закону Рауля для совершенных растворов. Определите, при каких составах системы общее давление пара над ней при 308,2 К будет $8,5 \cdot 10^4$ Па. Какое давление наблюдалось бы над этими системами, если бы раствор был совершенным?

4. Вычислите общее давление паров над системой, содержащей 0,078 кг бензола и 0,076 кг сероуглерода, при каждой из температур, если раствор считать совершенным:

T, К	293	313	353
$P^0_{C_6H_6} \cdot 10^{-4}$, Па	1,020	2,466	10,066
$P^0_{CS_2} \cdot 10^{-4}$, Па	3,960	8,226	27,064

Экспериментально определенные общие давления при этих температурах соответственно равны $2,746 \cdot 10^4$; $5,760 \cdot 10^4$ и $19,655 \cdot 10^5$ Па. Вычислите отклонения давления от давления над идеальным раствором для каждой температуры. Когда поведение раствора ближе к идеальному — при более высокой или при более низкой температуре?

5. Постройте график зависимости содержания бензола в паре от содержания бензола в жидкой фазе. Определите содержание бензола в паре, если в жидкой фазе его молярная доля 40 %. Бензол и толуол образуют растворы, близкие по свойствам к идеальным. При 293 К давления паров бензола и толуола соответственно равны $1,020 \cdot 10^4$ и $0,327 \cdot 10^4$ Па.

6. Давления паров веществ А и В при 323 К соответственно равны $4,666 \cdot 10^4$ и $10,132 \cdot 10^4$ Па. Вычислите состав пара, равновесного с раствором, считая, что раствор, полученный при смешении 0,5 моль А и 0,7 моль В, идеальный.

7. Вычислите в молярных долях состав раствора, кипящего при 373 К и $10{,}133 \cdot 10^4$ Па, если CCl_4 и $SnCl_4$ образуют идеальные растворы. Давления паров CCl_4 и $SnCl_4$ при 373 К соответственно равны $19{,}332 \times \times 10^4$ и $6{,}666 \cdot 10^4$ Па. Определите состав в молярных долях первого пузырька пара. Какой состав будет иметь последняя капля жидкости, если раствор полностью перевести в пар?

8. Рассчитайте состав пара над раствором, содержащим по 0,5 моль бензола и толуола, по зависимости давления насыщенного пара от температуры для бензола и толуола:

T, К	330	350	380	420
$P^0_{C_6H_6} \cdot 10^{-4}$, Па	5,2	9,3	21,3	55,5
$P^0_{C_6H_5CH_3} \cdot 10^{-4}$, Па	1,6	3,8	9,3	25,8

Дайте заключение о применимости первого закона Вревского. При расчете раствор считать идеальным.

9*. Считая раствор *н*-гептана и *н*-октана идеальным, постройте диаграмму кипения, используя справочные данные о теплотах испарения и температурах кипения [С.Х., т. 1].

10. Определите массу пара и жидкой фазы, которые будут находиться в равновесии, если 1 кг раствора $C_2H_5OC_2H_5$—CCl_4 с молярной долей CCl_4 30 % нагреть до 333 К. Молярная доля жидкой фазы 37 % CCl_4, пара 16 % CCl_4. Диаграмма кипения приведена в справочнике [М.].

11. Какой компонент и сколько его следует добавить к 1 кг системы HNO_3 — H_2O с молярной долей HNO_3 60 %, чтобы получить азеотропную смесь. Диаграмма кипения приведена в справочнике.

12. Парциальное давление CH_3OH над раствором CH_3OH в H_2O с молярной долей $x_{CH_3OH} = 0{,}25$ при 313,1 К составляет $12{,}5 \cdot 10^5$ Па, а при 332,6 К — $30{,}5 \cdot 10^5$ Па. Определите парциальную молярную теплоту испарения CH_3OH из раствора $x_{CH_3OH} = 0{,}25$.

13. Определите парциальную молярную теплоту растворения CH_3OH в растворе CH_3OH — H_2O с $x_{CH_3OH} = 0{,}25$ при 332,6 К, если парциальная молярная теплота испарения CH_3OH из раствора CH_3OH в H_2O с молярной долей $x_{CH_3OH} = 0{,}25$ при 332,6 К равна 39,6 кДж/моль, теплоту испарения чистого метанола см. в справочнике [М.].

14. Докажите, что в азеотропном растворе $\gamma_A = P/P^0_A$ и $\gamma_B = P/P^0_B$, где P — общее давление над системой, значения γ_A, γ_B, P^0_A и P^0_B соответствуют температуре кипения азеотропного раствора.

15. Определите коэффициенты активности и активности CCl_4 и C_2H_5OH в растворе с $x_{CCl_4} = 0{,}63$ при 337 К. Общее давление $10{,}133 \times \times 10^4$ Па. Необходимые данные возьмите из справочника [М.]. Диаграмма кипения системы CCl_4 — C_2H_5OH приведена в справочнике [М.].

16. Муравьиная кислота и вода образуют азеотропный раствор при $x_{H_2O} = 0{,}467$ и 380,8 К. Общее давление $10{,}133 \cdot 10^4$ Па. Определите коэффициенты активности и активности муравьиной кислоты и воды в азеотропном растворе. Теплота испарения $\Delta H_{HCOOH} = 22{,}24$ кДж/моль

при $T_{н.т.к} = 373{,}9$ К. Теплота испарения воды при $T_{н.т.к}$ $\Delta H_{H_2O} =$ $= 40{,}66$ кДж/моль. Определите, положительное или отрицательное отклонение от закона Рауля имеет эта система?

17. При перегонке бромбензола с водяным паром кипение начинается под давлением $10{,}133 \cdot 10^4$ Па при 368,3 К. Бромбензол практически не растворим в воде, а парциальные давления воды и бромбензола при указанной температуре соответственно равны $8{,}519 \cdot 10^4$ и $1{,}613 \cdot 10^4$ Па. Вычислите массу бромбензола, которая переходит в дистиллят совместно с 1 кг воды.

18. Давление пара над системой из двух несмешивающихся жидкостей анилин — вода равно $9{,}999 \cdot 10^4$ Па при 371 К. Давление пара воды при этой температуре равно $9{,}426 \cdot 10^4$ Па. Сколько воды надо взять для перегонки 1 кг анилина при внешнем давлении $9{,}999 \cdot 10^4$ Па?

19. Давление насыщенного пара над системой из двух несмешивающихся жидкостей диэтиланилин — вода равно $10{,}133 \cdot 10^4$ Па при 372,4 К. Сколько пара потребуется для перегонки 0,1 кг диэтиланилина, если давление пара воды при указанной температуре $9{,}919 \cdot 10^4$ Па?

20. Определите массу водяного пара, необходимую для перегонки 0,1 кг нафталина с водяным паром при нормальном давлении. При какой температуре будет происходить перегонка? Для расчета воспользоваться зависимостью $P = f(T)$:

T, К	368	369	370	371	372	373
$P_{H_2O} \cdot 10^{-4}$, Па	8,451	8,767	9,094	9,430	9,775	10,132
$P^0_{C_{10}H_8} \cdot 10^{-4}$, Па	0,203	0,211	0,221	0,233	0,245	0,260

Нафталин практически не растворим в воде.

21. Зависимость давления (Па) насыщенного пара фурфурола от температуры выражается уравнением

$$\lg P = 10{,}084 - 2209/T.$$

Определите температуру, при которой будет происходить перегонка фурфурола с водяным паром при нормальном давлении. Определите количество пара, необходимого для перегонки 1 кг фурфурола. Данные о зависимости давления насыщенного пара воды от температуры возьмите из справочника. Фурфурол очень слабо растворим в воде.

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Дана зависимость составов жидкой фазы и находящегося с ней в равновесии пара от температуры для двухкомпонентной жидкой системы А — В при постоянном давлении. Молярный состав жидкой фазы x и насыщенного пара y выражен в процентах вещества А. По приведенным данным: 1) постройте график зависимости состава пара от состава жидкой фазы при постоянном давлении; 2) постройте диаграмму кипения системы А — В; 3) определите температуру кипения систе-

№ варианта	Система	$P \cdot 10^{-4}$, Па	Молярная доля А, %		T, К
			x — жидкая фаза	y — пар	
1	А—HNO_3 В—H_2O	10,133	0,0	0,0	373
			8,4	0,6	379,5
			12,3	1,8	385
			22,1	6,6	391,5
			30,8	16,6	394,6
			38,3	38,3	394,9
			40,2	60,2	394,0
			46,5	75,9	391,0
			53,0	89,1	385
			61,5	92,1	372
			100,0	100,0	357
2	А—HNO_3 В—CH_3COOH	10,79	0,0	0,0	391,1
			10,0	3,0	395,1
			20,0	8,0	399,5
			33,3	34,0	401,6
			40,0	47,0	400,3
			50,0	82,0	393,3
			60,0	96,0	378,0
			100,0	100,0	358,3
3	А—HF В—H_2O	10,133	4,95	0,8	374,6
			9,2	1,8	375,8
			18,9	6,4	379,8
			22,8	10,6	381,4
			27,9	17,8	383,3
			33,8	30,5	384,7
			34,4	32,1	385,0
			35,8	35,8	385,4
			39,7	47,5	384,4
			44,4	63,3	381,7
			50,3	81,0	374,7
			52,2	86,2	371,9
			56,0	92,2	365,9
			58,2	95,8	359,6
			61,7	98,9	352,0
			79,8	99,2	318,1
			87,9	99,5	306,5
			100,0	100,0	292,4
4	А—H_2O В—$C_6H_4O_2$ (фурфурол)	10,133	0,0	0,0	435,0
			2,0	10,0	431,8
			4,0	19,0	427,8
			6,0	36,0	419,0
			8,0	68,0	395,5
			10,0	81,1	382,5
			20,0	89,0	373,6
			30,0	90,5	371,7
			50,0	90,8	370,9
			90,8	90,8	370,9

Продолжение табл.

№ варианта	Система	$P \cdot 10^{-4}$, Па	Молярная доля A, %		T, K
			x — жидкая фаза	y — пар	
			96,0	90,8	370,9
			98,0	92,0	371,1
			99,0	94,5	371,6
			100,0	100,0	373,0
5	A—H_2O B—$C_4H_{10}O$ (*н*-бутиловый спирт)	10,133	3,9	26,7	384,5
			4,7	29,9	383,6
			5,5	32,3	382,6
			7,0	35,2	381,8
			25,7	62,9	370,9
			27,5	64,1	370,2
			29,2	65,5	369,7
			30,5	66,2	369,3
			49,6	73,6	366,5
			50,6	74,0	366,4
			55,2	75,0	365,9
			57,7	75,0	365,8
			97,5	75,2	365,7
			98,0	75,6	366,0
			98,8	80,8	366,7
			99,2	84,3	368,4
			99,4	88,4	369,8
			99,7	92,9	371,7
			99,9	98,1	372,5
6	A—H_2O B—$C_4H_{10}O$ (*изо*-бутиловый спирт)	10,133	13,5	40,1	370,8
			15,0	42,0	370,1
			15,9	43,7	369,6
			17,2	44,6	369,0
			39,7	62,6	363,3
			40,5	63,3	363,2
			56,4	66,0	362,5
			60,5	66,7	362,4
			67,0	67,0	362,2
			97,5	67,2	362,5
			97,8	67,3	363,1
			98,6	71,4	364,5
			99,1	78,2	366,4
			99,8	95,7	371,9
7	A—H_2O B—$C_5H_{12}O$ (2-метил-3-бутил-2-ол)	10,246	0,0	0,0	377,5
			18,9	42,7	367,8
			34,2	55,3	365,3
			53,8	63,4	364,3
			66,7	65,7	364,1
			75,7	66,9	364,2
			82,4	67,5	364,25
			87,5	68,1	364,3

№ варианта	Система	$P \cdot 10^{-4}$, Па	Молярная доля А, %		T, К
			x — жидкая фаза	y — пар	
			91,6	69,1	364,4
			94,9	70,3	364,8
			97,7	75,7	366,4
			99,5	91,0	369,0
			100,0	100,0	373,3
8	А—CS_2 В—CH_3COCH_3	10,133	0,0	0,0	329,2
			1,9	8,3	327,0
			4,8	18,5	324,4
			13,4	35,1	319,6
			18,6	44,3	317,0
			29,1	52,8	314,4
			38,0	57,4	313,3
			44,8	59,8	312,8
			53,6	62,7	312,3
			65,3	66,1	312,1
			78,9	70,5	312,3
			87,9	76,0	313,5
			96,8	88,6	316,5
			100,0	100,0	319,3
9	А—CH_3OH В—CCl_4	10,133	0,0	0,0	349,7
			0,2	2,0	349,1
			0,4	12,0	345,4
			1,3	24,2	340,6
			1,7	26,4	339,9
			3,0	38,3	335,0
			5,1	44,5	332,4
			10,7	49,5	330,2
			12,4	50,0	330,0
			24,8	52,2	329,3
			40,1	53,7	328,8
			45,3	54,1	328,8
			55,0	55,2	327,7
			56,6	55,2	328,7
			72,5	59,1	329,0
			76,4	60,3	329,4
			81,3	63,0	329,8
			83,8	64,9	330,1
			88,3	69,6	331,2
			91,8	75,3	332,5
			94,8	82,3	333,9
			97,9	91,0	335,8
			99,3	96,7	337,1
			100,0	100,0	337,7
10	А—CH_3OH В—C_6H_6	9,670	0,0	0,0	351,6
			2,4	17,5	341,2
			3,6	30,1	336,9
			4,7	43,5	333,3

Продолжение табл.

№ варианта	Система	$P \cdot 10^{-4}$, Па	Молярная доля A, %		T, K
			x — жидкая фаза	y — пар	
			5,9	51,1	330,7
			6,3	53,4	330,3
			9,2	54,6	329,8
			24,9	59,9	329,4
			64,5	64,5	329,4
			78,5	66,5	329,9
			84,7	71,3	330,6
			90,2	77,1	330,3
			94,1	84,4	332,6
			98,3	93,6	334,9
			100,0	100,0	336,1
11	A—CH_3OH B—C_6H_6	10,133	0,0	0,0	363,2
			2,8	31,0	342,4
			5,0	39,5	339,8
			5,7	42,0	338,7
			9,0	48,5	334,4
			11,8	56,5	332,0
			27,0	57,5	331,0
			44,0	58,6	330,8
			58,6	61,0	330,7
			69,5	62,5	330,6
			81,7	65,5	331,1
			88,3	70,0	331,9
			90,2	73,0	332,9
			94,5	82,2	333,2
			96,8	90,0	335,4
			98,8	94,2	336,4
12	A—CH_3OCH_3 B—C_6H_6	10,000	0,0	0,0	352,8
			4,0	15,1	348,2
			15,9	35,3	342,5
			29,8	40,5	341,5
			42,1	43,6	340,8
			53,7	46,6	341,0
			62,9	50,5	341,4
			71,8	54,9	342,0
			79,8	60,6	343,3
			87,2	68,3	344,8
			93,9	78,7	347,4
			100,0	100,0	351,1
13	A—CH_3OCH_3 C—CH_3OH	10,133	0,0	0,0	337,7
			4,8	14,0	335,9
			17,6	31,7	333,1
			28,0	42,0	331,3
			40,0	51,6	330,2
			60,0	65,6	329,1
			80,0	80,0	328,6

Продолжение табл.

№ варианта	Система	$P \cdot 10^{-4}$, Па	Молярная доля A, %		T, K
			x — жидкая фаза	y — пар	
			90,0	94,0	328,8
			99,0	97,0	329,1
			100,0	100,0	329,5
14	A—CH_3COCH_3 B—$CHCl_3$	9,760	0,0	0,0	332,9
			7,9	6,0	333,3
			14,3	11,6	334,2
			18,6	16,0	334,8
			26,6	23,5	335,2
			39,4	39,4	335,4
			46,2	52,0	335,0
			53,6	59,8	334,3
			61,8	69,8	333,3
			71,5	79,2	331,9
			77,0	84,8	331,2
			82,1	90,1	330,2
			91,5	95,4	329,0
			100,0	100,0	328,2
15	A—CH_3COCH_3 B—$CHCl_3$	10,000	0,0	0,0	334,3
			18,6	10,3	336,0
			34,0	31,8	336,8
			46,8	51,5	336,4
			57,8	65,2	335,2
			67,3	75,7	334,0
			75,5	83,2	332,9
			82,7	89,0	331,8
			89,2	93,6	330,8
			94,9	97,3	330,0
			100,0	100,0	329,0
16	A—C_3H_8O B—H_2O	10,133	0,0	0	373,0
			1,0	11,0	368,0
			2,0	21,6	365,0
			4,0	32,0	363,5
			6,0	35,1	362,3
			10,0	37,2	361,5
			20,0	39,2	361,1
			30,0	40,4	360,9
			40,0	42,4	360,8
			50,0	45,2	360,9
			60,0	49,2	361,3
			70,0	55,1	362,0
			80,0	64,1	363,5
			85,0	70,4	364,5
			90,0	77,8	365,8
			96,0	90,0	367,0
			100,0	100,0	370,3

Продолжение табл.

№ варианта	Система	$P \cdot 10^{-4}$, Па	Молярная доля А, %		T, К
			x — жидкая фаза	y — пар	
17	А—$C_4H_{10}O$ (диэтиловый эфир) В—$C_6H_{12}O_2$ (бутилацетат)	0,668	0,0	0,0	325,6
			18,0	22,5	324,5
			28,2	32,2	324,1
			35,5	36,3	323,8
			37,0	37,0	323,7
			43,5	41,6	323,8
			59,1	50,4	324,2
			76,5	64,5	325,3
			86,8	75,2	326,5
			92,1	83,3	327,7
			100,0	100,0	329,1
18	А—$C_4H_{10}O$ (диэтиловый эфир) В—$C_6H_{12}O_2$ (бутилацетат)	2,200	0,0	0,0	353,6
			16,1	21,0	351,2
			31,3	37,5	349,9
			47,4	47,9	349,4
			61,3	57,8	349,5
			77,7	70,5	350,2
			87,3	80,7	351,3
			100,0	100,0	353,3
19	А—$C_4H_{10}O$ (диэтиловый эфир) В—$C_6H_{12}O_2$ (бутилацетат)	10,133	0,0	0,0	399,0
			21,9	33,4	394,2
			37,2	48,2	391,9
			51,4	58,0	390,9
			66,4	69,2	390,1
			72,2	74,1	389,9
			77,9	78,6	389,8
			84,7	84,4	390,0
			89,6	88,0	390,1
			100,0	100,0	390,5
20	А—$CHCl_3$ В—CH_3OH	10,100	0,0	0,0	337,9
			2,9	8,3	337,1
			6,3	16,1	335,4
			10,3	24,0	333,7
			15,2	32,3	332,1
			21,2	41,2	330,5
			28,7	48,8	328,9
			38,5	54,2	327,5
			51,8	58,9	326,7
			70,72	67,8	326,7
			84,7	82,3	330,0
			100,0	100,0	334,4
21	А—CCl_4 В—CH_3CH_2OH	9,930	0,0	0,0	350,9
			3,2	16,6	347,8
			7,0	26,5	345,4
			11,4	35,4	343,3

Продолжение табл.

№ варианта	Система	$P \cdot 10^{-4}$, Па	Молярная доля A, %		T, K
			x—жидкая фаза	y—пар	
			16,6	43,5	341,4
			23,0	49,8	339,6
			31,0	53,6	338,3
			41,1	56,9	337,4
			55,67	59,7	336,9
			63,0	63,0	336,6
			72,9	66,9	337,3
			89,0	84,0	343,0
			100,0	100,0	348,9
22	A—CCl_4 B—$C_4H_8O_2$ (этилацетат)	9,140	0,0	0,0	347,1
			0,5	0,8	347,0
			7,3	10,0	346,3
			15,9	20,2	345,8
			28,0	32,4	345,2
			35,2	38,9	344,9
			42,9	45,9	344,7
			51,3	52,8	344,6
			57,2	57,7	344,6
			58,8	48,7	344,6
			61,3	61,0	344,6
			69,3	67,5	344,8
			79,2	76,5	345,1
			89,4	87,1	345,6
			100,0	100,0	346,4
23	A—$C_6H_5CH_3$ B—*изо*-$C_4H_{10}O$ (*изо*-бутиловый спирт)	10,133	0,0	0,0	381,0
			6,6	13,1	378,2
			11,4	21,8	376,6
			15,0	26,7	375,8
			21,1	33,4	374,9
			33,3	42,1	374,2
			35,5	44,2	374,1
			44,1	48,0	373,8
			55,0	53,6	373,5
			58,8	54,4	373,6
			63,8	57,0	373,4
			68,2	59,8	374,4
			76,2	64,1	374,9
			80,3	67,4	375,5
			84,4	71,2	376,3
			87,0	73,6	376,8
			89,7	77,3	377,7
			96,5	87,0	380,2
			100,0	100,0	383,4

Продолжение табл.

№ варианта	Система	$P \cdot 10^{-4}$, Па	Молярная доля А, %		T, К
			x — жидкая фаза	y — пар	
24	А—*транс*-$C_2H_2Cl_2$ (*транс*-дихлорэтан)	10,133	0,0	0,0	337,6
			0,7	5,1	336,4
			2,1	13,8	339,9
			2,8	16,8	333,5
			5,8	30,4	329,5
			11,2	45,2	325,3
			13,4	48,5	324,1
			18,7	53,8	321,0
			24,6	59,3	319,0
			29,4	65,3	317,8
			34,3	68,0	317,3
			43,8	72,8	316,0
			73,7	76,0	315,0
			76,9	76,9	314,9
			88,6	79,0	315,3
			95,5	83,0	316,1
			98,7	90,6	317,8
			99,6	94,4	319,0
			100,0	100,0	321,3
25	А—*цис*-$C_2H_2Cl_2$ В—CH_3OH	10,133	0,0	0,0	337,6
			2,9	8,9	336,3
			4,8	13,7	334,8
			7,0	18,7	333,6
			13,6	33,1	331,0
			16,9	37,1	329,9
			19,6	39,1	329,0
			25,9	45,4	327,5
			31,4	50,4	326,7
			36,5	53,9	326,1
			40,0	55,9	325,6
			42,6	57,6	325,4
			51,3	60,9	325,0
			57,1	63,4	324,8
			65,1	65,1	324,5
			70,5	65,5	324,8
			85,0	70,8	325,3
			91,6	74,0	325,9
			98,6	84,0	328,4
			99,6	87,3	329,3
			99,8	93,9	330,8
			100,0	100,0	333,3

№ варианта	T_1	a	b	c	№ варианта	T_1	a	b	c
1	388	55	81	19	14	334,5	55	37,2	62,8
2	398	60	61,2	38,8	15	336	55	37,2	62,8
3	383	65	67,4	32,6	16	365	80	93	7
4	372	50	15,8	84,2	17	325	65	54,2	45,8
5	368	50	19,6	80,4	18	350,5	75	65,5	34,5
6	365	35	68,8	31,2	19	390,25	65	54,2	45,8
7	367	25	6,4	93,6	20	330,3	25	55,5	44,5
8	317	25	30,4	69,6	21	343	25	36,8	63,2
9	333	25	27,1	72,9	22	345,5	25	52,7	47,3
10	331	80	62,2	37,8	23	377	80	83,4	16,6
11	335	10	4,4	56,4	24	320	25	50,5	49,5
12	345	75	64	36	25	339	25	50,5	49,5
13	329,25	60	73	27					

мы с молярной долей a % вещества А. Каков состав первого пузырька пара над этой системой; при какой температуре закончится кипение системы; каков состав последней капли жидкой фазы? 4) определите состав пара, находящегося в равновесии с жидкой фазой, кипящей при температуре T_1; 5) при помощи какого эксперимента можно установить состав жидкой бинарной системы, если она начинает кипеть при тем-

№ варианта	Система	$P \cdot 10^{-4}$, Па	Молярная доля А, %	T, К
1	$HNO_3 - H_2O$	10,133	53,0	385,0
2	$HNO_3 - C_2H_4O_2$	10,079	60,0	378,0
3	$HF - H_2O$	10,133	61,7	352,0
4	$H_2O - C_2H_4O_2$	10,133	8,0	395,5
5	$H_2O - C_4H_{10}O$	10,133	25,7	370,9
6	$H_2O - C_4H_{10}O$	10,133	17,2	369,0
7	$H_2O - C_5H_{12}O$	10,246	18,9	367,8
8	$CS_2 - C_3H_6O$	10,133	13,4	319,6
9	$CH_3OH - CCl_4$	10,133	3,0	335,0
10	$CH_3OH - C_6H_6$	9,670	5,9	330,7
11	$CH_3OH - C_6H_6$	10,133	90,2	332,9
12	$C_2H_6O - C_6H_6$	10,000	4,0	348,2
13	$C_6H_6O - CH_3OH$	10,133	17,6	333,1
14	$C_2H_6O - CHCl_3$	9,760	77,0	331,2
15	$C_3H_6O - CHCl_3$	10,00	18,6	336,0
16	$C_3H_8O - H_2O$	10,133	4,0	363,5
17	$C_4H_{10}O - C_6H_{12}O_2$	0,668	28,2	324,1
18	$C_4H_{10}O - C_6H_{12}O_2$	2,200	16,1	351,2
19	$C_4H_{10}O - C_6H_{12}O_2$	10,133	21,9	394,2
20	$CCl_4 - C_2H_6O$	10,100	6,3	335,4
21	$CCl_4 - C_2H_6O$	9,930	7,0	345,4
22	$CCl_4 - C_4H_8O_2$	9,140	28,0	345,2
23	$C_7H_8 - C_4H_{10}O$	10,133	11,4	376,6
24	$C_2H_2Cl_2 - CH_3OH$	10,133	2,8	333,5
25	$C_2H_2Cl_4 - CH_3OH$	10,133	4,8	334,8

пературе T_1 при наличии диаграммы кипения системы? 6) какой компонент и в каком количестве может быть выделен из системы, состоящей из b кг вещества А и c кг вещества В? 7) какого компонента и сколько надо добавить к указанной в п. 6 смеси, чтобы получилась азеотропная система? 8) какая масса вещества А будет в парах и в жидкой фазе, если 2 кг смеси с молярной долей a % вещества А нагреть до температуры T_1? 9) определите вариантность системы в азеотропной точке.

2. На основании общего давления и состава пара, находящегося в равновесии с кипящей жидкостью, приведенных на с. 225, определите активность и коэффициент активности в жидкой фазе компонента А при заданном составе жидкой фазы и заданной температуре. Рассчитайте по уравнению Клапейрона — Клаузиуса на основании справочных данных давление насыщенного пара P_A^0 над компонентом А. Определите изменение химического потенциала при образовании раствора при заданной концентрации и температуре.

ГЛАВА XV

ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЖИДКУЮ И ТВЕРДУЮ ФАЗЫ

Основные уравнения и символы
[К., с. 410—420, 423—426]

Зависимость растворимости компонента в совершенном растворе от температуры выражается уравнением Шредера

$$\lg x_i = \frac{\Delta H_{\text{пл},\,i}}{2{,}3026\,R}\left(\frac{1}{T_{\text{пл},\,i}} - \frac{1}{T}\right), \qquad \text{(XV.1)}$$

где x_i — молярная доля растворенного вещества в насыщенном растворе (растворимость); $\Delta H_{\text{пл},i}$ — молярная теплота плавления растворенного вещества; $T_{\text{пл},i}$ — температура плавления чистого растворенного вещества; T — температура начала кристаллизации насыщенного раствора концентрации x_i.

Уравнение Шредера для предельно разбавленных растворов имеет вид

$$x_2^* = \frac{\Delta H_{\text{пл},\,1}\,\Delta T}{RT_{\text{пл},\,1}^2\,(1-K_2)}, \qquad \text{(XV.2)}$$

где ΔT — понижение температуры кристаллизации раствора (расплава) концентрации x_2^*;

$$\Delta T = T_{\text{пл},1} - T; \qquad \text{(XV.3)}$$

$T_{пл,1}$ — температура плавления растворителя; $\Delta H_{пл,1}$ — теплота плавления растворителя; $K_2 = x_2^{тв}/x_2^{ж}$; $x_2^{тв}$ — концентрация растворенного вещества в твердом растворе; $x_2^{ж}$ — концентрация растворенного вещества в жидком растворе (расплаве).

Для неизоморфно кристаллизующихся систем $x_2^{тв} = 0$ и $K_2 = 0$.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. По кривым охлаждения системы золото — платина (рис. 30, *а*) постройте диаграмму состав — свойство и определите: 1) при какой температуре начнет отвердевать расплав с массовой долей Pt 75%; 2) при какой температуре расплав затвердевает полностью; 3) состав первых выпавших в твердую фазу кристаллов; 4) массу золота и платины в твердом и жидком состояниях при охлаждении 3 кг системы с массовой долей Pt 75 % до 1833 K; 5) состав последней капли расплава.

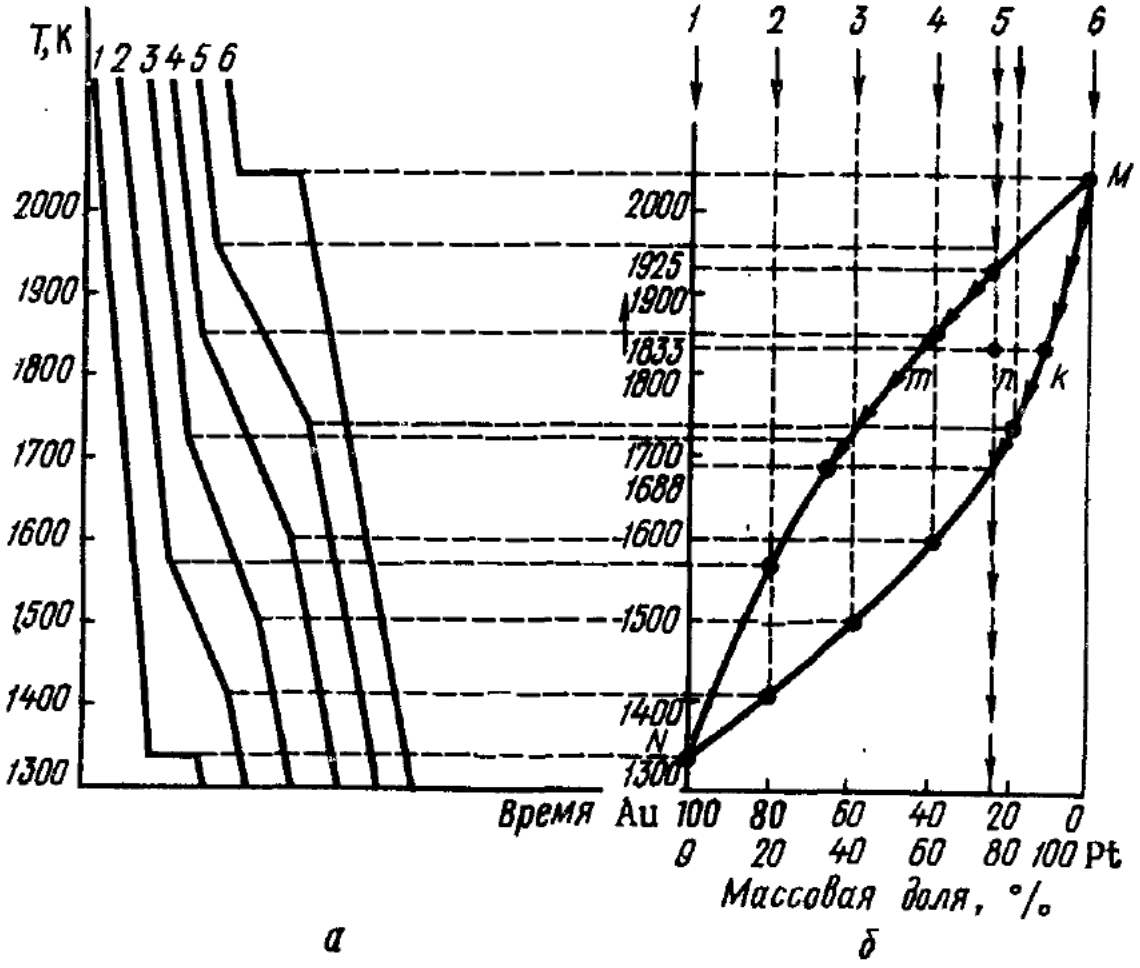


Рис. 30. Кривые охлаждеиия изоморфиой системы Au—Pt (*а*) и диаграмма плавкости этой системы (*б*)

Р е ш е н и е. На основании кривых охлаждения строим диаграмму плавкости (рис. 30, *б*). Кривая *1* соответствует охлаждению чистого золота. При 1337 K на кривой охлаждения наблюдается температурная остановка; она соответствует температуре плавления золота. Чистые вещества кристаллизуются при постоянной температуре. По правилу фаз Гиббса (XI.3) число компонентов K = 1, число фаз Ф = 2, n = 1;

так как давление не оказывает влияния на систему, число термодинамических степеней свободы $f_{усл} = 0$.

Кривая *2* соответствует охлаждению системы, содержащей 20 % Pt. При 1567 К наблюдается уменьшение скорости охлаждения. Это объясняется тем, что происходит процесс, сопровождающийся выделением теплоты. Таким процессом является кристаллизация твердого раствора. При кристаллизации теплота выделяется, что и снижает скорость охлаждения системы. На этой же кривой при 1405 К наблюдается вновь увеличение скорости охлаждения. При этой же температуре закончилась кристаллизация твердого раствора, и дальнейшее охлаждение системы не сопровождается выделением теплоты. Происходит охлаждение твердого раствора. На оси ординат, соответствующей составу 20% Pt, откладываем температуру начала и конца кристаллизации 1567 и 1405 К. Аналогично находим точки иачала и конца кристаллизации расплавов с концентрациями 40, 60 и 80 % Pt. Соединив все точки начала кристаллизации, получим кривую ликвидуса; соединив точки конца кристаллизации, получим кривую солидуса. Обе кривые сходятся в точках кристаллизации чистых компонентов Pt и Au.

Таким образом, выше кривой *NmM* все системы находятся в жидком состоянии. Фаза одна, компонентов два, условных термодинамических степеней свободы две. Можио менять и состав и температуру в ограниченных пределах, и при этом не будут меняться ни число, ни вид фаз. Ниже кривой *NkM* все системы находятся в состоянии твердого раствора, состав которого может менятся непрерывно. Фаза одна — твердая, компоиентов два, условных термодинамических степеней свободы две. Между кривыми *NmM* и *NkM* все системы гетерогенные. В равновесии находятся две фазы — твердый раствор, состав которого определяется по кривой *NKM*, и расплав, состав которого определяется по кривой *NmM*. Фазы две, компонентов два, $n = 1$, число условных термодинамических степеней свободы $f_{усл} = 1$. Можно менять состав.

Кристаллизация системы, содержащей 75 % Pt, начинается при 1925 К, а заканчивается при 1688 К. Составы сосуществующих фаз определим по точкам пересечения изотермы с кривыми *NmM* и *NkM*. Состав первого кристалла будет 92 % Pt. При 1833 К в равновесии находятся твердый раствор и расплав. Масса твердого раствора так относится к массе жидкого расплава, согласно правилу рычага (XIV.4), как плечо *mn* относится к плечу *nk*. Если общая масса 3 кг, то массу твердого раствора обозначим x, массу жидкого расплава — $3 - x$, Измеряем длины плеч или отсчитываем составы в процентах:

$$\frac{x}{3-x} = \frac{75-57}{88-75} = 0{,}14; \quad R = 1{,}75 \text{ кг}.$$

Масса твердого раствора 1,75 кг, масса жидкого расплава 1,25 кг. Масса платины в твердом растворе будет $1{,}75 \cdot 0{,}88 = 1{,}535$ кг, золота — $1{,}75 \cdot 0{,}12 = 0{,}215$ кг. В расплаве находится $1{,}25 \cdot 0{,}57 = 0{,}712$ кг

платины и $1{,}25 \cdot 0{,}43 = 0{,}538$ кг золота. Для проверки полученных значений сложим массы Pt и Au:

$$\begin{array}{l} \text{масса Au } 0{,}215 + 0{,}538 = 0{,}753 \text{ кг} \\ \text{масса Pt } 1{,}538 + 0{,}712 = 2{,}247 \text{ кг} \\ \hline \text{Всего } 3{,}000 \text{ кг} \end{array}$$

$$\frac{0{,}753}{3{,}000} = 0{,}25, \text{ или } 25\ \%; \qquad \frac{2{,}247}{3{,}00} = 0{,}75, \text{ или } 75\ \%.$$

Состав последней капли расплава найдем по пересечению изотермы конца кристаллизации с кривой *NkM*. Последняя капля расплава будет содержать 34,5 % Pt. Процесс кристаллизации расплава, состав которого 75 % Pt, показан на рис. 30, *б* стрелками.

2. Определите теплоту плавления Pt на основании данных диаграммы плавкости системы Pt — Au (рис. 30).

Р е ш е н и е. Для расчета $\Delta H_{\text{пл Pt}}$ воспользуемся уравнением (XV.2). Определим молярную долю платины в расплаве, содержащем 25 % золота:

$$x^{*}_{\text{Pt}} = \frac{25/197{,}0}{(25/197{,}0) + (75/195{,}1)} = 0{,}247;$$

$$x^{\text{тв}}_{\text{Pt}} = \frac{8/197{,}0}{(8/197{,}0) + (92/195{,}0)} = 0{,}085;$$

$$k_{\text{Pt}} = 0{,}085/0{,}247 = 0{,}345; \quad \Delta T = 2054 - 1833 = 221 \text{ К};$$

$$\Delta H_{\text{пл Pt}} = 247\,\frac{8{,}3143 \cdot 2054^2}{221}\,(1 - 0{,}345) = 25{,}679 \cdot 10^6 \text{ Дж/моль}.$$

Полученная величина приближенная, так как раствор взят не предельно разбавленным.

3. На основании кривых охлаждения системы алюминий — кремний (рис. 31, *а*) постройте диаграмму плавкости. По диаграмме определите: 1) при какой температуре начнется кристаллизация системы, содержащей 60 % кремния; 2) какое вещество будет кристаллизоваться из расплава, содержащего 60 % кремния; 3) какое количество твердой фазы будет при 1073 К, если общая масса системы, содержащей 60 % кремния, 2 кг; 4) при какой температуре закончится кристаллизация системы; 5) состав последней капли жидкого расплава.

Р е ш е н и е. На основании кривых охлаждения (рис. 31, *а*) строим диаграмму плавкости в координатах состав — температура плавления (рис. 31, *б*). При охлаждении чистого кремния (кривая охлаждения *1*) наблюдается температурная остановка при 1693 К. Эта температурная остановка связана с выделением скрытой теплоты кристаллизации кремния при его температуре плавления. Эту температуру откладываем на оси ординат (рис. 31, *б*), отвечающей чистому кремнию.

На кривой охлаждения системы, содержащей 80 % кремния (кривая *2*), при 1593 К наблюдается уменьшение скорости охлаждения. При этой температуре из расплава начинает кристаллизоваться чистый кремний: так как система Al—Si неизоморфная, то растворимость компонентов в твердом состоянии равна нулю (скорее она не равна нулю, но пренебрежимо мала). При выделении в твердую фазу кремния жидкая фаза обогащается алюминием, что приводит к снижению температуры плавления системы. На кривой охлаждения *2* наблюдается

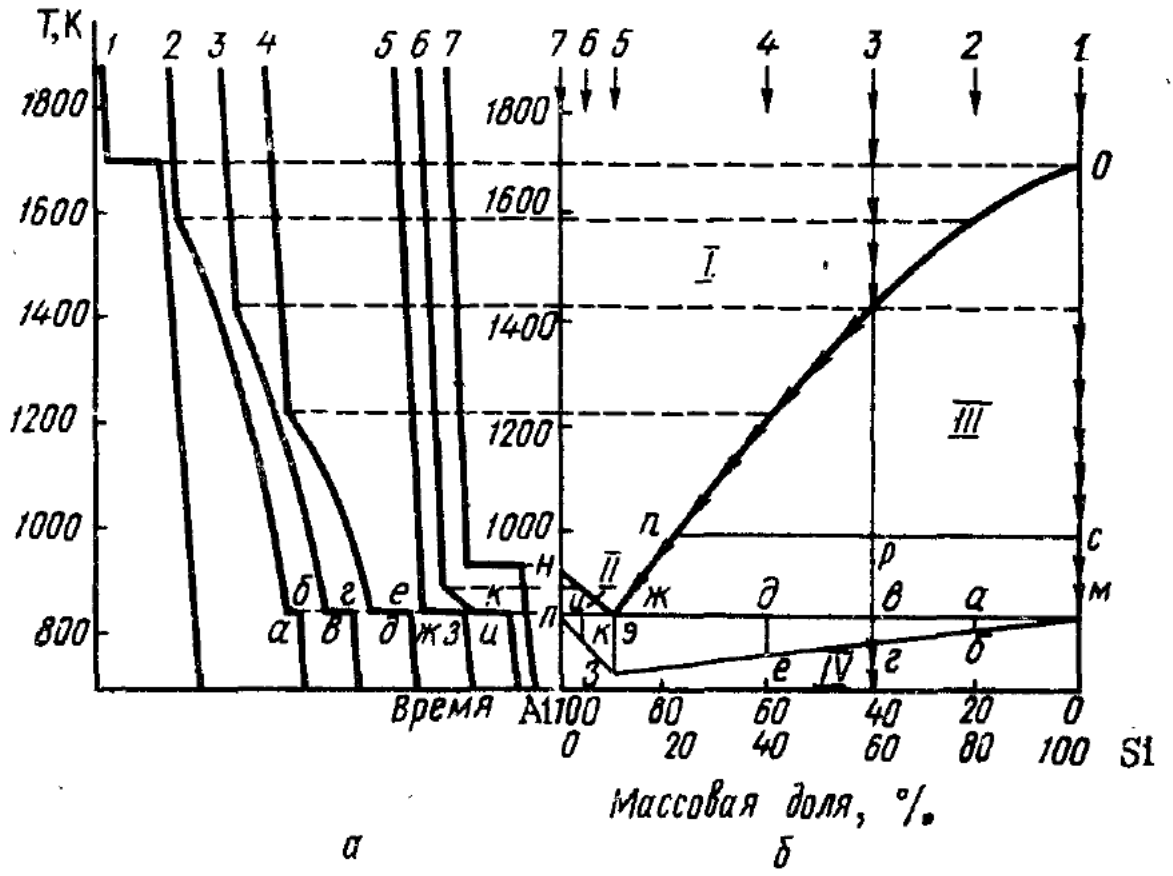


Рис. 31. Кривые охлаждения неизоморфной системы Al—Si (*а*) и диаграмма плавкости этой системы (*б*)

температурная остановка при 845 К (горизонтальная площадка *аб*). При данной температуре вся система переходит в твердое состояние. Температурная остановка связана с тем, что из расплава кристаллизуется и алюминий и кремний одновременно. Составы жидкой и твердой фаз при этом не изменяются. При этой причине остаются неизменными температуры плавления и кристаллизации.

При охлаждении системы, содержащей 40 % кремния (кривая *4*), изменение скорости охлаждения уже при 1219 К, а горизонтальная площадка наблюдается при той же температуре, что и при охлаждении расплава, содержащего 80 % кремния, при 845 К. При 1219 К начинается кристаллизация кремния из расплава, расплав обогащается алюминием, температура кристаллизации снижается, при 845 К кристаллизуется эвтектика. Длина горизонтального участка на кривой охлаждения пропорциональна теплоте, выделяющейся при кристаллизации эвтектики. Так как состав эвтектики постоянный, то длина го

ризонтальной площадки пропорциональна массе кристаллизующейся эвтектики. Если проводить охлаждение одной и той же массы расплава различных составов, то масса эвтектики будет различна, что и проявляется в разной длине горизонтального участка на кривых охлаждения.

Если охлаждать систему, содержащую 10 % кремния (кривая *5*), то изменения скорости охлаждения на кривой не происходит, а наблюдается лишь температурная остановка при 845 К. Состав, содержащий 10 % кремния и 90 % алюминия, эвтектический. Длина горизонтальной площадки на кривой охлаждения *5* максимальная. При охлаждении чистого алюминия наблюдается температурная остановка при 932 К, соответствующая температуре плавления алюминия (кривая *7*).

Продолжая построение диаграммы плавкости по всем кривым охлаждения, получим две кривые *нэ* и *оэ* и горизонтальную прямую *лм*. Три линии пересекаются в эвтектической точке. В этой точке расплав насыщен как кремнием, так и алюминием. Выше кривых *нэ*, *оэ* в области *I* все системы гомогенные, одна жидкая фаза. Термодинамических степеней свободы две. В области *II* системы гетерогенные, в равновесии находятся кристаллы алюминия и расплав, состав которого определяется по кривой *нэ*. В области *III* все системы гетерогенные. В равновесии находятся кристаллы кремния и расплав, состав которого определяется по кривой *эо*. Термодинамических степеней свободы у систем в областях *II* и *III* — одна. В области *IV* все системы находятся в твердом состоянии, системы гетерогенные, две твердые фазы — кристаллы алюминия и кремния. Термодинамическая степень свободы — одна. В точке *э* в равновесии находятся кристаллы алюминия, кристаллы кремния и расплав; система гетерогенная, фазы три, число термодинамических степеней свободы ноль.

Так как на кривых охлаждения длина горизонтальной площадки, соответствующей кристаллизации эвтектики, пропорциональна количеству эвтектики, то это можно использовать для определения концентрации компонентов в эвтектической точке. Для этого строится треугольник Таммана. Длины горизонтальных площадок *аб*, *вг*, *де*, *жз* и *ик* (рис. 31, *а*) откладывают вертикально вниз от изотермы эвтектики в точках, отвечающих составам систем (рис. 31, *б*), и пересечение линий, проведенных через точки *м*, *б*, *г*, *е*, *з*, *и*, *л*, *к*, *з*, дает состав эвтектики.

Процесс охлаждения системы, состав которой 60 % кремния, показан на диаграмме плавкости (рис. 31, *б*) стрелками. Кристаллизация системы начинается при 1408 К. В твердую фазу переходит кремний, расплав при этом обогащается алюминием. При охлаждении системы до 1000 К некоторое количество кремния выделилось в виде кристаллов. Для определения жидкой и твердой фаз, находящихся в равновесии, применяется правило рычага. Масса кристаллов кремния так относится к массе жидкой фазы, как длина отрезка *пр* относится к длине отрезка *рс*. Если масса системы 2 кг, то

$$\frac{x}{2-x} = \frac{60-24}{100-60} = 0{,}9; \quad x = 0{,}90 \text{ кг}.$$

Масса кристаллов кремния 0,90 кг, масса расплава 1,1 кг, состав которого 24 % кремния. Кристаллизация системы, содержащей 60 % кремния, закончится при температуре эвтектики 845 К. Состав последней капли расплава соответствует эвтектическому, 10% кремния.

4. Определите теплоту плавления $\Delta H_{пл}$ кремния с помощью диаграммы плавкости алюминий — кремний (рис. 31, *б*).

Р е ш е н и е. Система Al — Si неизоморфная. Для неизоморфной системы K в уравнении (XV.2) равно нулю. Температура начала кристаллизации системы, содержащей 20 % Al, 1593 К. Температура кристаллизации чистого кремния 1693 К. Понижение температуры кристаллизации

$$\Delta T = 1693 - 1593 = 100 \text{ К}.$$

Определим молярную долю Al в системе:

$$x_{Al} = \frac{20/27}{20/27 + 80/28} = 0{,}206.$$

По уравнению (XV.2)

$$\Delta H_{пл} = \frac{0{,}206 \cdot 8{,}3143 \cdot 1693^2}{100} =$$

$$= 49{,}091 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Полученная теплота плавления приближенная, так как концентрация кремния достаточно высокая.

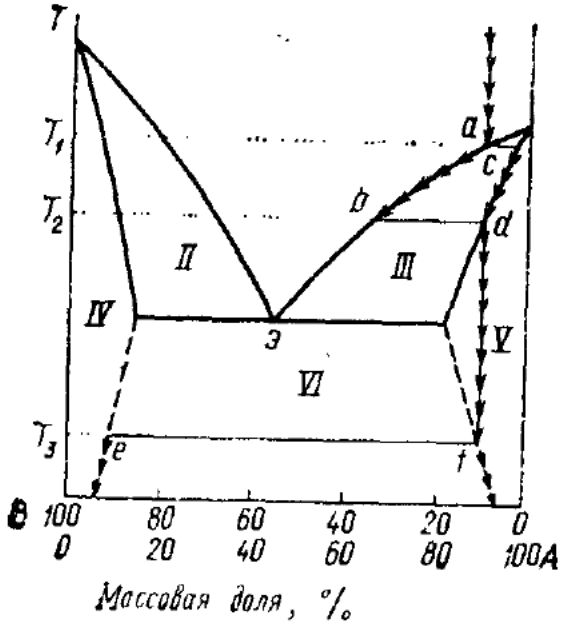


Рис. 32. Диаграмма плавкости бинарной системы с ограиченной растворимостью компоиентов в твердом состояиии

5. Проанализируйте диаграмму плавкости системы с ограниченной растворимостью компонентов В — А в твердом состоянии (рис. 32). Проследите за изменением фазового состояния при охлаждении системы, содержащей 90 % компонента А.

Р е ш е н и е. Рассмотрим фазовое состояние систем, характеризующихся точками в разных областях диаграммы. В области *I* все системы гомогенные, одна жидкая фаза. Фаза одна, компонентов два, термодинамических степеней свободы f с учетом того, что давление не влияет на фазовое равновесие ($n = 1$), будет

$$f_{усл} = К - Ф + n = 2 - 1 + 1 = 2.$$

Можно менять как состав, так и температуру. В областях *II* и *III* системы гетерогенные. В равновесии находятся две фазы, твердый раствор и расплав. Состав жидкого раствора определяется по верхней кривой ликвидуса, состав твердого раствора — по нижней кривой солидуса:

$$f_{усл} = 2 - 2 + 1 = 1.$$

Можно менять только состав системы (в известных пределах). В областях *IV* и *V* системы гомогенные. Фаза одна, твердая, твердый раст-

вор. В области *IV* — раствор А и В, в области *V* — раствор В в А; $f_{усл} = 2$.

В области *VI* система гетерогенная, две твердые фазы находятся в равновесии, $f_{усл} = 1$. Однако следует учитывать, что равновесие в твердых фазах устанавливается медленно, поэтому обычно кривые составов твердых растворов на диаграммах плавкости вычерчивают пунктиром. В точке *э* в равновесии находятся две твердые фазы, два твердых раствора и жидкий расплав. Система гетерогенная, фазы три, $t_{усл} = 0$.

Проследим процесс охлаждения системы, содержащей 90 % А, и изменение фазового состояния системы в процессе охлаждения. При охлаждении системы до температуры T_1 фаза одна — жидкий расплав. При температуре T_1 появляется первый кристалл твердого раствора, состав которого определяется точкой *c*. Из расплава в твердую фазу преимущественно уходит компонент А, состав твердого раствора богаче компонентом А, чем расплав. Отсюда состав расплава меняется по кривой *ab*. Вместе с изменением состава жидкого расплава меняется и температура кристаллизации и состав твердого раствора. Состав твердого раствора меняется по кривой *cd*. Кристаллизация закончится, когда состав твердого раствора будет соответствовать составу жидкого расплава исходного состава системы при температуре T_2. Состав последней капли жидкого расплава определяется составом точки *b*. Далее происходит охлаждение твердого раствора. При температуре T_3 появляется вторая твердая фаза, состав которой определяется точкой *e*. При дальнейшем охлаждении системы происходит изменение составов твердых растворов, как это показано стрелками на диаграмме. Изменение составов твердых растворов происходит чрезвычайно медленно. Кривые на диаграмме плавкости соответствуют равновесным концентрациям.

6. Проанализируйте фазовое состояние неизоморфной системы, компоненты которой образуют устойчивое химическое соединение. Диаграмма плавкости приведена на рис. 33. Проведите анализ процесса нагревания двух бинарных систем: А — A_xB_y и A_xB_y — В.

Р е ш е н и е. Эту диаграмму плавкости можно рассматривать как две независимые диаграммы плавкости двух бинарных систем: А — — A_xB_y и A_xB_y — В. Закроем сначала полоской бумаги часть диаграммы плавкости от A_xB_y до В и мысленно сопоставим ее с диаграммой плавкости неизоморфной системы с простой эвтектикой (см. рис. 31,*б*). Повторим операцию, закрыв полоской бумаги часть диаграммы от А до A_xB_y.

В области *I* (рис. 33) все системы гомогенные. Фаза одна, жидкий расплав; $f_{усл} = 2$. В области *II* — системы гетерогенные. В равновесии находятся две фазы: расплав и кристаллы компонента А; $f = 1$. В областях *III* и *IV* системы гетерогенные, в равновесии находятся две фазы: жидкий расплав и кристаллы химического соединения A_xB_y; $f_{усл} = 1$. В области *V* системы гетерогенные. В равновесии находятся две фазы: жидкий расплав и кристаллы В; $f_{усл} = 1$. В области *VI*

системы гетерогенные. В равновесии находятся две фазы, кристаллы А и кристаллы химического соединения A_xB_y; $f_{усл} = 1$. В области *VII* системы гетерогенные. В равновесии находятся две твердые фазы, кристаллы химического соединения A_xB_y и кристаллы В; $f_{усл} = 1$. В точках $э_1$ и $э_2$ системы гетерогенные. В равновесии находятся три фазы. Две твердые и одна жидкая; $f_{усл} = 0$.

Проанализируем процесс нагревания системы состава a_1. При нагревании системы до температуры T_1 изменения фазового состояния не наблюдается. Нагревание кристаллов А и A_xB_y отражено на диаграм-

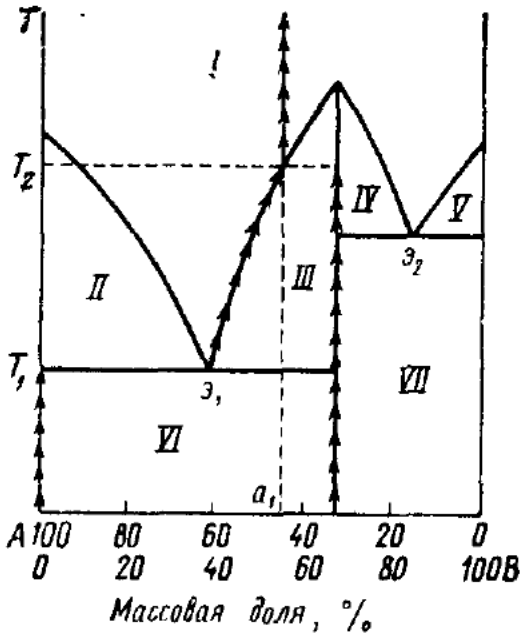


Рис. 33. Диаграмма плавкости неизоморфной двухкомпонентной системы; вещества образуют устойчивое химическое соединение

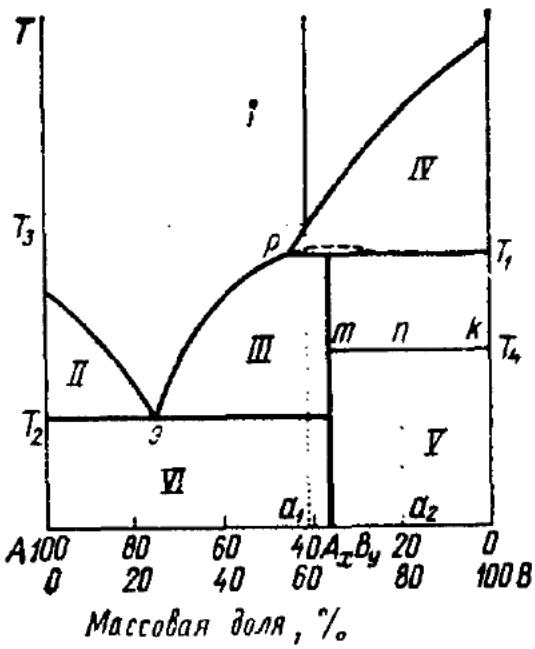


Рис. 34. Диаграмма плавкости неизоморфной двухкомпонентной системы; вещества образуют неустойчивое химическое соединение

ме плавкости стрелками на ординатах А и A_xB_y. При температуре T начинается плавление системы. На кривой нагревания должна наблюдаться температурная остановка, так как эвтектика плавится. Состав твердой и жидкой фаз не меняется, температура остается постоянной, пока не расплавится вся эвтектика. Далее происходит плавление кристаллов химического соединения A_xB_y. При этом происходит изменение состава жидкой фазы. Состав твердой фазы остается неизменным: A_xB_y. В связи с изменением состава жидкой фазы меняется температура плавления. При температуре T_2 состав жидкой фазы становится равным a_1, т. е. равным составу исходной системы. При этой температуре расплавится последний кристалл A_xB_y. Далее будет происходить нагревание жидкого расплава без изменения фазового состояния системы.

По характеру максимума, отвечающего температуре плавления химического соединения, можно судить о его устойчивости при температуре плавления. Смещение равновесия реакции $A_xB_y \rightleftarrows xA + yB$ вправо ведет к снижению температуры плавления, и максимум на диаграмме плавкости становится менее острым. Наоборот, при условии, ког-

да равновесие смещено в сторону образования химического соединения, максимум на диаграмме плавкости получается острым.

7. Проанализируйте фазовое состояние системы, состоящей из двух неизоморфно кристаллизующихся компонентов, образующих неустойчивое химическое соединение (рис. 34). Проследите изменение фазового состояния системы в процессе нагревания.

Р е ш е н и е. Определим сначала фазовые состояния систем в различных областях диаграммы. В области *I* все системы гомогенные. Одна жидкая фаза, расплав; $f_{усл} = 2$. В области *II* системы гетерогенные. В равновесии находятся кристаллы компонента А и расплав; $f_{усл} = 1$. В области *III* системы гетерогенные. В равновесии находятся расплав и кристаллы неустойчивого химического соединения A_xB_y; $f_{усл} = 1$. В области *IV* системы гетерогенные. В равновесии находятся кристаллы В и расплав; $f_{усл} = 1$. В области *V* все системы гетерогенные. В равновесии находятся две твердые фазы, кристаллы компонента В и кристаллы химического соединения A_xB_y. При температурах ниже T_1 химическое соединение становится устойчивым; $f_{усл} = 1$. В области *VI* все системы гетерогенные. В равновесии находятся кристаллы А и A_xB_y; $f_{усл} = 1$. В точке *э* сосуществуют в равновесии три фазы. Две твердые, кристаллы А, кристаллы A_xB_y и расплав; $f_{усл} = 0$. В точке *р* в равновесии три фазы, кристаллы В, кристаллы соединения A_xB_y, которое становится устойчивым при температуре плавления T_1, и расплав; $f_{усл} = 0$.

Проследим процесс нагревания системы, состав которой a_1. До температуры T_2 система находится в кристаллическом состоянии. В равновесии находятся кристаллы А и кристаллы химического соединения A_xB_y. При температуре T_2 происходит плавление эвтектики состава *э*. Составы жидкой и твердой фаз остаются неизменными, пока не расплавится вся эвтектика. Отсюда температура на кривой охлаждения не меняется. Далее начинается плавление кристаллов A_xB_y. При этом состав жидкого расплава меняется. Состав твердой фазы остается неизменным. При температуре T_1 химическое соединение становится неустойчивым. Оно разлагается на кристаллы В и расплав. Так как система становится при температуре T_1 безвариантной, то на кривой нагревания наблюдается температурная остановка. После исчезновения последнего кристалла химического соединения A_xB_y начинается плавление кристаллов компонента В. Состав расплава вновь начинает меняться, меняется и температура плавления системы. При температуре T_3 состав расплава становится таким же, как и состав исходной системы a_1. При этой температуре исчезает последний кристалл компонента В, система становится гомогенной и при дальнейшем нагревании ее фазовое состояние не меняется. Процесс нагревания и связанный с ним процесс изменения фазового состояния системы на диаграмме плавкости показаны стрелками.

8. Определите фазовое состояние системы и соотношение масс фаз, если 1 кг системы состава a_2 (рис. 34) нагреть до температуры T_4. Вещества А и В — элементы с атомными массами 197 и 121,8. Неустой-

чивое химическое соединение AB_3 содержит 80 % B (состав, соответствующий точке a_2).

Р е ш е н и е. Система гетерогенная. Она состоит из кристаллов химического соединения и кристаллов B. Соотношение масс твердых фаз определяем по правилу рычага. Для этого сначала определим состав AB_3 в процентах:

$$w_{AB_3} = 3 \cdot 121{,}8/(197{,}0 + 3 \cdot 121{,}8)\ 100 = 64{,}97\%\ \text{B}.$$

По правилу рычага

$$m_B/m_{AB_3} = nk/mn = (100 - 80)/(80 - 64{,}97) = 1{,}33.$$

Так как общая масса системы 1 кг, то данное соотношение преобразуется:

$$\frac{x}{1-x} = 1{,}33;\ m_{тв} = x = \frac{1{,}33}{2{,}33} = 0{,}57\ \text{кг};\ m_{AB_3} = 0{,}43\ \text{кг}.$$

ЗАДАЧИ

1. По характерным точкам на кривых охлаждения вычертить диаграмму плавкости системы медь — никель:

Ni, %	0	20	40	60	80	100
Температура начала кристаллизации, K	1373	1467	1554	1627	1683	1728
Температура конца кристаллизации, K	1373	1406	1467	1543	1629	1728

На диаграмме плавкости обозначьте точками: *а* — чистую твердую медь в равновесии с расплавом меди; *б* — жидкий расплав, содержащий 45 % Ni в равновесии с твердым раствором; *в* — твердый раствор, содержащий 65 % Ni в равновесии с жидким расплавом; *г* — жидкий расплав, содержащий 50 % Ni при температуре 1670 K. Определите для системы, содержащей 30 % Ni, температуру начала кристаллизации, состав первого кристалла твердого раствора, массу Ni в жидком и твердом состояниях при охлаждении 0,24 кг смеси, содержащей 30 % Ni, до 1470 K; температуру кристаллизации последней капли жидкого расплава, состав последней капли жидкого расплава.

2. Вычертите диаграмму состав — температура плавления для системы хлорид серебра — хлорид натрия по характерным точкам на кривых охлаждеиия:

Молярная доля AgCl, %	0	20	40	60	80	100
Температура начала кристаллизации, K	1073	1004	941	869	788	728
Температура конца кристаллизации, K	1073	952	848	735	742	728

На диаграмме обозначьте точками следующие состояния системы: *а* — чистый твердый хлорид серебра, находящийся в равновесии с расплавом хлорида серебра; *б* — жидкий расплав с молярной долей AgCl

55 % при 1000 К; *в* — жидкий расплав с молярной долей AgCl 70 %, находящийся в равновесии с твердым раствором; *г* — твердый раствор с молярной долей AgCl 45 %, находящийся в равновесии с жидким расплавом; *д* — твердый раствор с молярной долей AgCl 30 % при 750 К.

3. По кривым охлаждения системы кадмий — висмут (рис. 35) постройте диаграмму плавкости. Обозначьте точками состояния систем; *а* — чистый висмут в равновесии с расплавом висмута; *б* — жидкий расплав при 573 К, содержащий 30 % Cd; *в* — расплав, содержащий 15 % Cd в равновесии с кристаллами Bi; *г* — равновесную систему, состоящую из твердого Cd и расплава, в котором содержится 4/5 Cd и 1/5 Bi; *д* — жидкий расплав, содержащий оба металла в равновесии с твердыми Cd и Bi.

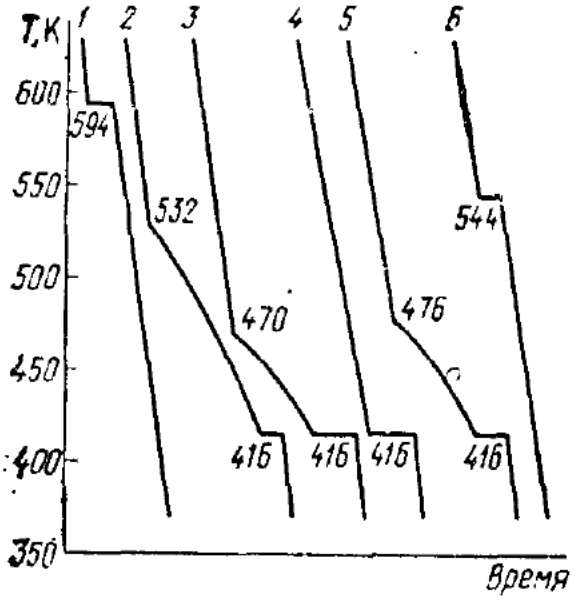


Рис. 35. Кривые охлаждеиия системы Cd—Bi:
1 — 0% Bi; *2* — 20% Bi; *3* — 40% Bi; *4* — 60% Bi; *5* — 80% Bi; *6* — 100% Bi

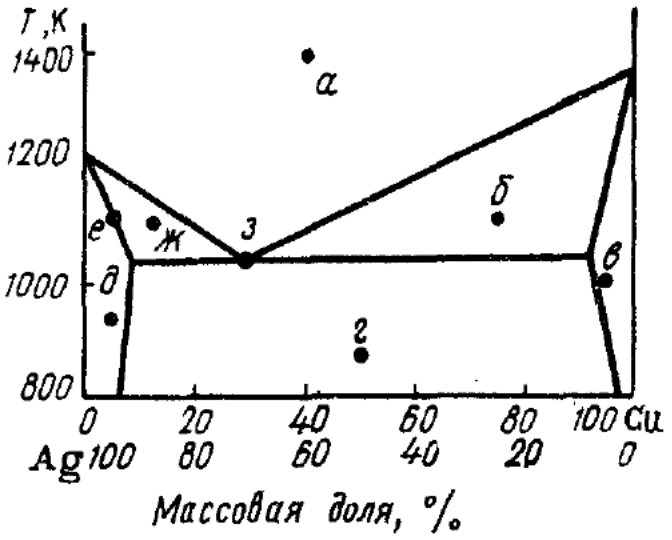


Рис. 36. Диаграмма плавкости двухкомпоиентиой системы Ag—Cu с ограиичéииой растворимостью компоиеитов в твердом состоянии

4. По характерным точкам на кривых охлаждения постройте диаграмму плавкости для системы хлорид серебра — хлорид калия:

AgCl, %	0	20	40	60	80	100
Температура иачала кристаллизацни, К	1055	958	837	688	630,6	728
Температура коица кристаллизации, К	1055	584	584	584	584	728

Сколько хлорида калия надо добавить к 1,7 кг хлорида серебра, чтобы понизить температуру начала плавления до 650 К?

5. По диаграмме плавкости системы серебро — медь определите, в каком фазовом состоянии находятся системы, обозначенные на рис. 36 точками *а*, *б*, *в*, *г*, *д*, *е*, *ж*, *з*.

6. По характерным точкам на кривых охлаждения постройте диаграмму плавкости для системы иодид натрия — фторид натрия, ис-

пользуя данные из справочника [М.]. Что будет происходить с твердой системой, которая содержит 0,4 кг NaF и 0,6 кг NaI, если ее нагреть до 670, 899, 950, 1033 и 1200 К?

7. Постройте диаграмму фазового состояния системы фенол — вода по массовой доле равновесных фаз:

1) вода насыщена фенолом до концентрации c_1, фенол насыщен водой до концентрации c_2:

T, К	280	300	320	335	335	338	341,8
c_1, %	7,9	8,8	11,4	15,5	18,5	22,0	35,9
c_2, %	75,1	70,5	64,0	58,3	54,0	49,5	35,9

2) твердый фенол в равновесии с раствором:

T, К	280	290	300	314
c, %	84,0	91,5	95,3	100

Первая инвариантная точка около 272,1 К: лед, фенол, раствор. Вторая инвариантная точка 274,5 К: фенол, два раствора. Поясните полученную диаграмму. Определите фазовое состояние систем в каждой области диаграммы. Определите состав и число фаз в смеси, содержащей 0,03 кг фенола и 0,07 кг воды при 300 К. Обозначьте точками: *а* — гомогенный раствор, содержащий 80 % фенола при 320 К; *б* — систему, содержащую 50 % фенола, разделяющуюся на два несмешивающихся раствора, содержащих один 9,5, другой 69,0 % фенола; *в* — гомогенный раствор, содержащий 5 % фенола при 320 К. Что будет происходить с каждой из указанных систем, если к ним постепенно добавлять фенол? Растворы, содержащие один 20, а другой 60 % фенола, имеют температуру 340 К. До какой температуры надо охладить каждый из них, чтобы вызвать расслоение системы?

8. Определите число условных термодинамических степеней свободы систем при заданных температуре и составе. Диаграммы плавкости приведены в справочнике [М.].

Система	AgCl—NaCl	AgCl—NaCl	AgCl—NaCl	Al—Si	Al—Si
T, К	1073	873	—	973	1373
Состав, %	50	50	—	30	50
Точка на диаграмме			*а*		*с*

Система	KBr—CuBr	Na—K
T, К	—	—
Состав, %	—	—
Точка на диаграмме	*е*	*с*

9. По диаграмме плавкости системы KBr — CuBr, приведенной в справочнике [М.], определите количество твердой и жидкой фаз, если систему с молярной долей CuBr 20 % нагреть до 773 К. Общая масса системы 2 кг. Определите массу CuBr и KBr в жидкой и твердой фазах, если 2 кг системы с молярной долей CuBr 20 % нагреть до 773 К.

Определите количество компонента, который следует добавить к системе, чтобы она изотермически расплавилась.

10. Представьте кривые охлаждения для системы Na — K, используя диаграммы плавкости в справочнике [М.], если молярная доля CuCl (%): 0; 21; 40; 60; 80; 100.

МНОГОВАРИАНТНАЯ ЗАДАЧА

На основании температур начала кристаллизации двухкомпонентной системы: 1) постройте диаграмму фазового состояния (диаграмму плавкости) системы A — B; 2) обозначьте точками: *I* — жидкий расплав, содержащий *a* % вещества A при температуре T_1; *II* — расплав, содержащий *a* % вещества A, находящийся в равновесии с кристаллами химического соединения; *III* — систему, состоящую из твердого вещества A, находящегося в равновесии с расплавом, содержащим *b* % вещества A; *IV* — равновесие фаз одинакового состава; *V* — равновесие трех фаз; 3) определите состав устойчивого химического соединения; 4) определите качественный и количественный составы эвтектик; 5) вычертите все типы кривых охлаждения, возможные для данной системы, укажите, каким составам на диаграмме плавкости эти кривые соответствуют; 6) в каком фазовом состоянии находятся системы, содержащие *c*, *d*, *e* % вещества A при температуре T_1? Что произойдет с этими системами, если их охладить до температуры T_2? 7) определите число фаз и число условных термодинамических степеней свободы системы при эвтектической температуре и молярной доле компонента A 95 и 5 %; 8) при какой температуре начнет отвердевать расплав, содержащий *c* % вещества A? При какой температуре он отвердеет полностью? Каков состав первых кристаллов? 9) при какой температуре начнет плавиться система, содержащая *d* % вещества A? При какой температуре она расплавится полностью? Каков состав первых капель расплава? 10) вычислите теплоты плавления веществ A и B; 11) какой компонент и сколько его выкристаллизуется из системы, если 2 кг расплава, содержащего *a* % вещества A, охладить от T_1 до T_2?

№ варианта	Системы	Молярная доля A, %	Температура начала кристаллизации, K	Молярная доля A, %	Температура начала кристаллизации, K
1	A — KCl B — $SnCl_2$	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

Продолжение табл.

№ варианта	Системы	Молярная доля А, %	Температура начала кристаллизации, К	Молярная доля А, %	Температура начала кристаллизации, К
2	A—KCl B—$PbCl_2$	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	A—KCl B—$MnCl_2$	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	A—$LiCO_3$ B—K_2CO_3	0	1133	50	788
		9	1055	54,5	778
		20	955	62	765
		33	765	66,6	798
		39,5	773	83,5	911
		44,2	778	100	983
5	A—$MgSO_4$ B—Cs_2SO_4	0	1294	55	1048
		10	1241	60	1053
		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	A—Li_2SO_4 B—Cs_2SO_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
		40	1003	90	910
		50	1011	95	1055
		55	1007	100	1129
7	A—KI B—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

Продолжение табл.

№ варианта	Системы	Молярная доля A, %	Температура начала кристаллизации, K	Молярная доля A, %	Температура начала кристаллизации, K
8	A — CsCl B — $CsCl_2$	0 10 15 20 25 35 40	1147 1124 1089 1059 1102 1155 1166	50 60 70 80 85 95 100	1180 1158 1071 877 862 875,8 876,8
9	A — CsCl B — $SrCl_2$	0 10 20 30 40 45 50	1147 1089 1004 906 964 975 978	55 65 70 75 80 90 100	696 896 827 853 879 960 999
10	A — KCl B — $CaCl_2$	0 5 10 18,5 20 25 35	1043 1023 978 911 828 980 1022	40 45 55 67 70 90 100	1027 1015 961 873 899 1021 1049
11	A — CuCl B — CsCl	0 10 20 35 45 50 60	912 868 814 645 571 549 533	65 66,6 70 75 80 90 100	542 547 541 521 541 623 695
12	A — $CdCl_2$ B — TlCl	0 10 20 28 30 36,5 47	702 656 604 572 589 645 694	50 57,5 67,5 80 85 95 100	699 697 673 754 777 823 841
13	A — $SrBr_2$ B — KBr	0 10 25 29 33,3 40 50	1003 972 872 829 832 826 807	57 66,7 75 82 85 95 100	832 847 843 835 851 897 916

Продолжение табл.

№ варианта	Системы	Молярная доля А, %	Температура начала кристаллизации, К	Молярная доля А, %	Температура начала кристаллизации, К
14	A—$FeCl_3$ B—NaCl	0 13,3 22,2 35,8 37,6 40 47 50,6	1073 1052 1033 989 975 983 999 1003	53 61,6 66,8 74,6 80,6 81,6 84,8 100	983 753 680 641 622 642 697 859
15	A—$FeCl_3$ B—TlCl	0 10 22 26 29 33	702 658 598 535 549 563	35 37 45 52 62 100	525 506 533 553 560 585
16	A—NiF_2 B—KF	0 4,9 9,2 13,4 15,2 18,4 21,8	1121 1099 1060 1120 1141 1168 1193	23,8 26 30,3 37,9 46,7 50,5 58	1212 1224 1289 1359 1397 1403 1391
17	A—KI B—PbI_2	0 10 20 25 30 31 35 40	685 668 640 622 579 594 603 610	45 50 55 60 70 80 90 100	618 622 651 695 773 858 914 959
18	A—$SrBr_2$ B—LiBr	0 5 20 30 34 40	825 813 772 736 720 744	50 54 66,6 85 100	768 773 803 865 916
19	A—$NiNO_3$ B—$RbNO_3$	0 10 20 22 32,5 36 40	585 535,5 489 479 424 438 449,5	50 60 65 70 80 90 100	464 457,6 449 567 598 519,5 527

Продолжение табл.

№ варианта	Системы	Молярная доля А, %	Температура начала кристаллизации, К	Молярная доля А, %	Температура начала кристаллизации, К
20	A — $MgCl_2$ B — TiCl	0 5 15 28 33,3	708 698 682 635 685	50 66,6 75 90 100	767 796 658 950 991
21	A — $MgCl_2$ B — RbCl	0 17,5 22,7 23,7 25,9 28 29 30,4 33,1 35,5	991 868 800 764 746 736 732 743 749 754	36,2 37,5 43,8 50 58,1 65 68,3 78,7 100	759 784 816 823 809 783 821 898 984
22	A — $MnCl_2$ B — RbCl	0 15 22 27 30 32 35 40	999 879 813 749 741 733 713 767	45 50 55 65 68 70 80 100	793 799 797 755 733 743 803 923
23	A — $MgSO_4$ B — K_2SO_4	0 10 20 30 40 50	1349 1308 1236 1123 1019 1103	63,9 66,8 71 75,3 82,3 100	1200 1203 1193 1177 1247 1397
24	A — $PbCl_2$ B — TlCl	0 10 15,5 20 25 30 36,5 40	708 679 661 675 680 676 650 658	50 60 66,6 70 75 80 90 100	680 705 708 707 700 720 752 773

Продолжение табл.

№ варианта	Системы	Молярная доля А, %	Температура начала кристаллизации, К	Молярная доля А, %	Температура начала кристаллизации, К
25	A—NaCl B—$ZnCl_2$	0	595	35	623
		5	589	46	683
		10	577	52,5	769
		15	573	58	813
		25	543	67,7	882
		27	535	100	1073
		30	569		

№ варианта	T_1, К	a	b	c	d	e	T_2, К	№ варианта	T_1, К	a	b	s	d	e	T_2, К
1	493	45	75	5	25	75	463	14	1033	45	95	10	45	75	983
2	753	30	75	5	25	75	703	15	673	30	50	5	30	50	543
3	873	40	80	10	40	80	733	16	1273	15	—	5	20	40	1113
4	923	40	75	10	40	86	768	17	773	40	75	10	40	80	603
5	1173	55	90	10	40	72	1123	18	873	50	80	10	50	90	753
6	1173	40	85	10	40	95	973	19	523	40	75	10	40	95	443
7	723	55	75	10	40	70,5	503	20	923	50	80	10	50	85	703
8	1173	35	90	10	50	75	1093	21	873	40	90	10	50	75	793
9	1073	35	85	5	35	85	923	22	873	30	95	10	40	60	733
10	1023	25	75	5	35	85	923	23	1273	50	90	10	30	85	1073
11	773	55	80	10	25	60	533	24	723	50	85	10	50	75	673
12	773	42	80	10	40	90	643	25	723	35	60	10	20	60	583
13	973	60	90	10	50	75	833						50		

ГЛАВА XVI

ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ЖИДКУЮ И ТВЕРДУЮ ФАЗЫ

Осиовиые уравнеиия и символы

[К., с. 400—402, 405 — 407, 420—423]

Точка на плоскости равностороннего треугольника отражает состав трехкомпонентной системы. Если из точки P (рис. 37, *а*) опустить перпендикуляры на стороны треугольника, то сумма этих отрезков равна высоте треугольника, которая принимается за 100 % (метод Гиббса). Точка на плоскости равностороннего треугольника отражает состав трехкомпонентной системы. Если из точки P (рис. 37, *б*) провести прямые, параллельные основаниям треугольника, то сумма их равна

стороне треугольника, которая принимается за 100% (метод Розебума). Вершины треугольника соответствуют чистым компонентам (характерные точки).

Двухкомпонентные системы отражаются на соответствующих сторонах равностороннего треугольника. Линии, параллельные стороне треугольника, являются геометрическим местом точек, соответствующим системам с постоянным содержанием компонента, против которого лежит сторона треугольника. Прямые, проведенные из вершины треугольника до пересечения с противоположной стороной, являются гео-

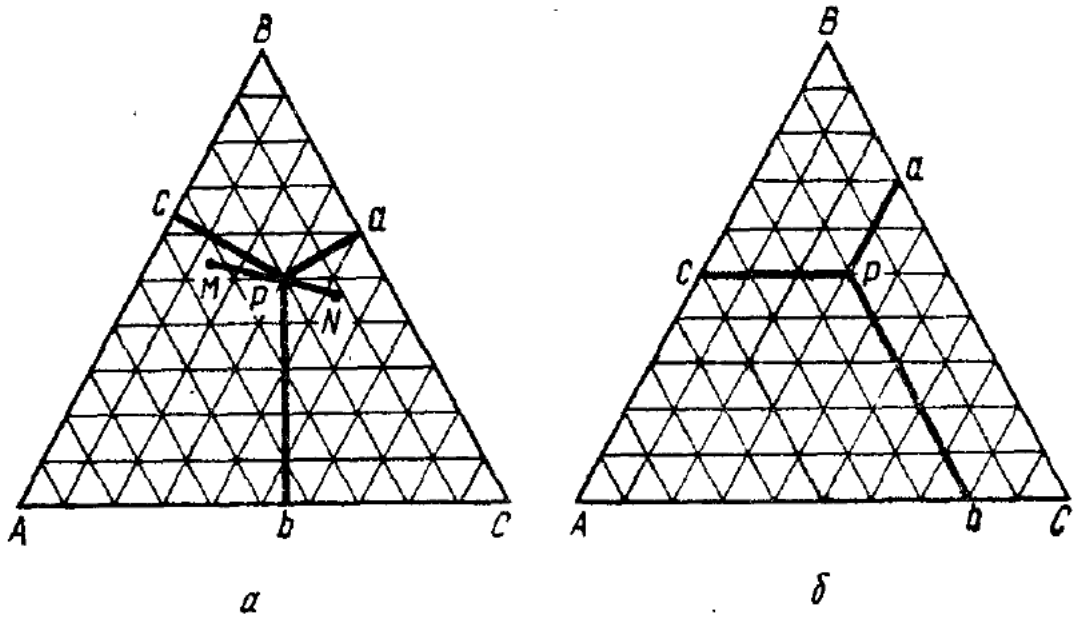


Рис. 37. Изображенне составов трехкомпонентной системы методом Гиббса (*а*) и методом Розебума (*б*)

метрическим местом точек, соответствующих системам, в которых отношение двух компонентов остается постоянным и равным отношению отрезков, на которые делится сторона треугольника (характерные линии).

Пусть общий состав двухкомпонентной системы отражается точкой P (рис. 37, *а*), состав первой фазы (I) отражается точкой M, состав второй (II) фазы — точкой N. Тогда, если массовый состав выражен в процентах, то

$$m_{\mathrm{I}}/m_{\mathrm{II}} = NP/PM, \qquad \text{(XVI.1)}$$

где m_{I} и m_{II} — масса первой и второй фаз. Если молярный состав выражен в процентах, то

$$n_{\mathrm{I}}/n_{\mathrm{II}} = NP/PM, \qquad \text{(XVI.2)}$$

где n_{I} и n_{II} — число молей первой и второй фаз.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. Проанализируйте фазовое состояние неизоморфной трехкомпонентной системы ABC (рис. 38), а также процесс охлаждения системы состава, отраженного на диаграмме точкой *1*.

Р е ш е н и е. Выше поверхностей *adgf*, *bdge* и *cfge* все системы гомогенные — жидкий расплав. Поверхность *adgf* отражает состав расплава, находящегося в равновесии с кристаллами компонента А. Поверхность *bdge* отражает состав расплава, находящегося в равновесии с кристаллами компонента В. Поверхность *cfge* отражает состав расплава, находящегося в равновесии с кристаллами компонента С. Линии пересечения поверхностей *dg*, *fg* и *eg* отражают составы расплавов, находящихся в равновесии с кристаллами двух компонентов. Линия *dg* — в равновесии находятся расплав и кристаллы А и В, линия *eg* — в равновесии находятся расплав и кристаллы В и С, линия *fg* — в равновесии находятся расплав и кристаллы А и С. В точке *g* пересечения линий *dg*, *eg* и *fg* в равновесии находятся расплав и кристаллы трех компонентов А, В и С. Точки *d*, *e* и *f* эвтектики двухкомпонентных систем. Ниже точки *g* — тройной эвтектики — все системы гетерогенные, три твердые фазы.

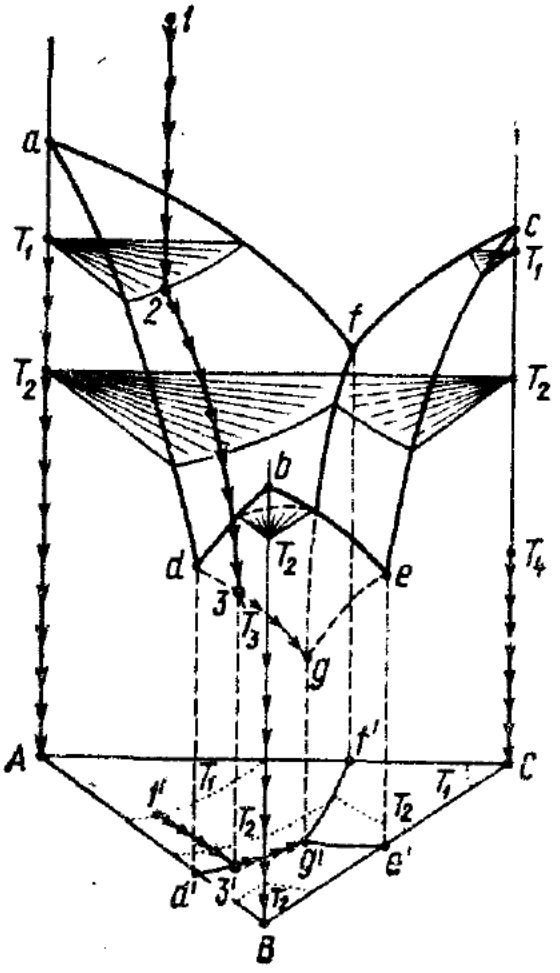


Рис. 38. Диаграмма плавкости неизоморфной трехкомпонентной системы

Проследим изменение фазового состояния системы при ее охлаждении. При охлаждении системы до температуры T_1 система гомогенная, одна жидкая фаза. При температуре T_1 начинается кристаллизация компонента А (точка *2*). Так как из расплава в твердую фазу выделяется только компонент А, то соотношение концентраций компонентов В и С в жидком расплаве не меняется. На плоском треугольнике основания призмы такой процесс отражается линией *1′ — 3′*. Состав расплава меняется по линии *2—3*. В точке *3* расплав становится насыщенным не только компонентом А, но и компонентом В. Точка *3* соответствует температуре T_3. При этой температуре из расплава начинает кристаллизоваться совместно с компонентом А компонент В. Состав расплава меняется по линии *3 — g*. На плоском треугольнике этот процесс отражается также линией *3′ — g′*. Тройная эвтектика (точка *g*) находится при температуре T_4. При температуре T_4 вся система кристаллизуется и будет гетерогенной, трехфазной. При дальнейшем охлаждении системы охлаждаются кристаллы компонентов А, В и С, что отражено на диаграмме стрелками на ребрах призмы. Весь процесс охлаждения системы на рис. 39 отражен стрелками.

2. Определите массу компонента А (рис. 38, точка *1*), который выделится в твердую фазу из 1 кг системы, если ее состав охлажден до

температуры T_2. Проекция изотермы T_2 на основание призмы делит отрезок $1' - 3'$ в соотношении 13:4. Массовый состав выражен в процентах.

Р е ш е н и е. Для определения соотношения массы жидкой и твердой фаз применим правило рычага:

$$m_{тв}(1 - m_{тв}) = 4/13 = 0{,}308;\ m_{гв} = 0{,}308 - 0{,}308\ m_{тв};\ m_{тв} = 0{,}235 \text{ кг}.$$

Так как из системы состава, изображенного точкой 1, в твердую фазу выделяется только компонент А, то масса кристаллов компонента А при температуре T_2 будет 0,235 кг. Масса оставшегося расплава будет 0,765 кг.

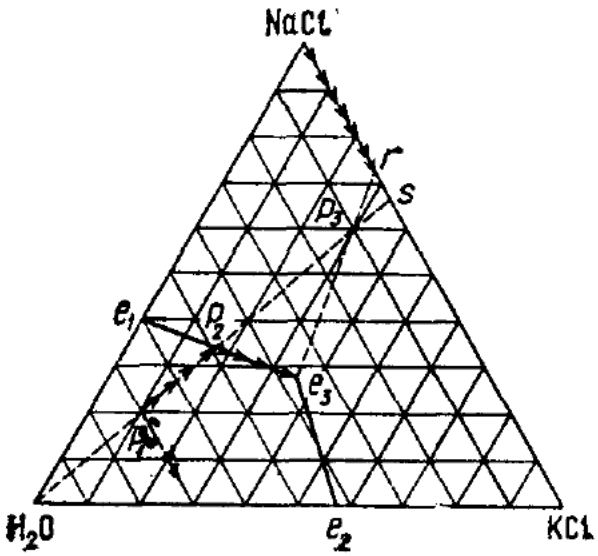


Рис. 39. Изотермическое сечение диаграммы фазового состояния системы NaCl—KCl—H_2O

3. Система NaCl — KCl — H_2O неизоморфная. Между компонентами не образуется химических соединений. Исходная система состоит из 10 кг KCl, 20 кг NaCl и 70 кг H_2O. Растворимости в воде при 373 К KCl — 56,2 кг, NaCl — 39,4 кг в 100 кг раствора. Совместная растворимость 27,39 кг NaCl + 35,16 кг KCl в 100 кг раствора. 1. Постройте диаграмму фазового состояния системы, считая линии растворимости прямыми. 2. Определите массу испарившейся воды и состав раствора до начала кристаллизации. 3. Какая соль, NaCl или KCl, начнет кристаллизоваться из раствора при изотермическом испарении воды из исходной системы? 4. Какое количество воды испарится до начала кристаллизации обеих солей? 5. Сколько килограммов NaCl и KCl выделится из системы в твердую фазу, если из системы испарить 95 % воды, содержащейся в исходной системе?

Р е ш е н и е. На основании заданных составов исходной системы, двойных эвтектик NaCl — H_2O и KCl — H_2O и тройной эвтектики NaCl — KCl — H_2O и на треугольную плоскую диаграмму наносим соответственно точки p_1, e_1, e_2 и e_3. Соединим прямыми e_1 и e_3, e_2 и e_3 (рис. 39). Так как из раствора, состав которого на диаграмме фазового состояния отражен точкой p_1, испаряется только вода, то соотношение NaCl и KCl в системе остается при этом без изменения. Процесс испарения отражается продолжением линии, соединяющей точку p_1 с вершиной треугольника H_2O, т. е. линией $p_1 - p_2$. В точке p_2 раствор становится насыщенным NaCl и начинает кристаллизоваться. Определим, сколько воды испарится в процессе, отраженном на диаграмме линией $p_1 - p_2$. Определим состав точки p_2: 16,5 % KCl, 33,5 % NaCl и 50% H_2O. Рассчитаем массу воды в системе, соответствующей точке p_2: для состава p_2 (10 + 20) кг соли составляют 50%, а x кг воды составляют остальные 50 %. Откуда $x = 30$ кг. Таким образом, в системе состава p_2 после испарения во-

ды останется 10 кг KCl, 20 кг NaCl и 30 кг H_2O. Из системы испарилось 40 кг воды до начала кристаллизации NaCl. Так как из системы в твердую фазу будет выделяться NaCl по мере испарения воды, то состав системы будет обогащаться KCl. Этот процесс изобразится линией p_2—p_3. В точке e_3 начнется совместная кристаллизация и NaCl, и KCl. Определим массу воды, испарившуюся из системы до начала кристаллизации обеих солей. Так как из раствора кристаллизуется только NaCl (линия $p_1 - p_2$), то весь KCl остается в растворе. В точке e_3 массовая доля NaCl—27,39 %, KCl—35,16 % и H_2O—37,45 %.

10 кг KCl в растворе состава e_3 составляют 35,16 %
x » H_2O » » » e_3 » 37,45 %

Отсюда x = 10,65 кг H_2O останется в растворе. Испарится воды 70—10,65 = 59,35 кг.

Чтобы определить массы NaCl и KCl, которые выкристаллизуются из системы при испарении из нее 95 % воды, рассчитаем состав полученной системы. Общий состав будет 10 кг KCl, 20 кг NaCl и 70·0,05 = = 3,50 кг H_2O, а массовая доля будет (%): KCl—29,85; NaCl—59,70; H_2O — 10,45. На диаграмме этот состав изобразится точкой p_3. Соединим линией точку e_3 с p_3 и продолжим эту линию до пересечения с основанием треугольника NaCl — KCl. Получим точку r. Масса солей, выделившихся в твердую фазу, так относится к массе всей системы, как длина отрезка p_3e_3 относится к длине отрезка re_3, что соответствует 0,702. Общая масса системы составляет 33,5 кг. Масса твердой фазы 33,5·0,702 = 23,52 кг, масса оставшегося раствора 33,5 —23,52 = 9,98 кг.

Состав твердой фазы определяется на диаграмме точкой r, соответствующей 73 % NaCl и 27 % KCl. В твердой фазе будет 17,17 кг NaCl и 6,35 кг KCl. Раствор имеет состав тройной эвтектики. Масса раствора 9,98 кг. Он содержит 2,80 кг NaCl, 3,68 кг KCl и 3,50 H_2O. При испарении всей воды, содержащейся в исходном растворе, состав системы будет отражаться на диаграмме точкой s.

ЗАДАЧИ

1. Система состоит из солей S_I и S_{II} с одноименным ионом и воды. Состав системы (%): S_I — 20; S_{II} — 25; H_2O — 55. Составы эвтектики: S_I H_2O, S_{II} H_2O содержат 60 % и 50 % S соответственно. Состав тройной эвтектики (%): S_I — 50; S_{II} — 25; H_2O — 25. Начертите изотермическое сечение диаграммы фазового состояния при температуре выше температуры кристаллизации воды, но ниже температуры кристаллизации двойной эвтектики соль — соль. Проследите процесс изотермического испарения воды из системы.

2. Проследите на диаграмме фазового состояния системы, состоящей из двух солей с одноименным ионом S_I, S_{II} и H_2O, изотермическое испарение воды из раствора, содержащего 15 % S_I, 25 % S_{II} и 60 % H_2O. Растворимость соли S_I в воде 45%, а соли S_{II} 50 %. Совместная растворимость солей S_I и S_{II} 40 и 25 % соответственно. Изображая ли-

нии растворимости прямыми, определите, какая соль начнет кристаллизоваться первой из системы при изотермическом испарении воды, какое количество воды надо испарить из 1 кг указанной системы до начала появления первого кристалла, какое количество воды надо испарить до начала совместной кристаллизации солей S_{II} и S_2?

3. На основании изотермического сечения диаграммы фазового состояния системы Tl_2Cl_2 — $Tl(NO_3)_2$ — Tl_2SO_4? которая приведена в справочнике [М.], определите массу Tl_2SO_4, выкристаллизовавшуюся из системы, состоящей из 20 % Tl_2Cl_2, 20% $Tl_2(NO_3)_2$ и 60% Tl_2SO_4, при охлаждении ее до 400° С.

МНОГОВАРИАНТНАЯ ЗАДАЧА

Трехкомпонентная система H_2O — А — В, где А и В — соли, не образующие химических соединений между собой и с водой.

1. По заданным значениям концентраций эвтектик соль — вода и сройной эвтектики вычертите диаграмму изотермического сечения тистемы при температуре выше температуры плавления воды, но ниже температуры эвтектики соль — вода.

2. Нанесите на диаграмму точку *p*, соответствующую составу исходной системы.

3. Какая соль и в каком количестве выделится из 1 кг системы при изотермическом испарении воды в чистом виде?

4. Определите массу солей А и В, которая будет выделена в твердую фазу при испарении из системы 90 % воды, содержащейся в исходной системе?

5. Рассчитайте соотношение солей А : В в твердой фазе после испарения из системы 90 % воды.

№ варианта	Массовая доля системы в точке *p*, %		Массовая доля эвтектик, %		Массовая доля тройной эвтектики, %			№ варианта	Массовая доля системы в точке *p*, %		Массовая доля эвтектик, %		Массовая доля тройной эвтектики, %		
	А	В	А	В	А	В	H_2O		А	В	А	В	А	В	H_2O
1	30	10	70	50	40	30	30	14	20	20	80	60	30	40	30
2	20	10	80	60	40	30	30	15	20	10	60	80	40	30	30
3	10	10	60	80	30	30	40	16	10	30	50	70	40	20	40
4	20	30	50	70	20	50	30	17	10	20	70	50	40	40	20
5	20	20	70	50	20	30	50	18	10	40	80	60	40	40	20
6	20	10	40	50	40	30	30	19	30	10	60	80	30	40	30
7	10	30	60	80	30	30	40	20	20	10	50	70	40	40	20
8	10	20	50	70	30	40	30	21	10	10	70	50	50	30	20
9	10	40	70	50	30	30	40	22	20	30	80	60	50	30	20
10	30	10	80	60	30	40	30	24	20	20	60	80	30	30	40
11	20	10	60	80	50	30	20	24	30	10	50	70	50	20	30
12	10	10	50	70	40	30	30	25	10	20	70	50	50	20	30
13	20	30	70	50	40	30	30								

ГЛАВА XVII
ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Основные уравнения и символы
[К., с. 429—437, 446—451; Г., т. 1, с. 261—326]

Закон действующих масс для реакции, записанной в общем виде

$$\nu_A A + \nu_B B \rightleftarrows \nu_D D + \nu_E E \qquad (a)$$

и протекающей в газовой фазе, при условиях, для которых применимы законы идеального газообразного состояния:

$$K_c = c_D^{\nu_D} c_E^{\nu_E} / c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B}, \qquad (XVII.1)$$

где c_i — равновесная молярная концентрация i-го компонента;

$$c_i = P_i/RT, \qquad (XVII.2)$$

где P_i — равновесное парциальное давление i-го компонента:

$$K_P = P_D^{\nu_D} P_E^{\nu_E} / P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}, \qquad (XVII.3)$$

$$P_i = x_i P, \qquad (XVII.4)$$

$$K_P = \frac{x_D^{\nu_D} x_E^{\nu_E}}{x_A^{\nu_A} x_B^{\nu_B}} P^{\nu_D + \nu_E - \nu_A - \nu_B} = \frac{x_D^{\nu_D} x_E^{\nu_E}}{x_A^{\nu_A} x_B^{\nu_B}} P^{\Delta\nu}, \qquad (XVII.5)$$

где x_i — равновесная молярная доля i-го компонента в идеальном газообразном состоянии; P — общее давление равновесной смеси; $\Delta\nu$ — разность стехиометрических коэффициентов веществ;

$$\Delta\nu = \sum_i (\nu_i)_{кон} - \sum (\nu_i)_{нач}, \qquad (XVII.6)$$

где ν_i — стехиометрический коэффициент компонента химической реакции;

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{n_A + n_B + n_E + n_D + n_{ин}}, \qquad (XVII.7)$$

где n_i — количество молей i-го компонента в равновесной смеси; $n_{ин}$ — количество молей инертного газа (газа, не участвующего в химической реакции).

Связь между константой равновесия, выраженной через парциальные давления, и константой равновесия, выраженной через концентрации, описывается уравнением

$$K_P = K_c (RT)^{\Delta\nu}. \qquad (XVII.8)$$

Константу равновесия можно выразить через степень превращения α. Так, например, для реакции

$$A + 2B = 2D \qquad (б)$$

$$K_P = [\alpha^2 (3-\alpha)]/(1-\alpha)^3 P, \qquad (XVII.9)$$

$$\alpha_A = \Delta n_A / n_A^0; \ \alpha_B = \Delta n_B / n_B^0, \qquad (XVII.10)$$

где α_A, α_B — доля исходного вещества, претерпевшего превращение (степень превращения); Δn_A, Δn_B — количества молей компонентов A и B, претерпевших превращение;

$$\Delta n_A = n_A^0 - n_A; \ \Delta n_B = n_B^0 - n_B; \qquad (XVII.11)$$

n_A^0, n_B^0 — количества молей веществ A и B в исходном состоянии системы; n_A, n_B — количества молей вещества A и B в равновесном состоянии системы. Если вещества A и B взяты в стехиометрическом соотношении, то

$$n_B^0 = 2n_A^0 \qquad (XVII.12)$$

и

$$\alpha_B = 2(\Delta n_A)/2n_A^0 = \alpha_A. \qquad (XVII.13)$$

Мера протекания реакции (глубина реакции)

$$\xi = -\Delta n_i / \nu_i. \qquad (XVII.14)$$

Для реакции (б)

$$\xi = \Delta n_A / 1 = \Delta n_B / 2, \qquad (XVII.15)$$

отсюда

$$\xi = \alpha. \qquad (XVII.16)$$

Уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа для реакции (а)

$$\Delta G_{P,T} = RT \ln \frac{P_D^{\nu_D} P_E^{\nu_E}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}} - RT \ln K_P, \qquad (XVII.17)$$

$$\Delta A_{V,T} = RT \ln \frac{c_D^{\nu_D} c_E^{\nu_E}}{c_A^{\nu_A} c_B^{\nu_B}} - RT \ln K_c, \qquad (XVII.18)$$

где P_A, P_B, P_D, P_E — произвольные парциальные давления исходных веществ и продуктов реакции; c_A, c_B, c_D, c_E — молярные концентрации начальных веществ и продуктов реакции;

$$\Delta A_{V,T} = \Delta G_{P,T} \qquad (XVII.19)$$

— $\Delta G_T = -\Sigma \nu_i \mu_i$ — химическое сродство.

Для стандартного состояния системы

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_P, \qquad (XVII.20)$$

$$\Delta A^0 = -RT \ln K_c, \qquad (XVII.21)$$

$$\Delta A^0 \neq \Delta G^0, \qquad (XVII.22)$$

где $-\Delta G_T^0 = -\Sigma \nu_i \mu_i^0$ — стандартное химическое сродство. В СИ уравнение (XVII.20) принимает вид

$$\Delta G_{T\,(\text{СИ})}^0 = \Delta G_{T\,(\text{атм})}^0 + \Delta\nu\, RT \ln 1{,}0133 \cdot 10^5, \qquad \text{(XVII.23)}$$

где индексы (СИ) и (атм) указывают, что равновесные давления выражены в паскалях и атмосферах соответственно.

Расчет энергии Гиббса ΔG_{298}^0 для реакций при стандартном состоянии и 298 К

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298\,\Delta S_{298}^0, \qquad \text{(XVII.24)}$$

где ΔH_{298}^0—энтальпия реакции при стандартных условиях и при 298 К; ΔS_{298}^0 — энтропия химической реакции при стандартных условиях и 298 К.

Расчет энергии Гиббса ΔG_T^0 для реакции квантовостатистическим методом

$$\frac{\Delta G_T^0}{T} = \Delta\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right) + \frac{\Delta H_0^0}{T}, \qquad \text{(XVII.25)}$$

где $\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right)$ — приведенная энергия Гиббса; ΔH_0^0 — гипотетический тепловой эффект реакции при абсолютном нуле в идеальном газообразном состоянии;

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_T^0 - \Delta\,(H_T^0 - H_0^0). \qquad \text{(XVII.26)}$$

Величины $(H_T^0 - H_0^0)$ вычисляются квантовостатистическим методом.

Расчет энергии Гиббса ΔG_T^0 для реакции термодинамическим методом (методом Темкина — Шварцмана):

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{0} \Delta C_P\, \mathrm{d}\,T - T \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_P}{T}\, \mathrm{d}\,T. \qquad \text{(XVII.27)}$$

После подстановки зависимости ΔC_P^0 от температуры, выраженной уравнением

$$\Delta C_P^0 = \Delta a + \Delta b\,T + \Delta c\,T^2 + \Delta d\,T^3 + \frac{\Delta c'}{T^2}, \qquad \text{(XVII.28)}$$

в уравнение (XVII. 27) получим

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\,\Delta S_{298}^0 - T\,(M_0\,\Delta a + M_1\,\Delta b + \\ + M_2\,\Delta c + M_3\,\Delta d + M_{-2}\,\Delta c'). \qquad \text{(XVII.29)}$$

Коэффициенты M_0, M_1, M_2, M_3 и M_{-2} вычислены и приводятся в справочниках для ряда температур.

Зависимость константы равновесия реакции от температуры выражается уравнением изобары (изохоры) Вант-Гоффа в дифференциальном виде:

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \qquad \text{(XVII.30)}$$

$$\frac{\mathrm{d}\ln K_c}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta U^0}{RT^2}. \qquad \text{(XVII.31)}$$

Уравнения (XVII.30) и (XVII.31) можно проинтегрировать для следующих условий:

1) $\Delta H^0 = \text{const}; \quad \Delta C_p^0 = 0; \quad \lg K_P = -\frac{\Delta H^0}{2{,}3026RT} + \text{const};$ (XVII.32)

2) $\Delta H^0 \neq \text{const}; \ \Delta C_p^0 = \text{const}; \ \Delta C_P = \Delta a; \quad \lg K_P = \frac{A}{T} + B\lg T + C$ (XVII.33)

или

$$\lg K_P = \frac{\Delta H^0_{298} - \Delta a_{298}}{2{,}3026RT} + \frac{\Delta a}{R}\lg T + \text{const}; \qquad \text{(XVII.34)}$$

3) $\Delta H^0 \neq \text{const}; \quad \Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta b\, T,$

$$\lg K_P = \frac{A}{T} + B\lg T + DT + C \qquad \text{(XVII.35)}$$

или

$$\lg K_P = \frac{\Delta a\, 298 + \frac{\Delta b}{2} 298^2}{2{,}3026RT} + \frac{\Delta a}{R}\lg T + \frac{\Delta b}{2\cdot 2{,}3026R} T + \text{const}; \qquad \text{(XVII.36)}$$

4) $\Delta H^0 \neq \text{const}; \quad \Delta C_p^0 = \Delta a + \Delta b\, T + \Delta c\, T^2 + \frac{\Delta c'}{T^2};$

$$\lg K_P = \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C + D\lg T + ET + FT^2. \qquad \text{(XVII.37)}$$

Равновесие в газовой фазе при средних давлениях рассчитывают следующим образом.

Константа равновесия для реакции (а) будет

$$K_f = f_{\mathrm{D}}^{\nu_{\mathrm{D}}} f_{\mathrm{E}}^{\nu_{\mathrm{E}}} / f_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}} f_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}} = K_x K_\gamma P^{\Delta\nu}, \qquad \text{(XVII.38)}$$

где

$$K_x = x_{\mathrm{D}}^{\nu_{\mathrm{D}}} x_{\mathrm{E}}^{\nu_{\mathrm{E}}} / x_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}} x_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}}; \qquad \text{(XVII.39)}$$

$$K_\gamma = \gamma_{\mathrm{D}}^{\nu_{\mathrm{D}}} \gamma_{\mathrm{E}}^{\nu_{\mathrm{E}}} / \gamma_{\mathrm{A}}^{\nu_{\mathrm{A}}} \gamma_{\mathrm{B}}^{\nu_{\mathrm{B}}}; \qquad \text{(XVII.40)}$$

$$\gamma_i = f_i / P; \qquad \text{(XVII.41)}$$

f_i — фугитивность i-го компонента в равновесной смеси. Без большой погрешности можно принять

$$f_i = f^0 \gamma_i x_i, \qquad \text{(XVII.42)}$$

где f_i^0 — фугитивность чистого i-го компонента при давлении равновесной смеси, или

$$f_i = P \gamma_i x_i; \qquad \text{(XVII.43)}$$

коэффициент активности γ_i определяют по методу соответственных состояний.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. Вычислите степень превращения α исходных веществ реакции A + 4B = D, глубину реакции ξ и равновесный выход конечного продукта реакции D (x_D 100), если начальные количества исходных веществ: $n_A^0 = 1{,}000$ моль, $n_B^0 = 12{,}000$ моль. При достижении равновесия $n_A = 0{,}025$; $n_B^0 = 8{,}100$; $n_D = 0{,}975$ моль.

Р е ш е н и е. Согласно уравнению (XVII.10) степень превращения будет

$$a_A = \frac{1{,}000 - 0{,}025}{1} = 0{,}975; \quad a_B = \frac{12{,}000 - 8{,}100}{12} = 0{,}325.$$

Глубину реакции вычислим по уравнению (XVII.14):

$$\xi = \frac{n_A^0 - n_A}{1} = \frac{n_B^0 - n_B}{4} = \frac{1{,}000 - 0{,}025}{1} = \frac{12{,}00 - 8{,}100}{4} = 0{,}975.$$

Равновесный выход вещества D определим по молярной доле этого вещества в равновесном состоянии системы:

$$x_D = \frac{n_D}{n_A + n_B + n_D} = \frac{0{,}975}{0{,}025 + 8{,}100 + 0{,}975} = 0{,}107.$$

Равновесный выход вещества D составит $0{,}107 \cdot 100 = 10{,}7$ %.

2. Рассчитайте константу равновесия K_c реакции A + 4B = D, если объем реакционного сосуда $V = 0{,}05$ м^3.

Р е ш е н и е. Согласно уравнению (XVII.1)

$$K_c = \frac{c_D}{c_A c_B^4} = \frac{n_D/V}{n_A/V\,(n_B/V)^4} = \frac{0{,}975 \cdot 50^4}{0{,}025 \cdot 8{,}100^4} = 5{,}66 \cdot 10^4 \text{ (моль/л)}^{-4}.$$

3. Константа равновесия реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ при 693 К $K_c = 50{,}25$. Вычислите массу образующегося иодида водорода, если в сосуд вместимостью 10^{-3} м^3 введено $0{,}846 \cdot 10^{-3}$ кг I_2 и $0{,}0212 \cdot 10^{-3}$ кг H_2.

Р е ш е н и е. Определим количество молей исходных веществ:

$$n^0_{H_2} = \frac{0{,}0212 \cdot 10^{-3}}{2} 10^3 = 0{,}0106 \text{ моль } H_2,$$

$$n^0_{I_2} = \frac{0{,}846 \cdot 10^{-3}}{254} 10^3 = 0{,}00333 \text{ моль } I_2,$$

H_2	+	I_2	$= 2HI$	
$10{,}6 \cdot 10^{-3}$		$3{,}33 \cdot 10^{-3}$	0	—число молей в исходном состоянии системы
$10{,}6 \cdot 10^{-3} - x$		$3{,}33 \cdot 10^{-3} - x$	$2x$	—число молей в равновесном состоянии системы

$$x = n^0_i - n_i.$$

По уравнению (XVII.1) находим K_c:

$$K_c = \frac{(n_{HI}/V)^2}{(n_{H_2}/V)(n_{I_2}/V)} = \frac{4x^2/(10^{-3})^2}{[(10{,}6 \cdot 10^{-3} - x)/10^{-3}][(3{,}33 \cdot 10^{-3} - x)/10^{-3}]} = 50{,}25.$$

Решение этого уравнения дает

$$46{,}25x^2 - 0{,}7015x + 1{,}7737 \cdot 10^{-3} = 0.$$

Откуда

$$x_{1,2} = \frac{0{,}7015 \pm \sqrt{0{,}7015^2 - 4 \cdot 1{,}7737 \cdot 10^{-3} \cdot 46{,}25}}{2 \cdot 46{,}25} =$$

$$= \frac{0{,}7015 \pm 0{,}4049}{92{,}50};$$

$$x_1 = 11{,}961 \cdot 10^{-3}; \quad x_2 = 3{,}206 \cdot 10^{-3}.$$

Первый корень x_1 не имеет физического смысла, так как величина x не может быть больше $n^0_{H_2}$; $x_2 = 3{,}206 \cdot 10^{-3}$ моль. Масса HI, полученная в результате установления состояния равновесия, составит $m_{HI} = 2x\,M_{HI} = 2 \cdot 3{,}206 \cdot 10^{-3} \cdot 128 \cdot 10^{-3} = 0{,}821 \cdot 10^{-3}$ кг.

4. В закрытом сосуде вместимостью 0,05 м³ находится 1 моль вещества A и 12 моль вещества B. В результате реакции $A + 4B = D$ установилось равновесие. Общее давление в равновесном состоянии системы составляет $4{,}51 \cdot 10^5$ Па. Вычислите равновесные концентрации всех реагентов при 298 K. Система подчиняется законам идеального газообразного состояния.

Р е ш е н и е. Согласно уравнению реакции приведем количество молей в начальный момент и в состоянии равновесия:

A	+	$4B$	$= D$	
1		12	0	—количество молей в исходном состоянии системы
$1 - x$		$12 - 4x$	x	—количество молей в равновесном состоянии системы

$$\Sigma n_i = 1 - x + 12 - 4x + x = 13 - 4x.$$

По уравнению Менделеева — Клапейрона $PV = \sum_i n_i RT$:

$$\sum_i n_i = 13 - 4x = \frac{4{,}51 \cdot 10^5 \cdot 0{,}05}{8{,}3143 \cdot 298} = 9{,}10 \text{ моль},$$

$$x = \frac{13 - 9 \cdot 10}{4} = 0{,}975 \text{ моль}.$$

Равновесные концентрации определим по уравнению

$$c_A = \frac{1 - 0{,}975}{0{,}05} = 0{,}5 \text{ моль/м}^3,$$

$$c_B = \frac{12 - 4 \cdot 0{,}975}{0{,}05} = 162 \text{ моль/м}^3,$$

$$c_D = \frac{0{,}975}{0{,}05} = 19{,}5 \text{ моль/м}^3.$$

5. При 693 К водород и иод находятся в закрытом сосуде. В исходном состоянии системы парциальные давления $P_{H_2} = 0{,}4521 \cdot 10^5$ и $P_{I_2} = 0{,}1682 \cdot 10^5$ Па. Равновесное парциальное давление HI $P_{HI} = 0{,}3222 \cdot 10^5$ Па. Вычислите равновесные парциальные давления H_2 и I_2 и константу равновесия.

Р е ш е н и е. Убыль парциальных давлений водорода и иода равна между собой (ΔP_{H_2} и ΔP_{I_2}):

$$P'_{H_2} = P_{H_2} - \Delta P_{H_2}; \quad P'_{I_2} = P_{I_2} - \Delta P_{I_2},$$

где P'_{H_2} и P'_{I_2} — равновесные парциальные давления водорода и иода. Парциальное давление образовавшегося HI равно удвоенной убыли пациального давления водорода:

$$P'_{HI} = 2\Delta P_{H_2} = 2\Delta P_{I_2}; \quad \Delta P = 0{,}3222 \cdot 10^5 / 2 = 0{,}1611 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Тогда

$$P'_{H_2} = 0{,}4221 \cdot 10^5 - 0{,}1611 \cdot 10^5 = 0{,}2910 \cdot 10^5 \text{ Па},$$

$$P'_{I_2} = 0{,}1682 \cdot 10^5 - 0{,}1611 \cdot 10^5 = 0{,}0071 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Вычислим K_P по уравнению (XVII.3):

$$\frac{(P'_{HI})^2}{P'_{H_2} P'_{I_2}} = \frac{(0{,}3222 \cdot 10^5)^2}{0{,}2910 \cdot 10^5 \cdot 0{,}0071 \cdot 10^5} = 50{,}25.$$

6. Процесс получения хлора окислением хлороводорода протекает по уравнению реакции

$$4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$$

При смешении 1,000 моль HCl с 0,480 моль O_2 образуется 0,402 моль Cl_2. Вычислите K_P, если система находится при $P = 1{,}0133 \cdot 10^5$ Па и 659 К.

Р е ш е н и е. На образование 0,402 моль Cl_2 расходуется 0,804 моль HCl и 0,201 моль O_2. В равновесном состоянии будет:

$$n_{Cl_2} = n_{H_2O} = 0{,}402 \text{ моль},$$

$$n_{HCl} = 1{,}000 - 0{,}804 = 0{,}196 \text{ моль},$$

$$n_{O_2} = 0{,}480 - 0{,}201 = 0{,}279 \text{ моль},$$

$$\Sigma n_i = 0{,}196 + 0{,}279 + 0{,}402 + 0{,}402 = 1{,}279 \text{ моль}.$$

Отнесем рановесные парциальные давления к давлению 1 атм:

$$P_{H_2O} = 0{,}402/1{,}279 = 0{,}314,$$

$$P_{Cl_2} = 0{,}402/1{,}279 = 0{,}314,$$

$$P_{HCl} = 0{,}196/1{,}279 = 0{,}153,$$

$$P_{O_2} = 0{,}279/1{,}279 = 0{,}218,$$

тогда

$$K_P = \frac{0{,}314^2 \cdot 0{,}314^2}{0{,}153^4 \cdot 0{,}218} = 81{,}376 \text{ [атм}^{-1}\text{]}.$$

7. При 823 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па степень диссоциации фосгена на оксид углерода и хлор равна 77 %. Определите K_P и K_c.

Р е ш е н и е. Процесс диссоциации можно записать: $COCl_2 = CO + Cl_2$. Равновесное парциальное давление равно общему давлению, умноженному на равновесную молярную долю:

$$P_{CO} = P x_{CO};\ P_{Cl_2} = P x_{Cl_2};\ P_{COCl_2} = P x_{COCl_2}$$

$COCl_2$	=	CO	+	Cl_2	
1		0		0	— исходное количество молей
$1-\alpha$		α		α	— равновесное количество молей

$$\Sigma n_i = 1 - \alpha + \alpha + \alpha = 1 + \alpha.$$

Отсюда равновесные парциальные давления, отнесенные к давлению 1 атм, будут:

$$P_{CO} = P_{Cl_2} = P\frac{\alpha}{1+\alpha}; \quad P_{COCl_2} = P\frac{1-\alpha}{1+\alpha};$$

$$K_P = \frac{P^2\alpha^2(1-\alpha)}{(1-\alpha)^2 P(1-\alpha)} = P\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} = \frac{0{,}77^2}{1-0{,}77^2} = 1{,}456 \text{ атм},$$

$$K_c = K_P (RT)^{-\Delta\nu} = 1{,}456\,(8{,}3143 \cdot 823)^{-1} = 0{,}02157 \text{ моль/л},$$

8. В реакции, протекающей по уравнению

$$3Fe + 4H_2O = Fe_3O_4 + 4H_2$$

при исходном давлении водяного пара $1{,}3325 \cdot 10^5$ Па после достижения равновесия при 473 К равновесное парциальное давление образующегося водорода составляет $1{,}2717 \cdot 10^5$ Па. Определите выход водоро-

да, если в сосуд вместимостью $2 \cdot 10^{-3}$ м^3, содержащий металлическое железо, введен водяной пар под давлением $3{,}0399 \cdot 10^5$ Па при 473 К.

Р е ш е н и е. Так как концентрации металлического железа и оксида железа Fe_3O_4 в газовой фазе практически постоянны, то константа равновесия реакции может быть записана так:

$$K_P = P^4_{H_2}/P^4_{H_2O} \text{ или } K'_P = P_{H_2}/P_{H_2O},$$

где $K'_P = K^{0{,}25}_P$. Реакция идет без изменения объема, поэтому при достижении равновесия $P_{H_2O} = 1{,}3325 \cdot 10^5 - 1{,}2717 \cdot 10^5 = 0{,}0608 \cdot 10^5$ Па = = 0,0600 атм.

$$P_{H_2} = 1{,}2717 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1{,}2550 \text{ атм}; \quad K'_P = \frac{1{,}2550}{0{,}0600} = 20{,}917.$$

Количество молей образовавшегося водорода определим по уравнению Менделеева — Клапейрона

$$n_{H_2} = P_{H_2} V/RT,$$

$$P_{H_2} = P_{H_2O} K'_P = (3{,}0399 \cdot 10^5 - P_{H_2}) K'_P,$$

$$P_{H_2} = \frac{3{,}0399 \cdot 10^5}{1 + K'_P} = \frac{3{,}0399 \cdot 10^5 \cdot 20{,}916}{21{,}916} = 2{,}9012 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Количество водорода будет

$$G_{H_2} = 2n_{H_2} = 2\,\frac{2{,}9012 \cdot 10^5 \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{8{,}3143 \cdot 473} = 0{,}295 \text{ г} = 0{,}295 \cdot 10^{-3} \text{ кг}.$$

9. Вычислите равновесный выход NO_2 по реакции $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ при $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па и 298 К.

Р е ш е н и е. Для определения равновесного выхода необходимо знать константу равновесия реакции. Воспользуемся данными справочника [М.] и рассчитаем энергию Гиббса по уравнению

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - 298 \Delta S^0_{298}.$$

Вещество	NO_2	N_2O_4
$\Delta H^0_{f,\,298}$, кДж/моль	33,89	9,37
S^0_{298}, Дж/(моль·К)	240,45	304,3

$$\Delta H^0_{298} = 58{,}41 \text{ кДж}; \quad \Delta S^0_{298} = 176{,}6 \text{ Дж};$$

$$\Delta G^0_{298} = 58{,}41 \cdot 10^3 - 298 \cdot 176{,}6 = 5{,}78 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

По уравению (XVII.20) вычислим K_P

$$\lg K_P = -\frac{5780}{2{,}3026 \cdot 8{,}3143 \cdot 298} = -1{,}0131 = \bar{2}{,}9869; \quad K_P = 0{,}0970;$$

$$K_P = \frac{P\, x^2_{NO_2}}{1 - x_{NO_2}} = 0{,}0970; \quad x^2_{NO_2} = 0{,}0970 - 0{,}0970 x_{NO_2};$$

$$x^2_{NO_2} + 0{,}0970 x_{NO_2} - 0{,}0970 = 0.$$

Решение уравнения второй степени дает два корня, один из них не имеет физического смысла. Тогда $x_{NO_2} = 0{,}2667$; молярная доля в равновесии составляет $x_{NO_2} \cdot 100 = 26{,}67$ %.

10. Определите константу равновесия K_P при 1000 К реакции окисления аммиака:

$$NH_3 + {}^3/_4 O_2 = {}^1/_2 N_2 + {}^3/_2 H_2O$$

Для расчета использовать константы равновесия реакций образования аммиака и воды из простых веществ при 1000 К:

$${}^1/_2 N_2 + {}^3/_2 H_2 = NH_3, \qquad K_{P_1} = 5{,}69 \cdot 10^{-4},$$

$${}^1/_2 O_2 + H_2 = H_2O \text{ (г)} \qquad K_{P_2} = 1{,}16 \cdot 10^{10}$$

(давление выражено в атмосферах).

Р е ш е н и е. Выведем уравнение, связывающее искомую величину K_P с известными значениями K_{P_1} и K_{P_2}:

$$\Delta G^0 = \frac{3}{2} \Delta G^0_{f,\,H_2O} - \Delta G^0_{f,\,NH_3},$$

где $\Delta G^0_{f,i}$ — стандартное изменение энергии Гиббса при образовании данного вещества из простых веществ; ΔG^0 — стандартное изменение энергии Гиббса реакции окисления аммиака,

$$-RT \ln K_P = -\frac{3}{2} RT \ln K_{P_2} + RT \ln K_{P_1}$$

или

$$K_P = \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} = \frac{(1{,}16 \cdot 10^{10})^{3/2}}{5{,}69 \cdot 10^{-4}} = 2{,}196 \cdot 10^{18}.$$

11. 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 (моль/л): H_2 — 2; 1,5; 1,0; I_2 — 5; 0,25; 2,0; HI — 10; 5; 10. Вещества в реакционный сосуд поступают из бесконечно больших емкостей. Иодид водорода выводится из реакционного сосуда в емкость бесконечно большого объема, где его концентрация c_{HI}.

Р е ш е н и е. Воспользуемся уравнением изотермы Вант-Гоффа

$$\Delta G = \Delta A = RT \left(\ln \frac{[HI]^2}{[H_2]\,[I_2]} - \ln K_c \right)$$

и вычислим ΔG или ΔA. Установим знак этой величины. Для этого рассчитаем $\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$ и сопоставим эти величины с K_c:

1) для первых произвольных концентраций

$$\frac{10^2}{2 \cdot 5} = 10 < 50, \quad \Delta G < 0;$$

реакция будет протекать самопроизвольно в прямом направлении;

2) для вторых произвольных концентраций

$$\frac{5^2}{1,5 \cdot 0,25} = 66,66 > 50, \quad \Delta G > 0;$$

реакция в прямом направлении самопроизвольно протекать не будет;

3) для третьих произвольных концентраций

$$\frac{10^2}{2 \cdot 1} = 50; \quad \Delta G = 0;$$

система находится в состоянии равновесия.

12. Выразите константу равновесия K_P реакции $H_2 + {}^1/_2 O_2 = H_2O$ (г) через общее давление P и степень диссоциации водяного пара α.

Р е ш е н и е. Если исходить из 1 моль H_2O (г) ($n^0_{H_2O} = 1$), то при степени диссоциации α в равновесной смеси останется $(1 - \alpha)$ моль H_2O (n_{H_2O}) и образуется $\alpha/2$ моль O_2 (n_{O_2}) и α моль H_2 (n_{H_2}). Общее число молей в равновесной смеси газов составит

$$\sum_i n_i = \alpha + \alpha/2 + 1 - \alpha = (\alpha + 2)/2.$$

Равновесные парциальные давления тогда будут:

$$P_{H_2} = P \frac{\alpha}{(\alpha+2)/2} = P \frac{2\alpha}{\alpha+2},$$

$$P_{O_2} = P \frac{\alpha/2}{(\alpha+2)/2} = P \frac{\alpha}{\alpha+2},$$

$$P_{H_2O} = P \frac{1-\alpha}{(\alpha+2)/2} = P \frac{2(1-\alpha)}{\alpha+2},$$

а константа равновесия реакции

$$K_P = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P^{1/2}_{O_2}} = \frac{P2(1-\alpha)(\alpha+2)(\alpha+2)^{1/2}}{(\alpha+2) P2\alpha P^{1/2} \alpha^{1/2}} = \frac{(1-\alpha)(\alpha+2)^{1/2}}{P^{1/2} \alpha^{3/2}}.$$

13. Определите стандартное сродство оксида кальция к диоксиду углерода, находящегося под давлением $1,0133 \cdot 10^5$ Па при 1130 К, если давление диссоциации $CaCO_3$ при этой температуре $0,560 \cdot 10^5$ Па.

Р е ш е н и е. Вычислим константу равновесия реакции $CaO + CO_2 = CaCO_3$ по соотношению

$$\Delta G^0_{1130} = -RT \ln K_P = -8,3143 \cdot 1130 \cdot 2,3026 \lg K_P.$$

Константу равновесия рассчитаем из парциального давления $CO_2 P_{CO_2}$, выраженного в атмосферах, так как за стандартное состояние принято давление 1 атм:

$$K_P = \frac{1}{P_{CO_2}} = \frac{1}{0,560 \cdot 10^5} 1,0133 \cdot 10^5 = 1,8095;$$

$$\Delta G^0_{1130} = 8,3143 \cdot 1130 \cdot 2,3026 \lg 1,8095 = -5,5718 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

14. Определите константу равновесия реакции

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2(SO_4)_3$$

при 298 К.

Р е ш е н и е. Вычислим тепловой эффект реакции изменение энтропии при стандартном давлении и 298 К, используя справочные данные [М.] о тепловых эффектах образования и об абсолютных энтропиях:

Вещество	$Al_2(SO_4)_3$	Al_2O_3	SO_3
$\Delta H^0_{f,\,298}$, кДж/моль	—3434	—1675	—395,2
S^0, Дж/(моль·К)	239,2	50,94	256,23

Для реакции получаем

$$\Delta H^0_{298} = -573{,}4 \text{ кДж}; \quad \Delta S^0_{298} = -580{,}43 \text{ Дж/К}.$$

По уравнению (XVII.24) определяем стандартное сродство:

$$\Delta G^0_{298} = -573{,}4 \cdot 10^3 - 298\,(-580{,}43) = -400{,}43 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

Константу равновесия определяем по уравнению (XVII.20):

$$\lg K_P = \frac{\Delta G^0_{298}}{2{,}3026 R 298} = \frac{400{,}43 \cdot 10^3}{2{,}3026 \cdot 8{,}3143 \cdot 298} = 70{,}1885; \quad K_P = 1{,}54 \cdot 10^{70}.$$

15. Определите константу равновесия реакции $SO_2 + {}^1/_2O_2 = SO_3$ при 700 К, если при 500 К $K_p = 588{,}9$ (давление выражено в Па), а тепловой эффект реакции в этом диапазоне температур равен —99,48 кДж.

Р е ш е н и е. Воспользуемся уравнением (XVII.32) при $\Delta H_T = \text{const}$:

$$\lg K_{P,\,500} = -\frac{\Delta H^0_T}{2{,}3026 \cdot 8{,}3143 \cdot 500} + B,$$

$$\lg K_{P,\,700} = -\frac{\Delta H^0_T}{2{,}3026 \cdot 8{,}3143 \cdot 700} + B,$$

$$\lg K_{P,\,700} = \lg K_{P,\,500} - \frac{\Delta H^0_T}{2{,}3026 \cdot 8{,}3143}\left(\frac{1}{700} - \frac{1}{500}\right) =$$

$$= \lg 588{,}9 + \frac{99{,}48 \cdot 10^3}{19{,}1445}\left(\frac{1}{700} - \frac{1}{500}\right) = -0{,}1996,$$

$$K_{P,\,700} = 0{,}632.$$

16. Выразите зависимость $\lg K_P$ реакции $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ от температуры. Установите, в каком интервале температур зависимость будет справедливой. Вычислите K_P при 700 К.

Р е ш е н и е. Установим зависимость $\lg K_P = f(T)$. Для этого выразим зависимость ΔC^0_P от температуры. Решение удобно провести в форме таблицы:

Вещество	$\Delta H^0_{f,\,298}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль·К)	$C_P^0 = f(T)$, Дж/(моль К)			Температурный интервал, К
			a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
CO_2	—393,51	213,6	44,14	9,04	—8,53	298—2500
H_2	0	130,6	27,28	3,26	0,502	298—3000
CO	—110,5	197,4	28,41	4,10	—0,46	298—2500
H_2O(г)	—241,84	188,74	30,00	10,71	0,33	298—2500

Для реакции получаем

$$\Delta H^0_{298} = -41,17 \cdot 10^3 \text{ Дж}; \quad \Delta S^0_{298} = 41,94 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta a = 13,01; \quad \Delta b = -2,51 \cdot 10^{-3}; \quad \Delta c' = -7,90 \cdot 10^5.$$

Температурный интервал, в котором справедливы вычисленные значения, 298—2500 К. Рассчитаем $\lg K_P$ при 298 К по уравнению (XVII.20):

$$\lg K_P = -\frac{-41,17 \cdot 10^3 - 298 \cdot 41,94}{2,3026 \cdot 8,3143 \cdot 298} = 5,0257.$$

Установим зависимость теплового эффекта от температуры по закону Кирхгофа (VI.31):

$$\frac{d\,\Delta H^0}{d\,T} = \Delta C_P^0 = 13,01 - 2,51 \cdot 10^{-3} T - \frac{7,90 \cdot 10^5}{T^2},$$

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + 13,01\,(T - 298) - \frac{2,51 \cdot 10^{-3}}{2}\,(T^2 - 298^2) +$$

$$+ 7,90 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right) = -41,17 \cdot 10^3 - 13,01 \cdot 298 +$$

$$+ \frac{2,51 \cdot 10^{-3}}{2} 298^2 - \frac{7,90 \cdot 10^5}{298} + 13,01T - 1,255 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{7,90 \cdot 10^5}{T},$$

$$\Delta H^0_T = -47,586 \cdot 10^3 + 13,01T - 1,255 \cdot 10^{-3} T^2 + 7,90 \cdot 10^5/T.$$

Подставим полученную зависимость в уравнение изобары Вант-Гоффа (XVII.30) и интегрируем от 298 К до T:

$$d \ln K_P = \frac{-47,586 \cdot 10^3 + 13,01T - 1,255 \cdot 10^{-3} T^2 + \dfrac{7,90 \cdot 10^5}{T}}{RT^2}\, d\,T,$$

$$\ln K_{P,\,T} = \ln K_{P,\,298} + \int_{298}^{T} \left(-\frac{5,723 \cdot 10^3}{T^2} + \frac{1,565}{T} - 0,151 \cdot 10^{-3} + \right.$$

$$\left. + \frac{0,950 \cdot 10^5}{T^3}\right) d\,T = 11,572 + 5,723 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right) + 1,565 \ln T -$$

$$-1,565\ln 298 - 0,151\cdot 10^{-3}(T-298) - \frac{0,950\cdot 10^5}{2}\left(\frac{1}{T^2}-\frac{1}{298^2}\right) =$$

$$= 11,572 - 19,205 - 8,916 + 0,045 + 0,535 + \frac{5,723}{T} +$$

$$+ 1,565\ln T - 0,151\cdot 10^{-3}T - \frac{0,475\cdot 10^5}{T^2}.$$

Окончательно получим уравнение вида $\lg K_P = f(T)$:

$$\ln K_{P,T} = -15,969 + \frac{5,723\cdot 10^3}{T} + 1,565\ln T - 0,151\cdot 10^{-3}T - \frac{0,47\cdot 10^5}{T^2}$$

или

$$\ln K_{P,T} = -\frac{0,206\cdot 10^5}{T^2} + \frac{2,485\cdot 10^3}{T} - 6,935 + 1,565\lg T - 0,066\cdot 10^{-3}T.$$

Это уравнение справедливо в интервале температур от 298 до 2500 К. Для определения $\lg K_P$ при любой температуре в интервале от 298 до 2500 К подставляем температуру в уравнение

$$\lg K_{P,700} = -\frac{0,206\cdot 10^5}{700^2} + \frac{2,485\cdot 10^3}{700} - 6,935 + 1,565\lg 700 -$$

$$-0,066\cdot 10^{-3}\cdot 700 = -0,042 + 3,550 - 6,935 + 4,453 - 0,046 = 0,980;$$

$$K_{P,700} = 9,55.$$

17. Зависимость константы равновесия от температуры для реакции $H_2 + Cl_2 = 2\,HCl$ выражается уравнением

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

Уравнение приведено в справочнике [М.]. Определите тепловой эффект реакции при 1000 К.

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

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

По уравнению (XVII.26)

$$\Delta H_T^0 = RT^2\frac{d\ln K}{dT},$$

$$\Delta H_T^0 = RT^2\left(-\frac{21,671\cdot 10^3}{T^2} - \frac{1,312}{T} + 0,295\cdot 10^{-3} - \frac{0,506\cdot 10^5}{T^3}\right) =$$

$$= -180,179\cdot 10^3 - 10,908T + 2,453\cdot 10^{-3}T^2 - \frac{4,207\cdot 10^5}{T};$$

$$\Delta H_{1000}^0 = -180,179\cdot 10^3 - 10,908\cdot 10^3 + 2,453\cdot 10^3 - 0,421\cdot 10^3 = -189,055\cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

18. Определите при 800 К константу равновесия реакции

$$н\text{-}C_4H_{10} = 1,3\text{-}C_4H_8 + 2H_2$$

Для решения воспользуйтесь данными $\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}\right)$ и ΔH_0^0, приведенными в справочнике [М.].

Р е ш е н и е. Рассчитаем G_{800}^0 по уравнению (XVII.25) и по стандартному сродству вычислим K_p. Величины $\left(\frac{G_{800}^0 - H_0^0}{T}\right)$ и H_0^0 найдем в справочнике [М.]:

Вещество	1,3-C_4H_6	H_2	н-C_4H_{10}
$\left(\frac{G_{800}^0 - H_0^0}{T}\right)$, Дж/(моль·К)	—298,07	—130,482	—333,17
ΔH_0^0, кДж·моль	125,95	0	—97,981

Для реакции находим

$$\Delta\left(\frac{G_{800}^0 - H_0^0}{T}\right) = -225{,}864 \text{ Дж/К}, \quad \Delta H_0^0 = 223{,}931 \text{ кДж},$$

$$\lg K_{P\,(\text{атм})} = -\frac{1}{2{,}3026R}\left[\Delta\left(\frac{G_{800}^0 - H_0^0}{T}\right) + \frac{\Delta H_0^0}{T}\right] =$$

$$= -\frac{1}{19{,}1445}\left(-225{,}864 + \frac{223{,}931 \cdot 10^3}{800}\right) = -2{,}8233; \quad K_P = 0{,}0015.$$

19. Определите равновесный выход CH_3OH при 523 К и давлении $1{,}0133 \cdot 10^7$ Па для реакции $CO + 2H_2 = CH_3OH$ (г), если исходная смесь стехиометрическая; $K_{0{,}523} = 2{,}235 \cdot 10^{-3}$ (давление выражено в атмосферах).

Р е ш е н и е. По уравнению (XVII.38) рассчитаем K_a:

$$K_a = K_f = \frac{f_{CH_3OH}}{f_{CO}\, f_{H_2}^2} = \frac{x_{CH_3OH}}{x_{CO}\, x_{H_2}^2} \cdot \frac{\gamma_{CH_3OH}}{\gamma_{CO}\, \gamma_{H_2}^2} P^{-2}.$$

Значения γ_i находим по методу соответственных состояний. Зависимость $\gamma = f(\pi, \tau)$ приведена в виде графиков в справочнике [М.]:

Вещество	$P_{кр} \cdot 10^{-5}$,	π	$T_{кр}$, К	τ	γ
CH_3OH	79,54	1,27	513,2	1,02	0,55
CO	34,96	2,90	132,9	3,94	1,05
H	12,96	7,82	33,3	15,71	1,06

$$K_\gamma = \frac{0{,}55}{1{,}05 \cdot 1{,}06^2} = 0{,}466,$$

$$K_a = 2{,}235 \cdot 10^{-3} = \frac{x_{CH_3OH}}{x_{CO}\, x_{H_2}^2}\, 0{,}466 \cdot 100^{-2},$$

откуда

$$\frac{x_{CH_3OH}}{x_{CO}\,x_{H_2}^2} = 47{,}96.$$

Согласно уравнению реакции количество молей в начальный момент и в состоянии равновесия составляет:

CO	$+$	$2H_2$	$\rightleftarrows$	CH_3OH	
1		2		0	— исходное количество молей
$1-x$		$2-2x$		x	— равновесное количество молей

$$\frac{x\,(3-2x)^3}{(3-2x)\,(1-x)^3\,4} = \frac{x\,(3-2x)^2}{4\,(1-x)^3} = 47{,}96.$$

Для определения x необходимо решить уравнение третьей степени. Найдем x методом подбора. Величина x не может быть больше единицы и отрицательной: $1 > x > 0$. Из соотношения находим $\frac{x\,(3-2x)^2}{(1-x)^3} = 191{,}84$. Если вместо x подставить корень уравнения, то левая часть будет равна 191,84. Если же вместо x подставить произвольное значение, то левая часть будет отличаться от 191,84. Обозначая выражение $\frac{x\,(3-2x)^2}{(1-x)^3}$ через A и задаваясь произвольным значением x, получим различные значения A. Так, например, если $x = 0{,}900$, то $A = 1296$; если $x = 0{,}950$, то $A = 9196$. Отсюда следует, что увеличение значения x ведет к росту A. Если $x = 0{,}800$, то $A = 196{,}0$, а если $x = 0{,}790$, то $A = 172{,}0$. Линейной интерполяцией между последними близкими значениями A найдем корень уравнения:

$$\begin{matrix}(196{,}0-172{,}0)-0{,}01\\(196{,}0-191{,}84)-y\end{matrix} \quad y = 0{,}0017.$$

Для $x = 0{,}7983$

$$\frac{0{,}7983\cdot 1{,}4034^2}{0{,}2017^3} = 192{,}6,$$

что отвечает выходу метанола из 1 моль CO и 2 моль H_2:

$$0{,}7983/(3-2\cdot 0{,}7983) = 0{,}57$$

20. Определите состав равновесной смеси при условии протекания сложной реакции в газовой фазе при 600 К:

$$CH_3Cl + H_2O = CH_3OH + HCl \qquad (I)$$
$$2CH_3OH = CH_3OCH_3 + H_2O \qquad (II)$$

Константы равновесия реакций $K_{P(I)} = 0{,}00154$, $K_{P(II)} = 10{,}6$.

Р е ш е н и е. Метанол, образующийся в результате реакции (I), вступает в реакцию (II) с образованием диметилового эфира и воды. Обе реакции протекают без изменения количества молей, отсюда

$$K_{P,\,(I)} = \frac{x_{CH_3OH}\, x_{HCl}}{x_{CH_3Cl}\, x_{H_2O}} = 0{,}00154,$$

$$K_{P,\,(II)} = \frac{x_{CH_3OCH_3}\, x_{H_2O}}{x^2_{CH_3OH}} = 10{,}6.$$

Обозначим через x количество молей HCl, если исходная смесь состоит из 1 моль CH_3Cl и 1 моль H_2O. Обозначим y количество молей CH_3OCH_3. Тогда в равновесном состоянии в системе будет содержаться CH_3Cl $(1 - x)$; H_2O $(1 - x + y)$; CH_3OH $(x - 2y)$; HCl x; $CH_3OCH_3 y$. Так как количество молей газообразных продуктов реакции не изменяется, то количество молей равно молярной доле:

$$K_{P,\,(I)} = \frac{x\,(x-2y)}{(1-x)\,(1-x+y)} = 0{,}00154; \qquad K_{P,(II)} = \frac{y\,(1-x+y)}{(x-2y)^2} = 10{,}6.$$

Для нахождения x и y необходимо совместно решить эти два уравнения. Для облегчения решения выразим из второго уравнения $\frac{x - 2y}{(1 - x + y)} = \frac{y}{10{,}6\,(x-2y)}$ и подставим в первое уравнение:

$$0{,}00154 = \frac{x}{1-x}\,\frac{y}{10{,}6\,(x-2y)}; \quad \frac{x}{1-x}\,\frac{y}{x-2y} = 0{,}016324.$$

Решение уравнений

$$\frac{x\,(x-2y)}{(1-x)\,(1-x+y)} = 0{,}00154, \qquad \text{(а)}$$

$$\frac{xy}{(1-x)\,(x-2y)} = 0{,}0016324 \qquad \text{(б)}$$

проведем методом подбора. Найдем сначала пределы допустимых значений x и y: $0 < x < 1$; $2y < x$; $y < 0{,}5x$; $y < 0{,}5$. Задаваясь значениями x, получим значения y по уравнениям (а) и (б):

x	y(а)	y(б)	Вывод
0,1	0,04346	0,02060	y (а) значительно отлнчается от y (б)
0,05	0,01094	0,00957	y (а) близкое к y (б)
0,04	0,00222	0,008786	y (а) значительно отличается от y (б)

Точное решение можно получить, построив графики y (а) $= f(x)$ и y (б) $= f(x)$. Координаты точки пересечения линий будут решениями уравнений $x = 0{,}048$, $y = 0{,}009$. Состав равновесной смеси тогда бу-

дет (моль): CH_3Cl — 0,952; H_2O — 0,961; CH_3OH — 0,030; CH_3OCH_3 — — 0,009; HCl — 0,048.

21. Определите константу равновесия K_P реакции диссоциации молекулярного водорода при $T = 5000$ K, используя молекулярные постоянные молекулы H_2: $\omega_e = 4396,55$ см$^{-1}$, $I_e = 0,459 \cdot 10^{-47}$ кг·м^2. Энергия диссоциации при $T = 0$ равна $D = 431,9$ кДж/моль. Основное электронное состояние молекулы H_2 и атомов H невырожденное, число симметрии для H_2 равно $\sigma = 2$.

Р е ш е н и е. Запишем уравнение реакции $H_2 = 2H$. Для этой реакции $\Delta H_0^0 = 431,9$ кДж/моль.

Атомарный водород не совершает колебательного и вращательного движений. Если не принимать в расчет возбужденные электронные состояния, то для атомарного водорода

$$Q_H = \frac{(2\pi M_H kT)^{3/2}}{h^3 N^{3/2}};$$

для молекулярного водорода

$$Q_{H_2} = \frac{(2\pi M_{H_2} kT)^{3/2}}{h^3 N^{3/2}} \frac{8\pi^2 I_{H_2} kT}{\sigma h^2} \frac{1}{1-\exp\left(\frac{hc\omega_e}{kT}\right)}.$$

Следовательно, отношение Q_H^2 к Q_{H_2} составляет

$$\frac{Q_H^2}{Q_{H_2}} = \frac{(2\pi kT)^{3/2}}{h^3 N^{3/2}} \left(\frac{M_H^2}{M_{H_2}}\right)^{3/2} \frac{\sigma h^2}{8\pi^2 I_{H_2} kT} \left[1-\exp\left(-\frac{c\omega_e}{kT}\right)\right],$$

откуда

$$K_P = kT \frac{(2\pi kT)^{3/2}}{h^3 N^{3/2}} \left(\frac{M_H^2}{M_{H_2}}\right)^{3/2} \frac{\sigma h^2}{8\pi^2 I_{H_2} kT} \times$$

$$\times \left[1-\exp\left(-\frac{hc\omega_e}{kT}\right)\right] e^{-\Delta H_0^0/RT} =$$

$$= \frac{(kT^{3/2})\sigma}{2(2\pi)^{1/2} h N^{3/2} I_{H_2}} \left(\frac{M_H^2}{M_{H_2}}\right)^{3/2} \left[1-\exp\left(-\frac{hc\omega_e}{kT}\right)\right] e^{-H_0^0/RT} =$$

$$= \frac{(1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 5000)^{3/2} 2\left(1-e^{-\frac{1,438 \cdot 4396,55}{500}}\right) e^{-\frac{431,9 \cdot 10^3}{8,314500}}}{2(2\pi)^{1/2} \cdot 6,626 \cdot 10^{-24} (6,02 \cdot 10^{26})^{3/2} \cdot 0,459 \cdot 10^{-47}} \times$$

$$\times \left(\frac{1}{2}\right)^{3/2} = 12,5737 \cdot 10^5 \text{ [Па]},$$

или

$$K_P = \frac{12,5737 \cdot 10^5}{1,01325 \cdot 10^5} = 12,41 \text{ атм}.$$

22. Определите константу равновесия реакции изотопного обмена при $T = 300$ К, если известна частота колебания $\omega_{HD} = 3770$ см$^{-1}$. Расстояние между атомами и энергию связи для молекул H_2, D_2 и HD считать одинаковыми и $\frac{hc\omega}{kT} \gg 1$, $\sigma_{H_2} = 2$, $\sigma_{D_2} = 2$, $\sigma_{HD} = 1$.

Р е ш е н и е. В рассматриаемом случае

$$\Sigma \nu_i = 2 - 1 - 1 = 0,$$

тогда в соответствии с соотношением

$$K_P = \frac{Q_H^2}{Q_{H_2} Q_{D_2}} e^{-\Delta H_0^0/kT}.$$

Энергия связи представляет энергию молекул в равновесной конфигурации. Минимальная энергия молекулы будет больше энергии связи на величину энергии нулевого колебательного уровня, т. е.

$$\Delta H_0^0 = \frac{N\hbar c}{2}(2\omega_{HD} - \omega_{H_2} - \omega_{D_2}).$$

Соотношение между частицами найдем из условия, что при заданной силовой постоянной частоты относятся как $\omega_1/\omega_2 = \sqrt{\mu_1/\mu_2}$, где μ_1 — приведенная масса. Следовательно,

$$\frac{\omega_{H_2}}{\omega_{HD}} = \sqrt{\frac{\mu_{HD}}{\mu_{H_2}}} = \sqrt{\frac{1\cdot 2\cdot 2}{(1+2)\,1}};$$

$$\frac{\omega_{D_2}}{\omega_{HD}} = \sqrt{\frac{\mu_{HD}}{\mu_{D_2}}} = \sqrt{\frac{1\cdot 2\cdot 2}{(1+2)\,2}} = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

и тогда

$$\frac{\Delta H_0^0}{R} = \frac{N\hbar c\omega_{HD}}{2R}\left(2 - \frac{2}{3} - \sqrt{\frac{2}{3}}\right) =$$

$$= \frac{6{,}02\cdot 10^{23}\cdot 6{,}626\cdot 10^{-34}\cdot 3\cdot 10^2\cdot 3770\cdot 10^2}{2\cdot 8{,}314}\cdot\left(2 - \frac{2}{\sqrt{3}} - \sqrt{\frac{2}{3}}\right) = 78{,}15\text{K}.$$

$$\frac{Q_{HD}^2}{Q_{H_2} Q_{D_2}}\left(\frac{M_{HD}^2}{M_{H_2} M_{D_2}}\right)^{3/2}\frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}} \times$$

$$\times \frac{\sigma_{H_2}\sigma_{D_2}}{\sigma_{HD}}\,\frac{\left(1 - e^{-hc\omega_{H_2}/kT}\right)\left(1 - e^{-hc\omega_{D_2}/kT}\right)}{\left(1 - e^{hc\omega_{HD}/kT}\right)^2}.$$

Поскольку $\frac{hc\omega_i}{kT} \gg 1$, можно считать $1 - e^{-hc\omega_i/kT} \simeq 1$, и последний множитель приравнять единице. Так как межъядерные расстояния приняты одинаковыми, отношение моментов инерции можно заменить отношением приведенных масс и тогда

$$\frac{Q_{HD}^2}{Q_{H_2} Q_{D_2}} = \left(\frac{3^2}{2 \cdot 4}\right)^{3/2} \frac{2^2 \cdot 2 \cdot 2}{(1+2)^2 \cdot 1 \cdot 2} \frac{2 \cdot 2}{1} = 4{,}243.$$

При $T = 300$ К, $K_p = 4{,}342\, e^{-78{,}15/300} = 3{,}270$.

ЗАДАЧИ

1. При смешении 1 моль уксусной кислоты и 1 моль этилового спирта реакция протекает по уравнению

$$CH_3COOH + C_2H_5OH = CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

При достижении равновесия в реакционной смеси находится $^1/_3$ моль кислоты, $^1/_3$ моль спирта, $^2/_3$ моль эфира и $^2/_3$ моль воды. Вычислите количество молей эфира, которое будет в реакционной смеси при достижении равновесия, при следующих условиях: 1) 1 моль кислоты и 2 моль спирта; 2) 1 моль кислоты, 1 моль спирта и 1 моль воды; 3) 1 моль эфира и 3 моль воды; 4) 1 моль кислоты, 1 моль спирта, 1 моль эфира и 1 моль воды.

2. Константа равновесия реакции $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ 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.

3. Константа равновесия реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ при 717 К равна 46,7. Определите количество разложившегося HI при нагревании 1 моль HI до 717 К.

4. Определите константы равновесия K_P и K_c реакции диссоциации I_2 при нагревании $1{,}513 \cdot 10^{-3}$ моль иода до 1073 К, если его пары займут объем, равный $249{,}3 \cdot 10^{-6}$ м^3 при давлении $5{,}81 \cdot 10^4$ Па.

5. Вычислите давление и степень диссоциации N_2O_4, если при 323 К 1 моль N_2O_4 находится в сосуде вместимостью 0,075 м^3. Определите исходное давление N_2O_4 (N_2O_4 разлагается по уравнению реакции $N_2O_4 = 2NO_2$), если 1 моль N_2O_4 при 323 К находится в сосуде вместимостью 0,125 м^3. При достижении равновесия в сосуде установилось давление $3{,}485 \cdot 10^4$ Па.

6. Вычислите константы равновесия K_P и K_c реакции $^1/_2\, N_2O_4 = NO_2$, если $\alpha = 0{,}533$, а давление $5{,}49 \cdot 10^4$ Па при $T = 323$ К.

7. При 500 К константа равновесия реакции $PCl_5 = Cl_2 + PCl_3$ $K_P = 3{,}374 \cdot 10^4$ Па. Определите степень диссоциации PCl_5 при этой температуре, если при достижении равновесия устанавливается давление $8{,}0106 \cdot 10^4$ Па. При каком общем давлении в системе степень диссоциации PCl_5 будет равна 70 %?

8. При 900 К константа равновесия реакции $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ $K_c = 10^{11{,}51}$. Степень диссоциации водяного пара при этой температуре и давлении $10{,}133 \cdot 10^4$ Па равна $10^{-7{,}575}$. Рассчитайте для этой

температуры константы равновесия K_P и K_c реакции $4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$.

9. При 767 К и $9{,}899 \cdot 10^4$ Па диоксид азота диссоциирует на 56,5% по уравнению $2NO_2 = 2NO + O_2$. Определите K_P и K_c и давление, при котором NO_2 при этой температуре диссоциирует на 80 %.

10. При 375 К константа равновесия реакции $SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$ $K_c = 9{,}27$. Определите концентрацию SO_2Cl_2 при равновесии, если исходные концентрации SO_2 и Cl_2 имеют следующие значения: 1) $c_{SO_2} = c_{Cl_2} = 1$ кмоль/м^3; 2) $c_{SO_2} = c_{Cl_2} = 2$ кмоль/м^3; 3) $c_{SO_2} = 1$ кмоль/м^3; $c_{Cl_2} = 2$ кмоль/м^3.

11. При 525 К для реакции $PCl_P = PCl_3 + Cl_2$ $K_P = 1{,}780$. Под каким давлением нужно взять эквимолекулярную смесь Cl_2 и PCl_3, чтобы в состоянии равновесия давление PCl было бы $5{,}00 \cdot 10^4$ Па, $V = \text{const}$?

12. Если в сосуд вместимостью 1 м^3 ввести 0,03 моль водорода и 0,01 моль азота, то при 1000 К в нем установится давление $18{,}127 \cdot 10^4$ Па. Определите K_P и K_c реакции $3H_2 + N_2 = 2NH_3$, которая будет протекать в реакционном сосуде.

13. Смесь 1 моль этилового спирта и 0,091 моль ацетальдегида в равновесном состоянии при 298 К занимает объем $63 \cdot 10^{-3}$ м^3. При том вступает в реакцию 90,72 % ацетальдегида:

$$2C_2H_5OH + CH_3CHO = CH_3CH(OC_2H_5)_2 + H_2O$$

Рассчитайте константу равновесия K_c этой реакции.

14. Определите константу равновесия реакции $I_2 = 2I$ и степень диссоциации при 973 К, если поместить m кг иода в объем 10^{-3} м^3, в котором устанавливается равновесное давление:

$m \cdot 10^3$, кг	0,1835	0,914	1,515	1,900
$P \cdot 10^{-5}$, Па . . .	0,0632	0,3021	0,4963	0,6209

15. Баллон вместимостью $3{,}4 \cdot 10^{-3}$ м^3, в котором находится $5 \cdot 10^{-3}$ кг фосгена, нагрет до 673 К. Давление в баллоне при этом установилось $10{,}133 \cdot 10^4$ Па. Рассчитайте степень диссоциации фосгена по уравнению реакции $COCl_2 = CO + Cl_2$ и константу равновесия K_P и K_c при этих условиях.

16. Вычислите степень диссоциации фосгена при 673 К, если $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ кг его поместить в баллон вместимостью $3{,}4 \cdot 10^3$ м^3 и добавить $1 \cdot 10^{-3}$ кг хлора. Какое давление при этом будет в баллоне? Константа равновесия $K_P = 4{,}99 \cdot 10^{-2}$ (атм).

17. Рассчитайте давление газа после диссоциации фосгена при 673 К, если $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ кг его поместить в баллон вместимостью $3{,}4 \times \times 10^{-3}$ м^3 и добавить $1 \cdot 10^{-3}$ азота. Константа равновесия $K_P = 4{,}99 \times \times 10^{-2}$ (атм).

18. Определите степень диссоциации диоксида углерода по уравнению реакции $2CO_2 = 2CO + O_2$ при 2273 К и $10{,}133 \cdot 10^4$ Па, если константа равновесия при таких условиях $K_P = 24{,}93$ Па.

19. Железо и водяной пар реагируют по уравнению

$$Fe + H_2O = FeO + H_2$$

При 1000 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па парциальное давление водорода $P_{H_2} = 6{,}526 \cdot 10^4$ Па. Вычислите константу равновесия.

20. Определите стандартное сродство реакции $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$, если при 873 К $K_P = 2{,}86 \cdot 10^{-4}$ ($Па^{-1}$).

21. При 633 К и $10{,}133 \cdot 10^4$ Па степень диссоциации HI равна 20 %. Рассчитайте стандартное сродство газообразного иода к водороду.

22. Будет ли происходить разложение PCl_5 в газовой смеси, содержащей PCl_3, PCl_5 и Cl_2 при 298 К, при следующих парциальных давлениях (Па): $P_{PCl_3} - 1{,}0133 \cdot 10^4$; $P_{PCl_5} - 0{,}5066 \cdot 10^4$; $P_{PCl_2} - 2{,}0266 \cdot 10^4$. Константы равновесия вычислите из $\Delta G^0_{f,298}$ [М.].

23. Рассчитайте сродство железа к кислороду воздуха $P_{O_2} = 2{,}0266 \cdot 10^4$ Па при 1000 К, если константа равновесия реакции $2Fe + O_2 = 2FeO$ при этой температуре равна $2{,}450 \cdot 10^{20}$ $Па^{-1}$.

24. Газы CO, Cl_2 и $COCl_2$ находятся в резервуарах вместимостью 10 $м^3$ каждый под давлением $2 \cdot 10^4$, $3 \cdot 10^4$ и $0{,}5 \cdot 10^4$ Па соответственно. По 10^{-5} моль CO и Cl_2 переведено в сосуд такой же вместимости с равновесной смесью и из сосуда с равновесной смесью выведено 10^{-5} моль $COCl_2$. Все процессы проведены идеально обратимо при 700 К. Константа равновесия реакции при этой температуре равна 10,826. Определите изменение энергии Гиббса при протекании реакции $CO + Cl_2 = COCl_2$.

25. Определите изменение энергии Гиббса в процессе $CO + Cl_2 = COCl_2$, описанном в задаче 24, если из сосуда с равновесной смесью фосген не выводится. Общее давление равновесной смеси 10^5 Па.

26. Константа равновесия реакции $2H = H_2$ может быть выражена уравнением

$$\lg K_P \text{ (Па)} = \frac{22\,570}{T} - 1{,}504 \lg T - 0{,}767.$$

Определите тепловой эффект реакции при 800 К и выведите уравнение $\Delta H = f(T)$.

27. Константа равновесия реакции $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ может быть выражена уравнением

$$\lg K_c = \frac{24\,900}{T} - 1{,}335 \lg T + 9{,}65 \cdot 10^{-5} T - 1{,}37 \cdot 10^{-7} T^2 + 1{,}08,$$

а для реакции образования хлороводорода $H_2 + Cl_2 = 2HCl$

$$\lg K_c = \frac{9586}{T} - 0{,}44 \lg T + 2{,}16.$$

Рассчитайте K_c для реакции $4HCl + O_2 = 2H_2O + 2Cl_2$ при 700 и 800 К, а также ΔU при 800 К.

28. При 369 К давление диссоциации P_{NH_3} соединения $LiCl \cdot NH_3$ равно $4{,}893 \cdot 10^4$, а при 382,2 К — $8{,}613 \cdot 10^4$ Па. Вычислите тепловой эффект реакции $LiCl \cdot NH_3 = LiCl + NH_3$ при постоянном давлении в диапазоне температур 369÷382,2 К.

29. Давлеиие пара над системой $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ при 303,2 К равно $1{,}453 \cdot 10^2$, а при 299,3 К — $1{,}076 \cdot 10^3$ Па. Вычислите тепловой эффект реакции

$$CuSO_4 \cdot 3H_2O + 2H_2O = CuSO_4 \cdot 5H_2O$$

30. Тепловой эффект реакции $2C + H_2 = C_2H_4$ в зависимости от температуры меняется примерно линейио и при 700 К равен $225{,}20 \cdot 10^3$ Дж/моль. Температурный коэффициент теплового эффекта этой реакции равен — 6.573 Дж/(моль·К). Определите константу равновесия реакции при 1500 К, если $K_{P,700} = 1{,}353 \cdot 10^{-9}$.

31. Степеиь диссоциации PCl_5 при 473 К и $1{,}0133 \cdot 10^3$ Па равна 0,485, а при 523 К и том же давлении — 0,800. Рассчитайте средний тепловой эффект реакции $PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$ при $P = \text{const}$ в иитервале температур 473÷523 К.

32. Давление диссоциации $MgCO_3$ при 813 К равно $9{,}959 \cdot 10^4$, а при 843 К — $17{,}865 \cdot 10^4$ Па. Вычислите тепловой эффект реакции $MgCO_3 = MgO + CO_2$. Рассчитайте, при какой температуре давление диссоциации $MgCO_3$ станет равным $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па.

33. Константа равновесия реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ при 633 К равна 61,6, а при 718 К она равна 41,7. Сравните среднее зиачение теплового эффекта реакции и сродство при 718 К. Вычислите изменеиие энтропии.

34*. Составьте уравнение вида $\lg K_P = f(T)$ для реакции окисления аммиака

$$4NH_3 + 5O_2 = 2NO + 6H_2O$$

если при 1000 К $K_P = 44{,}351$. Вычислите константу равновесия реакции при 1400 К.

35. Определите температуру, при которой давление CO_2 над $CaCO_3$ будет $1 \cdot 10^5$ Па, если при 1035 К давление 13 332 Па. Тепловой эффект реакции $CaCO_3 = CaO + CO_2$ при 1035 К равен $167{,}91 \cdot 10^3$ Дж/моль. Считайте, что в узком температурном интервале тепловой эффект реакции не зависит от температуры.

36*. Напишите уравнение зависимости константы равновесия реакции $CaCO_3$ (кальцит) = $CaO + CO_2$ от температуры. Определите давление CO_2, над $CaCO_3$ при 1200 К, если при 1035 К давление CO_2 13,332 Па. Для определения зависимости теплового эффекта реакции от температуры воспользуйтесь данными справочника [М.].

37. Воспользовавшись данными справочника [М.], вычислите константу равновесия реакции $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ при стаидартном давлении и 298 К. Рассчитайте изменение энергии Гиббса для этой реакции при 298 К, если начальиые давления (Па): H_2 — $2{,}026 \cdot 10^5$ Cl_2 — — $1{,}013 \cdot 10^5$; HCl — $0{,}103 \cdot 10^5$. Учтите, что процесс проводится идеально обратимо.

38. Для реакции $I_2 = 2I$ приводятся константы равновесия при нескольких температурах:

T, К . . .	950	1050	1150	1250
$K_P \cdot 10^3$ . .	1,134	7,316	33,833	127,122

Постройте график $\lg K_P = f(T^{-1})$, определите графически тепловой эффект реакции в изученном диапазоне температур. Составьте уравнение вида $\lg K_P = f(T^{-1})$ в температурном интервале 950÷1250 К.

39. Определите константу равновесия реакции $2C_6H_5CH_3 = м\text{-}C_4H_4(CH_3)_2 + C_6H_6$ и состав равновесной смеси в молярных долях при 298 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па. Для расчета воспользуйтесь данными справочника [М.].

40. По методу Темкина — Шварцмана для реакции в газовой фазе $2C_6H_5CH_3 = м\text{-}C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_6$ рассчитайте ΔG^0, K_P и состав в молярных долях рановесной смеси при 800 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па.

41. Определите константу равновесия реакции $A + 2B = AB_2$, если при некоторой длине волны коэффициенты погашения веществ А и В равны нулю. Оптические плотности равновесных смесей при этой длине волны равны:

c_B, моль/л	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,2	2,0
D	0,165	0,385	0,533	0,608	0,682	0,712	0,750	0,750

Концентрации вещества А во всех опытах 0,01 моль/л. Длина кюветы $5 \cdot 10^{-2}$ м.

42. Определите константу рановесия реакции $A + 3B = AB_3$, если при некоторой длине волны коэффициенты погашения А и В равны нулю. Интенсивность света, прошедшего через кювету с растворителем a; интенсивность света, прошедшего через кювету с раствором b_3 при этой длине волны для равновесных смесей:

c_B, моль/л	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,77	1,2	2,0
a	21,3	21,3	21,3	21,3	21,3	21,30	21,3	21,3
b	14,4	5,36	3,15	2,50	2,23	2,18	2,13	2,13

Концентрация вещества А во всех опытах 0,01 моль/л, длина кюветы $1 \cdot 10^{-2}$ м.

43. Некоторое количество SO_3 нагрето в закрытом сосуде до 727 К. В результате термической диссоциации образовались SO_2 и O_2. Вычислите: 1) исходное давление SO_3; 2) общее давление равновесной смеси, если K_P реакции $SO_3 = SO_2 + {}^1/_2O_2$ равна 0,539. Равновесное давление SO_2 $4{,}05 \cdot 10^4$ Па.

44. Вычислите константу диссоциации BaO по уравнению реакции BaO (г) = Ba (г) + $^1/_2$ O_2 при 4000 К, если константы равновесия реакций:

$$BaO\ (г) = Ba\ (г) + O, \quad K_1 = 0{,}0156;$$

$$O_2 = 2O, \quad K_2 = 2{,}1842.$$

45. Вычислите константу равновесия реакции $S + O_2 = SO_2$ при 4000 К, если известны K_P для реакций

$$SO_2 = S + 2O, \quad K_1 = 0{,}63;$$

$$O_2 = 2O, \quad K_2 = 2{,}184.$$

46. Для реакции $C_5H_5C_2H_5$ (г) $+ 3H_2 = C_6H_{11}C_2H_5$ (г) в интервале температур 485÷565 К получено уравнение

$$\lg K_P \text{ (Па)} = \frac{9620}{T} - 33{,}058.$$

Рассчитайте температуру, при которой эта реакция станет осуществимой, если первоначальная газовая смесь состоит из 10 моль этилбензола, 50 моль водорода и 40 моль этилциклогексана. Общее давление первоначальной смеси газов $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па.

47*. Вычислите константу равновесия реакции $^1/_2\ H_2 + {}^1/_2\ Cl_2 = HCl$ при 900 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па, используя значения моментов инерции вращения молекул и частот колебаний:

Вещество	HCl	Cl_2	H_2
$I \cdot 10^{47}$, кг·м^2 . .	2,612	116,3	0,459
$\omega_e \cdot 10^{-5}$, м$^{-1}$ . .	2,9894	0,5649	4,3966

Тепловой эффект реакции в идеальном газообразном состоянии при абсолютном нуле равен — $92{,}140 \cdot 10^3$ Дж/моль.

48*. Вычислите константу равновесия K_P реакции термической диссоциации иода $I_2 = 2I$ при 1274 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па, если ΔH_0^0 реакции равен $148{,}766 \cdot 10^3$ Дж/моль, частота колебания молекулы I_2 $\omega_e = 214{,}25 \cdot 10^2$ м$^{-1}$, момент инерции $750{,}1 \cdot 10^{-47}$ кг·м^2. Статистический вес нулевого электронного уровня атома иода 4, а нулевого электронного уровня молекулы I_2 единица.

49*. Рассчитайте константу равновесия K_P реакции $NO = {}^1/_2N_2 + {}^1/_2\ O_2$ при 1000 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па, если моменты инерции молекул, частоты колебаний и статистические веса нулевых электронных уровней имеют следующие значения:

Вещество	NO	N_2	O_2
$I \cdot 10^{47}$, кг·м^2 . .	16,43	14,01	19,34
$\omega_e \cdot 10^{-5}$, м$^{-1}$ . .	1,9165	2,3564	1,5798
$g_{0,эл}$	4	1	3

Тепловой эффект реакции, протекающей в идеальном газообразном состоянии при абсолютном нуле, —$90{,}761 \cdot 10^3$ Дж/моль.

50*. Рассчитайте константу равновесия K_P реакции $H_2 + {}^1/_2S_2 = H_2S$, протекающей при 1000 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па, если моменты инерции молекул, частоты колебаний и статистические веса нулевых электронных уровней имеют значения:

Вещество	H_2	H_2S_2	S_2	H_2	S_2
$I \cdot 10^{47}$, кг·м^2 . .	2,6674	3,1513	0,7187	0,459	94,88
$\omega_e \cdot 10^{-5}$, м$^{-1}$ . .	2,7219	2,7394	1,2145	4,3966	0,7257
$g_{0,эл}$	1	1	1	1	3

Молекула H_2S нелинейная, симметрия $C_{2,v}$, $\sigma = 2$. Для H_2S $\Delta H_0^0 =$ = —82,061 кДж/моль.

51*. Определите константу равновесия реакции $CO + H_2O = H_2 + CO_2$ при 1000 К и $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па, если известны моменты инерции молекул, частоты колебаний и теплоты образования при абсолютном нуле в идеальном газообразном состоянии:

Вещество	$I \cdot 10^{47}$, кг·м²	$\omega e \cdot 10^{-5}$, м$^{-1}$	ΔH_0^0, кДж·моль
CO_2	67,8336	1,3512	
		2,3964	—393,229
		0,6722	
H_2	0,459	4,3966	0
H_2O	1,0296	3,8354	
	1,9674	3,9387	—238,906
	2,9970	1,6476	
CO_2	14,49	2,1700	—113,880

У молекулы CO_2 колебание с частотой $0{,}6722 \cdot 10^5$ м$^{-1}$ дважды вырождено.

52. Определите K_P реакции $H_2 + I_2 = 2HI$ при 1000 К, если статистические суммы состояний $Q_{H_2} = 3{,}5539 \cdot 10^7$; $Q_{I_2} = 3{,}2346 \cdot 10^{14}$; $Q_{HI} = 3{,}6320 \cdot 10^{11}$ и $\Delta H_0^0 = -8{,}292$ кДж.

53*. В реакторе, работающем при постоянном давлении, находятся 1 моль CH_2Cl_2 и 1 моль H_2. При 600 К протекают реакции

$$CH_2Cl_2 + H_2 = CH_3Cl + HCl \quad (1); \qquad CH_3Cl + H_2 = CH_4 + HCl \quad (2)$$

Константы равновесия реакции при 600 К равны $K_{P_1} = 1{,}156 \cdot 10^8$, $K_{P_2} = 8{,}8716 \cdot 10^6$. Определите состав равновесной смеси.

54. При 3500 К и давлении $1{,}013 \cdot 10^5$ Па в системе протекают реакции:

$$^1/_2N_2 + CO_2 = CO + NO \quad (1)$$

$$CO_2 = CO + {}^1/_2O_2 \quad (2)$$

$$NO = {}^1/_2N_2 + {}^1/_2O_2 \quad (3)$$

Исходная смесь состоит из 0,5 моль азота и 1 моль углекислого газа. Используя справочные данные [М.], рассчитайте состав смеси в состоянии равновесия.

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Газообразные вещества А и В реагируют с образованием газообразного продукта С: а) выразите K_P и K_c через равновесное количество вещества С, равное x, если исходные вещества А и В взяты в стехиометрических количествах при общем давлении равновесной системы P и температуре T, К; 2) рассчитайте K_P и K_c при 300 К, если $P = 7{,}5 \cdot 10^4$ Па, $x = 0{,}45$; 3) вычислите равновесное количество вещества С при давлении в равновесной системе $3 \cdot 10^4$ Па и 300 К; 4) рассчитайте степень превращения вещества А и В при 300 К.

№ варианта	Уравнение реакции	№ варианта	Уравнение реакции	№ варианта	Уравнение реакции
1	$A + B = \frac{1}{2}C$	10	$\frac{1}{2}A + B = 3C$	19	$A + 2B = 2C$
2	$\frac{1}{2}A + B = C$	11	$2A + \frac{1}{2}B = 3C$	20	$A + 2B = 3C$
3	$3A + B = 2C$	12	$2A + 3B = 2C$	21	$A + B = 2C$
4	$2A + 3B = 3C$	13	$3A + \frac{1}{2}B = 3C$	22	$2A + 2B = C$
5	$2A + \frac{1}{2}B = 2C$	14	$3A + \frac{1}{2}B = 2C$	23	$2A + 2B = 3C$
6	$3A + \frac{1}{2}B = C$	15	$\frac{1}{2}A + \frac{1}{2}B = 3C$	24	$3A + 3B = 2C$
7	$A + 2B = C$	16	$\frac{1}{2}A + \frac{1}{2}B = C$	25	$\frac{1}{2}A + B = \frac{1}{2}C$
8	$A + B = 3C$	17	$A + 3B = 3C$		
9	$\frac{1}{2}A + B = 2C$	18	$3A + B = C$		

2. Гетерогенная реакция протекает при постоянной температуре T: 1) определите стандартное сродство веществ A и B при 298 K; 2) вычислите константы равновесия реакции K_P и K_c; 3) определите массу прореагировавшего твердого вещества A, если объем системы V м^3, а исходное давление газа B равно P_1, объемом твердой фазы можно пренебречь; а) определите изменение энергии Гиббса, отнесенное к началу реакции, если исходные давления газообразных веществ B и C соответственно равны P_2 и P_3, реакция протекает при температуре T, K идеально обратимо.

№ варианта	Реакция	T, K	$P_1 \cdot 10^{-2}$, Па	$P_2 \cdot 10^{-2}$, Па	$P_3 \cdot 10^{-2}$, Па	$V \cdot 10^3$, м^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	$2C + 2H_2 = C_2H_4$	1000	68 400	480	300	7
6	$2C + 2H_2 = C_2H_4$	2000	68 400	2050	1000	11
7	$2C + 2H_2 = C_2H_4$	1800	68 400	1290	800	9
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	$2CuCl + H_2 = 2HCl + 2Cu$	673	500	361	500	4
12	$2CuCl + H_2 = 2HCl + 2Cu$	773	500	215	400	6
12	$Sn + 2H_2O = 2H_2 + SnO_2$	1073	50	690	800	3
14	$SnO_2 + 2H_2 = 2H_2O + Sn$	1073	500	152	200	8
15	$SnO_2 + 2H_2 = 2H_2O + Sn$	973	400	167	200	6
16	$SnO_2 + 2CO = 2CO_2 + Sn$	1173	700	580	100	2
17	$SnS + H_2 = H_2S + Sn$	783	10	745	900	5
18	$SnS + H_2 = H_2S + Sn$	1196	50	670	700	7
19	$PbS + H_2 = H_2S + Pb$	783	5	755	900	8
20	$PbS + H_2 = H_2S + Pb$	973	10	745	800	3
21	$PbS + H_2 = H_2S + Pb$	1273	50	654	700	5
22	$PbS + CO = COS + Pb$	1081	2	758	800	7
23	$PbS + CO = COS + Pb$	1370	10	747	800	9
24	$PbCl_2 + H_2 = 2HCl + Pb$	873	200	284	400	11
25	$PbCl_2 + H_2 = 2HCl + Pb$	1073	300	350	500	2

3. Вещество А массой g кг помещено в закрытый сосуд вместимостью V м³. При температуре T, К, часть кристаллизационной воды выделилась в газовую фазу и в сосуде установилось давление P, Па: 1) определите массу воды, связанную с веществом А; 2) рассчитайте абсолютное количество твердой фазы в равновесном состоянии системы 3) вычислите K_P, K_c, ΔA_T^0 и ΔG_T^0 реакции при температуре T, К.

№ варианта	g, кг	А	V, м³	T, К	P, Па
1	0,047	$LiBr \cdot 2H_2O$	6	130	133,3
2	0,659	$LiI \cdot H_2O$	7	403	866,5
3	0,068	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	5	273	354,6
4	0,258	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	6	288	1190,4
5	0,057	$NaCOOCH_3 \cdot 3H_2O$	3	298	851,8
6	0,128	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	7	273	358,6
7	0,019	$NaCOOCH_2 \cdot 3H_2O$	6	273	120,0
8	0,890	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	8	298	2399,4
9	0,500	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	9	288	1161,0
10	0,210	$NaCOOCH_3 \cdot 3H_2O$	4	313	2492,7
11	0,612	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	7	298	2538,0
12	0,035	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	8	273	373,2
13	0,254	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	9	293	1767,6
14	0,018	$Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$	4	297	2439,4
15	0,856	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	10	343	1999,5
16	0,081	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	4	298	1940,8
17	3,010	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	10	298	2210,4
18	0,622	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	8	313	2826,0
19	1,495	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	9	309	2999,3
20	0,416	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	3	298	1037,1
21	1,174	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	8	303	2852,6
22	0,183	$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	5	298	1135,7
23	0,208	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	4	288	377,2
24	0,257	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	3	298	733,2
25	1,190	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	5	313	2103,5

4. Зависимость константы равновесия реакции (A) от температуры выражается уравнением

$$\lg K_P = \frac{a}{T} + b \lg T + c T + d;$$

коэффициенты a, b, c и d приведены в таблице на с. 287, давление выражено в Па: 1) определите константу равновесия реакции (A) при T, К; 2) постройте график $\lg K = f(T^{-1})$ в пределах температур от $(T - 100)$ до $(T + 100)$ К; 3) укажите, как изменяется константа равновесия при повышении температуры; 4) определите тепловой эффект реакции $(A)\Delta H_T^0$ при T К; 5) сопоставьте тепловой эффект, вычисленный в п. 4, с тепловым эффектом, вычисленным по закону Кирхгофа при температуре Т, К; 6) определите стандартное сродство реагирующих веществ при температуре T, К.

№ варианта	Реакция (*A*)	*K*	*T*, K
1	$2H_2 + CO \rightleftarrows CH_3OH$	$K_P = \frac{p_{CH_3OH}}{p_{H_2}^2 p_{CO}}$	800
2	$4HCl + O_2 \rightleftarrows 2H_2O + 2Cl_2$	$K_P = \frac{p_{H_2O}^2 p_{Cl_2}^2}{p_{HCl}^4 p_{Cl_2}^2}$	750
3	$\beta\text{-}NH_4Cl \rightleftarrows NH_3 + HCl$	$K_P = p_{NH_3} p_{HCl}$	455
4	$2N_2 + 6H_2O \rightleftarrows 4NH_3 + 3O_2$	$K_P = \frac{p_{HN_3}^4 p_{O_2}^3}{p_{N_2}^2 p_{H_2O}^6}$	1300
5	$4NO + 6N_2O \rightleftarrows 4NH_3 + 5O_2$	$K_P = \frac{p_{NH_3}^4 p_{O_2}^5}{p_{NO}^4 p_{H_2O}^6}$	1000
6	$2NO_2 \rightleftarrows 2NO + O_2$	$K_P = \frac{p_{NO}^2 p_{O_2}}{p_{NO_2}^2}$	700
7	$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$	$K_P = \frac{p_{NO_2}^2}{p_{N_2O_4}}$	400
8	$Mg(OH)_2 \rightleftarrows MgO + H_2O$	$K_P = p_{H_2O}$	400
9	$Ca(CO_3) \rightleftarrows CaO + CO_2$	$K_P = p_{CO_2}$	1000
10	$Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaO + H_2O$	$K_P = p_{H_2O}$	500
11	$S_2 + 4H_2O \rightleftarrows 2SO_2 + 4H_2$	$K_P = \frac{p_{SO_2}^2 p_{H_2O}^4}{p_{S_2} p_{H_2O}^4}$	1000
12	$S_2 + 4CO_2 \rightleftarrows 2SO_2 + 4CO$	$K_P = \frac{p_{SO_2}^2 p_{CO}^4}{p_{S_2} p_{CO_2}^4}$	900
13	$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$	$K_P = \frac{p_{SO_2}^2}{p_{SO_2}^2 p_{O_2}}$	700
14	$SO_2 + Cl_2 \rightleftarrows SO_2Cl_2$	$K_P = \frac{p_{SO_2Cl_2}}{p_{SO_2} p_{O_2}}$	400
15	$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O$	$K_P = \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}}{p_{CO} p_{H_2}^3}$	1000
16	$4CO + 2SO_2 \rightleftarrows S_2 + 4CO_2$	$K_P = \frac{p_{S_2} p_{CO_2}^4}{p_{CO}^4 p_{CO_2}^2}$	900
17	$COCl_2 \rightleftarrows CO + Cl_2$	$K_P = \frac{p_{CO} p_{Cl_2}}{p_{COCl_2}}$	400

Продолжение табл.

№ варианта	Реакция (*A*)	*K*	*T*, K
18	$CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$	$K_P = \frac{p_{CO}\, p_{H_2O}}{p_{CO_2}\, p_{H_2}}$	1200
19	$CO_2 + 4H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2H_2O$	$K_P = \frac{p_{CH_4}\, p^2_{H_2O}}{p_{CO_2}\, p^4_{H_2}}$	1000
20	$2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2$	$K_c = \frac{[CO]^2\,[O_2]}{[CO_2]^2}$	700
21	$2CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_4 + CO_2$	$K_P = \frac{p_{CH_4}\, p_{CO_2}}{p^2_{CO}\, p^2_{H_2}}$	900
22	$C_2H_6 \rightleftarrows C_2H_4 + H_2$	$K_c = \frac{[C_2H_4]\,[H_2]}{[C_2H_6]}$	400
23	$C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_4 + H_2O$	$K_P = \frac{p_{C_2H_4}\, p_{H_2O}}{p_{C_2H_5OH}}$	400
24	$CH_3CHO + H_2 \rightleftarrows C_2H_5OH$	$K_P = \frac{p_{C_2H_5OH}}{p_{CH_3CHO}\, p_{H_2}}$	500
25	$C_6H_6 + 3H_2 \rightleftarrows C_6H_{12}$	$K_P = \frac{p_{C_6H_{12}}}{p_{C_6H_6}\, p^3_{H_2}}$	600

№ варианта	*a*	*b*	*c*	*d*
1	3 724	—9,1298	0,00308	3,401
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	7,809
7	—2 692	1,75	—0,00483	1,944
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	—2 300	4,34	—0,00162	2,567
13	10 373	1,222	0	—18,806
14	2 250	—1,75	0,000455	—7,206
15	9 874	—7,14	0,00188	—1,371
16	2 300	—4,34	0,0000002	—2,576

Продолжение табл.

№ варианта	*a*	*b*	*c*	*d*
17	5 020	1,75	0	—3,748
18	—2 203	0	—0,0000516	2,3
19	7 674	—6,23	0,000906	—1,291
20	—29 500	1,75	—0,001215	—3,29
21	11 088	3,113	—0,0028524	—1,483
22	—6 365	2,961	—0,000766	—2,344
23	—1 485	7,54	—0,00425	7,006
24	1 522	5,42	—0,00229	—2,810
25	9 590	—9,9194	0,002285	—6,452

5. Для данной реакции, используя справочные данные [М.], определите: 1) стандартное сродство при температуре T, К; 2) равновесный выход вещества D при общем давлении $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па и T, К, если газообразные вещества А и В введены в реакционный сосуд в стехиометрических количествах; 3) изменение энергии Гиббса для начального момента реакции, если исходные парциальные давления газов в реакционной смеси равны P_A, P_B, P_C, P_D и реакция протекает идеально обратимо при температуре T, К.

№ варианта	Реакция	A	B	C	D	$P \cdot 10^{-4}$, Па				T, К
						A	B	C	D	
1	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows H_2O$	H_2	O_2	—	H_2O	7	6	—	3	1000
2	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows H_2O$	H_2	O_2	—	H_2O	2	1	—	2	700
3	$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl$	H_2	Cl_2	—	HCl	4	3	—	1,5	900
4	$2HCl + O_2 \rightleftarrows Cl_2 + H_2O$	HCl	O_2	Cl_2	H_2O	4	3	1,5	1,5	1000
5	$2HCl + O_2 \rightleftarrows Cl_2 + H_2O$	HCl	O_2	Cl_2	H_2O	1	4	2	1	700
6	$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftarrows NH_3$	N_2	H_2	—	NH_3	10	15	—	10	600
7	$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightleftarrows NH_3$	N_2	H_2	—	NH_3	20	20	—	10	800
8	$\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows NO$	N_2	O_2	—	NO	2	1	—	0,3	2000
9	$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$	N_2	O_2	—	NO	4	1	—	1	1000
10	$NO_2 \rightleftarrows NO + \frac{1}{2}O_2$	NO_2	—	NO	O_2	6	—	2	3	460
11	$NO_2 \rightleftarrows NO + \frac{1}{2}O_2$	NO_2	—	NO	O_2	3	—	3	3	400
12	$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$	N_2O_4	—	—	NO_2	5	2	2	2	340
13	$N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$	N_2O_4	—	—	NO_2	2	—	—	2	320
14	$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows SO_3$	SO_2	O_2	—	SO_3	3	1	—	1,5	900
15	$SO_2 + NO_2 \rightleftarrows SO_3 + NO$	SO_2	NO_2	SO_3	NO	6	3	1,5	1,2	700
16	$PCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows PCl_5$	PCl_3	Cl_2	—	PCl_5	3	6	—	2	500
17	$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2$	CO	H_2O	CO_2	H_2	5	2	0,7	1,6	1000
18	$CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2$	CO	Cl_2	—	$COCl_2$	2	3	—	0,5	900
19	$CO + 2H_2 \rightleftarrows CH_3OH$	CO	H_2	—	CH_3OH	4	3	—	1,6	570
20	$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftarrows CO_2$	CO	O_2	—	CO_2	4	6	—	3	1000
21	$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2$	CH_4	H_2O	CO	H_2	2	3	0,8	0,7	500
22	$3C_2H_4 \rightleftarrows C_6H_6 + 3H_2$	C_2H_4	—	C_6H_6	H_2	2	—	0,7	3	700
23	$C_2H_4 + H_2 \rightleftarrows C_2H_6$	C_2H_4	H_2	—	C_2H_6	7	8	—	3	780
24	$C_2H_4 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH$	C_2H_4	H_2O	—	C_2H_5OH	3	2	—	1,2	480
25	$C_6H_6 + 3H_2 \rightleftarrows C_6H_{12}$	C_6H_6	H_2	—	C_6H_{12}	6	4	—	2	600

6. На основании справочных данных $\left(\frac{G^0 - H_0^0}{T}\right)$ и ΔH_0^0 [М.] определите константу равновесия K_P реакции при температуре T, К.

№ варианта	Реакция	T, К	№ варианта	Реакция	T, К
1	$H_2 + F_2 = 2HF$	600	14	$H_2 + \frac{1}{2}S_2 = H_2S$	500
2	$H_2 + Cl_2 = 2HCl$	800	15	$PCl_3 + Cl_2 = PCl_5$	1000
3	$H_2 + Br_2 = 2HBr$	800	16	$C_{(гр)} + 2H_2 = CH_4$	1500
4	$H_2 + I_2 = 2HI$	1000	17	$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4$	500
5	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$	1500	18	$C_3H_6 + H_2 = C_3H_8$	800
6	$CO + \frac{1}{2}O_2 = CO_2$	1000	19	$C_4H_8 = C_4H_6 + H_2$	1500
7	$CO + Cl_2 = COCl_2$	800	20	$C_4H_8 + H_2 = C_4H_{10}$	1000
8	$C_{(гр)} + S_2 = CS_2$	1000	21	$C_6H_6 + 3H_2 = C_6H_{12}$	500
9	$N_2 + O_2 = 2NO$	500	22	$CO + 2H_2 = CH_3OH$	800
10	$NO_2 \rightleftarrows NO + \frac{1}{2}O_2$	800	23	$HCHO + H_2 = CH_3OH$	500
11	$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$	1200	24	$CHCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + HCl$	1000
12	$S_2 + 2O_2 = 2SO_2$	800	25	$CH_3Cl + 2Cl_2 = CHCl_3 + 2HCl$	800
13	$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 = SO_3$	1000			

7. Применяя принцип Ле Шателье и уравнения (XVII.3) и (XVII.30), определите, как будет меняться равновесный выход конечных продуктов реакции при: а) повышении температуры; б) понижении температуры; в) повышении давления; г) понижении давления; д) добавлении инертного газа.

№ варианта	Реакция	№ варианта	Реакция
1	$N_2 + 3H_2 = 3NH_3$	14	$2SO_2 + O_2 = 2SO_3$
2	$C + O_2 = CO_2$	15	$C_2H_4 + H_2O = C_2H_5OH(ж)$
3	$2CO_2 = 2CO + O_2$	16	$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$
4	$C + 2H_2 = CH_4$	17	$2H_2 + CO = CH_3OH(ж)$
5	$4H_2 + 2SO_2 = 4H_2O(ж) + S_2(т)$	18	$C_2H_5OH(ж) = C_2H_4 + H_2O(г)$
6	$2C + 2H_2 = C_2H_4$	19	$4HCl + O_2 = 2H_2O(г) + 2Cl_2$
7	$COCl_2 = CO + Cl_2$	20	$2CO + 2H_2 = CH_4 + CO_2$
8	$2HI = H_2 + I_2$	21	$2NO + O_2 = 2NO_2$
9	$2CO + O_2 = 2CO_2$	22	$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$
10	$2H_2O(ж) = 2H_2 + O_2$	23	$2H_2O(г) + 2Cl_2 = 4HCl + O_2$
11	$CO + Cl_2 = COCl_2$	24	$NH_4Cl(т) = NH_3 + HCl$
12	$N_2O_4 = 2NO_2$	25	$CH_3CHO(г) + H_2 = C_2H_5OH$
13	$2NO_2 = 2NO + O_2$		

8. Вычислите константу равновесия K_P реакции при заданной температуре T. Для расчета воспользоваться методом Темкина — Шварцмана [М.].

№ варианта	Реакция	T, К	№ варианта	Реакция	T, К
1	$2C_2H_5OH=CH_3COCH_3+3H_2+CO$	400	14	$C_2H_6=C_2H_4+H_2$	800
2	$CH_4+2PCl_5=2PCl_3+CH_2Cl_2+2HCl$	500	15	$C_3H_8=C_3H_6+H_2$	700
3	$CH_4+CO_2=CH_3COOH$	400	16	$CO_2+4H_2=CH_4+2H_2O$	500
4	$2H_2+CO_2=HCHO+H_2O$	500	17	$CH_4+CO_2=2CO+2H_2$	700
5	$CO_2+H_2=HCOOH$	400	18	$C_6H_6+3H_2=C_6H_{12}$	400
6	$CO+H_2O=HCOOH$	400	19	$2SO_2+O_2=2SO_3$	500
7	$CO_2+3H_2=CH_3OH+H_2O$	500	20	$CO+2H_2=CH_3OH$	600
8	$C_2H_6+CO=CH_3COCH_3$	400	21	$Ca(OH)_2=CaO+H_2O$	800
9	$C_2H_4+H_2O=CH_3CH_2OH$	400	22	$CaCO_3=CaO+CO_2$	900
10	$CH_4+4PCl_5=CCl_4+4PCl_3+4HCl$	400	23	$NH_4Cl=NH_3+HCl$	500
11	$SO_2+Cl_2=SO_2Cl_2$	500	24	$Mg(OH)_2=MgO+H_2O$	500
12	$CO+Cl_2=COCl_2$	600	25	$S+2CO_2=SO_2+2CO$	700
13	$SiO_2+4HF=SiF_4+2H_2O$	900			

9. Определите равновесные парциальные давления всех компонентов реакции и исходное давление вещества А, если известна константа равновесия термической диссоциации вещества А при температуре T, К и общее равновесное давление смеси P. Реакция протекает в закрытом сосуде при температуре T, К.

№ варианта	Вещество	Реакция	K_P	$P\cdot10^{-4}$, Па	T, К
1	H_2O	$H_2O=2H+O$	$2{,}096\cdot10^{10}$	1,0133	4000
2	H_2O	$H_2O=2H+O$	$0{,}991\cdot10^{10}$	2,0266	3900
3	H_2O	$H_2O=2H+O$	$4{,}271\cdot10^{10}$	3,0399	4100
4	SO_3	$SO_3=S+3O$	$0{,}257\cdot10^{15}$	4,0532	3300
5	SO_3	$SO_3=S+3O$	$1{,}200\cdot10^{15}$	5,0665	3400
6	SO_3	$SO_3=S+3O$	$5{,}119\cdot10^{15}$	6,0800	3500
7	FNO	$FNO=F+N+O$	$0{,}720\cdot10^{10}$	7,0931	3500
8	FNO	$FNO=F+N+O$	$1{,}715\cdot10^{10}$	8,1064	3600
9	FNO	$FNO=F+N+O$	$8{,}266\cdot10^{10}$	9,1197	3800
10	SOF_2	$SOF_2=S+O+2F$	$1{,}031\cdot10^{15}$	10,133	3500
11	SOF_2	$SOF_2=S+O+2F$	$13{,}632\cdot10^{15}$	1,0133	3700
12	SOF_2	$SOF_2=S+O+2F$	$3{,}82\cdot10^{15}$	2,0266	3600
13	SOF_2	$SOF_2=S+O+2F$	$0{,}478\cdot10^{15}$	3,0399	4200
14	SOF_2	$SOF_2=S+O+2F$	$4{,}235\cdot10^{15}$	4,0532	4400
15	SOF_2	$SOF_2=S+O+2F$	$11{,}726\cdot10^{15}$	5,0665	4500
16	C_2H_2	$C_2H_2=2C(r)+2H$	$0{,}477\cdot10^{15}$	6,0798	4300
17	C_2H_2	$C_2H_2=2C(r)+2H$	$3{,}808\cdot10^{15}$	7,0931	4500
18	C_2H_2	$C_2H_2=2C(r)+2H$	$25{,}596\cdot10^{15}$	8,1064	4700
19	SiF_4	$SiF_4=Si(r)+4F$	$2{,}699\cdot10^{20}$	9,1197	4400
20	SiF_4	$SiF_4=Si(r)+4F$	$11{,}281\cdot10^{20}$	10,133	4500
21	SiF_4	$SiF_4=Si(r)+4F$	$44{,}281\cdot10^{20}$	1,0133	4600
22	B_2O_3	$B_2O_3=2B+3O$	$0{,}542\cdot10^{20}$	2,0266	4900
23	B_2O_3	$B_2O_3=2B+3O$	$2{,}066\cdot10^{20}$	3,0399	5000
24	B_2O_3	$B_2O_3=2B+3O$	$7{,}486\cdot10^{20}$	4,0532	5100
25	B_2O_3	$B_2O_3=2B+3O$	$25{,}830\cdot10^{20}$	5,0665	5200

ГЛАВА XVIII

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ. РАВНОВЕСИЕ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Основные уравнения и символы

[К., с. 508—557; Г., т. 2, 389—517]

Электрическая проводимость — величина, обратная электрическому сопротивлению I/R. Электрическая проводимость выражается через удельное сопротивление ρ:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_x}\,\frac{l}{S}, \qquad \text{(XVIII.1)}$$

где

$$\frac{1}{\rho} = \chi, \qquad \text{(XVIII.2)}$$

где l — длина проводника; S — сечение проводника; χ — удельная электрическая проводимость.

Эквивалентная электрическая проводимость λ выражается через удельную проводимость:

$$\lambda = \chi V = \chi/c, \qquad \text{(XVIII.3)}$$

где V — разведение (или разбавление) раствора; c — концентрация, г-экв/л. Разведение — объем, в котором содержится 1 г-экв растворенного электролита.

Уравнение Кольрауша (закон независимости движения ионов)

$$\lambda_0 = \lambda_+ + \lambda_-, \qquad \text{(XVIII.4)}$$

где λ_0 — эквивалентная электрическая проводимость при бесконечном разведении; λ_+, λ_- — электрические проводимости (электролитические подвижности) катиона и аниона:

$$\lambda_+ = F v_+^0, \quad \lambda_- = F v_-^0; \qquad \text{(XVIII.5)}$$

где v_+^0, v_-^0 — абсолютные скорости движения ионов, $см^2/(с \cdot В)$; F — постоянная Фарадея.

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

$$v_+ = v_+^0\,\psi/l; \quad v_- = v_-^0\,\psi/l, \qquad \text{(XVIII.6)}$$

где ψ/l — напряженность поля.

Абсолютные скорости движения ионов различны. Доля количества электричества, переносимого ионами данного знака, равна числу переноса t_+ или t_-:

$$t_+ + t_- = 1;$$

$$t_+ = \frac{v_+^0}{v_+^0 + v_-^0} = \frac{\lambda_+}{\lambda_+ + \lambda_-} = \frac{\lambda_+}{\lambda_-}; \quad t_- = \frac{v_-^0}{v_+^0 + v_-^0} = \frac{\lambda_-}{\lambda_0}. \qquad \text{(XVIII.7)}$$

Число переноса иона выражается через изменение концентрации электролита в катодном $\Delta c_к$ или анодном $\Delta c_а$ пространствах:

$$t_+ = \frac{\Delta c_к}{\Delta c}; \quad t_- = \frac{\Delta c_а}{\Delta c}, \qquad \text{(XVIII.7а)}$$

где Δc — общая убыль концентрации электролита.

Уравнеиие Кольрауша описывает зависимость электрической проводимости от концентрации:

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{c}, \qquad \text{(XVIII.8)}$$

где A — константа.

При диссоциации бинарного слабого 1 — 1-валентного электролита $AB \rightleftarrows A^+ + B^-$ константа равновесия будет

$$K_c = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]}. \qquad \text{(XVIII.9)}$$

Если степень диссоциации равна

$$\alpha = \frac{[A^+]}{c} = \frac{[B^-]}{c} = \frac{\lambda}{\lambda_0}, \qquad \text{(XVIII.10)}$$

то констаита диссоциации будет

$$K_c = \alpha^2 c/(1-\alpha). \qquad \text{(XVIII.11)}$$

Для $K_c < 10^{-5}$ или $\alpha \ll 1$ можно принять $K_c = \alpha^2 c$.

Подстановка в уравнение (XVIII.11) α из уравнения (XVIII.10) приводит к выражению

$$K_c = \frac{\lambda^2 c}{\lambda_0(\lambda_0 - \lambda)}. \qquad \text{(XVIII.12)}$$

Зависимость константы диссоциации от температуры описывается уравнением

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H_{дисс}}{RT^2}, \qquad \text{(XVIII.13)}$$

интегрирование которого приводит к соотношению

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = -\frac{\Delta H_{дисс}}{2{,}3R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right), \qquad \text{(XVIII.14)}$$

где $\Delta H_{дисс}$ — теплота диссоциации. Работу диссоциации W определяют по уравнению изотермы Вант-Гоффа

$$W = -\Delta G^0 = RT \ln K_c, \qquad \text{(XVIII.15)}$$

где ΔG^0 — изменение энергии Гиббса при диссоциации.

Для сильных электролитов вместо концентрации в термодинамические уравнения следует подставлять активности. Активности электролитов выражают через моляльности и среднеионные коэффициеиты активности (табл. 4).

Таблица 4. **Соотношение между моляльностью m, средней ионной моляльностью $m_\pm$, активностью a и средним ионным коэффициентом активности $\gamma_\pm$ для различных электролитов**

Тип валентности электролита	Электролит	Активность электролита	Средняя активность иона $a_\pm = \sqrt[\nu]{a}$
1—1, 2—2, 3—3	KCl, $ZnSO_4$, $LaFe(CN)_6$	$m^2\gamma_\pm^2$	$m\gamma_\pm$
2—1, 1—2	$CaCl_2$, Na_2SO_4	$4m^3\gamma_\pm^3$	$\sqrt[3]{4}\, m\gamma_\mp$
3—1, 1—3	$AlCl_3$, $K_3Fe(CN)_6$	$27m^4\gamma_\pm^4$	$\sqrt[4]{27}m\gamma_\pm$
3—2	$Al_2(SO_4)_3$	$108m^5\gamma_\pm^5$	$\sqrt[5]{108}m\,\gamma_\pm$

Зависимость средней ионной моляльности $m_\pm$ от моляльности электролита выражается уравнением

$$m_\pm = m\left(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}, \qquad \text{(XVIII.16)}$$

где ν_+, ν_- — число катионов и число анионов; ν — общее число ионов; $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Средний ионный коэффициент активности $\gamma_\pm$ выражается через ионные коэффициенты активности:

$$\gamma_\pm = \left(\gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-}\right)^{1/\nu}. \qquad \text{(XVIII.17)}$$

Средняя ионная активность будет

$$a_\pm = m_\pm\gamma_\pm. \qquad \text{(XVIII.18)}$$

Общая активность электролита со средней ионной активностью связана соотношением

$$a = (a_\pm)^\nu = a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-}, \qquad \text{(XVIII.19)}$$

где a_+, a_- — активности ионов;

$$a_+ = \gamma_+ m_+; \quad a_- = \gamma_- m_-. \qquad \text{(XVIII.20)}$$

Ионные моляльности связаны с моляльностью электролита соотношениями:

$$m_+ = m\nu_+, \quad m_- = m\nu_-. \qquad \text{(XVIII.21)}$$

Предельное уравнение Дебая и Гюккеля зависимости среднеионного коэффициента от ионной силы I раствора имеет вид

$$\lg\gamma_\pm = -0{,}509 z_+ z_- \sqrt{I}, \qquad \text{(XVIII.22)}$$

где z_+, z_- — заряды катиона и аниона;

$$I = {}^1/_2 \Sigma m_i z_i^2; \qquad \text{(XVIII.23)}$$

m_i — моляльность i-го иона в растворе; z_i — заряд i-го иона.

Для 1—1-валентного электролита уравнение (XVIII.22) будет

$$\lg \gamma_\pm = -0{,}509 \sqrt{m}\ . \qquad \text{(XVIII.24)}$$

Уравнение (XVIII.22) применимо при значениях $I \leqslant 0{,}001$. Если ионная сила раствора не превосходит 0,1, то коэффициенты активности отдельных ионов одинакового заряда приблизительно одинаковы (см. табл. 5).

Таблица 5. **Коэффициенты активности ионов**

Ионы	Коэффициенты активности ионов при ионной силе растворов I					
	0,001	0,005	0,01	0,02	0,05	0,10
Одноразрядные	0,98	0,95	0,92	0,89	0,85	0,80
Двухразрядные	0,77	0,65	0,58	0,50	0,40	0,30
Трехразрядные	0,73	0,55	0,47	0,37	0,28	0,21

Активности веществ, растворенных в неводных растворителях (амальгамы, сплавы), рассчитывают по уравнениям:

$$a_i = x_i \gamma_i, \qquad \text{(XVIII.25)}$$

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^0} \quad (P_i,\ P_i^0 \leqslant 1 \text{ атм}), \qquad \text{(XVIII.26)}$$

где x_i — молярная доля i-го вещества; γ_i — рациональный коэффициент активности; P_i — давление насыщенного i-го вещества над раствором (расплавом амальгамой); P_i^0 — давление насыщенного пара над чистым i-м веществом.

Для реакции гидролиза $Me^+ + H_2O = MeOH + H^+$ константа равновесия

$$K_a = \frac{a_{MeOH}\, a_{H^+}}{a_{Me^+}\, a_{H_2O}}$$

или (так как $a_{H_2O} = \text{const}$)

$$K_г = \frac{a_{MeOH}\, a_{H^+}}{a_{Me^+}} = K_a\, a_{H_2O}.$$

Иначе можно записать

$$K_г = \frac{x^2}{V(1-x)},$$

где x — часть распавшихся молекул соли; $(1 - x)$ — часть молекул негидролизованной соли; V — объем раствора в литрах.

Для вычисления константы гидролиза соли, образованной слабым основанием и сильной кислотой используют соотношение

$$K_г = \frac{K_w}{K_{осн}},$$

где K_w — ионное произведение воды; $K_{осн}$ — константа диссоциации, образующегося при гидролизе основания.

Степень гидролиза, т. е. отношение числа гидролизованных молей соли к общему числу растворенных молей соли,

$$\alpha_h = \left[\frac{\text{число гидролизованных молей}}{\text{общее число молей}} 100\%\right].$$

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. Для 0,01 н. KCl удельное сопротивление $\rho = 709{,}22$ Ом$^{-1}$·см. Вычислите удельную χ и эквивалентную электрические проводимости.

Р е ш е н и е. Удельную электрическую проводимость вычисляем по уравнению (XVIII.2):

$$\chi = \frac{1}{709{,}22} = 1{,}41 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1} = 0{,}141 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}.$$

Эквивалентная электрическая проводимость, согласно (XVIII.3), выражается уравнением

$$\lambda = \frac{0{,}141 \cdot 10^{-3}}{0{,}01} = 0{,}0141 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{г-экв}^{-1}\cdot\text{м}^2.$$

2. Вычислите эквивалентную электрическую проводимость уксусной кислоты, при бесконечном разведении, при 298, K, если электрические проводимости HCl, $NaCOOCH_3$, NaCl равны 0,0426; 0,0091; 0,0126 Ом$^{-1}$·г-экв$^{-1}$·м^2 соответственно.

Р е ш е н и е. Составляем систему уравнений согласно (XVIII.4):

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

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

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

Согласно (XVIII.4) складываем уравнения (1) и (2), вычитаем из них уравнение (3) и получаем

$$\lambda_{0,\,HCl} + \lambda_{0,\,CH_3COONa} - \lambda_{0,\,NaCl} = \lambda_{H^+} + \lambda_{CH_3COO^-} =$$

$$= \lambda_{0,\,CH_3COOH} = 0{,}0426 + 0{,}0091 - 0{,}0126 = 0{,}0391 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{г-экв}^{-1}\cdot\text{м}^2.$$

3. Для бесконечно разбавленного раствора NH_4Cl при 298,2 K число переноса катиона $t_+ = 0{,}491$. Вычислите электролитическую подвижность и абсолютную скорость аниона Cl^-; $\lambda_{0,\,NH_4Cl} = 0{,}0150$ Ом$^{-1}$·г-экв$^{-1}$·м^2.

Р е ш е н и е. Согласно уравнению (XVIII.7)

$$\lambda_- = \lambda_0 (1 - t_+) = 0{,}015\,(1 - 0{,}491) = 0{,}00763 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{-экв}^{-1}\cdot\text{м}^2.$$

Абсолютную скорость v_-^0 рассчитываем по уравнению (XVIII.5):

$$v_-^0 = \frac{0,00763}{9,65 \cdot 10^4} = 7,91 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{В}).$$

4. При электролизе раствора $AgNO_3$ на катоде выделилось 0,5831 г серебра, убыль $AgNO_3$ в катодном пространстве составила $2,85 \cdot 10^{-3}$ моль. Определите числа переноса t_- и t_+ для $AgNO_3$.

Р е ш е н и е. Убыль серебра в катодном пространстве $\Delta c_к$ и общая убыль $AgNO_3$ в растворе ΔC, соответствующая количеству серебра, выделившегося на катоде, должны быть выражены в одних и тех же единицах. Находим число молей серебра, выделившегося на катоде:

$$\Delta c = \Delta n = \frac{m}{M} = \frac{0,5831}{107,9} = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Подставляем в уравнение (XVIII.7а) и получаем

$$t_- = \frac{2,85 \cdot 10^{-3}}{5,4 \cdot 10^{-3}} = 0,528; \quad t_+ = 1 - t_- = 0,472.$$

5. Для 0,1 М раствора $Cr_2(SO_4)_3$ вычислите среднюю ионную моляльность, активность, общую активность электролита и активности ионов SO_4^{2-} и Cr^{3+} при 298 К.

Р е ш е н и е. Среднюю ионную моляльность вычислим по уравнению (XVIII.16):

$$m_\pm = (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} \cdot 0,1 = 0,255.$$

Среднюю ионную активность вычисляем по уравнению (XVIII.18):

$$\gamma_\pm = 0,0458 \text{ [М]}, \quad a_\pm = 0,255 \cdot 0,0458 = 0,0177.$$

Общую активность электролита a вычисляем по уравнению (XVIII.19):

$$a = (0,0177)^5 = 2,17 \cdot 10^{10}.$$

Ионные моляльности $m_{Cr^{3+}}$ и $m_{SO_4^{2-}}$ рассчитаем по уравнениям (XVIII.21):

$$m_{Cr^{3+}} = 0,1 \cdot 3 = 0,3; \quad m_{SO_4^{2-}} = 0,1 \cdot 2 = 0,2;$$

активности аниона и катиона определяем по уравнениям (XVIII.20):

$$a_{Cr^{3+}} = 0,3 \cdot 0,0458 = 0,0137; \quad a_{SO_4^{2-}} = 0,2 \cdot 0,0458 = 0,0092.$$

6. Определите ионную силу I раствора, содержащего 0,001 моль H_2SO_4 и 0,002 моль $MgSO_4$ на 1000 г воды при 298 К.

Р е ш е н и е. Согласно уравнению (XVIII.23)

$$I = {}^1/_2 \left(m_{H^+} z_+^2 + m_{SO_4^{2-}} z_-^2 + m_{Mg^{2+}} z_+^2 + m_{SO_4^{2-}} z_-^2 \right).$$

Моляльности ионов определяем по уравнениям (XVIII.21). Тогда ионная сила будет

$$I = {}^1/_2 (2 \cdot 0,001 \cdot 1^2 + 0,001 \cdot 2^2 + 0,002 \cdot 2^2 + 0,002 \cdot 2^2) = 0,011.$$

7. Вычислите средние ионные коэффициенты активности $\gamma_\pm$ для 0,01 и 0,0001 М растворов NaCl, сравните полученные велиины с опытными [М.].

Р е ш е н и е. Вычисляем средние ионные коэффициенты активности по уравнению (XVIII.24):

$$\lg\gamma_\pm = -0{,}509\sqrt{0{,}01} = -0{,}0509;\quad \gamma_\pm = 0{,}888;$$

$$\lg\gamma_\pm = -0{,}509\sqrt{0{,}001} = -0{,}016;\quad \gamma_\pm = 0{,}963.$$

m	0,01	0,001
$\gamma_{\pm\text{расч}}$	0,888	0,963
$\gamma_{\pm\text{оп}}$	0,903	0,965

Полученные данные показывают, что предельное уравнение (XVIII.22) дает надежные результаты лишь при $I \leqslant 10^{-3}$.

8. Вычислите степень диссоциации воды при 298 К, используя удельную электрическую проводимость воды, плотность и подвижности ионов.

Р е ш е н и е. Удельную электрическую проводимость воды и эквивалентные электрические проводимости ионов H^+ и OH^- при бесконечном разведении находим в справочнике [М.]:

$$\chi = 6{,}33\cdot10^{-8}\ \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1};$$

$$\lambda_{H^+} = 394{,}8\ \text{Ом}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^2;\quad \lambda_{OH^-} = 198\ \text{Ом}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^2.$$

Концентрацию воды определяем по плотности [М.]:

$$c_{H_2O} = \frac{d\cdot1000}{M} = \frac{0{,}997}{18} = 55{,}39\ \text{моль/л}.$$

Степень диссоциации воды определяем по уравнению

$$\alpha = \frac{\chi}{c\left(\lambda_{H^+}+\lambda_{OH^-}\right)} = \frac{6{,}33\cdot10^{-8}}{55{,}39\cdot10^{-3}\,(349{,}8+198{,}3)} = 2{,}09\cdot10^{-9}.$$

9. Вычислите степень диссоциации и pH $1{,}6\cdot10^{-4}$ М CH_3COOH при 298 К. Константа диссоциации CH_3COOH $K_c = 1{,}75\cdot10^{-5}$.

Р е ш е н и е. Степень диссоциации CH_3COOH рассчитаем по уравнению (XVIII.11):

$$1{,}75\cdot10^{-5} = \frac{\alpha^2\,1{,}6\cdot10^{-4}}{(1-\alpha)}.$$

Составляем квадратное уравнение

$$1{,}6\alpha^2 + 0{,}175\alpha - 0{,}175 = 0,$$

решив которое, получаем $\alpha = 0{,}28$. Концентрацию иона водорода находим по уравнению (XVIII.10):

$$[H^+] = c\,\alpha = 1{,}6\cdot10^{-4}\cdot0{,}28 = 4{,}48\cdot10^{-5},$$

откуда

$$\text{pH} = -\lg 4{,}48\cdot10^{-5} = 4{,}34.$$

10. Константа диссоциации гидроксида аммония при 298 К равна $1{,}77 \cdot 10^{-5}$. Вычислите концентрацию ионов OH^-, H^+ и pH 0,1 М NH_4OH.

Р е ш е н и е. Концентрацию ионов OH^- рассчитаем по уравнению (XVIII.9). Принимаем, что концентрация NH_4OH практически равна исходной (при $K_c \leqslant 10^{-5}$). Тогда

$$[OH^-] = [NH_4^+] = \alpha c = \sqrt{K_c c} = \sqrt{1{,}77 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}1} = 1{,}33 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Концентрацию ионов водорода определяем из ионного произведения воды:

$$K_w = a_{H^+} a_{OH^-} = 1{,}008 \cdot 10^{-14} \text{ [М]}.$$

Принимаем, что активности ионов H^+ и OH^- равны их концентрациям:

$$a_{H^+} = c_{H^+} = \frac{1{,}008 \cdot 10^{-14}}{1{,}33 \cdot 10^{-3}} = 0{,}76 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}.$$

Вычисляем pH:

$$pH = -\lg c_{H^+} = -\lg 7{,}6 \cdot 10^{-10} = 11{,}12.$$

11. Вычислите концентрацию ионов OH^- в 0,1 М растворе NH_4OH, содержащем 1 моль/л NH_4Cl. Покажите, как изменится pH раствора NH_4OH при добавлении к нему NH_4Cl. Соль NH_4Cl полностью диссоциирует.

Р е ш е н и е. Вычисляем концентрацию ионов OH^- по уравнению (XVIII.9). Принимаем, что концентрация NH_4OH практически равна исходной $[NH_4OH] = 0{,}1$ моль/л и концентрация иона NH_4^+ равна концентрации NH_4Cl, так как $\alpha_{NH_4Cl} = 1$. Отсюда $[NH_4^+] = 1$ моль/л. Константу диссоциации NH_4OH найдем из [М.]. Подставляем числовые значения в уравнение (XVIII.9):

$$1{,}77 \cdot 10^{-5} = \frac{[OH^-]\,1}{0{,}1}; \quad [OH^-] = 1{,}77 \cdot 10^{-6}.$$

В результате добавления NH_4Cl концентрация ионов OH^- уменьшилась и, следовательно, значение pH раствора также уменьшилось.

12. Для 0,005 и 0,05 М водных растворов серной кислоты при 298 К определены значения pH 2,10 и 1,2 соответственно. Вычислите водородный показатель этого раствора, используя данные о средних ионных и ионных коэффициентах активности.

Сравните расчетные величины и опытными и сделайте выводы.

Р е ш е н и е. Для вычисления pH необходимо определить активность иона водорода. Вычисляем ионную силу раствора по уравнению (XVIII.23): $I = {}^1/_2\,(2 \cdot 0{,}005 \cdot 1^2 + 0{,}005 \cdot 2^2) = 0{,}015$. Находим $\gamma_\pm$ в справочнике [М.]. Вычисляем активности $a_\pm$ и a_{H^+} по уравнениям (XVIII.18) и (XVIII.20). Исходные данные и результаты расчета сводим в таблицу:

m, моль/1000 г	$pH_{оп}$	$\gamma_{\pm}$	I	γ_{H+}	$pH_{выч}$	
					$-\lg \gamma_{\pm} m_{\pm}$	$-\lg \gamma_{+} m_{+}$
0,005	2,1	0,639	0,015	0,905	2,19	20,04
0,05	1,2	0,34	0,1	—	1,10	—

Сопоставление вычисленных значений pH с опытными показывает, что расчет дает лишь приближенные величины. Лучшее совпадение вычисленной и опытной величин наблюдается для более разбавленного раствора.

13. Вычислите произведение растворимости $Ca(OH)_2$ при 298 К. Растворимость гидрооксида кальция 0,155 г/100 г воды.

Р е ш е н и е. Активности ионов вычисляем по уравнению (XVIII.20). Моляльность насыщенного раствора

$$m = \frac{0,155 \cdot 10}{M} = \frac{1,55}{74,1} = 0,0209 \text{ моль/1000 г.}$$

Средние ионные коэффициенты активности вычисляем по уравнению (XVIII.22). Для этого по уравнению (XVIII.23) находим ионную силу раствора:

$$I = {}^1/_2 (0,0209 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,0209 \cdot 1) = 6,27 \cdot 10^{-2}.$$

Подставляем полученную величину в уравнение (XVIII.22):

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot 1 \cdot 2 \sqrt{6,27 \cdot 10^{-2}} = -0,255 \text{ и } \gamma_{\pm} = 0,556.$$

Вычисляем произведение растворимости:

$$ПР = m_{Ca^{2+}} \gamma_{\pm} \left(2m_{OH^-} \gamma_{\pm}\right)^2 = 4m^2 \gamma_{\pm}^3 = 4\,(0,0209)^3\, 0,516^3 = 6,28 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}^3.$$

14. Вычислите растворимость CuCl при 298 К в чистой воде и в 0,025 М растворе $MgSO_4$. Используйте данные о произведении растворимости CuCl.

Р е ш е н и е. Растворимость CuCl в воде вычисляем, допустив, что концентрация электролита очень мала, так как CuCl полностью диссоциирована и коэффициенты активности ионов равны единице. Отсюда

$$[CuCl] = [Cu+] = \sqrt{ПР},$$

$$ПР = 3,2 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}^2 \text{ [М.]},$$

$$[CuCl] = \sqrt{3,2 \cdot 10^{-7}} = 5,65 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

При расчете растворимости CuCl в растворе $MgSO_4$ нельзя принимать коэффициенты активности равными единице, так как $[MgSO_4] = 0,025$. Тогда

$$[CuCl] = \sqrt{ПР/\left(\gamma_{Cu+}\, \gamma_{Cl^-}\right)}.$$

Коэффициенты активности вычисляем по уравнению (XVIII.22). Ионную силу раствора вычисляем по (XVIII.23):

$$I = {}^1/_2\,(0{,}025\cdot 2^2 + 0{,}025\cdot 2^2) = 0{,}1.$$

Коэффициенты активности для двухзарядных ионов находим в табл. 5: $\gamma_{Mg^{2+}} = \gamma_{SO_4^{2-}} = 0{,}3$. Рассчитаем растворимость CuCl:

$$[CuCl] = \sqrt{3{,}2\cdot 10^{-7}/0{,}3\cdot 0{,}3} = 5{,}96\cdot 10^{-4}\ \text{моль/л}.$$

15. Вычислите теплоту нейтрализации при 298 К, используя данные таблицы стандартных термодинамических величин для ионов в водных растворах электролитов [М.].

Р е ш е н и е. Теплота нейтрализации равна теплоте реакции H (aq) + OH (aq) = H_2O (ж), протекающей в гипотетическом предельно разбавленном растворе. Значение $\Delta H_{\text{нейтр}}$ рассчитаем по уравнениям:

$$\Delta H_{\text{нейтр}} = \Delta H^0_{f,\,H_2O} - \Delta H^0_{f,\,H^+} - \Delta H^0_{f,\,OH^-};\quad \Delta H^0_{f,\,H^+} = 0;$$

$$\Delta H^0_{f,\,OH^-} = -229{,}94\ \text{кДж/моль};\quad \Delta H^0_{f,\,H_2O} = -285{,}84\ \text{кДж/моль [М.]};$$

$$\Delta H^0_{\text{нейтр}} = -285{,}84 - (-229{,}94) = -55{,}94\ \text{кДж/моль}.$$

16. Вычислите ионное произведение воды $K_w = a_{H^+}\,a_{OH^-}$ при 298 К, используя данные таблицы стандартных термодинамических величин для ионов в водных растворах электролитов $\Delta G^0_{H_2O} = -237{,}25$ кДж/моль.

Р е ш е н и е. Для реакции диссоциации воды H_2O (ж) $\rightleftarrows H^+ + OH^-$ константа равновесия выражается через активности

$$K_a = \frac{a_{H^+}\,a_{OH^-}}{a_{H_2O}} = \frac{K_w}{a_{H_2O}}.$$

Так как концентрация ионов H^+ и OH^- в воде исчезающе мала, то $x_{H_2O} = 1 = a_{H_2O}$ или $K_w = K_a$. Константу диссоциации находим по уравнениям:

$$\Delta G^0_{\text{дисс}} = -RT\ln K_a;\ \Delta G^0_{\text{дисс}} = \Delta G^0_{H^+} + \Delta G^0_{OH^-} - \Delta G^0_{H_2O};$$

$$\Delta G^0_{H^+} = 0;\quad \Delta G^0_{OH^-} = -157{,}30\ \text{кДж/моль [М.]},$$

$$\Delta G_{\text{дисс}} = -157{,}30 - (-237{,}25) = 79{,}950\ \text{кДж/моль};$$

$$\lg K_a = -79{,}95\cdot 10^3/2{,}3\cdot 8{,}314\cdot 298{,}15 = -14{,}023;$$

$$K_a = K_w = 0{,}95\cdot 10^{-14}.$$

17. Для реакции диссоциации муравьиной кислоты $(HCOOH)_{aq} = H^+ + HCOO^-$ дана зависимость константы диссоциации от температуры:

$$\lg K_a = \frac{1342{,}85}{T} + 5{,}2743 - 0{,}0152T.$$

Вычислите теплоту диссоциации $\Delta H_{\text{дисс}}$ и теплоту нейтрализации $\Delta H_{\text{нейтр}}$ муравьиной кислоты в разбавленном водном растворе.

Р е ш е н и е. Теплота диссоциации может быть рассчитана по уравнению

$$\Delta H_{\text{дисс}} = \left(\frac{\mathrm{d} \ln K_a}{\mathrm{d} T}\right) RT^2.$$

Умножая обе части исходного уравнения на 2,3, получаем:

$$\ln K_a = -2{,}3 \cdot 1342{,}85/T + 2{,}3 \cdot 5{,}2743 - 2{,}3 \cdot 0{,}0152T$$

и возьмем производную

$$\frac{\mathrm{d} \ln K_a}{\mathrm{d} T} = 2{,}3 \cdot 1342{,}85/T^2 - 2{,}3 \cdot 0{,}0152.$$

Умножим производную на RT^2 и получим

$$\Delta H_{\text{дисс}} = 2{,}3R \cdot 1342{,}85 - 2{,}3R \cdot 0{,}0152T^2,$$

откуда

$$\Delta H_{\text{дисс}} = -133{,}15 \text{ Дж/моль}.$$

Термохимическое уравнение реакции нейтрализации муравьиной кислоты

$$\mathrm{HCOOH} + \mathrm{OH^-} = \mathrm{HCOO^-} + \mathrm{H_2O} + \Delta H \qquad (1)$$

можно представить как сумму двух уравнений реакций:

$$\text{реакции диссоциации } \mathrm{HCOOH} = \mathrm{H^+} + \mathrm{HCOO^-} + \Delta H_{\text{дисс}} \qquad (2)$$

и

$$\text{реакции нейтрализации } \mathrm{H^+} + \mathrm{OH^-} = \mathrm{H_2O} + \Delta H_{\text{нейтр}} \qquad (3)$$

Суммирование уравнений реакций (2) и (3) дает реакцию (1) и показывает, что $\Delta H = \Delta H_{\text{дисс}} + \Delta H_{\text{нейтр}}$, поскольку $\Delta H_{\text{дисс}} = -133,15$ Дж/моль, $\Delta H_{\text{нейтр}} = -55{,}94$ кДж/моль. Отсюда теплота нейтрализации муравьиной кислоты в разбавленном водном растворе будет $\Delta H = -56,072$ кДж/моль.

18. Вычислите энтропию реакции диссоциации $\Delta S_{\text{дисс}}$ при 298 К и энтропию иона $\mathrm{HCOO^-}$, если энтропия HCOOH в разбавленном водном растворе $S^\circ_{\mathrm{HCOOH(aq)}} = 163,8$ Дж/моль, а засисимость константы диссоциации муравьиной кислоты от температуры выражается уравнением

$$\lg K_a = -\frac{1342{,}85}{T} - 0{,}0152T + 5{,}2743.$$

Р е ш е н и е. По уравнению (XVIII.15) вычисляем $\Delta G_{\text{дисс}}$:

$$\Delta G_{\text{дисс}} = +1342{,}85 \cdot 2{,}3R - 5{,}2745 \cdot 2{,}3RT + 0{,}0152 \cdot 2{,}3RT^2 =$$
$$= 2\,560\,492 - 100{,}57T + 0{,}291T^2.$$

Затем, взяв производную по температуре, находим $\Delta S_{\text{дисс}}$:

$$-\Delta S_{\text{дисс}} = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -100{,}57 + 2 \cdot 0{,}291T$$

и при 298 К

$$\Delta S_{\text{дисс}} = 100{,}57 - 2 \cdot 0{,}291 \cdot 298 = -72{,}87 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Энтропию иона $HCOO^-$ вычисляем по формуле

$$\Delta S_{\text{дисс}} = S^0_{HCOO^-} + S^0_{H^+} - S^0_{HCOOH\,(aq)}.$$

Так как $S^0_{H^+} = 0$, то

$$S^0_{HCOO^-} = S_{HCOOH} + \Delta S_{\text{дисс}} = 163{,}29 - 72{,}87 = 90{,}42 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

19. Определите температуру, при которой диссоциация муравьиной кислоты в водном растворе максимальна. Уравнение зависимости константы диссоциации HCOOH от температуры имеет вид

$$\lg K_a = -\frac{1342{,}85}{T} + 5{,}2743 - 0{,}0152T.$$

Р е ш е н и е. Находим координаты экстремума на кривой $\lg K_{\text{дисс}} = f(T)$,

$$\frac{d \ln K_a}{dT} = 3098{,}55/T^2 - 0{,}035.$$

Отсюда следует, что в точке экстремума (максимум, так как $\frac{\partial^2 \ln K_a}{\partial T} < 0$)

$$T_{max} = \sqrt{3098{,}55/0{,}035} = 297 \text{ К}.$$

Диссоциация муравьиной кислоты максимальна при 297 К.

20. Вычислите произведение растворимости ПР для Ag_2CO_3. Для расчета используйте значение стандартных термодинамических свойств неорганических веществ, приведенных в справочнике [М.].

Р е ш е н и е. Согласно условию гетерогенного равновесия (XVIII. 19),

$$\Delta \bar{G}_{Ag_2CO_3\,(\text{нас. р-р})} = \Delta G^0_{Ag_2CO_3\,(\text{т})}. \qquad (1)$$

Из справочника [М.] находим:

$$\Delta G^0_{Ag_2CO_3\,(\text{т})} = -437{,}79 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta \bar{G}_{Ag_2CO_3\,(\text{нас. р-р})} = \Delta G^0_{Ag_2CO_3\,(\text{р-р}),\,\infty} + RT \ln a_{Ag_2CO_3}; \qquad (2)$$

$$\Delta G^0_{Ag_2CO_3\,(\text{р-р}),\,\infty} = 2\Delta G^0_{Ag^+} + \Delta G^0_{CO_3^{2-}}; \qquad (3)$$

$$a_{Ag_2CO_3} = a^2_{Ag^+} a_{CO_3^{2-}} = \text{ПР}; \qquad (4)$$

$\Delta G^0_{Ag^+} = 77{,}21$ кДж/моль; $\Delta G^0_{CO_3^{2-}} = -528{,}48$ кДж/моль [М.].

Подставляя числа в уравнения (1) — (3), получаем:

$$-437{,}79 = 2 \cdot 77{,}21 - 528{,}48 + 2{,}3 \cdot 8{,}314 \cdot 298 \lg \text{ПР},$$

$$\lg \text{ПР} = \frac{-63{,}73 \cdot 10^3}{2{,}3 \cdot 8{,}314 \cdot 298} = -11{,}16;$$

$$\text{ПР} = 6{,}92 \cdot 10^{-12} \text{ (моль/л)}^3.$$

21. Вычислите парциальное давление 6М соляной кислоты при 298 К, используя данные о стандартных значениях энергии Гиббса и среднеионных коэффициентах активности.

Р е ш е н и е. Согласно условию гетерогенного равновесия

$$\mu_{HCl\ (г)} = \mu_{HCl\ (р)}, \tag{1}$$

$$\mu_{HCl\ (г)} = \mu^0_{HCl\ (г)} + RT \ln a_{HCl\ (г)}, \tag{2}$$

$$\mu_{HCl\ (р)} = \mu^0_{HCl\ (р)\ \infty} + RT \ln a_{HCl\ (р)}, \tag{3}$$

$$a_{HCl\ (г)} = P_{HCl}/1, \tag{4}$$

$$a_{HCl\ (р)} = m^2\gamma^2_{\pm}. \tag{5}$$

Согласно уравнениям (1) — (5)

$$\mu^0_{HCl\ (г)} + RT \ln P_{HCl} = \mu^0_{HCl\ (р\text{-}р),\ \infty} + RT \ln m^2\,\gamma^2_{\pm}$$

и

$$\lg P_{HCl} = \frac{\mu^0_{HCl\ (р\text{-}р)\ \infty} + RT \ln m^2\,\gamma^2_{\pm} - \mu^0_{HCl\ (г)}}{2{,}3RT},$$

$$\mu^0_{HCl\ (р\text{-}р),\ \infty} = \Delta G^0_{HCl\ (р\text{-}р),\ \infty} = \Delta G^0_{H^+} + \Delta G^0_{Cl^-} =$$

$$= 0 + (-131{,}5) = -131{,}35 \text{ кДж/моль [М.[,}$$

$$\mu^0_{HCl\ (г)} = \Delta G^0_{HCl\ (г)} = -95{,}36 \text{ кДж/моль [М.],}$$

$$\gamma_{\pm} = 3{,}22 \text{ [М.].}$$

$$\lg P_{HCl} = \frac{-131{,}35 + 2{,}3 \cdot 8{,}314 \cdot 298 \lg 6^2 \cdot 3{,}22^2 - 95{,}36}{2{,}3 \cdot 8{,}314 \cdot 298} = -3{,}715;$$

$$P_{HCl} = 1{,}93 \cdot 10^{-4} \text{ атм, или } 1{,}93 \cdot 10^{-4} \cdot 760 = 0{,}147 \text{ мм рт. ст.}$$

22. Вычислите $K_г$, a_{OH^-}, a_{H^+}, pH и степень гидролиза в 0,1 М растворе Na_2CO_3 при $T = 298$ К. Вторая константа диссоциации угольной кислоты $K_2 = 5{,}61 \cdot 10^{-11}$, $K_w = 1{,}27 \cdot 10^{-14}$.

Р е ш е н и е. Определяем $K_г$. Гидролиз Na_2CO_3 практически идет по реакции первой ступени

$$CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH^-$$

Согласно этому уравнению

$$K_г = \frac{a_{HCO_3^-}\, a_{OH^-}}{a_{CO_3^{2-}}} = \frac{a_{HCO_3^-}\, a_{OH^-}\, a_{H^+}}{a_{CO_3^{2-}}\, a_{H^+}} = \frac{K_w}{K_2},$$

где K_2 — вторая константа диссоциации угольной кислоты,

$$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{2-}$$

Таким образом,

$$K_г = \frac{1{,}27 \cdot 10^{-14}}{5{,}61 \cdot 10^{-11}} = 2{,}265 \cdot 10^{-4}.$$

Определяем a_{OH^-}. Так как $K_г = 2{,}265 \cdot 10^{-4}$, то вычислять $[OH^-]$ необходимо по уравнению

$$[OH^-] = -\frac{K_г}{2} + \sqrt{\frac{K_г^2}{4} + K_г c + \frac{K_w}{\gamma_\pm^2}}.$$

Так как $\frac{K_w}{\gamma_\pm^2}$ и $\frac{K_г^2}{4}$ малы по сравнению с $K_г c$, то последнее уравнение упростим:

$$[OH^-] = -\frac{K_г}{2} + \sqrt{K_г c},$$

откуда

$$[OH^-] = -\frac{2{,}265 \cdot 10^{-4}}{2} + \sqrt{2{,}265 \cdot 10^{-4} \cdot 0{,}1} =$$

$$= -1{,}13 \cdot 10^{-4} + 4{,}76 \cdot 10^{-3} = 4{,}65 \cdot 10^{-3} \text{ г-ион/л}.$$

Определяем

$$I = \frac{1}{2}(1^2 \cdot 0{,}2 + 2^2 \cdot 0{,}1) = 0{,}3, \quad \gamma_\pm = 0{,}66,$$

$$a_{OH^-} = 0{,}66 \cdot 4{,}65 \cdot 10^{-3} = 3{,}07 \cdot 10^{-3},$$

откуда

$$pH = p\,K_w - pOH^- = 13{,}90 + \lg(3{,}07 \cdot 10^{-3}) = 11{,}383.$$

Определяем a_{H^+}:

$$K_w = a_{H^+}\, a_{OH^-},$$

$$a_{H^+} = \frac{K_w}{K_{OH^-}} = \frac{1{,}27 \cdot 10^{-14}}{3{,}07 \cdot 10^{-3}} = 4{,}14 \cdot 10^{-12}.$$

Степень гидролиза

$$a_h = \sqrt{\frac{K_w}{K_{кисл}\, c_{соли}}}\, 100 = 4{,}76\ \%.$$

ЗАДАЧИ

1. Рассчитайте электрическую проводимость $(1/r)$ 1М раствора $AgNO_3$ при 291 К, если расстояние между электродами 5 см, площадь каждого электрода 2 $см^2$. Эквивалентная электрическая проводимость этого раствора $\lambda = 94{,}3$ $Ом^{-1} \cdot см^2/г\text{-экв}$.

2. Молярная электрическая проводимость 0,5 М раствора K_2SO_4 при 298 К равна 162,7 $Ом^{-1} \cdot см^2/моль$. Определите удельную и эквивалентную электрическую проводимость при этой температуре.

3. При электролизе раствора $AgNO_3$ серебряными электродами увеличение массы соли в анодном пространстве составило 0,0625 г. Чему равна убыль соли (в граммах) в катодном пространстве?

4. Раствор нитрата серебра, содержащий 0,18475 г $AgNO_3$ на 25 г воды, подвергали электролизу с серебряным анодом. После электролиза анодное пространство содержало 0,2361 г нитрата серебра на 23 г воды. За данный промежуток времени на электроде выделилось 0,0780 г серебра. Определите числа переноса Ag^+ и NO_3^-.

5. Абсолютные скорости движения ионов Sr^{2+} и Cl^- в разбавленном растворе при 291 К равны соответственно $5{,}2 \cdot 10^{-8}$ и $6{,}8 \cdot 10^{-8}$ $м^2/(с \cdot В)$. Определите эквивалентные электрические проводимости и числа переноса ионов в растворе $SrCl_2$.

6. Эквивалентная электрическая проводимость $KClO_4$ при бесконечном разбавлении при 291 К равна 122,8 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г\text{-}экв^{-1}$. Число переноса иона ClO_4^- 0,481. Определите подвижности ионов K^+ и ClO_4^-.

7. Рассчитайте эквивалентную электрическую проводимость 0,001 н. раствора LiCl и сравните с опытной величиной 96,6 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г\text{-}экв^{-1}$. Эквивалентные электрические проводимости 0,001 н. растворов $LiNO_3$, $NaNO_3$ и NaCl при 291 К равны соответственно 92,9; 102,9; 106,5 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г\text{-}экв^{-1}$.

8. Постройте график зависимости λ от $\sqrt{c}$, рассчитайте λ_0 для KCl и сравните с табличными данными [М.]. Для 291 К дана зависимость

c, моль/л	0,0001	0,0002	0,001	0,002	0,01	0,02	0,1	0,2	1
λ, $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г\text{-}экв^{-1}$	129,1	128,8	127,3	126,3	122,4	120,0	112,0	108,8	98,3

9. Установите область концентраций, для которой применимо уравнение Кольрауша (для растворов KCl), если для 291 К дана зависимость $\lambda = f(c)$:

c, моль/м	0,0001	0,0002	0,001	0,002	0,01	0,02	0,1	0,2	1
λ, $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г\text{-}экв^{-1}$	129,1	128,8	127,3	126,3	122,4	120,0	112,0	108,8	98,3

10. Определите молярность раствора соляной кислоты, если при кондуктометрическом титровании 100 мл раствора HCl 8 н. раствором NaOH получены следующие результаты:

V_{NaOH}, мл	0,32	0,60	0,92	1,56	2,00	2,34
$\chi \cdot 10^2$, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	3,20	2,56	1,86	1,64	2,38	2,96

11. Рассчитайте эквивалентную электрическую проводимость при 298 К и бесконечном разбавлении для монохлоруксусной кислоты, если константа диссоциации $K_a = 1{,}55 \cdot 10^{-3}$ (моль/л), а эквивалентная электрическая проводимость при разбавлении $V = 32$ л/моль равна 77,2 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г\text{-}экв^{-1}$.

12. Эквивалентная электрическая проводимость $1{,}59 \cdot 10^{-4}$ М уксусной кислоты при 298 К равна 109, 78 $Ом^{-1} \cdot см^2 \cdot г\text{-}экв^{-1}$. Вычислите константу диссоциации и pH раствора, данные о подвижностях ионов возьмите из справочника [М.].

13. Вычислите константу диссоциации NH_4OH, если при данной температуре 0,1 н. раствор имеет pH 11,27. Ионное произведение воды при этой температуре $K_w = 0{,}71 \cdot 10^{-14}$.

14. Рассчитайте концентрацию ионов водорода в растворе, содержащем в 1 л 0,1 моль уксусной и 0,1 моль хлоруксусной кислоты при 298 К. Константы диссоциации этих кислот возьмите из справочника [М.].

15. При 291 К удельная электрическая проводимость χ насыщенного раствора хлорида серебра равна $1{,}374 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1} \cdot м^{-1}$ ($См \cdot м^{-1}$), удельная электрическая проводимость воды, определенная в тех же условиях, $4 \cdot 10^{-8}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Вычислите молярную концентрацию AgCl в насыщенном растворе. Значения подвижностей возьмите в справочнике [М.].

16*. Растворимость $Ba(IO_3)_2$ при 25° С равна $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Определите растворимость этой соли: 1) в 0,1 М растворе KNO_3; 2) в 0,03 М раствора $Ba(NO_3)_2$. Зависимость коэффициентов активности ионов от ионной силы раствора приведена в табл. 5.

17*. Рассчитайте эквивалентные электрические проводимости $5 \cdot 10^{-4}$ и 0,1 М растворов NaCl по уравнению Кольрауша — Онзагера для 298 К. Сравните полученные величины с табличными. Данные о подвижностях ионов при бесконечном разбавлении, вязкости и диэлектрической постоянной воды возьмите из справочника [М.].

18. Вычислите активность Na_2SO_4, HCl, $Pb(NO_3)_2$ в растворах с концентрацией данного электролита m = 1 моль/1000 г по данным о среднем коэффициенте активности, взятом из справочника [М.].

19. Вычислите ионную силу, коэффициенты активности отдельных ионов и среднеионные коэффициенты для растворов смеси электролитов при 298 К, если в растворе содержатся (моль на 1000 г воды) следующие соли: $I_{р\text{-}р}$: $MgSO_4$ — 0,005; $LaCl_3$ — 0,010; Na_2SO_4 — 0,006; $II_{р\text{-}р}$: $MgSO_4$ — 0,01; $LaCl_3$ — 0,002; Na_2SO_4 — 0,005.

20. Вычислите по уравнению Дебая — Гюккеля и по данным, приведенным в табл. 5, средний коэффициент активности ионов соли $BaCl_2$, если I = 0,02 при 298 К.

21. Отношение парциальных давлений хлористоводородного газа при 298 К над растворами соляной кислоты с $m_1 = 4$ и $m_2 = 8$ равно 0,02253. Определите отношение среднеионных активностей $a\pm$ этих растворов. Сопоставьте результат с данными справочника [М.].

22. По данным зависимости K_w от температуры [М.] вычислите теплоту реакции $H^+ + OH^- = H_2O$. Сравните полученный результат с теплотой нейтрализации, найденной калориметрически: $\Delta H_{нейтр} = 5{,}60 \cdot 10^3$ Дж/моль.

23. Теплота нейтрализации уксусной кислоты 0,005 н. раствором NaOH при 18° С равна — 56105,8 Дж/моль, а для соляной кислоты она составляет — 57571,25 Дж/моль. Чему равна теплота реакции

$$CH_3COONa + HCl = NaCl + CH_3COOH$$

24. Для реакции

$$HNO_3 + NH_3\ (г) = NH_4NO_3\ (aq) + \Delta H$$

протекающей при 298 К в разбавленном растворе, определена теплота реакции $\Delta H = -86,671$ кДж/моль. Вычислите $\Delta H^0_{f,NH_4^+}$, если $\Delta H_{f\,NH_3(г)} = -46,224$ кДж/моль.

25. Константа диссоциации слабой кислоты $HA = H^+ + A^-$ в зависимости от температуры изменяется в соответствии со следующим уравнением:

$$\lg K_{дисс} = -\frac{3000}{T} + 2\lg T + 2.$$

Определите при температуре 300 К ΔS, ΔH^0, ΔG^0 диссоциации.

26. Определите ΔG^0, ΔH^0, ΔS^0 и ΔC_p^0 при 298 К для реакции $HSO_4 = H^+ + SO_4^{2-}$ по зависимости $\lg K = \frac{475,14}{T} + 5,0435 - 0,0182\ T$ и сравните полученные результаты с данными таблиц стандартных термодинамических величин [М.].

27. Вычислите произведение растворимости $Ca(OH)_2$ при 298 К, использовав данные о термодинамических свойствах индивидуальных веществ и ионов в водных растворах.

28. Для раствора, содержащего 0,9 моль KCl и 0,01 моль HCl на 1000 г воды, вычислите водородный показатель pH. Опытное значение pH 2,078.

29. Рассчитайте средние ионные коэффициенты активности комплексной соли диаминодинитрооксалаткобальтиата тетрааминооксалата кобальта (III)

$$[Co(NH_3)_4C_2O_4]+[Co(NH_3)_2(NO_2)_2C_2O_4]^-$$

в водных — растворах хлорида натрия при 15°С:

c_{NaCl}, моль/л	0	0,0003	0,001	0,005	0,01	0,02
Растворимость соли, моль/л	0,4900	0,4935	0,500	0,5220	0,5936	0,5646

30. Вычислите растворимость иодида серебра в воде при 25° С исходя из величин стандартных энергий Гиббса для образования AgI(кр), Ag^+ и I^- из простых веществ.

31. Вычислите стоксовый радиус иона лития в водном растворе при бесконечном разведении при 298 К. Сравните полученное значение с кристаллографическим радиусом Li^+, по Бокию, $0,68 \cdot 10^{-8}$ нм.

32. Вычислите коэффициенты активности иодата серебра в растворах нитрата калия разной концентрации, если

$c_{KNO_3} \cdot 10^2$, моль/л	0	0,1301	0,3552	0,6503	1,4100	7,0500	19,9800
Растворимость $AgIO_3 \cdot 10^4$, моль/л	1,771	1,828	1,870	1,914	1,999	2,301	2,665

Растворимость иодата серебра приведена при 25°С в чистой воде и в присутствии различных количеств нитрата калия.

Постройте график зависимости логарифма коэффициента активности от корня квадратного из ионной силы раствора. Определите,

в какой мере полученные результаты согласуются с предельным законом Дебая — Гюккеля.

33. Рассчитайте pH 10^{-8} М HBr в воде при 25° С. При расчете учтите диссоциацию воды на ионы.

34. Зависимость ионного произведения воды K_w от температуры описывается уравнением

$$\lg K_w = -\frac{5242,39}{T} + 35,3944 - 0,00853T - 11,8261 \lg T.$$

Выведите уравнение зависимости теплоты диссоциации воды от температуры. При какой температуре ионное произведение воды достигнет максимального значения?

35. Удельные электрические проводимости $\varkappa$ растворов труднорастворимой одноосновной кислоты HA при различных концентрациях равны для $8,1 \cdot 10^{-3}$ М HA $\varkappa = 3,24 \cdot 10^{-4}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, а для насыщенного раствора $\varkappa = 6,00 \cdot 10^{-4}$ $Ом \cdot см^{-1}$. Эквивалентные электрические проводимости λ_0 ($Ом^{-1} \cdot см^{-2} \cdot г\text{-}экв^{-1}$) при бесконечном разведении для калиевой соли KA, хлорида калия и соляной кислоты соответственно равны: $\lambda_{0,KA} = 124$; $\lambda_{0,KCl} = 150$; $\lambda_{0,HCl} = 426$. Вычислите константу диссоциации и растворимость кислоты.

36. Определите растворимость бромида серебра в 0,001 М при 25°С. Произведение растворимости бромида серебра возьмите из справочника [М.]. Воспользуйтесь предельным законом теории Дебая — Гюккеля.

37. Рассчитайте растворимость хлорида серебра в 0,01 М водном растворе NHO_3 при 25° С. Воспользуйтесь справочными значениями ПР хлорида серебра и предельным законом Дебая — Гюккеля. Влиянием концентрации хлорида серебра на ионную силу раствора можно пренебречь.

38. Сравните табличное значение среднего ионного коэффициента активности хлорида кальция в 0,01 М $CaCl_2$ при 25° С с величинами, рассчитанными по первому и второму приближениям теории Дебая — Гюккеля.

39. Определите тепловой эффект реакции H_2O (ж) $\rightarrow H^+ + OH^-$ (ионы H^+ и OH^- гидратированы) при 298 К на основании теплот образования $Ca(OH)_2$, $CaCl_2$, HCl, теплот растворения и ΔH^m_∞ при бесконечном разведении; ΔH^m_∞ для $Ca(OH)_2$ равно —7,5 кДж.

40. Определите растворимость $CaSO_4$ при 298 К в 0,1 М водном растворе $Ca(NO_3)_2$. Сопоставьте с растворимостью $CaSO_4$ в чистой воде.

41. Определите молярную электрическую проводимость водного раствора KCl при бесконечном разведении при 323 К. Для расчета воспользуйтесь зависимостью вязкости воды от температуры [М.].

42. Определите молярную электрическую проводимость 0,01 М KCl при 323 К, $\lambda_0 = 244,0$ $Ом^{-1} \cdot г\text{-}экв^{-1} \cdot см^2$.

43. На основании данных об интегральной теплоте растворения H_2SO_4 в H_2O при 298 К и стандартном давлении $1,0132 \cdot 10^5$ Па при не-

скольких концентрациях определите парциальную молярную теплоту растворения 35 М H_2SO_4 ($\Delta\bar{H}_{H_2SO_4}$). Определите парциальную молярную теплоту растворения воды в этом растворе $\Delta\bar{H}_{H_2O}$.

44. На основании теплоты испарения воды при 298 К [М.] и парциальной молярной теплоты растворения воды в 35 М растворе H_2SO_4 определите парциальную молярную теплоту испарения воды из 35 М раствора H_2SO_4.

45. Определите активность H_2O при 298, К, если давленне насыщенного пара над чистой водой [М.] и над 35М раствором H_2SO_4 при этой температуре равно 32,4 Па.

46. Определите измененне хнмнческого потенцнала H_2O (μ_{H_2O} — $-\mu^0_{H_2O}$) прн образовании раствора H_2O в 35 М H_2SO_4 прн 298 К, еслн парциальное давленне пара воды 32.4 Па, а давленне паров над чистой водой возьмите из [М.].

47. Определите $K_г$, a_{H^+}, pH н α_i 0,05 М раствора CH_3COONH_4 прн 298 К. Данные для расчета взять нз таблиц.

48. Определите степень гидролиза соли 0,2 н. раствора NH_4Cl прн 298 К. $K_w = 1{,}27\cdot10^{-14}$; $K_{NH_4OH} = 1{,}79\cdot10^{-5}$.

49. Вычислите степень гидролиза 0,2 н. уксуснокнслого аммония прн $T = 298$ К, если $K_{NH_4OH} = 1{,}79\cdot10^{-5}$, $K_{CH_3COOH} = 1{,}76\cdot10^{-5}$, $K_w = 1{,}27\cdot10^{-14}$. Сколько свободных уксусной кислоты и аммиака содержится в 1 л раствора?

50. Определите концентрацню водородных ионов децинормального раствора NH_4Cl, если константы диссоциации равны: $K_{NH_4OH} = 1{,}79\cdot10^{-5}$ и $K_w = 1{,}27\cdot10^{-14}$.

МНОГОВАРИАТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Используя данные о свойствах растворов вещества А в воде: 1) постройте графики зависнмости удельной и эквивалентной электрических проводнмостей растворов вещества А от разведення V; 2) проверьте, подчиняются ли растворы вещества А в воде закону разведения Оствальда; 3) вычнслите для вещества А по данным зависимостям эквивалентной электрической проводимости от концентрацни эквивалентную электрическую проводимость при бесконечном разведении н сопоставьте результат со справочными данными.

№ варианта . . .	1	2	3	4	5
Вещество А . . .	HCl	HNO_2	HOCl	HCOOH	CH_3COOH
№ варианта . . .	6	7	8	9	
Вещество А . . .	$(CH_3)_2AsOOH$	C_6H_5OH	C_6H_5COOH	NH_4OH	

Зависимость сопротивления r раствора вещества А от концентрации c при 298 К:

c, моль/л	r, Ом·м, для вещества А								
	HCN	HNO_2	HOCl	HCOOH	CH_3COOH	$(CH_3)_2AsOH$	C_6H_5OH	C_6H_5COOH	NH_4OH
0.1	$3{,}10\cdot10^3$	4,32	927	6,06	19,6	131	$7{,}46\cdot10^3$	9,75	2,55
0.05	$4{,}37\cdot10^3$	5,7	1390	8,91	27,6	280	$10{,}80\cdot10^3$	14,1	10,3
0,03	$5{,}84\cdot10^3$	7,5	1810	10,3	34,8	235	$14{,}50\cdot10^3$	18,5	14,5
0,01	$10{,}1\cdot10^3$	13,4	3120	18,2	61,0	402	$23{,}5\cdot10^3$	31,4	25,8
0,005	$14{,}3\cdot10^3$	20,4	4560	25,9	87,0	582	$32{,}7\cdot10^3$	48,8	100
0,003	$18{,}3\cdot10^3$	26,8	5560	35,8	103	796	$41{,}50\cdot10^3$	57,9	143
0,001	$31{,}9\cdot10^3$	52,7	10000	68,5	185	1310	$74{,}60\cdot10^3$	10,4	251

2. Рассчитайте молярную электрическую проводимость λ_m вещества А, используя эквивалентные электрические проводимости λ_0 при бесконечном разведении для следующих веществ при 298 К:

Вещество	$\lambda_0\cdot10^2$, $Ом^{-1}\cdot м^2\times$ $\times г\cdot экв^{-1}$	Вещество	$\lambda_0\cdot10^2$, $Ом^{-1}\cdot м^2\times$ $\times г\text{-}экв^{-1}$	Вещество	$\lambda_0\cdot10^2$, $Ом^{-1}\cdot м^2\times$ $\times г\text{-}экв^{-1}$
AgCNS	1,285	$PbCl_2$	1,46	$Mg(CNS)_2$	1,19
Ag_2SO_4	1,419	PbC_2O_4	1,43	MgF_2	1,08
$BaCl_2$	1,40	$Pb(CNS)_2$	1,36	MgI_2	1,30
$CaCl_2$	1,36	$PbSO_4$	1,10	$SrCl_2$	1,36
$LaCl_3$	1,46	$La_2(SO_4)_3$	1,50	$TlNO_3$	1,51
$La(CNS)_3$	1,36	$MgBr_2$	1,31	Tl_2SO_4	1,55
$La(IO_3)_3$	1,10	$Mg(BrO_3)_2$	1,08		
$MgSO_4$	1,33	$MgCl_2$	1,29		

№ варианта	1	2	3	4	5	6
Вещество А	SrC_2O_4	AgCl	$AgIO_3$	$BaSO_4$	TlBr	$PbSO_4$
№ вариаита	7	8	9	10	11	12
Вещество А	CaC_2O_4	CaF_2	BaC_2O_4	TlCl	PbF_2	$Pb(IO_3)_2$
№ вариаита	13	14	15	16	17	18 19
Вещество А	MgC_2O_4	AgBr	$AgBrO_3$	TlCNC	$TlBrO_3$	TlI $TlIO_3$

3. Удельное сопротивление насыщенного раствора труднорастворимой соли А (см. таблицу на с. 311) при 298 К равно ρ. Удельное сопротивление воды при той же температуре $\rho_{H_2O} = 1\cdot10^4$ Ом · м. Вычислите: 1) растворимость соли А в чистой воде; 2) произведение растворимости вещества А, приняв, что коэффициенты активности ионов $\gamma_\pm = 1$ (растворы сильно разбавлены); 3) растворимость вещества А в растворе, содержащем 0,01 моль вещества В; 4) растворимость вещества А в растворе, содержащем 0,01 моль вещества С. Вещества А, В, С полностью диссоциированы.

Удельное сопротивление растворов вещества А при 298 К:

№ варианта	$\rho \cdot 10^{-4}$, Ом·м	Вещество		
		A	B	C
1	0,0141	SrC_2O_4	$H_2C_2O_4$	Na_2SO_4
2	0,333	AgCl	HCl	Na_2SO_4
3	0,0550	$AgIO_3$	HIO_3	Na_2SO_4
4	0,330	$BaSO_4$	Na_2SO_4	KBr
5	0,0038	TlBr	KBr	Na_2SO_4
6	0,0248	$PbSO_4$	Li_2SO_4	KBr

4. По данным о моляльности m и среднем ионном коэффициенте активности $\gamma_\pm$ электролита А вычислите среднюю ионную концентрацию $m_\pm$, среднюю ионную активность $a_\pm$ и активность a.

№ варианта	Вещество А	m, моль/1000 г	$\gamma_\pm$	№ варианта	Вещество А	m, моль/1000 г	$\gamma_\pm$
1	$CaCl_2$	1	0,500	14	$Th(NO_3)_4$	4,5	0,722
2	$Ca(NO_3)_2$	2	0,347	15	$Cd(ClO_4)_2$	5,5	41,3
3	MgI_2	3	7,81	16	$K_3Fe(CN)_6$	1	0,128
4	$MgBr_2$	4	12	17	ZnI_2	2	1,012
5	$Sr(ClO_4)_2$	5	10,09	18	$Cr_2(SO_4)_3$	0,3	0,0238
6	COI_2	6	1,99	19	$Th(NO_3)_4$	0,4	0,192
7	HCl	7	4,37	20	$Ba(ClO_4)_2$	5	2,13
8	$HClO_4$	8	11,83	21	$Al_2(SO_4)_3$	0,6	0,014
9	LiBr	9	12,92	22	$K_4Fe(CN)_6$	0,7	0,051
10	NaOH	10	3,46	23	Na_2HPO_4	0,8	0,217
11	$AlCl_3$	0,5	0,331	24	K_2HAsO_4	0,9	0,301
12	$LaCl_3$	1,5	0,515	25	H_2SO_4	10	0,559
13	$SnCl_2$	3,5	1,504				

5. Вычислите химический потенциал электролита А в водном растворе при 298 К и концентрации m.

№ варианта	Электролит А	m, моль/1000 г	№ варианта	Электролит А	m, моль/1000 г	№ варианта	Электролит А	m, моль/1000 г
1	NaOH	1	10	CH_3NOOCs	1	18	$AlCl_3$	0,5
2	H_2SO_4	1	11	$Ba(NO_3)_2$	1	19	$InSO_4$	0,1
3	H_2SO_4	0,1	12	$Ca(NO_3)_2$	0,5	20	$Pb(NO_3)_2$	0,1
4	LiF	1	13	HCl	0,5	21	H_2SO_4	0,5
5	$Ba(OH)_2$	0,1	14	$Al_2(SO_4)_3$	0,1	22	HNO_3	0,5
6	$Ba(OH)_2$	0,05	15	$Al_2(SO_4)_3$	1	23	HNO_3	0,1
7	NH_4NO_3	1	16	CsI	1	24	$MgSO_4$	1
8	$UO_2(ClO_4)_2$	0,1	17	$AlCl_3$	1	25	NH_4Cl	1
9	$UO_2(ClO_4)_2$	1						

6. Разбавленный водный раствор $MeCl_2$ насыщен газообразным водородом при 298 К и 1 атм. Определите для реакции

$$H_2\ (г) + MeCl_2 = Me + 2H^+_{ад} + 2Cl^-_{ад}$$

1) тепловой эффект при P = const; 2) изменение энтропии; 3) стандартное изменение энергии Гиббса; 4) логарифм константы равновесия; 5) установите, будет ли протекать реакция самопроизвольно при указанных условиях:

№ варианта . . .	1	2	3	4	5	6
$MeCl_2$	$FeCl_2$	$NiCl_2$	$SrCl_2$	$CuCl_2$	$MgCl_2$	$CdCl_2$

7. На основании справочных данных о зависимости электрической проводимости слабого электролита А от разведения при 298 К [М.], постройте график зависимости $\lambda = f(c)$ и определите λ при $c = 6 \times \times 10^{-3}$ моль/л. Рассчитайте степень диссоциации α электролита А при концентрации $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Сравните найденную величину с рассчитанной по закону разведения Оствальда (константу диссоциации электролита А возьмите из [М.]). Определите концентрацию ионов H^+ и pH в растворе электролита А при концентрации $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л:

№ варианта . .	1	2	3	4	5	6
Электролит А . . .	*изо*-C_3H_7COOH	н-C_3H_7COON*	HCOOH	C_2H_5COOH	CH_3COOH	NH_4OH

* $\lambda_{\infty H=C_3H_7COO^-} = 32{,}6$.

ГЛАВА XIX

ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Основные уравнения и символы

[К., с. 560—626; Г., т. 2, с. 517—561]

ЭДС гальванического элемента E равна разности условных электродных потенциалов его полуэлементов E_1 и E_2, если величиной диффузионного потенциала можно пренебречь:

$$E = E_1 - E_2 \qquad (XIX.1)$$

(индекс «2» относится к более положительному электродному потенциалу).

Электрохимические реакции, протекающие на электродах, и электроды разделяют на следующие типы.

Электроды 1-го рода, обратимые по катиону, $Me^{n+} + ne = Me^0$, где Me^{n+} и Me^0 — окисленная и восстановленная формы вещества;

e — электрон. Потенциал электрода 1-го рода рассчитывают по уравнению Нернста:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln (a_{Ox}/a_{Red}) \text{ или } E = E^0_{Me^{n+}/Me} + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}, \quad \text{(XIX.2)}$$

где E — потенциал электрода; E^0 — стандартный потенциал электрода; n — число электронов, участвующих в элементарной реакции; F — постоянная Фарадея; a_{Red} и a_{Ox} — активности восстановленной и окисленной форм вещества, вступающего в реакцию. Множитель $2{,}3RT/F$ при $T = 298$ К и $R = 8{,}31$ Дж/(моль · К) равен 0,059 В. Электрод 1-го рода можно схематически представить в виде Me^{n+}/Me.

К электродам 1-го рода относятся: а) серебряный электрод

$$Ag^+ \mid Ag; \quad Ag^+ + e = Ag^0; \quad n = 1; \quad a_{Ox} = a_{Ag^+}; \quad a_{Red} = a_{Ag^+} = 1, \quad \text{(XIX.3)}$$

$$E = E^0_{Ag^+ \mid Ag} + \frac{0{,}059}{1} \lg a_{Ag^+};$$

б) амальгамный электрод

$$Me^{n+} \mid Me_m, \ Hg; \quad m\,Me^{n+} + nme = Me_m\,(Hg)$$

$$Cd^{2+} \mid (Cd)Hg \mid Cd^{2+} + 2e = (Cd)_{ам}; \quad n = 2; \quad a_{Ox} = a_{Cd^{2+}};$$

$$a_{Red} = a\,(Cd)_{ам} = \frac{P_{Cd}}{P^0_{Cd}};$$

$$E = E^0_{Cd^{2+}\mid(Cd)\,Hg} + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{a_{Cd^{2+}}}{a_{Cd}}, \quad \text{(XIX.4)}$$

где $E^0_{Cd^{2+} \mid (Cd)Hg}$ — потенциал амальгамного электрода при активности кадмия в амальгаме; $a_{Cd} = 1$;

в) газовый электрод

$$H^+ \mid H_2 \mid Pt; \quad H^+ + e = {}^1/_2 H_2; \quad n = 1; \quad a_{Ox} = a_{H^+}; \quad a_{Red} = a_{H_2} = P_{H_2};$$

$$E = E^0_{H^+ \mid H_2} + \frac{0{,}059}{1} \lg \frac{a_{H^+}}{P^{1/2}_{H_2}}. \quad \text{(XIX.5)}$$

Электроды 2-го рода обратимы по аниону. Они представляют собой металл, покрытый труднорастворимой солью этого металла, погруженный в раствор соли, содержащий анион одноименный с анионом труднорастворимой соли. Схематически электрод 2-го рода можно представить $A^{n-} \mid MeA \mid Me$, а протекающую в нем реакцию $MeA + ne = Me + A^{n-}$. Например:

$$AgCl + e = Ag^+ + Cl^-; \quad n = 1; \quad a_{Ox} = a_{AgCl} = 1; \quad a_{Red} = a_{Cl^-};$$

$$E = E^0_2 - \frac{0{,}059}{1} \lg a_{Cl^-}, \quad \text{(XIX.6)}$$

$$E^0_2 = E^0_{Ag^+, Ag} + 0{,}059 \lg ПР_{AgCl}, \quad \text{(XIX.7)}$$

где $E^0_{Ag^+|Ag}$ — стандартный потенциал серебряного электрода, обратимого по катиону; $ПР_{AgCl} = a_{Ag^+}\ a_{Cl^-}$ — произведение растворимости хлорида серебра. К электродам 2-го рода относятся:

а) газовый электрод

$$^1/_2Cl_2 + e = Cl^-;\ n = 1;\ a_{Ox} = P_{Cl_2};\ a_{Red} = a_{Cl^-};$$

$$E = E^0_{Cl^-|Cl_2} - \frac{0{,}059}{1} \lg \left(a_{Cl^-}/P^{1/2}_{Cl_2}\right); \qquad (XIX.8)$$

б) каломельный электрод $Cl^-|Hg_2Cl_2, Hg$, на котором идет электродная реакция $Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$;

$$E_{Cl^-|Hg_2|Cl_2|Hg} = E^0_{Cl^-|Hg_2|Cl_2,\ Hg} - \frac{0{,}059}{2} \lg a_{Cl^-};$$

в) хлоридсеребряный электрод $Cl^-|AgCl|Ag$, на котором идет электродная реакция $AgCl + e = Ag + Cl^-$:

$$E_{Cl^-|AgCl|Ag} = E^0_{Cl^-|AgCl|Ag} - \frac{0{,}059}{1} \lg a_{Cl^-}.$$

Окислительно-восстановительные электроды (редокси-электроды) представляют собой инертный металл, опущенный в раствор, содержащий окисленную и восстановленную формы. Уравнение Нернста для данных электродов имеет вид

$$E_{Red,\ Ox} = E^0_{Red,\ Ox} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \qquad (XIX.9)$$

где a_{Ox} — активность окисленного иона; a_{Red} — активность восстановленного иона.

Простой редокси-электрод записывается в виде схемы: $Red, Ox|Pt$ реакция $Ox + ne = Red$. Например:

$$Fe^{3+} + e = Fe^{2+};\ n = 1;\ a_{Red} = a_{Fe^{2+}};\ a_{Ox} = a_{Fe^{3+}};$$

$$E = E^0_{Fe^{3+},\ Fe^{2+}} + \frac{0{,}059}{1} \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}; \qquad (XIX.10)$$

$$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-};\ n = 1;\ a_{Red} = a_{MnO_4^-};\ a_{Ox} = a_{MnO_4^{2-}};$$

$$E = E^0_{MnO_4^-,\ MnO_4^{2-}} + \frac{0{,}059}{1} \lg \left(a_{MnO_4^-}/a_{MnO_4^{2-}}\right). \qquad (XIX.11)$$

Для сложного редокси-электрода схема записывается в виде $Red, Ox, H^+ | Pt$:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O;\ n = 5;\ a_{Red} = a_{Mn^{2+}};\ a_{Ox} = a_{MnO_4^-};$$

$$E = E^0_{Mn^{+2}|MnO_4^-} + \frac{0{,}059}{5} \lg \frac{a_{MnO_4^-}}{a_{Mn^{2+}}}. \qquad (XIX.12)$$

Хингидронный электрод

$$\underset{\text{хинон}}{C_6H_4O_2} + 2H^+ + 2e = \underset{\text{гидрохинон}}{C_6H_4(OH)_2}$$

$$n=2,\ a_{\text{Red}}=a_{\text{гх}}=1;\ a_{\text{Ox}}=a_{\text{х}}=1;$$

$$E=E^0_{\text{х, гх}}+\frac{0{,}059}{2}\lg a^2_{\text{H}^+}=E^0_{\text{х, гх}}-0{,}059\ \text{pH}. \qquad \text{(XIX.13)}$$

Связь константы равновесия химической реакции и стандартных электродных потенциалов выражается соотношением

$$\lg K=\frac{(E^0_2-E^0_1)_n}{0{,}059}\ (T=298\ K), \qquad \text{(XIX.14)}$$

где $E^0_2 > E^0_1$.

Для концентрационных цепей уравнение Нернста (при условии отсутствия диффузионного потенциала) для электродов типа

$$\underset{a_2 > a_1}{\text{Cu}\,|\,\underset{a_1}{\text{Cu}^{2+}}\,\|\,\underset{a_2}{\text{Cu}^{2+}}\,|\,\text{Cu}};\quad \underset{a_2 > a_1}{\text{Ag},\ \text{AgCl}\,|\,\text{HCl}\,\|\,\underset{a_1}{\text{HCl}}\,|\,\underset{a_2}{\text{Ag},\ \text{AgCl}}}$$

имеет вид

$$E=\frac{0{,}059}{n}\lg(a_2/a_1), \qquad \text{(XIX.15)}$$

где a_1 и a_2 — активности ионов Cu^{2+} и Cl^- соответственно.

Для газового элемента типа

$$\text{Pt}\,|\,\underset{P_1}{\text{H}_2}\,|\,\text{HCl}\,|\,\underset{P_2}{\text{H}_2}\,|\,\text{Pt}$$

уравнение (XIX.15) преобразуется:

$$E=\frac{0{,}059}{2}\lg(P_1/P_2), \qquad \text{(XIX.16)}$$

где P_1 и P_2 — давления водорода; $P_1 > P_2$.

Для амальгамного элемента типа

$$\underset{a_1}{\text{Hg}}\,(\text{Cd})\text{Cd}^{2+}\,|\,(\text{Cd})\,\underset{a_2}{\text{Hg}}$$

$$a_2 > a_1$$

уравнение Нернста будет

$$E=\frac{0{,}059}{2}\lg\frac{a_2}{a_1}, \qquad \text{(XIX.17)}$$

где a_1 и a_2 — активности металлического кадмия в амальгаме.

Для элемента типа

$$\underset{a_1=1}{\text{Cd (жидкий, чистый)}}\ \Big|\ \text{Cd Cl}_2\text{ в расплаве щелочных хлоридов}\ \Big|\ \underset{a_2}{\text{(расплав) Cd—Sn}}\,|\,\text{Cd}$$

уравнение (XIX.17) принимает вид

$$E=\frac{0{,}059}{2}\lg a_2, \qquad \text{(XIX.18)}$$

где a_2 — активность кадмия в расплаве Cd — Sn.

Если диффузионным потенциалом в концентрационной цепи пренебречь нельзя, то ЭДС цепи

$$\mathrm{Ag} \mid \underset{a_1}{\mathrm{AgNO_3}} \parallel \underset{a_2}{\mathrm{AgNO_3}} \mid \mathrm{Ag} \quad .$$

рассчитывают по уравнению

$$E = \frac{2\lambda_{0,\,NO_3^-}}{\lambda_{0,\,Ag^+} + \lambda_{0,\,NO_3^-}} 0{,}059 \lg \frac{a_2}{a_1}, \qquad \text{(XIX.19)}$$

где a_1 и a_2 — активности ионов серебра; $a_2 > a_1$; λ_{0,NO_3^-}, λ_{0,Ag^+} — подвижности аниона и катиона.

Термодинамические функции ΔG, ΔS, ΔH для электрохимических реакций рассчитывают по уравнениям:

$$\Delta G = -nFE, \qquad \text{(XIX.20)}$$

$$\Delta S = nF\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}\right)_P, \qquad \text{(XIX.21)}$$

$$\Delta H = -nFE + nTF\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}\right)_P, \qquad \text{(XIX.22)}$$

$$\Delta C_P = nFT\frac{\mathrm{d}^2E}{\mathrm{d}T^2}, \qquad \text{(XIX.23)}$$

$$E = \frac{\Delta H}{nF} + T\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T}\right)_P, \qquad \text{(XIX.24)}$$

$$\ln K_a = \frac{nFE^0}{RT}, \qquad \text{(XIX.25)}$$

где n — число электронов, участвующих в реакции; F — постоянная Фарадея; E — ЭДС.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. По данным о стандартных электродных потенциалах меди и цинка рассчитайте ЭДС элемента, составленного из полуэлементов:

$$Zn \mid Zn2^+ \ (a_{Zn^{2+}} = 0{,}02) \text{ и } Cu^{2+} \mid Cu \ (a_{Cu^{2+}} = 0{,}3).$$

Р е ш е н и е. Рассчитаем ЭДС по уравнению

$$E = E_2 - E_1,$$

$$E_i = E_i^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

$$\frac{2{,}3RT}{F} = \frac{2{,}3 \cdot 8{,}314 \cdot 298}{96\,487} = 0{,}059 \text{ В}.$$

Значения стандартных электродных потенциалов находим в справочнике [М.]: $E^0_{Cu^{2+}|Cu} = 0{,}337$ В; $E^0_{Zn^{2+}|Zn} = -0{,}763$ В. Так как медный полуэлемент более электроположителен, то

$$E = E^0_{Cu^{2+}\,|\,Cu} - E_{Zn^{2+}\,|\,Zn} + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}};$$

$$E = 0{,}337 + 0{,}763 + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{0{,}3}{0{,}02}; \quad E = 1{,}135\text{В}.$$

2. Для реакции $Zn + 2HCl(р\text{-}р) = H_2 + ZnCl_2(р\text{-}р)$ установите направление реакции в стандартных условиях по данным о стандартных электродных потенциалах и дайте схему соответствующего электрохимического элемента.

Р е ш е н и е. Записываем уравнение одной из предполагаемых электродных реакций

$$2H^+ + 2e = H_2 \qquad (1)$$

и вычитаем его из общего уравнения, записанного в ионной форме:

$$\begin{array}{l} Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2 \\ \underline{2H^+ + 2e = H_2} \\ Zn^{2+} + 2e = Zn \end{array} \qquad (2)$$

Стандартные электродные потенциалы электродных реакций (1) и (2) находим в справочнике [М.]: $E_1 = 0$; $E_2 = -0{,}763$ В. Так как $E^0_1 > E^0_2$, то, согласно (XIX.1), из уравнения реакции (1) вычитаем уравнение реакции (2) и получаем: $2H^+ + Zn = H_2 + Zn^{2+}$. Записываем схему элемента согласно значениям электродных потенциалов:

$$Pt,\ Zn\ |\ ZnCl_2\ ||\ HCl\ |\ H_2\ |\ Pt$$

3. Дана схема гальванического элемента

$$Pt\ |\ H_2\ |\ NaOH\ |\ PbO,\ Pb$$

Напишите уравнение соответствующей реакции.

Р е ш е н и е. Из схемы следует, что потенциалы электродов E, составляющих элемент, определяются следующими веществами: 1) Pb, PbO, OH^-, 2) H_2, OH^-. Выписываем из [М.] уравнения соответствующих электродных реакций и стандартных потенциалов:

$$PbO + H_2O + 2e = Pb + 2OH^-;\ E^0_1 = -0{,}758\text{ В (электрод 2-го рода)}, \qquad (1)$$

$$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-;\ E^0_2 = -0{,}828\text{ В (редокси-электрод)}. \qquad (2)$$

Так как $E^0_1 > E^0_2$, из уравнения реакции (1) вычитаем уравнение реакции (2) и получаем $PbO + H_2 = Pb + H_2O$.

4. Дана схема газового элемента

$$Pt\ |\ H_2\ |\ HCl\ |\ Cl_2\ |\ Pt$$

$$P_{H_2} = 1\text{атм}\ \ m = 0.1\ \ P_{Cl_2} = 2\text{атм}$$

$$\gamma_\pm = 0{,}796$$

Вычислите при 298 К потенциал хлорного электрода $E^0_{Cl^-|Cl_2}$ и ЭДС элемента в целом.

Р е ш е н и е. Потенциал $E_{Cl_2|Cl^-}$ вычисляем по уравнению (XIX.8):

$$E_{Cl_2\,|\,Cl^-}=E^0_{Cl^-\,|\,Cl_2}-0{,}059\,(\lg a_{Cl^-}-\tfrac{1}{2}\lg P_{Cl_2});\quad E_{Cl^-Cl_2}=1{,}358\text{В [М]};$$

$$E_{Cl_2\,|\,Cl^-}=1{,}358-0{,}059\,(\lg 0{,}1\cdot 0{,}796-\tfrac{1}{2}\lg 2)=1{,}440\text{В}.$$

Рассчитаем потенциал водородного электрода по (XIX.5):

$$E_{H^+\,|\,H_2}=E^0_{H^+\,|\,H_2}+0{,}059\,(\lg a_{H^+}+\tfrac{1}{2}\lg P_{H_2}),$$

$$E^0_{H^+\,|\,H_2}=0;\quad E_{H^+\,|\,H_2}=0{,}059\,(\lg\,0{,}1\cdot 0{,}796)=-0{,}065\text{В}.$$

После подстановки полученных величин в (XIX.1) вычисляем ЭДС элемента:

$$E=1{,}440-(-0{,}065)=1{,}505\text{В}.$$

5. Вычислите ЭДС гальванического элемента

$$\underset{}{Pt\,|\,H_2\,|\,\underset{m=0,1}{NaOH}\,\|\,\underset{m=1}{H_2SO_4}\,|\,H_2,\,Pt}$$

при $T = 298$ К, $P_{H_2} = 1$ атм.

Р е ш е н и е. Записываем уравнения электродных реакций и находим по справочнику соответствующие стандартные потенциалы E^0. и средние ионные коэффициенты активности $\gamma_\pm$:

$$2H_2O+2e=H_2+2OH,\quad E^0_1=-0{,}828\text{В};\qquad (1)$$

$$H^+ + e = \tfrac{1}{2}H_2,\qquad E^0_2=0\text{ В}.\qquad (2)$$

По среднеионным коэффициентам активности и концентрациям ионов рассчитаем их активности:

$$a_{OH^-}=a_\pm=m\gamma_\pm=0{,}1\cdot 0{,}766=0{,}0766,\quad a_{H_2O}=1;$$

для раствора NaOH $m = 0{,}1$; $\gamma_\pm = 0{,}766$; для раствора H_2SO_4 $m = 1$; $\gamma_\pm = 0{,}132$;

$$a_{H^+}\cong a_\pm=\sqrt[3]{4}\,m\gamma_\pm;$$

$$a_\pm=\sqrt[3]{4}\cdot 1\cdot 0{,}32=0{,}21.$$

Вычисляем потенциалы электродов E_2 и E_1 по уравнениям (XIX.5) и (XIX.2):

$$E_2=E^0_{H^+\,|\,H_2}+\frac{0{,}059}{1}\,(\lg a_{H^+}-\tfrac{1}{2}\lg P_{H_2});$$

$$E^0_{H^+\,|\,H_2}=0;\quad E_2=0{,}059\,(\lg\,0{,}21)=0{,}04\text{ В};$$

$$E_1=E_{OH^-\,|\,H_2O\,|\,H_2}=E^0_{OH^-\,|\,H_2O\,|\,H_2}-\frac{0{,}059}{1}\,(\lg a_{OH^-}-\tfrac{1}{2}\lg P_{H_2});$$

$$E^0_{OH^-\,|\,H_2O\,|\,H_2}=-0{,}828\text{ В [М.]};$$

$$E_1 = -0{,}828 - 0{,}059 \lg 0{,}0766 = -0{,}762 \text{ В}.$$

Подставляя полученные значения E_1 и E_2 в уравнение (XIX.1), получаем

$$E = -0{,}04 + 0{,}762 = 0{,}758 \text{ В}.$$

6. Рассчитайте ЭДС и напишите схему гальванического элемента, в котором обратимо протекает реакция по уравнению

$$2Fe^{3+} + HAsO_2 + 2H_2O = 2Fe^{2+} + H_3AsO_4 + 2H^+$$

при 1 атм и 298 К. Активности ионов, участвующих в реакциях: $a_{Fe^{2+}} = 0{,}005$; $a_{Fe^{3+}} = 0{,}02$; $a_{H_3AsO_4} = 0{,}2$; $a_{HAsO_2} = 0{,}1$; $a_{H^+} = 0{,}01$; $a_{H_2O} = 1$ $a_{H_2O} = 1$.

Р е ш е н и е. Определим уравнения электродных реакций. Для этого из уравнения реакции, приведенной в условии, вычитаем уравнение одной из предполагаемых электродных реакций:

$$\begin{array}{r} 2Fe^{3+} + HAsO_2 + 2H_2O = 2Fe^{2+} + H_3AsO_4 + 2H^+ \\ 2Fe^{3+} + 2e = 2Fe^{2+} \\ \hline H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = HAsO_2 + 2H_2O \end{array}$$

В справочнике [М.] находим соответствующие стандартные электродные потенциалы: $E_1^0 = E^0_{H_3AsO_4, 2H^+ HAsO_2} = 0{,}560$ В; $E_2^0 = E^0_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} = 0{,}771$ В.

Вычисляем электродные потенциалы по уравнению (XIX.2):

$$E_1 = E^0_{H_3AsO_4, 2H^+, HAsO_2} + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{a_{H_3AsO_4} a^2_{H^+}}{a_{HAsO_2} a^2_{H_2O}}; \quad n = 2;$$

$$E_1 = 0{,}560 + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{0{,}2 \cdot 0{,}01^2}{0{,}1} = 0{,}451 \text{ В};$$

$$E_2 = E^0_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} = 0{,}771 + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{0{,}02}{0{,}005} = 0{,}789 \text{ В}.$$

Подставляя значения E_1 и E_2 в уравнение (XIX.1), получаем $E = 0{,}789 - 0{,}451 = 0{,}338$ В.

Схема элемента

$$Pt \mid H^+, H_3AsO_4, HAsO_2 \parallel Fe^{3+}, Fe^{2+}, H_2O \mid Pt.$$

7. Дана схема гальванического элемента

$$\underset{a_{Tl} = 0.0628}{Pt\,(Tl)} \quad Hg \mid \underset{m = 0{,}1}{TlClO_4} \parallel \underset{m = 0.1}{KCl} \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg \mid Pt$$

при 298 К ЭДС элемента $E = 0{,}610$ В. Вычислите нормальный потенциал амальгамного электрода $E^0_{Tl^+, [Tl](Hg)}$.

Р е ш е н и е. Согласно уравнению (XIX.1) для каломельного электрода $E_2 = 0{,}282$ В [М.]. Тогда

$$E_1 = E^0_{Tl^+, [Tl]\,Hg} + 0{,}059 \lg \frac{a_{Tl^+}}{a\,[Tl]};$$

$$a_{Tl} = m\gamma_{\pm} = 0{,}1 \cdot 0{,}73 = 0{,}073.$$

Подставляем полученные значения в уравнение (XIX.1):

$$0,61 = 0,281 - E_{Tl^+ | (Tl),\ Hg} - 0,059 \lg \frac{0,073}{0,0628}$$

и вычисляем

$$E_{Tl^+ | (Tl),\ Hg} = 0,281 - 0,61 - 0,059 \lg \frac{0,073}{0,0628} = -0,333 \text{ В}.$$

8. Нормальный потенциал амальгамного натриевого электрода при 298 К $E^0_{Na^+|(Na),Hg} = -1,86$ В. Нормальный потенциал натриевого электрода $E^0_{Na^+|Na} = -2,714$ В. Чем можно объяснить такое большое различие этих величин?

Р е ш е н и е. Обозначим разность потенциалов

$$E^0_{Na^+ | (Na),\ Hg} - E^0_{Na^+ | Na} = E^s, \qquad (1)$$

$E^s = -0,85$ В. Используем диаграмму состояния Hg — Na, из которой видно, что разбавленные амальгамы натрия (жидкие) представляют собой раствор интерметаллического соединения Hg_4Na в ртути. На основании этого составляем уравнение электродной реакции $Na^+ + e^- = (Hg_4Na)Hg$. Заменяем эту реакцию следующими процессами:

$$Na^+ + e = Na\ (a);\ Na + 4Hg = Hg_4Na\ (б);$$
$$Hg_4Na + nHg \rightarrow [Hg_4Na]\ (Hg)\ (в)$$

Так как изменение энергии Гиббса не зависит от пути процесса, а только от начальных и конечных состояний системы, то

$$\Delta G_{реак} = \Delta G_{(в)} + \Delta G_{(б)} + \Delta G_{(а)}. \qquad (2)$$

Поделив уравнение (1) на nF, получим

$$E^0_{Na^+ | (Na)\ Hg} = E^0_{Na^+ | Na} + E^0_2 + E^0_3. \qquad (3)$$

Сопоставление уравнений (1) и (3) дает

$$E^s = E^0_2 + E^0_3,$$

где E^0 — мера химического взаимодействия металла и ртути.

9. Для электрода

$$OH^-,\ H_2O \mid H_2 \mid Pt \quad (P_{H_2} = 1 \text{ атм})$$

стандартный потенциал $E^0_1 = -0,828$ В. Вычислите, использовав эту величину, ионное произведение воды K_w при 298 К, если уравнение Нерста имеет вид

$$E_1 = E^0_1 - 0,059 \lg a_{OH^-}. \qquad (1)$$

Р е ш е н и е. В любом водном растворе содержатся ионы H^+ и для водородного электрода уравнение Нерста имеет вид

$$E_1 = E^0_{H^+,\ H_2} + 0,059 \lg a_{H^+}. \qquad (2)$$

Но поскольку схема приведенного электрода показывает, что ЭДС зависит от концентрации ионов OH^-, то выразим a_{H^+} через a_{OH^-} и ионное произведение воды K_w:

$$a_{H^+} = K_w / a_{OH^-}. \quad (3)$$

Тогда, после объединения уравнений (2) и (3), получим

$$E_1 = E^0_{H^+|H_2} + 0{,}059 \lg K_w - 0{,}059 \lg a_{OH^-}. \quad (4)$$

Из сопоставления уравнений (1) и (4) следует

$$E^0_1 = E^0_{H^+|H_2} + 0{,}059 \lg K_w = -0{,}825 \text{ В}.$$

Так как $E_{H^+|H_2} = 0$, то

$$\lg K_w = \frac{0{,}825}{0{,}0592} = 14{,}014; \quad K_w = 1{,}03 \cdot 10^{-14}.$$

10. Для электрода $Cl^-|CuCl, Cu$ стандартный потенциал $\varphi^0_2 = 0{,}137$ В. Вычислите произведение растворимости $ПР_{CuCl}$ при 298 К.

Р е ш е н и е. Согласно уравнению

$$E^0_2 = E^0_1 + 0{,}059 \lg ПР,$$

где E^0_1 — нормальный потенциал медного электрода, обратимого по катиону $Cu^+|Cu$, $E^0_1 = 0{,}521$ В, получаем

$$\lg ПР = \frac{0{,}137 - 0{,}521}{0{,}059} = -6{,}486; \quad ПР = 3{,}19 \cdot 10^{-7} \text{ (моль/л)}^2.$$

11. Рассчитайте константу равновесия реакции $Cd^{2+} + Zn = Zn^{2+} + Cd$, если $E^0_{Cd^{2+}|Cd} = -0{,}403$ В; $E^0_{Zn^{2+}|Zn} = -0{,}763$ В.

Р е ш е н и е. Константу равновесия вычислим по уравнению (XIX.14):

$$\lg K = \frac{[-0{,}403 - (-0{,}763)]\ 2}{0{,}059} = 12{,}16;$$

$$K = 1{,}45 \cdot 10^{-12}.$$

12. Рассчитайте константу равновесия для реакции $Cd^{2+} + Zn = Zn^{2+} + Cd$ по стандартным термодинамическим величинам для ионов, приведенным в справочнике [М.].

Р е ш е н и е. Рассчитаем константу равновесия данной реакции по уравнениям

$$\lg K = -\Delta G^0_{реак} / 2{,}3\, RT \text{ и } \Delta G^0_{реак} = \Delta G^0_{Zn^{2+}} - G^0_{Cd^{2+}}.$$

Находим из справочника [М.] ΔG^0 для ионов Zn^{2+} и Cd^{2+}:

$$\Delta G^0_{Zn^{2+}} = -147{,}30 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G^0_{Cd^{2+}} = -77{,}794 \text{ кДж/моль}.$$

Тогда

$$\Delta G^0_{реак} = -147{,}30 - (77{,}794) = 69{,}504 \text{ кДж/моль},$$

отсюда

$$\lg K = \frac{69\,504}{2{,}3 \cdot 8{,}314 \cdot 298} = 12{,}17.$$

13. Вычислите ЭДС элемента

$$\underset{\text{насыщ. р-р.}}{Pb \mid PbSO_4} \parallel \underset{\text{насыщ. р-р}}{PbI_2 \mid Pb}$$

при 298 К, используя данные о произведении растворимости $PbSO_4$ и PbI_2 [М.].

Р е ш е н и е. Вычислим ЭДС по уравнению

$$E = \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{(a_{Pb^{2+}})_2}{(a_{Pb^{2+}})_1}.$$

Средние ионные активности находим из произведения активностей:

$$(a_\pm)_2 = \sqrt[3]{ПР_{PbI_2}}; \quad (a_\pm)_1 = \sqrt{ПР_{PbSO_4}};$$

$$ПР_{PbI_2} = 8 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}^3; \quad ПР_{PbSO_4} = 1{,}6 \cdot 10^{-8} \text{ (моль/л)}^2;$$

$$E = \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{\sqrt[3]{8 \cdot 10^{-9}}}{\sqrt{1{,}6 \cdot 10^{-8}}} = 0{,}019 \text{ В}.$$

14. Дана схема элемента

$$Cd\ (ж) \left| \begin{matrix} KCl,\ LiCl,\ CdCl_2 \\ \text{расплав} \end{matrix} \right| \begin{matrix} Cd-Bi\ \text{(расплав)} \\ x_{Cd} = 0{,}423 \end{matrix}$$

$T = 773$ К; ЭДС элемента $E = 0{,}0329$ В. Вычислите для кадмия: активность a_{Cd}; коэффициент активности γ_{Cd}; парциальное давление P_{Cd}. Давление насыщенного пара чистого кадмия $P^0_{Cd} = 14{,}84$ мм рт. ст. (LiCl — это добавка для понижения температуры плавления).

Р е ш е н и е. Элемент — концентрационный. Активность кадмия в расплаве Cd — Bi находим по уравнению

$$E = -\frac{2{,}3 \cdot 8{,}314 \cdot 773}{2 \cdot 96487} \lg a_{Cd};$$

$$\lg a_{Cd} = \frac{0{,}0329 \cdot 2 \cdot 96487}{2{,}3 \cdot 8{,}314 \cdot 773} = -0{,}430;$$

$$\lg a_{Cd} = \bar{1}{,}57; \quad a_{Cd} = 0{,}372.$$

Коэффициент активности кадмия в расплаве вычисляем по уравнению

$$\gamma_{Cd} = a_{Cd}/x_{Cd} = 0{,}372/0{,}423 = 0{,}879.$$

Парциальное давление кадмия рассчитываем по уравнению

$$P_{Cd} = a_{Cd} P^0_{Cd},$$

$P_{Cd} = 14{,}84 \cdot 0{,}372 = 5{,}22$ мм рт. ст. ($7{,}36 \cdot 10^2$ Па).

15. Вычислите полезную работу W' реакции $Ag + {}^1/_2Cl_2 = AgCl$, используя стандартные электродные потенциалы, если $P_{Cl_2} = 1$ атм, $T = 298$ К.

Р е ш е н и е. Полезная работа реакции при P и $T = const$ будет $W = -\Delta G$. Для электрохимической реакции в стандартных условиях $\Delta G^0 = -nE^0F$. ЭДС элемента равна $E^0 = E^0_1 - E^0_2$, где E^0_2 и E^0_1 — стандартные потенциалы электродов, составляющих элемент. Рассматриваемая реакция осуществляется в элементе по схеме

$$Ag \mid AgCl \mid \underset{a_{Cl^-}=1}{Cl^-} \mid \underset{P_{Cl_2}=1}{Cl_2, Pt}$$

$$E^0_2 = E^0_{Cl^-\mid Cl_2} = 1{,}360 \text{ В}; \quad E^0_{Cl^-\mid AgCl\mid Ag} = 0{,}220 \text{ В};$$

$E^0 = 1{,}360 - 0{,}220 = 1{,}14$ В; и $W' = nE^0F = 1{,}14 \cdot 96\,487 = 109{,}99$ кДж/моль.

16. Дана схема элемента

$$Pb, PbSO_4 \mid \underset{\text{насыщ. р-р}}{Na_2SO_4} \mid Hg_2SO_4 \mid Hg$$

Уравнение общей реакции электрохимической системы

$$Hg_2SO_4 + Pb = PbSO_4 + 2Hg$$

Вычислите ЭДС при 298 К и температурный коэффициент $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$, используя данные таблиц стандартных термодинамических величин.

Р е ш е н и е. Для расчета используем следующие уравнения:

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

$$\Delta S = \Sigma\nu\, S_{i,\text{ кон}} - \Sigma\nu_i\, S_{i,\text{ нач}};$$

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P;$$

$$\Delta H^0 = \Sigma\nu_i\, \Delta H^0_{i,\,f\text{ кон}} - \Sigma\nu_i\, \Delta H^0_{i,\,f,\text{ нач}}.$$

Из справочника [М.] находим значения энтропии и теплот образования для участников реакции:

Соединение	Hg(ж)	$PbSO_4$	Hg_2SO_4	Pb
S^0, Дж/(моль·К) . . .	76,1	148,67	100,83	64,85
$\Delta H^0_{f,i}$, кДж/моль . . .	0	—918,1	—742,0	0

Энтропия реакции

$$\Delta S^0 = 2S^0_{Hg} + S^0_{PbSO_4} - S^0_{Hg_2SO_4} - S^0_{Pb}$$

будет равна

$$\Delta S^0 = 35{,}19 \text{ Дж/(моль.К)};$$

температурный коэффициент ЭДС

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{35{,}19}{2 \cdot 96487} = 1{,}85 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К};$$

теплота электрохимической реакции

$$\Delta H^0 = \Delta H^0_{f,\ PbSO_4} - \Delta H^0_{f,\ Hg_2SO_4} =$$
$$= -918{,}1 - (-742{,}0) = -176{,}11 \text{ кДж/моль}.$$

Тогда ЭДС гальванического элемента будет

$$E = -\frac{(-176{,}1 \cdot 10^{-3})}{2 \cdot 96487} + 298 \cdot 1{,}85 \cdot 10^{-4} = 0{,}968 \text{ В}.$$

17. По данным о зависимости ЭДС элемента Вестона от температуры

$$E = 1{,}018 - 0{,}041 \cdot 10^{-3}\,(t-20) - 9{,}5 \cdot 10^{-7}\,(t-20)^2 + 10^{8}\,(t-20)^3$$

для реакции

$$Cd + Hg_2SO_4\,(т) + {}^8/_3 H_2O = 2Hg\,(ж) + CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O\,(т)$$

вычислите ΔC^0_P при 298 К.

Р е ш е н и е. Вычисляем $(\partial^2 E/\partial T)_P$, дважды дифференцируя уравнение $E = f(T)$. Для 298 К $(\partial^2 E/\partial T^2)_P = -16 \cdot 10^{-7}$ В/К. По уравнению (XIX.23) рассчитываем

$$\Delta C^0_P = -16 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 9{,}65 \cdot 10^4 \cdot 298 = 92{,}1 \text{ Дж/моль}.$$

18. Температурный коэффициент элемента, работающего за счет реакции

$$Pb + Hg_2Cl_2 = PbCl_2 + 2Hg$$

$(\partial E/\partial T)_P = 1{,}45 \cdot 10^{-4}$ В/К. Определите количество теплоты, выделяющейся (поглощающейся) при работе элемента, и сопоставьте полученную величину с тепловым эффектом реакции при 298 К.

Р е ш е н и е. Согласно уравнению $Q = nFT(\partial E/\partial T)_P$ теплота обратимого процесса равна $Q = 2 \cdot 96487 \cdot 298 \cdot 1{,}45 \cdot 10^{-4} = 8{,}338$ кДж/моль.

Теплота необратимого процесса равна тепловому эффекту химической реакции

$$\Delta H^0_{реак} = \Delta H^0_{f,\ PbCl_2} - \Delta H^0_{f,\ Hg_2Cl_2};$$

$$\Delta H^0_{f,\ PbCl_2} = -359{,}1 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H^0_{f,\ Hg_2Cl_2} =$$
$$= 264{,}85 \text{ кДж/моль и } \Delta H^0_{реак} = -94{,}25 \text{ кДж/моль}.$$

Сопоставление теплоты обратимого процесса с теплотой необратимого процесса дает $8{,}338 \cdot 100/94{,}25 = 8{,}85\%$.

Таким образом, теплота, выделяющаяся при работе элемента, составляет 8,85% от общей убыли энтальпии.

19. Дана схема концентрационного элемента

$$\mathrm{Tl} \mid \underset{m=0,1}{\mathrm{TlClO_4}} \mid \underset{x_{\mathrm{Tl}}=0,085}{(\mathrm{Tl})\ \mathrm{Hg}} \mid \mathrm{Pt}$$

ЭДС этого элемента при 298 К равна 0,071 В. Температурный коэффициент элемента $(\partial E/\partial T)_P = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ В/К. Вычислите относительную молярную энтальпию ΔH^m_{Tl} растворения таллия в амальгаме, если $x_{\mathrm{Tl}} = 0{,}085$.

Р е ш е н и е. Вычисляем ΔH^m_{Tl} по уравнению

$$\Delta H^m_{\mathrm{Tl}} = 96487 \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P - E \right] = 96\,487\,(298 \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-4} - 0{,}071) =$$

$$= -1686 \text{ Дж/моль}.$$

20. Вычислите парциальную молярную теплоту разбавления HCl ΔH_{HCl} от концентрации $m_1 = 0{,}1$ до концентрации в предельно разбавленном растворе m_2. Для расчета используйте данные зависимости среднеионного коэффициента активности соляной кислоты от температуры.

Для раствора с $m = 0{,}1$:

T, К	293,16	303,16
$\gamma_\pm$	0,7985	0,7940

Р е ш е н и е. Подставляя числовые значения в уравнения

$$\lg \frac{a_{\mathrm{HCl}}(T_2)}{a_{\mathrm{HCl}}(T_1)} = \frac{\Delta \bar{H}_{\mathrm{HCl}}(T_2 - T_1)}{2{,}3R\,T_2\,T_1}, \quad a_{\mathrm{HCl}} = \gamma_\pm^2 m_2,$$

$$\lg \left(\frac{\gamma_\pm(T_2)}{\gamma_\pm(T_1)} \right) = \frac{\Delta \bar{H}_{\mathrm{HCl}}}{2{,}3R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right),$$

получаем

$$\lg \left(\frac{0{,}794}{0{,}7985} \right)^2 = \frac{\Delta H_{\mathrm{HCl}}}{2{,}3 \cdot 8{,}314} \left(\frac{10}{293{,}15 \cdot 303{,}15} \right);$$

$$\Delta \bar{H}_{\mathrm{HCl}} = -832{,}62 \text{ Дж/моль}.$$

21. Вычислите ЭДС для свинцового аккумулятора при 298 К, массовая доля серной кислоты 21,4%; $m_{\mathrm{H_2SO_4}} = 2{,}78$ моль/1000 г. Уравнение реакции, протекающей в элементе,

$$\mathrm{PbO_2} + 2\,\mathrm{H_2SO_4} + \mathrm{Pb} = 2\,\mathrm{PbSO_4}\ (\mathrm{т}) + 2\,\mathrm{H_2O}$$

Энергии Гиббса образования веществ, участвующих в реакции, будут ΔG^0_f (кДж/моль): H_2O(ж) — 234,40; $PbSO_4$ — 814,38; PbO_2 — 218, H_2SO_4(р-р)$_\infty$ — 746,15.

Среднеионный коэффициент серной кислоты: $\gamma_\pm = 0{,}138$, давление пара воды над раствором 21,35 мм рт. ст.

Р е ш е н и е. ЭДС вычисляем по уравнению $E = -\Delta G/nF$.

Для этого рассчитаем ΔG по уравнению

$$\Delta G = 2\,\Delta\bar{G}_{f,\,H_2O} + 2\,\Delta G^0_{f,\,PbSO_4} - \Delta G^0_{f,\,PbO_2} - 2\Delta\bar{G}_{f,\,H_2SO_4}.$$

Вычисляем $\Delta\bar{G}_{H_2O}$ и $\Delta\bar{G}_{H_2SO_4}$ по уравнениям:

$$\Delta\bar{G}_{H_2O} = \Delta G^0_{H_2O} + RT\ln a_{H_2O}$$

$$a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P^0_{H_2O}} = \frac{21{,}35}{23{,}76} = 0{,}897;$$

$$\Delta\bar{G}_{H_2O} = -234{,}40 + 8{,}314\cdot 298\ln 0{,}897 = -237{,}67\ \text{кДж/моль}.$$

При расчете $\Delta\bar{G}_{H_2SO_4(p\text{-}p)}$ за стандартное состояние принимаем состояние предельно разбавленного раствора ($m = 1$). Тогда [М.]

$$a_{H_2SO_4} = 4\,(m\gamma_\pm)^4,\quad a_{H_2SO_4} = 4\,(2{,}78\cdot 0{,}138)^3 = 0{,}226,$$

$$\Delta\bar{G}_{H_2SO_4} = \Delta G^0_{H_2SO_4,\,\infty} + RT\ln 4\,(m\gamma_\pm)^3 =$$

$$= -746{,}15 + 8{,}314\cdot 298\ln 4\,(0{,}138\cdot 3{,}78)^3 = -749{,}84\ \text{кДж/моль}.$$

Находим $\Delta G = 2(-237{,}67) + 2\,(-814{,}38) + 218 + 2\cdot 749{,}84 = -386{,}42$ кДж/моль. Вычисляем E:

$$E = -\frac{-386\,420}{2\cdot 96\,487} = 2{,}002\ \text{В}.$$

22. Вычислите температурный коэффициент $(\partial E/\partial T)_P$ для свинцового аккумулятора, если массовая доля H_2SO_4 21,4%; $m_{H_2SO_4} = 2{,}78$ моль/1000 г.

Уравнение реакции, протекающей в элементе,

$$PbO_2 + 2\,H_2SO_4 + Pb = 2\,PbSO_4\,(т) + 2\,H_2O$$

Энтропии участников реакции равны S^0 [Дж/(моль · К): H_2O(ж) — 69,96; $PbSO_4$ — 148,67; PbO_2 — 71,92; Pb — 64,80; $H_2SO_4(p)_\infty$ — 18 ± 1.

Парциальная молярная теплота растворения воды $\Delta H^m_{H_2O} = 196{,}65$ Дж/моль. Парциальная молярная теплота разбавления серной кислоты $\Delta\bar{H}_{H_2SO_4} = -2824{,}5$ Дж/моль. Среднеионный коэффициент активности H_2SO_4 $\gamma_\pm = 0{,}138$, давление пара воды над раствором $P_{H_2O} = 21{,}35$ мм рт. ст.

Р е ш е н и е. Рассчитываем $(\partial E/\partial T)_\infty$ по уравнению

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta S}{n\ 96\,487},\quad \text{где } n = 2.$$

Вычисляем ΔS по уравнению

$$\Delta S = 2S^0_{PbSO_4} + 2\bar{S}_{H_2O} - S^0_{PbO_2} - S^0_{Pb} - 2S_{H_2SO_4}.$$

Согласно уравненню

$$\bar{S}_{H_2O} = S^0_{H_2O} + \frac{\Delta H^m_{H_2O}}{T} - R \ln a_{H_2O},$$

$$\bar{S}_{H_2SO_4} = S^0_{H_2SO_4\ (р\text{-}р)} - \frac{\Delta H_{H_2SO_4}}{298} - R \ln a_{H_2SO_4},$$

$$\bar{S}_{H_2O} = 69,96 + \frac{195,65}{298} - 8,314 \cdot 2,3 \lg 0,897 = 72,27 \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$\bar{S}_{H_2SO_4} = 18 + \frac{2824,5}{298} - 8,314 \cdot 2,3 \lg 4\,(0,138 \cdot 2,78)^3 = 80,87 \text{ Дж/((моль·К)}$$

и тогда

$$\Delta S = 2 \cdot 148,69 + 2 \cdot 72,27 - 71,92 - 64,80 - 2 \cdot 80,87 =$$

$$= 143,42 \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{143,42}{2,96487} = 7,4 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}.$$

23. Определите прн $T = 298$ К E° цепи

$$Pt \left|_{P=1 \text{ атм}}^{\frac{1}{2} H_2 (г)}\right. \vdots\vdots HBr \mid AgBr (т) \mid Ag$$

для которой получены следующие значения потенциалов:

m	0,0056125	0,010021	0,015158	0,02533	0,03006
E	0,34594	0,31265	0,29225	0,26718	0,25901

Р е ш е н н е. В гальваннческом элементе протекает реакцня

$$\tfrac{1}{2} H_2 (г) + AgBr (т) = Ag\ (т) + H^+ + Br^-$$

Уравненне Нернста для прнведенной цепи

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln (a_- a_+) = E^0 - \frac{RT}{F} \ln (\gamma_\pm m)^2 = E^0 - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_\pm - \frac{2RT}{F} \ln m,$$

так как $m \to 0$, а $\gamma_\pm \to 1$, то $\frac{2RT}{F} \ln \gamma_\pm \to 0$ и

$$E^0 = \lim_{\sqrt{m} \to 0} \left[E + \frac{2RT}{F} \ln m \right].$$

Пересчитаем приведенные данные в условин задачн н запншем в виде:

m	0,0056125	0,10021	0,015158	0,02533	0,03006
$\sqrt{m}$	0,07159	0,1001	0,12312	0,15915	0,17338
$E + (2RT/F) \ln m$ . .	0,0749	0,0762	0,0771	0,0782	0,0790

Построим график зависимости $E + (2RT/F) \ln m$ от $\sqrt{m}$ и, экстраполируя к $\sqrt{m} = 0$, получаем для данной цепи $E^0 = 0{,}0722$ В. Можно построить также график зависимости

$$E^0 = E + \frac{2RT}{F} \ln m + \frac{2RT}{F} \ln \gamma'_{\pm},$$

где $\gamma'_{\pm}$ вычисляют из предельного уравнения Дебая — Гюккеля. В данном варианте $E^0 - E'' \neq 0$, поэтому наблюдается отклонение от предельного закона. В этом случае строят график зависимости от m, а не от $\sqrt{m}$, так как $\ln\gamma'$ (и, следовательно, $E^0 - E'$) приблизительно линейно зависит от m.

ЗАДАЧИ

1. Напишите уравнения реакций, протекающих в следующих элементах:

$$\mathrm{Cu,\ Zn|ZnSO_4 :: CuSO_4 | Cu} \qquad (1)$$

$$\mathrm{Cu|CuCl_2 :: AlCl|AlCl\ (т) | Ag,\ Cu} \qquad (2)$$

$$\mathrm{Pt | Cd | CdSO_4 :: Hg_2SO_4 | HgSO_4(т) | Hg | Pt} \qquad (3)$$

$$\mathrm{Pt | H_2 | H_2SO_4 :: Hg_2SO_4 | Hg_2SO_4(т) | Hg | Pt}$$

$$\mathrm{Cu,\ Cu(OH)_2(т) | \underset{H_2O}{NaOH(р\text{-}р)} | H_2 | Pt} \qquad (4)$$

2. Как должны быть составлены элементы и полуэлементы, чтобы в них протекали реакции:

$$\mathrm{Cd + CuSO_4 = CdSO_4 + Cu} \qquad (1)$$

$$\mathrm{2Ag^+ + H_2 = 2Ag + 2H^+} \qquad (2)$$

$$\mathrm{Ag^+ + I^- = AgI(т)} \qquad (3)$$

$$\mathrm{Ag(т) + I(т) = AgI(р\text{-}р)} \qquad (4)$$

$$\mathrm{H_2 + Cl_2 = 2HCl} \qquad (5)$$

$$\mathrm{Zn + 2Fe^{3+} = Zn^{2+} + Fe^{2+}} \qquad (6)$$

$$\mathrm{H^+ + OH^- = H_2O} \qquad (7)$$

$$\mathrm{Li + \tfrac{1}{2} F_2 = Li^+ + F^-} \qquad (8)$$

$$\mathrm{H_2 + \tfrac{1}{2} O_2 = H_2O} \qquad (9)$$

3. Рассчитайте ЭДС элемента

$$\underset{a=5\cdot10^{-4}}{\mathrm{Zn}} \mid \mathrm{Zn^{2+}} :: \mathrm{Cd^{2+}} \mid \underset{a=0,2}{\mathrm{Cd}}$$

4. Напишите уравнение реакции для элемента

$$\mathrm{Pb} \mid \underset{a_{Pb^{2+}}=1}{\mathrm{Pb(NO_3)_2}} :: \underset{a_{Ag^+}=1}{\mathrm{AgNO_3}} \mid \mathrm{Ag}$$

Вычислите ЭДС. Необходимые данные возьмите из справочника [М.].

5. По данным стандартных электродных потенциалов установите, осуществима ли практически в стандартных условиях при 298 К в водном растворе реакция

$$Ag(т)+Fe^{3+}=Fe^{2+}+Ag^{+}$$

Рассчитайте константу равновесия реакции.

6. Вычислите ЭДС элемента

$$\underset{a_{Ti^{4+}}=1}{Pt \mid Ti^{4+}}, \quad \underset{a_{Ti^{3+}}=1}{Ti^{3+}} \vdots\vdots \underset{a_{Sn^{4+}}=1}{Sn^{4+}}, \quad \underset{a_{Sn^{2+}}=1}{Sn^{2+}} \mid Pt$$

Напишите уравнение реакции элемента; установите, самопроизвольна или нет данная реакция, если $E^0_{Tl^{4+},\,Tl^{3+}} = 0{,}04$ В, а $E^0_{Sn^{4+},\,Sn^{2+}} = 0{,}15$ В.

7. Элемент составлен из нормального каломельного и ферроферритного электродов:

$$Pt,\ Hg,\ Hg_2Cl_2 \mid \underset{m_{KCl}=0.1}{KCl} \vdots\vdots \underset{\substack{m_{FeCl_2}=m_{FeCl_3}=0{,}01\\ m_{HCl}=0{,}1}}{FeCl_2,\ FeCl_3,\ HCl} \mid Pt$$

ЭДС этого элемента при 298 К равна 0,446 В. (Соляная кислота добавлена для предотвращения гидролиза.) Принимая коэффициенты активности ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} равными соответственно 0,75 и 0,87, рассчитайте E^0 для ферроферритного электрода, содержащего 0,1 М HCl.

8. Определите потенциал электрода

$$\underset{P_{H_2}=1\ атм}{Pt,\ H_2 \mid} \quad \underset{a_{H^+}=0.1}{H^+}$$

9. По данным о стандартных электродных потенциалах [М.] для элемента

$$Mn \mid MnCl_2 \mid \underset{P_{Cl_2}=1\ атм}{Cl_2,\ Pt}$$

вычислите ЭДС элемента в стандартных условиях: установите, какой из полуэлементов электроотрицателен; определите, можно ли за счет изменения концентраций ионов или давления газа изменить знак ЭДС полуэлементов; определите, чем характеризуются полуэлементы, направление ЭДС которых зависит от концентрации раствора и давления газа, насыщающего электрод.

10. Определите ЭДС при 298 К:

для элемента

$$\underset{P_{H_2}=2\ атм}{Pt \mid H_2 \mid} \quad \underset{a_{H^+}=0.1}{H^+} \vdots\vdots \underset{(насыщ.\ р\text{-}р)\ a_{H^+}=2}{хингидрон,\ H^+} \mid Pt$$

для элемента

$$Pt \mid \underset{(насыщ.\ р\text{-}р)}{хингидрон,\ CH_3COOH} \vdots\vdots \underset{a_{Cl^-}=1}{KCl} \mid Hg_2Cl_2(т),\ Hg \mid Pt$$

Стандартный электродный потенциал хингидронного полуэлемента равен 0,6994 В. Константа диссоциации уксусной кислоты $K = 1{,}75 \times \times 10^{-5}$.

Определите pH соляной кислоты, если для элемента

$$\mathrm{Pt} \mid \mathrm{Hg},\ \mathrm{Hg_2Cl_2} \mid \underset{m=0,1}{\mathrm{KCl}} \vdots \underset{\substack{\text{(насыщ. р-р)} \\ \mathrm{HCl}\ c=0,1\ \text{моль/л}}}{\text{хингидрон}} \mid \mathrm{Pt}$$

$E = 0{,}301$ В; $T = 298$ К.

11. Рассчитайте стандартный электродный потенциал полуэлемента

$$\mathrm{Ag} \mid \mathrm{Ag\ (т)} \mid \underset{a_{\mathrm{I}^-}=1}{\mathrm{KI}}$$

по данным о произведении растворимости AgI [М.] и стандартном электродном потенциале Ag, Ag^+.

12. По ЭДС элемента

$$\mathrm{Cd} \mid \mathrm{CdI_2} \mid \mathrm{Ag} \mid \mathrm{(т)} \mid \mathrm{Ag}$$

при 298 К определите активность иодида кадмия в растворе ($E = 0{,}286$ В).

13. Стандартная ЭДС элемента

$$\mathrm{Pt},\ \underset{P_{\mathrm{H_2}}}{\mathrm{H_2}} \mid \underset{m,\ \gamma_\pm}{\mathrm{HCl}} \mid \mathrm{Hg_2Cl_2\ (т)} \mid \mathrm{Hg} \mid \mathrm{Pt}$$

при 298 К равна 0,2680 В. Вычислите ЭДС при следующих условиях: P_{H_2} (атм) — 0,01; 0,1; m — $1 \cdot 10^{-3}$ (моль/1000 г); $\gamma_\pm$ — 0,809; 0,966 соответственно.

14. По стандартным электродным потенциалам рассчитайте при 298 К константы равновесия реакций:

$$Pu^{3+} + 3Li^+ = Pu^0 + 3Li^+;\quad Fe^{2+} + S^{2-} = Fe^0 + S^0$$

15. Вычислите при 298 К стандартные электродные потенциалы полуэлементов

$$Fe^{3+} \mid Fe,\ Tl^{3+} \mid Tl,\ Cu^+ \mid Cu$$

если известны [М.] стандартные электродные потенциалы для электродов $Fe^{2+}|Fe$; $Fe^{3+}|Fe^{2+}$; $Tl^{3+}|Tl^+$; $Tl^+|Tl$; $Cu^{2+}|Cu$ и константа равновесия реакции $Cu + Cu^{2+} = 2Cu^+$

$$K_a = a^2_{Cu^+}/a_{Cu^{2+}} = 6{,}31 \cdot 10^{-7}.$$

16. ЭДС элемента

$$\underset{m_1=0,01\ \text{моль/1000 г}}{Zn \mid ZnSO_4} \vdots \underset{m_2=0,1\ \text{моль/1000 г}}{ZnSO_4} \mid Zn$$

при 298 К равна 0,0235 В. Можно ли в данном случае пренебречь диффузионным потенциалом? (Сравните вычисленную ЭДС с приведенной и сделайте соответствующий вывод.)

17. Для элемента

$$\underset{m_1=0.05}{Zn \mid ZnSO_4} \vdots \underset{m_2=0.005}{ZnSO_4} \mid Zn$$

при 298 К $E = 0{,}0185$ В. Вычислите $\gamma_\pm$ в концентрированном растворе, если в разбавленном растворе $\gamma_\pm = 0{,}477$.

18. Рассчитайте для 298 К ЭДС элемента

$$\underset{P_{H_2}=1\text{ атм}}{Pt \mid H_2} \mid \underset{c=0,1\text{ моль/л}}{CH_3COOH} \mid \underset{c=0,01\text{ моль/л}}{NH_4OH,\ H_2O} \mid \underset{P_{H_2}=1\text{ атм}}{H_2} \mid Pt$$

Данные о константах диссоциации уксусной кислоты и гидроксида аммония возьмите из справочника [М.].

19. Определите коэффициент активности для 1 М H_2SO_4, если для 0,05 М H_2SO_4 средний коэффициент активности ионов равен 0,34, плотность 1 М раствора равна 1,060 г/см^3 и ЭДС элемента

$$\underset{P_{H_2}=1\text{ атм}}{Pt \mid H_2} \mid \underset{c=0,05\text{ моль/л}}{H_2SO_4,\ Hg_2Pt} \mid Hg_2SO_4\,(т),$$

имеет следующие значения: для 0,05 М H_2SO_4 $E = 0,7546$ В; для 1 М H_2SO_4 $E = 0,6744$ В.

20. Элемент составлен из амальгам цинка разных концентраций. Вычислите ЭДС, приняв, что $a_{Zn} = c_{Zn}$. Укажите направление перемещения ионов Zn^{2+} в растворе, если при 298 К $c_1 = 0,00337$ моль/л и $c_2 = 0,00011$ ммоль/л.

21. Для элемента

$$Pt \mid \underset{x_{Pb}=0,0192}{Hg\ (Pb),\ PbSO_4} \mid \underset{m=0,02}{H_2SO_4} \mid \underset{P_{H_2}=1\text{ атм}}{H_2} \mid Pt$$

при 298 К ЭДС равна 0,1238 В. Стандартный потенциал амальгамного электрода $E^0_{SO_4^{2-}|PbSO_4,(Pb)Hg} = -0,353$ В. Вычислите активность и коэффициент активности свинца в амальгаме.

22. Для элемента

$$\underset{x_{Tl}=0,085}{Pt\ (Tl)Hg} \mid \underset{m=0,1}{TlClO_4} \;\vdots\; \underset{m=0,1}{KCl} \mid Hg_2Cl_2,\ Hg,\ Pt$$

при 298 К ЭДС равна 0,61 В. Активность таллия в амальгаме $a_{Tl} = 0,0628$. Вычислите стандартный потенциал амальгамного электрода.

23. Для элемента

$$Ag \mid Zn \mid \underset{m=0,555\text{ моль/1000 г }H_2O}{ZnCl} \mid AgCl\ (т),\ Ag$$

используя стандартные электродные потенциалы, напишите уравнение реакции и вычислите при 273 К изменение энтальпии ΔH, количество теплоты Q, выделяющееся при обратимом протекании реакции в гальваническом элементе, и E^0 элемента, если при 273 К $E = 1,125$ В, $(\partial E/\partial T)_P = -0,0004$ В/К.

24. Для гальванического элемента

$$Ag\ (т) \mid AgCl\ (т) \mid \underset{a=1}{HCl} \mid \underset{P_{Cl}=1\text{ атм}}{Cl_2,\ Pt}$$

ЭДС как функция температуры определяется уравнением

$$E = 0,977 + 5,7 \cdot 10^{-4}\,(350 - t) - 1,48 \cdot 10^{-7}\,(350 - t)^2.$$

Вычислите ΔC_p^0, сравните полученную величину с найденной в справочнике [М.].

25. Напишите уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе

$$Ag \mid AgBr\ (т) \mid \underset{\text{насыщ. р-р}}{KBr} \mid Hg_2Br_2 \mid Hg \mid Pt$$

По данным

T, К	293	298	303
E, В	0,0663	0,0684	0,0705

и стандартным термодинамическим величинам [М.] вычислите теплоту при обратимом и необратимом протекании электрохимической реакции.

26. Для элемента, в котором протекает реакция по уравнению

$$^1/_2\ H_2(г) + AgCl\ (т) = Ag\ (т) + HCl\ (р\text{-}р)$$

существует следующая зависимость ЭДС от температуры:

T, К	273	283	293	298	303	313	323	333
E, В	0,236	0,231	0,225	0,222	0,219	0,212	0,204	0,196

Представьте схему элемента; вычислите графическим дифференцированием при 298 К $(\partial E/\partial T)_P$; ΔG^0; ΔH^0, ΔS^0; ΔA, ΔU^0, W и Q обратимой реакции; сведите полученные данные в таблицу; проверьте полученный результат с помощью уравнения

$$E = 0{,}2224 - 645 \cdot 10^{-6}\ (T - 298) - 3{,}284 \cdot 10^{-6}\ (T - 298)^2.$$

27. Дана схема концентрационного элемента

$$Tl \mid \underset{m=0{,}1}{TlClO_4} \mid \underset{x_{Tl}=0{,}085}{(Tl)\ Hg}$$

ЭДС этого элемента при 298 К равна 0,071 В. Температурный коэффициент элемента $(\partial E/\partial T)_P = 1{,}8 \cdot 10^{-4}$ В/К. Вычислите для таллия, растворенного в ртути, $a_{(Tl)}$, $\gamma_{(Tl)}$, ΔG^0_{Tl}, ΔS^m_{Tl} и дайте заключение о типе отклонения раствора Tl — Hg от закона Рауля.

28. Дана схема концентрационного элемента

$$Pt \mid \underset{\text{молярная доля Tl 10,02\%}}{Hg\ (Tl)} \mid \underset{\text{раствор}}{Tl_2SO_4} \mid \underset{\text{молярная доля Tl 4,93\%}}{(Tl)\ Hg} \mid Pt$$

При $T_1 = 298$ К $E_1 = 0{,}02948$ В, при $T_2 = 303$ К $E_2 = 0{,}02997$ В. Вычислите дифференциальную теплоту разбавления $\overline{\Delta H}_{Tl}$ таллия при 293 К.

29. В гальваническом элементе

$$Cd\ (т) \mid CdCl_2\ (расплав),\ KCl,\ NaCl, LiCl \mid \underset{x_{Cd}=0{,}258}{(расплав)\ Cd - Sn} \mid Cd$$

при 756 К ЭДС равна 0,0324 В, $P^0_{Cd} = 9{,}2$ мм рт. ст. Вычислите: а) активность кадмия в расплаве; б) давление пара кадмия над расплавом; в) установите характер отклонений от закона Рауля.

30. Собран электрохимический элемент, в котором одним из электродов служит жидкий таллий, другим — сплав таллия и свинца. Электролитом является смесь расплавленных солей LiCl — KCl — TlCl.

При 711 К, когда молярная доля таллия в сплаве достигнет 0,20, ЭДС элемента станет равной 0,115 В. Вычислите активность, коэффициент активности и давление пара для сплава. Давление насыщенного пара чистого таллия $P^0_{Tl} = 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

31. Для элемента

$$Pb\ (ж)\ |\ \underset{\text{расплав}}{PbCl_2\ (LiCl,\ KCl)}\ |\ (\text{жидкий расплав})\ Pb—Bi\ |\ Pb$$

при 700 К получено $x_{Pb} = 0{,}23$; $E = 59{,}76 \cdot 10^{-3}$ В; $dE/dT = 64{,}4 \times 10^{-6}$ В/К; $P^0_{Pb} = 5{,}1 \cdot 10^{-5}$ атм. Вычислите активность, коэффициент активности, давление пара над расплавом для свинца, а также ΔG^m_{Pb}, ΔH^m_{Pb}, ΔS^m_{Pb}.

32. Вычислите ЭДС элемента

$$\underset{P_{H_2}=1\ \text{атм}}{Pt\ |\ H_2}\ |\ \underset{m=1}{HCl}\ \vdots\vdots\ \underset{\text{насыщ. р-р}}{KCl}\ |\ Hg_2Cl_2\ |\ Hg\ |\ Pt$$

для 298 К с учетом диффузионного потенциала. Необходимые данные возьмите из справочника [М.] и таблицы в Приложении.

33. Рассчитайте константы равновесия следующих реакций:

$$Sn + CuSO_4 = Cu + SnSO_4$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O\ (ж)$$

$$Cu^{2+} + Cu = 2Cu^+$$

при 298 К на основании стандартных электродных потенциалов.

34. ЭДС гальванического элемента при 298 К

$$\underset{1\ \text{атм}}{Pt\ |\ H_2}\ |\ \underset{m=0{,}01}{HCl}\ |\ Cl_2\ |\ Pt$$

зависит от давления Cl_2

P, атм	1	50	100
E, В	1,5962	1,6419	1,6451

Определите фугитивность Cl_2 и коэффициент фугитивности при 50 и 100 атм.

35. В топливном элементе протекает химическая реакция $H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$(ж). Какое максимальное значение электрической энергии будет получено на 1 моль H_2 и каково значение максимальной ЭДС?

36. При $T = 298$ К для цепи

$$Zn\ (т)\ |\ \underset{\text{р-р } H_2O}{ZnSO_4}\ \vdots\vdots\ PbSO_4\ (т)\ |\ Pb$$

были получены следующие данные:

m	$\sqrt{m}$	$\frac{RT}{F} \ln m$, В	E, В
0,001000	0,03162	—0,17745	0,59714
0,005000	0,07071	—0,13611	0,56598

1) напишите химические уравнения реакций, протекающих в цепи; 2) напишите уравнение Нерста для цепи, включающее m и средний коэффициент активности $ZnSO_4$ $\gamma_\pm$ (примите, что $PbSO_4$ нерастворим); 3) линейной экстраполяцией, графически или численно, определите E° цепи; 4) определите $\gamma_\pm$ в 0,005 м растворе по известной ЭДС.

37. Укажите условия, при которых справедливо каждое из следующих уравнений: 1) $E = 0$; 2) $E^\circ = 0$; 3) $\lambda = \lambda_0 + \text{const}\, c^{1/2}$; 4) $\lg \gamma^\pm = -0{,}509\sqrt{I}$; 5) $t_+ = U_+/(U_+ + U_-)$; 6) $a_\pm^3 = 4m^3\gamma_\pm^3$; 7) $c = 1000\,(\varkappa/\lambda_0)$; 8) $\Delta H = -nF[E - T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P]$; 9) $t_- = E_1/E$.

38. При потенциометрическом титровании 10 мл раствора урана (III) 0,09064 н. $K_2Cr_2O_7$ получены следующие данные:

$V_{K_2Cr_2O_7}$, мл	E, мВ	$V_{K_2Cr_2O_7}$, мл	E, мВ	$V_{K_2Cr_2O_7}$, мл	E, мВ
0,0	—570	0,50	65	10,5	170
0,05	—565	2,5	90	10,6	350
0,15	—560	4,4	110	10,8	370
0,25	—490	6,5	120	10,9	390
0,30	—440	8,7	130	11,1	420
0,35	—70	10,3	140	11,55	440
0,40	50	10,4	150		

Постройте графики зависимости E от V и $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ от $\overline{V}$ (среднее между последующими объемами) и определите общий объем $K_2Cr_2O_7$, прибавленного в точках эквивалентности U (IV) и U (VI).

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Для концентрационного элемента, составленного из металла A в растворах электролита B с концентрациями m_1 и m_2 моль/1000 г, рассчитайте ЭДС при 298 К. Активность вычислите по среднему коэффициенту активности, взятому из справочника [М.], или (для разбавленных растворов) по ионной силе. Для элемента, составленного из водородного электрода в растворе электролита C с концентрацией m_3 моль/1000 v и каломельного полуэлемента с концентрацией KCl m_4 моль/1000 г, вычислите ЭДС и pH раствора, содержащего электролит C. Диффузионную ЭДС не учитывайте. При 298 К стандартный потенциал каломельного электрода ($a_{Cl^-} = 1$) равен 0,2812 В, а ионное произведение воды $1{,}008 \cdot 10^{-14}$. Константы диссоциации слабых электролитов найдите в справочнике [М.].

№ варианта	Вещество A	Вещество B	m_1	m_2	C	m_3	m_4	P_{H_2}, атм
1	Co	$CO(NO_3)_2$	0,1	0,7	NH_4OH	0,5	0,35	0,50
2	Co	$CO(NO_3)_2$	0,02	0,7	NH_4OH	1,0	0,4	1,00
3	Ni	$NiSO_4$	0,1	0,7	HCOOH	0,3	0,03	0,50
4	Ni	$NiSO_4$	1,5	0,2	NH_4OH	1	0,3	0,50
5	Cu	$CuCl_2$	1	2	HCl	0,01	0,1	0,20
6	Cu	$CuCl_2$	0,2	0,05	HCl	3	0,5	2,00
7	Cu	$CuCl_2$	2	0,06	NaOH	2	1	2,00
8	Cu	$CuCl_2$	0,02	0,6	NaOH	8	1,5	2,00
9	Cu	$CuSO_4$	0,1	0,5	HBr	0,95	4	0,20
10	Cu	$CuSO_4$	0,01	1	HBr	1	0,45	0,20
11	Zn	$ZnCl_2$	0,005	1	C_6H_5OH	0,9	0,2	0,50
12	Zn	$ZnCl_2$	0,5	0,01	C_6H_5OH	0,1	0,25	1,00
13	Zn	$ZnCl_2$	0,5	0,02	H_2O	—	3	1,00
14	Zn	$ZnCl_2$	1	3	H_2O	—	3,5	1,00
15	Zn	$ZnSO_4$	0,01	0,1	C_6H_5OH	0,3	1	0,50
16	Zn	$ZnSO_4$	3	0,002	C_6H_5OH	0,7	1,5	0,50
17	Ag	$AgNO_3$	0,1	1	CH_3COOH	0,1	4	0,10
18	Ag	$AgNO_3$	0,2	2	CH_3COOH	1	0,2	0,10
19	Ag	$AgNO_3$	0,1	3	CH_3COOH	0,3	0,3	2,00
20	Ag	$AgNO_3$	1	0,5	HCOOH	0,1	0,7	2,00
21	Cd	$Cd(NO_3)_2$	0,2	0,6	NaOH	1,4	2	3,00
22	Cd	$Cd(NO_3)_2$	2	0,7	NaOH	0,1	2,5	3,00
23	Cd	$CdSO_4$	0,005	2	H_2SO_4	0,5	3	3,00
24	Cd	$CdSO_4$	1	0,2	H_2SO_4	17	3,5	0,10
25	Pb	$Pb(NO_3)_2$	0,002	0,02	HCOOH	1	2,5	2,00

2. Для окислительно-восстановительного элемента типа

$$Pt \mid A,\ B \parallel C,\ D \mid Pt$$

по стандартным электродным потенциалам полуэлементов [М.] напишите уравнение и вычислите константы равновесия реакции окисления — восстановления. Вычислите ЭДС элемента при 298 К. Укажите, можно ли практически изменить направление реакции за счет изменения концентраций компонентов. Считайте, что $a_{H_2O} = 1$, $a_{H_2} = 0{,}2$.

№ варианта	A	B	C	D	a_A	a_B	a_C	a_D
1*	MnO_4^-	Mn^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{2+}	0,10	0,02	0,01	0,01
2*	MnO_4^-	Mn^{2+}	H_3AsO_4	$HAsO_2$	0,005	0,015	0,001	0,03
3*	MnO_4^-	Mn^{2+}	MnO_2	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^-	Mn^{2+}	V^{3+}	V^{2+}	0,018	0,005	0,1	0,15
6	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Cr^{3+}	Cr^{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+}	$Cr_2O_7^-$	Tl^{3+}	Tl^+	0,006	0,1	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

Продолжение табл.

№ варианта	A	B	C	D	a_A	a_B	a_C	a_D
10*	Co^{3+}	Co^{2+}	MnO_4^-	Mn^{2+}	0,1	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	0,05
13*	Cu^{2+}	Cu^{+}	Sn^{4+}	Sn^{2+}	0,14	0,009	0,002	0,08
14	H_3AsO_4	$HAsO_2$	MnO_2	Mn^{7+}	0,08	0,04	0,02	0,007
15*	H_3AsO_4	$HAsO_2$	V^{3+}	V^{2+}	0,15	0,005	0,005	0,01
16	V^{3+}	V^{2+}	Tl^{3+}	Tl^{+}	0,016	0,007	0,001	0,1
17*	Sn^{4+}	Sn^{2+}	H_3AsO_4	$HAsO_2$	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+}	Tl^{3+}	Tl^{+}	0,1	0,05	0,02	0,01
20	Ce^{4+}	Ce^{3+}	Co^{3+}	Co^{2+}	0,08	0,007	0,02	0,005
21	Ce^{4+}	Ce^{3+}	Co^{3+}	Co^{2+}	0,01	0,02	0,01	0,04
22	Tl^{3+}	Tl^{+}	Ce^{4+}	Ce^{3+}	0,009	0,04	0,02	0,02
23*	UO^{2+}	U^{4+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,012	0,1	0,01	0,1
24*	UO_2^{2-}	U^{4+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,04	0,08	0,06	0,003
25*	Pu^{4+}	Pu^{3+}	UO_2^{2+}	U^{4+}	0,02	0,10	0,08	0,001

* В реакции участвуют H^+ и H_2O.

3. Для реакции, протекающей обратимо в гальваническом элементе, дано уравнение зависимости ЭДС от температуры. При заданной температуре T вычислите ЭДС E, изменение энергии Гиббса ΔG, изменение энтальпии ΔH, изменение энтропии ΔS, изменение энергии Гельмгольца ΔA и теплоту Q, выделяющуюся или поглощающуюся в этом процессе. Расчет производите для 1 моль реагирующего вещества.

№ варианта	T, К	№ варианта	T, К	Реакция	Уравнение $E=f(T)$
1	273	2	323	$C_6H_4O_2 + 2H^+ = C_6H_4(OH)_2 + 2e$	$E = 0,6990 - 7,4\cdot10^{-4}(T-298)$
3	343	4	363	$Zn + 2AgCl = ZnCl_2 + 2Ag$	$E = 1,125 - 4,02\cdot10^{-4}T$
5	278	6	313	$Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2Hg$	$E = 1,4328 - 1,19\cdot10^{-3}(T-228)$
7	273	8	298	$Ag + Cl^- = AgCl + e$	$E = 0,2224 - 6,4\cdot10^{-4}(T-298)$
9	273	10	363	$Cd + Hg_2SO_4 = CdSO_4 + 2Hg$	$E = 1,0183 - 4,06\cdot10^{-5}(T-293)$
11	303	13	273	$Cd + 2AgCl = CdCl_2 + 2Ag$	$E = 0,869 - 5,5\cdot10^{-4}T$
13	293	14	323	$Cd + PbCl_2 = CdCl_2 + Pb$	$E = 0,331 - 4,8\cdot10^{-4}T$
15	273	16	363	$2Hg + ZnCl_2 = Hg_2Cl_2 + Zn$	$E = 1 + 9,4\cdot10^{-5}(T-288)$
17	273	18	353	$2Hg + SO_4^{2-} = Hg_2SO_4 + 2e$	$E = 0,6151 - 8,02\cdot10^{-4}(T-298)$
19	333	20	353	$Pb + 2AgI = PbI_2 + 2Ag$	$E = 0,259 - 1,38\cdot10^{-4}T$
21	273	22	298	$2Hg + 2Cl^- = Hg_2Cl_2 + 2e$	$E = 0,2438 - 6,5\cdot10^{-4}(T-298)$
23	363			$2Ag + Hg_2Cl_2 = 2AgCl + 2Hg$	$E = 0,556 + 3,388\cdot10^{-4}T$
24	353			$Hg_2Cl_2 + 2KOH = Hg_2O + 2KCl + H_2O$	$E = -0,0947 + 8,37\cdot10^{-4}T$
25	298			$Pb + Hg_2Cl_2 = PbCl_2 + 2Hg$	$E = 0,5353 + 1,45\cdot10^{-4}T$

4. Для элемента

$$\mathrm{Cd\ (т)\ |\ \underset{\text{расплав}}{CdCl_2,\ ZnCl_2}\ |\ (жидкий)\ Cd—Sb\ |\ (Cd)}$$

при 753 К получены значения ЭДС для различных концентраций Cd в сплаве. Вычислите активность, коэффициент активности Cd и давление его паров над расплавом. Давление пара чистого кадмия $P^0 = 9{,}01$ мм рт. ст.

№ варианта			x_{Cd}	$E \cdot 10^3$, В	№ варианта			x_{Cd}	$E \cdot 10^3$, В
1	11	21	0,796	3,31	6	16		0,559	33,85
2	12	22	1,818	7,20	7	17		0,434	52,00
3	13	23	0,750	11,56	8	18		0,401	56,51
4	14	24	0,676	18,96	9	19		0,375	59,90
5	15	25	0,588	29,69	10	20		0,344	63,95

5. Для гальванической цепи

$$\mathrm{Me\ |\ MeCl_n\ |\ Cl_2,\ Pt}$$

Вычислите ЭДС при температуре T. При расчете используйте данные таблиц стандартных термохимических величин [М.]

№ варианта	Me	$MeCl_n$	T, К	№ варианта	Me	$MeCl_n$	T, К
1	Ag	AgCl	700	9	Mg	$MgCl_2$	900
2	Cd	$CdCl_2$	800	10	Na	NaCl	1000
3	Ca	$CaCl_2$	1000	11	Pb	$PbCl_2$	700
4	Co	$CoCl_2$	1000	12	Sn	$SnCl_2$	500
5	Cs	CsCl	900	13	Cr	$CrCl_3$	1300
8	Ba	$BaCl_2$	1200	14	Tl	TlCl	700
7	K	KCl	1000	15	La	$LaCl_3$	1100
8	Li	LiCl	800				

ГЛАВА XX
АДСОРБЦИЯ

Основные уравнения и символы
[К., с. 504—508; Г., т. I, с. 443—446, 484]

Адсорбция газа при $T = \mathrm{const}$ описывается уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра

$$a = a_\infty \frac{bP}{1 + bP}, \qquad \text{(XX.1)}$$

где a — количество газа, адсорбированного 1 г адсорбента или 1 см^2 его поверхности; a_∞ — максимальное количество газа, которое может адсорбировать 1 г адсорбента (или 1 см^2 его поверхности) при данной температуре; b — константа адсорбционного равновесия; P — равновесное давление газа. Уравнение (XX.1), выраженное через степень заполнения θ, имеет вид

$$\theta = bP/(1+bP). \qquad \text{(XX.2)}$$

Степень заполнения определяют по соотношению

$$\theta = a/a_\infty. \qquad \text{(XX.3)}$$

Изотерма адсорбции Лэнгмюра может быть выражена через объем поглощенного газа:

$$V = V_m bP\,(1+bP). \qquad \text{(XX.4)}$$

Константы в уравнении Лэнгмюра вычисляют по соотношениям

$$\frac{P}{a} = \frac{1}{ab_\infty} + \frac{1}{a_\infty} P \qquad \text{(XX.5)}$$

или

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_m} + \frac{b}{V_m P}\,, \qquad \text{(XX.6)}$$

где V — объем адсорбированного газа; V_m — объем адсорбированного газа, полностью покрывающего поверхность 1 г адсорбента; объемы V, V_m приведены к нормальным условиям ($T = 273$ К, $P = 1$ атм).

Площадь поверхности S 1 г адсорбента

$$S = \frac{V_m N_A}{22,414} s\,, \qquad \text{(XX.7)}$$

где s — площадь, которую на поверхности адсорбента занимает одна молекула адсорбата.

Адсорбция из раствора описывается уравнением Лэнгмюра вида

$$a = a_\infty bc/(1+bc), \qquad \text{(XX.8)}$$

где c — равновесная концентрация адсорбированного вещества в растворе.

Более строгим уравнением адсорбции служит уравнение

$$P = \frac{\theta}{b\,(1-\theta)\,(1+b\theta)}, \qquad \text{(XX.9)}$$

где b — константа, учитывающая силы притяжения между молекулами адсорбата.

Для средних заполнений поверхности адсорбента используют уравнение изотермы Фрейндлиха

$$x/m = bc^n \qquad \text{(XX.10)}$$

или

$$\lg x/m = \lg b = n \lg c, \qquad \text{(XX.11)}$$

где x — количество адсорбированного вещества; m — масса адсорбента; b и n — константы.

Предполагая многослойную адсорбцию, Брунауэр, Эммет и Теллер вывели уравнение изотермы адсорбции (БЭТ):

$$\frac{P}{V\,(P_s-P)} = \frac{1}{V_mC} + \frac{(C-1)\,P}{V_mCP_s}, \qquad \text{(XX.12)}$$

где V — общий объем адсорбированного газа; V_m — объем адсорбированного газа, если вся поверхность адсорбента покрыта сплошным мономолекулярным слоем; P — равновесное давление адсорбированного газа; P_s — давление насыщенного пара; C — константа при данной температуре. Согласно уравнению (XX.12) зависимость $\frac{P}{V(P_s-P)}$ от $\frac{P}{P_s}$ на графике дает прямую линию с тангенсом угла наклона $\frac{C-1}{V_mC}$.

Дифференциальную теплоту адсорбции $\bar{Q}_a$ вычислите по уравнению

$$\bar{Q}_a = RT^2\left(\frac{\partial \ln P}{eT}\right)_\theta, \qquad \text{(XX.13)}$$

$$\bar{Q}_a = R\,\frac{T_1T_2}{T_1-T_2}\ln\frac{P_2}{P_1}, \qquad \text{(XX.14)}$$

где P_1, P_2 — равновесные давления для двух состояний при двух температурах T_1 и T_2 при одном и том же количестве адсорбированного вещества a или при одной и той же степени заполнения.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. При адсорбции аргона коксовым углем при 194,7 К получены следующие результаты:

P, Па	$31{,}9\cdot10^3$	$130{,}5\cdot10^3$	$290\cdot10^3$
P, мм рт. ст.	24	98,4	218
a, мг/г	5	15,4	24

Рассчитайте постоянные в уравнении Лэнгмюра.

Р е ш е н и е. Согласно уравнению Лэнгмюра a/a_∞ является угловым коэффициентом прямой зависимости между P/a и P, а $1/ba_\infty$ — отрезком, отсекаемым этой прямой на оси ординат. Вычисляем величины P/a:

P, Па	$31{,}9\cdot10^3$	$130{,}5\cdot10^3$	$290\cdot10^3$
P/a	$6{,}4\cdot10^3$	$8{,}7\cdot10^3$	$12{,}1\cdot10^3$

По полученным данным строим график, отложив на оси абсцисс P, а на оси ординат — P/a. Как видно из графика (рис. 40),

$$1/a = (11-7)/(240-60) = 0{,}0222.$$

Отсюда $a = 45{,}1/ba_\infty = 5{,}7\cdot10^3$. Следовательно, $b = 1/5{,}7\cdot45 = 0{,}004$.

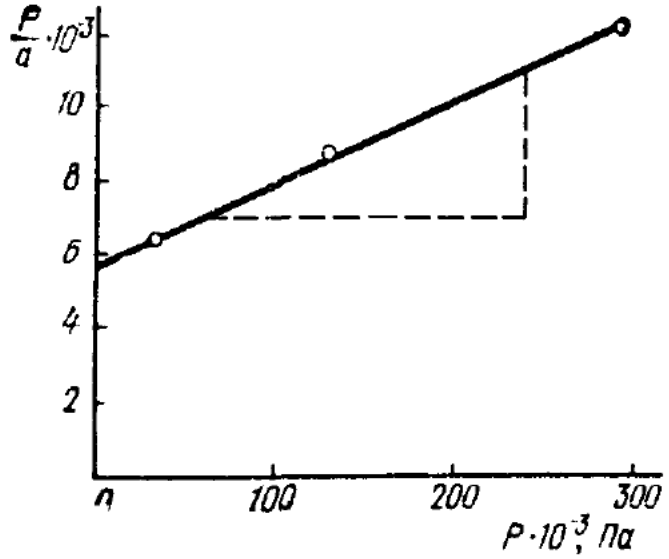


Рис. 40. Зависимость P/a от P

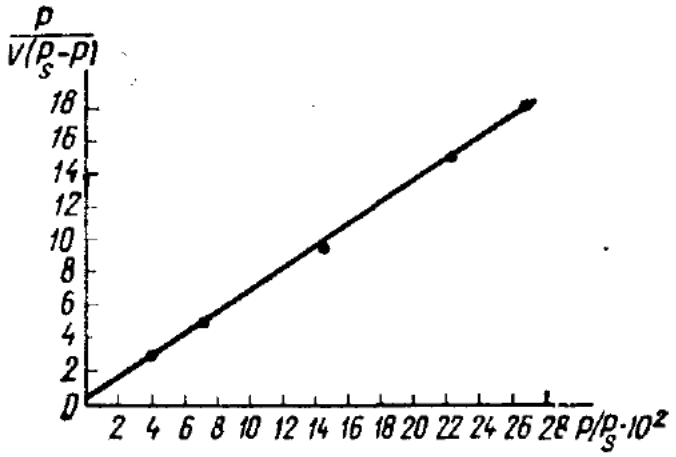


Рис. 41. Зависимость $P/[V(P_s-P)]$ от P/P_s

2. Объем газообразного азота V_m при $1{,}04 \cdot 10^5$ Па (750 мм рт. ст) и 273 К, необходимый для покрытия образца силикагеля мономолекулярным слоем, 129 мл/г. Вычислите площадь поверхности 1 г силикагеля, если молекула азота занимает площадь $16{,}2 \cdot 10^{-20}$ м^2.

Р е ш е н и е. Площадь вычисляем по уравнению

$$S = \frac{(0{,}129\ \text{л}\cdot\text{г}^{-1})\ (6{,}02\cdot 10^{23}\ \text{моль}^{-1})\ (16{,}2\cdot 10^{-20}\ \text{м}^2)}{22{,}4\ \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}} = 560\ \text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}.$$

3. При 77,5 К на серебряном катализаторе была снята изотерма адсорбции криптона, которая характеризуется следующими данными:

P, мм рт. ст.	0,0992	0,1800	0,3686	0,5680	0,6843
Объем адсорбированного газа 1 кг катализатора, см^3/г . .	0,0127	0,0150	0,0176	0,0190	0,198

Рассчитайте постоянные в уравнении БЭТ, удельную поверхность катализатора, приняв площадь одной молекулы криптона $S_{Kr} = 19{,}5 \cdot 10^{-20}$ м^2, плотность криптона $d_{0°C} = 3{,}739$ г/л, давление насыщенного пара криптона $P_s = 2{,}57$ мм. рт. ст.

Р е ш е н и е. Экспериментальные данные сведем в таблицу:

P, мм рт. ст.	V, см^3/г	P/P_s	$P_s - P$
0,0992	0,0127	0,0385	0,4708
0,1800	0,0150	0,0700	2,3900
0,3686	0,0176	0,143	2,2014
0,5680	0,0190	0,220	2,0020
0,6843	0,0198	0,2660	1,8857

На основании полученных данных строим график в координатах $\frac{P}{V(P_s-P)} - \frac{P}{P_s}$ (рис. 41). Из графика находим $\operatorname{tg}\alpha$:

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{C-1}{V_m - C} = 68; \qquad (a)$$

отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен

$$\frac{1}{V_m C} = 0{,}5. \qquad (б)$$

Решая совместно уравнения (а) и (б), получаем $C = 136$; $V_m = 0{,}0146$ см³/г. Чтобы вычислить удельную поверхность, отнесем V_m к 1 моль:

$$V_m = 0{,}0146 \text{ см}^3/\text{г} = \frac{0{,}0147 \cdot 3{,}739 \cdot 10^{-3}}{83{,}6} = 6{,}5 \cdot 10^{-7} \text{ моль/г};$$

тогда удельная поверхность будет равна

$$S_{уд} = 6{,}5 \cdot 10^{-7} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 19{,}5 \cdot 10^{-16} = 763{,}05 \text{ см}^2/\text{г}.$$

ЗАДАЧИ

1. Количество V азота (отнесенное 273 К и $1{,}01 \cdot 10^5$ Па), адсорбированное 1 г активированного угля при 273 К и различном давлении, следующее:

P, Па	$51{,}8 \cdot 10^2$	$16{,}0 \cdot 10^3$	$33{,}0 \cdot 10^3$	$45{,}3 \cdot 10^3$	$74{,}2 \cdot 10^3$
V, см³·г⁻¹	0,987	3,04	5,08	7,04	10,31

По приведенным данным постройте изотерму Лэнгмюра и вычислите константы.

2. Какой объем (л) аммиака при 298 К и $1{,}01 \cdot 10^5$ Па может адсорбироваться на поверхности 45 г активного угля, если вся поверхность полностью покрыта NH_3? Поверхность 1 г активированного древесного угля 1000 м². Диаметр молекулы NH_3 равен $3 \cdot 10^{-8}$ см. Молекулы касаются друг друга в плоскости так, что центры четырех соседних сфер расположены в углах квадрата.

3. Вычислите площадь поверхности катализатора, 1 г которого при образовании монослоя адсорбирует 103 см³ азота (при $1{,}01 \cdot 10^5$ Па и 273 К). Адсорбция измеряется при 78 К, эффективная площадь, занятая молекулой азота на поверхности, $16{,}2 \cdot 10^{-20}$ м².

4. Вычислите константы в уравнении Лэнгмюра и x/m при $23{,}8 \times 10^4$ Па (опытное значение $x/m = 30{,}8$ мм³), если зависимость адсорбции азота на слюде от давления следующая:

P, Па	$2{,}8 \cdot 10^{-1}$	$6{,}1 \cdot 10^{-1}$	$17{,}3 \cdot 10^{-1}$
x/m	12,0	19,0	28,2

соотношение x/m выражено в мм³ газа при 293 К и $1{,}01 \cdot 10^5$ Па; газ адсорбирован 24,3 г слюды, площадь поверхности которой 5750 см²).

5. Удельная поверхность активированного угля 400 м²/г. Плотность метанола при 288 К 0,7958 г/см³. Определите максимальное количество метанола, адсорбированное 1 г угля при 288 К, если спирт адсорбируется с образованием мономолекулярного слоя.

6. Определите постоянные в уравнении Лэнгмюра, если известны значения P и a при 273 К:

P, Па	$1{,}35 \cdot 10^4$	$2{,}63 \cdot 10^4$	$3{,}98 \cdot 10^4$	$5{,}30 \cdot 10^4$
a, моль/г	0,150	0,275	0,380	0,470
P, Па	$6{,}63 \cdot 10^4$	$7{,}94 \cdot 10^4$	$9{,}25 \cdot 10^4$	$1{,}06 \cdot 10^5$
a, моль/г	0,550	0,620	0,685	0,745

7. Определите постоянные в уравнении Лэнгмюра и адсорбцию CO_2 на слюде при 7 Па, если при 155 К P и a имеют значения:

P, Па	$4{,}8 \cdot 10^{-1}$	$11{,}9 \cdot 10^{-1}$	$20{,}6 \cdot 10^{-1}$	$41{,}0 \cdot 10^{-1}$	$98{,}0 \cdot 10^{-1}$
$a \cdot 10^{10}$, моль/см^3	1,22	1,95	2,55	3,24	3,62

8. Оксид углерода CO адсорбируется на слюде при 90 К. Давление и объем адсорбированного газа при нормальных условиях имеют значения:

P, Па	75	139	600	727	1050	1400
$a \cdot 10^3$, см^3	10,82	13,39	17,17	17,60	18,89	19,60

Площадь поверхности слюды равна $6{,}24 \cdot 10^3$ см^2. Определите площадь, приходящуюся на одну молекулу CO.

9. Оксид магния адсорбирует кремнезем из воды. Постройте график в логарифмических координатах по данным:

MgO, ч. на 1 млн.	0	75	100	200
SiO_2 остаток, ч. на 1 млн.	26,2	9,2	6,2	1,0
SiO_2 (удельный), ч. на 1 млн.	0	17,0	20,0	25,2

Вычислите константы в уравнении Фрейндлиха. Определите количество оксида магния (части на 1 млн.), которое необходимо, чтобы уменьшить остаток кремнезема до 2,9 ч. на 1 млн.

10. Вычислите количество водорода (измеренного при стандартных условиях), которое адсорбируется 100 мл адсорбента, если его площадь поверхности 850 м^2, причем 95% поверхности является активной. Диаметр молекулы водорода 27 нм. Адсорбированные молекулы касаются друг друга в плоскости так, что центры четырех соседних сфер расположены в углах квадрата.

11. Газы A и B стремятся занять места на поверхности адсорбента. Покажите, что для поверхности, занятой молекулами газа, степень заполнения равна

$$\theta_A = k_A P_A / (1 + k_A P_A + k_B P_B).$$

12. Рассчитайте удельную поверхность катализатора, если адсорбция криптона при 77,5 К характеризуется следующими данными:

P, мм рт. ст.	0,447	0,645	0,159	0,450
Объем адсорбированного газа 1 г катализатора, см^3/г	0,4185	0,4619	0,5234	0,6313

Масса катализатора 13,03 г. Площадь, занимаемая одной молекулой криптона, $S_{Kr} = 19{,}2 \cdot 10^{-20}$ м^2, плотность криптона $d_{0°C} = 3{,}739$ г/л, давление насыщенного пара криптона $P_s = 2{,}57$ мм рт. ст. $= 342{,}65$ Па.

13. При температуре 298 К на активированном угле была снята изотерма адсорбции бензола. Получены данные:

P/P_s	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
$\frac{P}{V(P_s - P)}$	0,19	0,23	0,35	0,42	0,5	0,6

Плотность бензола $d_{20°C} = 0{,}878$ г/л, площадь, занимаемая одной молекулой бензола в монослое, $s_{C_6H_6} = 30{,}3 \cdot 10^{-20}$ см^2. Рассчитайте удельную поверхность активированного угля.

14. При 77,5 К на платиновом катализаторе была снята изотерма адсорбции криптона. Получены данные:

P, мм рт. ст.	0,149	0,200	0,308	0,491
Объем адсорбированного газа 1 г катализатора, см^3/г	0,2763	0,3040	0,3524	0,4098

Рассчитайте постоянные в уравнении БЭТ и удельную поверхность катализатора, если площадь, занимаемая одной молекулой криптона, $s_{Kr} = 19{,}2 \cdot 10^{-20}$ м^2, плотность криптона $d_{0°C} = 3{,}739$ г/л, давление насыщенного пара криптона $P_s = 2{,}57$ мм рт. ст. $= 342{,}65$ Па.

15. Давление при адсорбции некоторого количества NH_3 одним граммом угля составляет $1{,}4 \cdot 10^4$ Па при 303 К и $7{,}44 \cdot 10^4$ Па при 353 К. Вычислите теплоту адсорбции при данной степени заполнения.

16. При нормальных условиях 40 см^3 CO_2 адсорбируются 1 г угля при 303 К под давлением $8 \cdot 10^4$ Па и при 273 К под давлением $2{,}27 \cdot 10^4$ Па. Определите теплоту адсорбции.

17. Определите теплоту адсорбции оксида азота на фториде бария по следующим данным:

233 К		273 К	
P, Па	a, см^3	P, Па	a, см^3
$3{,}53 \cdot 10^3$	3,17	$7{,}51 \cdot 10^3$	1,81
$4{,}65 \cdot 10^3$	3,70	$11{,}15 \cdot 10^3$	2,40
$6{,}70 \cdot 10^3$	4,40	$17{,}3 \cdot 10^3$	3,01
$8{,}55 \cdot 10^3$	5,09	$23{,}9 \cdot 10^3$	3,73
$12{,}5 \cdot 10^3$	6,14	$33{,}9 \cdot 10^3$	4,24
$17{,}3 \cdot 10^3$	6,70	$44{,}0 \cdot 10^3$	5,30
$18{,}6 \cdot 10^3$	7,35	$53{,}0 \cdot 10^3$	5,86
$30{,}3 \cdot 10^3$	8,48	$59{,}0 \cdot 10^3$	6,16
$35{,}3 \cdot 10^3$	9,07	$60{,}7 \cdot 10^3$	6,34
$47{,}3 \cdot 10^3$	9,92	$82{,}0 \cdot 10^3$	7,30

18. Определите теплоту адсорбции N_2, CO, CH_4, CO_2 и NH_3 на древесном угле, если теплота адсорбции водорода равна $10{,}46 \cdot 10^3$ Дж/моль. Температура кипения указанных веществ:

Вещество	H_2	N_2	CO	CH_4	CO_2	NH_3
T, K	20,4	77,3	83,1	111,7	194,6	240,0

Для решения воспользуйтесь приближенной закономерностью $\Delta H/T_{\text{н.т.к}} = \text{const}$.

МНОГОВАРИАНТНАЯ ЗАДАЧА

Объем V вещества [отнесенный к 273 K и $1{,}01 \cdot 10^5$ Па (1 атм)] адсорбированного 1 г адсорбента при 273 K и различном давлении, приведен в таблице: 1) постройте изотерму адсорбции $V = f(P)$ и $P/V = f(P)$; 2) опишите изотерму адсорбции с помощью уравнения Лэнгмюра; 3) определите адсорбцию ($м^3$/г) при максимальном заполнении адсорбента; 4) определите степень заполнения адсорбента при давлении P_1; 5) определите, при каком давлении газа степень заполнения адсорбента составит 0,4.

№ варианта	T, K	Адсорбент	Адсорбат	$P_1 \cdot 10^{-4}$, Па	$P \cdot 10^{-3}$, Па	$V \cdot 10^6$, $м^3$/г
1	273	Уголь	N_2	2,0	1,62 5,30 17,30 30,70 44,50	0,31 0,99 3,04 5,10 6,90
2	273	»	CO_2	2,0	4,20 8,10 11,70 16,50 24,00	12,73 21,20 26,40 32,20 38,60
3	273	»	CO	5,0	9,80 24,20 41,30 60,00 72,50	2,53 5,57 8,43 11,20 12,85
4	273	»	NH_3	5,0	10,50 21,60 42,70 65,60 85,20	60,40 90,30 115,70 127,00 132,40
5	273	BaF_2	CO	5,0	11,30 24,40 44,50 61,00 82,50	2,04 3,72 5,30 6,34 7,30

Продолжение табл.

№ варианта	T, К	Адсорбент	Адсорбат	$P_1 \cdot 10^{-4}$, Па	$P \cdot 10^{-3}$, Па	$V \cdot 10^6$, м³/г
6	273	Уголь	H_2	2,0	27,60 43,30 57,40 72,20 86,10	0,447 0,698 0,915 1,142 1,352
7	194,5	»	N_2	2,7	1,67 8,83 20,00 36,30 52,00	3,47 13,83 23,00 27,94 33,43
8	194,5	»	CH_4	5,0	25,6 36,7 47,8 60,5 77,0	15,2 19,1 22,3 25,3 28,4
9	194,5	»	CO	0,5	4,00 5,34 9,65 16,65 19,80	15,8 19,05 27,7 34,1 39,95
10	194,5	»	Ar	3,0	3,22 7,25 13,15 17,25 39,50	5,09 10,02 15,56 18,81 29,14
11	273	»	C_2H_4	5,0	9,35 12,45 22,5 42,6 82,5	39,5 42,8 49,9 56,5 64,5
12	293	»	C_2H_4	2,0	2,0 4,27 10,57 29,5 91,5	10,4 20,8 30,5 42,4 55,2

КОМПЛЕКСНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Определите константу равновесия K_P реакции (А) при 298 К и в диапазоне температур от 300 до 1000 К через 100 град.

№ варианта	Химическая реакция (А)	№ варианта	Химическая реакция (А)
1	$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$	4	$2CH_4 + O_2 = 2CO + 4H_2$
2	$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$	5	$2CH_4 = CH \equiv CH + 3H_2$
3	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	6	$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$

2. Начертите график $K_P = f(T)$ в диапазоне от 198 до 1000 К.

3. Начертите график в координатах $\lg K_P - (1/T)$ для диапазона температур от 298 до 1000 К.

4. Для заданной реакции начертите график зависимости выхода конечного продукта x от константы равновесия при условии, что исходная смесь стехиометрическая.

5. Определите выход продукта реакции в диапазоне температур от 298 до 1000 К, если давление равновесной смеси $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па, и постройте график зависимости выхода продукта реакции от температуры при указанном давлении.

6. Сделайте заключение о смещении равновесия, если к исходной смеси добавлен азот, который не участвует в химической реакции.

7. Определите коэффициенты активности всех веществ, участвующих в реакции, при давлении $2{,}0 \cdot 10^7$ Па и температуре максимального выхода продуктов реакции, если равновесное давление $1{,}0133 \cdot 10^5$ Па.

8. Вычислите K_γ при температуре максимального выхода продуктов реакции и давлении $2{,}0 \cdot 10^7$ Па.

9. Вычислите равновесный выход продуктов реакции при давлении $2{,}0 \cdot 10^7$ Па.

10. Определите тепловой эффект процесса перехода из исходного в равновесное состояние при температуре в диапазоне от 300 до 1000 К и постройте график $Q_P = f(T)$.

11. Определите парциальные давления газов в равновесном состоянии системы при условиях максимального выхода продуктов реакции при равновесном давлении $2{,}0 \cdot 10^5$ Па.

12. Определите температуру, до которой необходимо охладить равновесную систему, с тем чтобы из нее начало конденсироваться одно из реагирующих веществ.

ГЛАВА XXI

ФОРМАЛЬНАЯ КИНЕТИКА

Основные уравнения и символы

[К., с. 626—637; Г., т. 2, с.13—25, 38—41]

Химическая кинетика рассматривает скорости химических реакций и параметры, от которых эти скорости зависят. Наиболее важными параметрами являются концентрация, температура и давление. При кинетическом исследовании прямым или косвенным способом измеряют изменение концентрации веществ во времени. Порядок реакции — строго экспериментальная величина, показывающая характер зависимости скорости реакции от концентрации.

Для реакций, описываемых стехиометрическим уравнением

$$\nu_{A_1}A_1+\nu_{A_2}A_2+\nu_{A_3}A_3+\ \ldots\ \rightarrow \nu_{B_1}B_1+\nu_{B_2}B_2+\nu_{B_3}B_3,$$

истинная скорость w выражается соотношением

$$w=-\frac{1}{\nu_{A_1}}\frac{dc_{A_1}}{dt}=-\frac{1}{\nu_{A_2}}\frac{dc_{A_2}}{dt}=\ldots=$$
$$=\frac{1}{\nu_{B_1}}\frac{dc_{B_1}}{dt}=\frac{1}{\nu_{B_2}}\frac{dc_{B_2}}{dt}, \qquad \text{(XXI.1)}$$

где ν_{A_i}, ν_{B_i} — стехиометрические коэффициенты; А — исходные вещества; В — продукты реакции.

Зависимость скорости реакции от концентрации исходных веществ (кинетическое уравнение в дифференциальной форме) выражается законом действующих масс

$$w=kc_{A_1}^{n_1}c_{A_2}^{n_2}, \qquad \text{(XXI.2)}$$

где k — константа скорости реакции: n_1, n_2, ... — числа, указывающие частный порядок реакции по компоненту A_1, A_2, соответственно. Полный порядок реакции n равен

$$n=n_1+n_2. \qquad \text{(XXI.3)}$$

Средняя скорость реакции $\bar{w}$

$$\bar{w}=c_2-c_1/(t_2-t_1), \qquad \text{(XXI.4)}$$

где (t_2-t_1) — интервал времени, за которое в течение реакции концентрация реагента изменяется от c_1 до c_2. Для различного типа реакций закон действующих масс будет выражаться различным образом. Для реакции нулевого порядка дифференциальная форма кинетического уравнения имеет вид

$$-\frac{dc_{A_i}}{dt}=k, \qquad \text{(XXI.5)}$$

$$\frac{dx}{dt}=k, \qquad \text{(XXI.6)}$$

а интегральные формы кинетического уравнения будут:

$$k=(c_{0,A_i}-c_{A_i})/t, \qquad \text{(XXI.7)}$$

$$k=x/t, \qquad \text{(XXI.8)}$$

$$c_{A_i}=c_{0,A_i}-kt, \qquad \text{(XXI.9)}$$

$$t_{1/2}=0{,}5\,c_{0,A_i}/k_i, \qquad \text{(XXI.10)}$$

где c_{0,A_i} — исходная концентрация реагента A_i; c_{A_i} — концентрация реагента A_i в момент времени t; x — число молей вещества А, прореагировавшее к моменту времени t, $x=c_{0,A_i}-c_{A_i}$; $t_{1/2}$ — время

полураспада (время, в течение которого исходная концентрация вещества уменьшается вдвое).

Для реакций первого порядка (A → продукты) дифференциальная форма кинетического уравнения имеет вид

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A, \qquad \text{(XXI.11)}$$

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{0,A} - x), \qquad \text{(XXI.12)}$$

а интегральные формы кинетического уравнения:

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{c_{0,A}}{c_A}, \qquad \text{(XXI.13)}$$

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{c_{0,A}}{c_{0,A} - x}, \qquad \text{(XXI.14)}$$

$$c_A = c_{0,A} e^{-kt}, \qquad \text{(XXI.15)}$$

$$t_{1/2} = 0,693/k. \qquad \text{(XXI.16)}$$

Для реакций второго порядка ($A_1 + A_2 \rightarrow$ продукты), если начальные концентрации реагентов одинаковы $c_{0,A_1} = c_{0,A_2}$, дифференциальные формы кинетического уравнения принимают вид

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2, \qquad \text{(XXI.17)}$$

$$\frac{dx}{dt} = k(c_{0,A} - x)^2, \qquad \text{(XXI.18)}$$

а интегральные формы кинетического уравнения:

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{c_A} - \frac{1}{c_{0,A}}\right), \qquad \text{(XXI.19)}$$

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{c_{0,A}(c_{0,A} - x)}, \qquad \text{(XXI.20)}$$

$$c_A = \frac{c_{0,A}}{c_{0,A}\, kt + 1}. \qquad \text{(XXI.21)}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_{0,A}}. \qquad \text{(XXI.22)}$$

Для реакций второго порядка ($A_1 + A_2 \rightarrow$ продукты), если начальные концентрации реагентов неодинаковы: $c^*_{0,A_1} \neq c_{0,A}$, то дифференциальные формы кинетического уравнения принимают вид

$$-\frac{d c_A}{d t} = k c_{A_1} c_{A_2}, \qquad (XXI.23)$$

$$\frac{d x}{d t} = k (c_{0,\,A_1} - x)(c_{0,\,A_2} - x), \qquad (XXI.24)$$

а интегральные формы кинетического уравнения будут:

$$k = \frac{2,3}{t} \frac{1}{c_{0,\,A_1} - c_{0,\,A_2}} \lg \frac{c_{A_1} c_{0,\,A_2}}{c_{A_2} c_{0,\,A_1}}. \qquad (XXI.25)$$

$$k = \frac{2,3}{t} \frac{1}{c_{0,\,A_1} - c_{0,\,A_2}} \lg \frac{(c_{0,\,A_1} - x) c_{0,\,A_2}}{(c_{0,\,A_2} - x) c_{0,\,A_1}}. \qquad (XXI.26)$$

Для реакций третьего порядка ($A_1 + A_2 + A_3 \rightarrow$ продукты), если начальные концентрации реагентов одинаковы: $c_{0,A_1} = c_{0,A_2} = c_{0,A_3}$, то дифференциальные формы кинетического уравнения принимают вид

$$-\frac{d c_A}{d t} = k c_A^3, \qquad (XXI.27)$$

$$\frac{d x}{d t} = k (c_{0,\,A} - x)^3, \qquad (XXI.28)$$

а интегральные формы кинетического уравнения будут:

$$k = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{c^2_{A_1}} - \frac{1}{c^2_{0,A_1}}\right), \qquad (XXI.29)$$

$$k = \frac{1}{2t}\left[\frac{1}{(c_{0,\,A_1} - x)^2} - \frac{1}{c^2_{0,\,A_1}}\right], \qquad (XXI.30)$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2 k c^2_{0,\,A_1}}. \qquad (XXI.31)$$

Определение порядка реакции методом Оствальда—Нойеса (интегральный метод):

$$n_i = \frac{\lg (t'_{1/2}/t''_{1/2})}{\lg (c_{0,\,2}/c_{0,1})} + 1, \qquad (XXI.32)$$

где $t'_{1/2}$ — период полураспада, соответствующий начальной концентрации $c_{0,1}$, $t''_{1/2}$ — период полураспада, соответствующий начальной концентрации $c_{0,2}$ (вместо времени, за которое реагирует половине вещества, брать время, за которое реагирует 1/3 ($t_{1/3}$), 1/5 ($t_{1/5}$) исходного вещества и т. д).

---

* Иногда начальные концентрации $c_{0,\,A_1}$ обозначают буквой a, а $c_{0,\,A_2}$ — буквой b.

Определение порядка реакции методом Вант-Гоффа (дифференциальный метод):

$$n_i = (\lg w_1 - \lg w_2)/(\lg c_{0,1} - \lg c_{0,2}), \qquad \text{(XXI.33)}$$

где w_1, w_2 — истинные скорости реакции, соответствующие начальным концентрациям $c_{0,1}$ и $c_{0,2}$; n_i — частный порядок по компоненту, начальная концентрация которого c_0.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. Превращение пероксида бензоила в диэтиловый эфир (реакция первого порядка) при 333 К прошло за 10 мин на 75,2 %. Вычислите константу скорости реакции.

Р е ш е н и е. Напишем уравнение первого порядка и подставим в него соответствующие значения:

$$k = \frac{2{,}303}{t} \lg\left(\frac{a}{a-x}\right) = \frac{2{,}303}{10} \lg\frac{100}{24{,}8} = 0{,}2303 \lg 4{,}03 = 0{,}2303 \cdot 0{,}606 = 0{,}140 \text{ мин}^{-1}.$$

2. Тростниковый сахар (биоза) в присутствии ионов H^+ гидролизуется водой, распадаясь на две монозы (глюкозу и фруктозу) по уравнению

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$$

Раствор тростникового сахара вращает плоскость поляризации света вправо, а смесь глюкозы и фруктозы — влево. Угол вращения в обоих случаях пропорционален концентрации растворенных веществ. При 298 К в 0,5 н. растворе HCl при большом избытке воды изменение угла вращения α плоскости поляризации раствора тростникового сахара во времени t было следующее:

t, мин	0	176	∞
α, град	25,6	5,46	−8,38

Рассчитайте константу скорости реакции и количество сахара (%,) которое инвертируется в течение 236 мин. Определите угол вращения к моменту времени $t = 236$ мин.

Р е ш е н и е. Обозначим угол вращения в начальный момент α_0, после окончания инверсии α_∞ и наблюдаемый в данный момент α_1. Так как от начального до конечного момента угол вращения изменится на $\alpha_0 - \alpha_\infty$, то эта величина пропорциональна начальной концентрации сахара $c_{0.A}$, концентрация же сахара в данный момент $c_{0.A} - x$ пропорциональна изменению угла вращения от данного момента α_t до конца инверси α_∞, т. е. пропорциональна $\alpha_t - \alpha_\infty$. Реакция инверсии сахара в присутствии большого избытка воды идет по первому порядку. Рассчитываем константу скорости реакции по уравнению (XXI.14), заменив $c_{0,A}$ и $c_{0.A} - x$ пропорциональными величинами $\alpha_0 - \alpha_\infty$ и $\alpha_t - \alpha_\infty$:

$$k_1 = \frac{2{,}3}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}.$$

Подставив в это уравнение заданные значения t, α_0, α_∞ и α_t, получим

$$k_1=\frac{2,3}{176}\lg\frac{25,16-(-8,38)}{5,46-(-8,38)}=\frac{2,3}{176}\lg\frac{33,54}{13,84}=0,005028.$$

Определяем количество сахара, которое инвертируется в течение 236 мин. Для этого, подставив в уравнение (XXI.14) вместо k_1 и t соответственно 0,005028 и 236 мин, получим

$$\lg\frac{c_{0,\,A}}{c_{0,\,A}-x}=\frac{0,005028\cdot 236}{2,3}=0,5152.$$

Откуда получаем количество гидролизованного сахара

$$\frac{c_{0,\,A}}{c_{0,\,A}-x}=3,275 \text{ и } x=0,6948\ c_{0,\,A} \text{ или } x=0,6948\cdot 100=69,48\ \%.$$

Определяем угол вращения, соответствующий $t = 236$ мин. Когда все начальное количество сахара проинвертирует, изменение угла вращения составит $25,16° - (-8,38°) = 33,54°$. Так как при $t = 236$ мин остается 30,52 % сахара, не подвергшегося гидролизу, то изменение угла вращения, вызванное превращением этого количества, будет соответственно меньше. Обозначим его через z, тогда

$$\frac{z}{33,54}=\frac{30,52}{100},\quad z=\frac{33,54\cdot 30,52}{100}=10,23°.$$

Так как $z = \alpha_t - (8,38°)$, то $\alpha_t = z - 8,38° = 10,23° - 8,38° = +1,85°$, т. е. реагирующая смесь спустя 236 мин после начала реакции будет иметь правое вращение, равное 1,85°.

3. Для реакции $A = B + C + D$, протекающей в газовой фазе при $V = \text{const}$, определено общее давление в начальный момент $t = 0$ $P = P_0$ и по прошествии времени $t = t'$ $P = P'$. Выразите константу скорости через общее давление, приняв, что реакция первого порядка.

Р е ш е н и е. По уравнению идеальных газов $c_A = P_A/RT$, тогда

$$k=(2,3/t)\lg(P_{0,\,A}/P_A).$$

Выражаем парциальные давления P_A вещества A через общее давление P. Для этого записываем, согласно уравнению Дальтона, $P = P_A + P_B + P_C + P_D$; вводим величину x (убыль давления вещества A в ходе реакции); тогда $P_A = P_{0,A} - x$. Начальное давление в системе равно давлению вещества A: $P_{0,A} = P_0$. Обозначим $P_B = P_C = P_D = x$. Тогда общее давление в момент времени t будет $P = P_0 - x + 3x = P_0 + 2x$. Выражаем x через P и P_0: $x = (P - P_0)/2$. Подставляем значение x в уравнение $P_A = P_0 - x$ и выражаем парциальное давление реагента A через общее давление:

$$P_A=\frac{3P_0-P}{2}\text{ и }k=\frac{0,3}{t}\lg\frac{2P_0}{3P_0-P}.$$

4. В течение реакции $CH_3COOCH(г) \rightarrow C_2H_4 + H_2 + CO$ общее давление изменяется следующим образом:

t, мин	0	6,5	13,0	19,9
P, Па	41589,6	54386,4	65050,4	74914,6

Покажите, что реакция является реакцией первого порядка, и вычислите среднее значение константы скорости при температуре опыта 298 К ($V = \text{const}$).

Р е ш е н и е. Если реакция относится к реакциям первого порядка, то константа скорости, вычисленная по уравнению $k = 1/t \ln (c_0 - c)$ для любого момента времени, должна оставаться постоянной. В математическом уравнении концентрации исходного вещества в начальный и данный моменты можно заменить парциальными давлениями этого вещества в те же моменты времени, так как давление газа пропорционально его концентрации (при $T = \text{const}$). Приведенные давления (за исключением первого) — это суммарное давление всех четырех газов, а для вычисления константы скорости необходимо знать только давление ацетона.

Пусть в момент t $P_{C_2H_4} = x$, тогда $P_{H_2} = P_{CO} = x$ и $P_{(CH_3)_2CO} = P_0 - x$, где P_0 — начальное давление ацетона. Общее давление в любой момент $P = P_0 - x + 3x = P_0 + 2x$, откуда

$$x = \frac{P - P_0}{2}; \quad P_0 - x = \frac{3P_0 - P}{2}.$$

Заменяем соотношение концентраций соотношением давлений:

$$\frac{c_0}{c} = \frac{P_0}{P_0 - x} = \frac{2P_0}{3P_0 - P},$$

тогда

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{2P_0}{3P_0 - P}.$$

Подставляем значения давления в системе для данного времени и рассчитываем константу скорости:

$$k = \frac{2,3}{6,5} \lg \frac{2 \cdot 41589,6}{3 \cdot 41589,6 - 54386,4} = 0,025986;$$

$$k = \frac{2,3}{13,0} \lg \frac{2 \cdot 41589,6}{3 \cdot 41589,6 - 65050,4} = 0,02569;$$

$$k = \frac{2,3}{19,9} \lg \frac{2 \cdot 41598,6}{3 \cdot 41589,6 - 74914,6} = 0,02590;$$

$$k_{ср} = 0,02586.$$

Константа скорости постоянна в пределах неизбежных ошибок опыта Следовательно, эта реакция является реакцией первого порядка.

5. Скорость реакции $(C_2H_5)_3N + CH_3I \rightarrow [(C_2H_5)_3CH_3N]\,I$ в нитробензоле определялась при 298 К, причем получены следующие данные:

t, с	1200	1800	2400	3600	4500	5400
x, моль/л	0,00876	0,01065	0,01208	0,01392	0,01476	0,01538

где t — время; x — количество триэтиламина и метилиодида, прореагировавших за время t. Начальные концентрации амина и иодистого алкила равны 0,0198 моль/л. Рассматриваемая реакция — второго порядка. Определите константу скорости.

Р е ш е н и е. Для реакции второго порядка, в которой реагируют два вещества с одинаковыми концентрациями,

$$k = \frac{x}{tc_0\,(c_0 - x)}; \quad k = \frac{0{,}00876}{1200 \cdot 0{,}0198 \cdot 0{,}01104} = 0{,}0334;$$

$k = 0{,}0334$; 0,0327; 0,0329; 0,0332; 0,0328; 0,0325. Среднее значение $k = 0{,}0329$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.

6. Константа скорости реакции омыления этилацетата едким натром при 283 К равна 2,38, если концентрацию выражать в моль/л, а время — в минутах. Вычислите время, необходимое для омыления 50 % этилацетата, если смешать при 289 К: 1 м^3 0,05 н. раствора этилового эфира уксусной кислоты с 1) 1 м^3 0,05 н. NaOH; 2) с 1 м^3 0,1 н. NaOH; 3) с 1 м^3 0,04 н. NaOH. Реакция — второго порядка.

Р е ш е н и е. Концентрации эфира и щелочи равны, поэтому используем уравнение (XXI.20):

$$t = \frac{1}{kc_{0,\,A_1}} \frac{x}{(c_{0,\,A_1} - x)}.$$

Так как объем смеси равен 2 м^3, то $c_{A_1} = 0{,}025$ г-экв/л, а $x = 0{,}0125$ г-экв/л. Подставив эти величины и k в выражение для t, получим

$$t_1 = \frac{1}{2{,}38} \frac{0{,}0125}{0{,}025\,(0{,}025 - 0{,}0125)} = \frac{1}{2{,}38} \frac{0{,}0125}{0{,}025 \cdot 0{,}0125} = 16{,}8 \text{ мин}.$$

Концентрация эфира не равна концентрации щелочи, т. е. реагирующие вещества взяты не в эквивалентных количествах, поэтому воспользуемся соотношением (XXI.26):

$$t = \frac{2{,}3}{k_2} \frac{1}{c_{0,\,A_1} - c_{0,\,A_2}} \lg \frac{(c_{0,A} - x)\,c_{0,A_2}}{(c_{0,A_2} - x)\,c_{0,A_1}}.$$

Обозначив через c_{0,A_1} начальную концентрацию эфира, а через c_{0,A_2} — начальную концентрацию щелочи, получим $c_{0,A_1} = 0{,}025$ г-экв/л, $c_{0,A_2} = 0{,}05$ г-экв/л, $x = 0{,}0125$ г-экв/л. Подставив эти данные в выражение, полученное для t, находим

$$t_2 = \frac{2{,}3}{2{,}38} \frac{1}{0{,}025 - 0{,}05} \lg \frac{(0{,}025 - 0{,}0125)\,0{,}05}{(0{,}05 - 0{,}0125)\,0{,}025} = 6{,}81 \text{ мин}.$$

Концентрация эфира $c_{0,A_1} = 0{,}025$ г-экв/л, $x = 0{,}0125$ г-экв/л, а концентрация щелочи $c_{0,A_2} = 0{,}02$ г-экв/л, тогда

$$t_3 = \frac{2{,}3}{2{,}38}\ \frac{1}{0{,}025-0{,}02}\lg\frac{(0{,}025-0{,}0125)\,0{,}02}{(0{,}02-0{,}0125)\,0{,}025} = 24{,}2 \text{ мин}.$$

7. Для химической реакции $A \rightarrow B$ константа скорости $k = 0{,}5$, исходная концентрация $c_{0,A} = 1$ моль/л. Вычислите степень превращения вещества А за время $t = 1$ ч, если реакция идет по нулевому, первому, второму порядку. Как зависит степень превращения от порядка реакции?

Р е ш е н и е. Для реакции, протекающей по нулевому порядку, согласно уравнению (XXI.7)

$$1{,}5 = \frac{1\alpha}{1};\quad \alpha = 0{,}5.$$

Для реакции, протекающей по первому порядку, согласно уравнению (XXI.14)

$$0{,}5 = \frac{2{,}3}{1}\lg\frac{1}{1-\alpha};\quad \frac{0{,}5}{2{,}3} = -\lg(1-\alpha);\quad \alpha = 0{,}39.$$

Для реакции, протекающей по второму порядку, согласно уравнеиию (XXI.20)

$$0{,}5 = \frac{1}{1}\left(\frac{1}{c_0(1-\alpha)} - \frac{1}{c_0}\right);\quad 0{,}5 = \frac{1}{1-\alpha};\quad \alpha = 0{,}33,$$

Чем выше порядок, тем меньше степень превращения, тем медленнее идет реакция.

8. Раствор уксусноэтилового эфира при $c_{0,1} = 0{,}01$ г-экв/л 293 К омыляется 0,002 г-экв/л ($c_{0,2}$) раствором едкого натра за $t_1 = 23$ мин на 10 %. За какое время (t_1, t_2 и т. д.) тот же раствор эфира омыляется на 10 % растворами NaOH концентрации $c_{0,3} = 0{,}004$, $c_{0,4} = 0{,}006$, $c_{0,5} = 0{,}008$ и $c_{0,6} = 0{,}1$ г-экв/л?

Р е ш е н и е. Обозначив $a = c_{0,1}$, $b = c_{0,2}$, $x = 0{,}1c_{0,1}$ и воспользовавшись уравнением (XXI.26), получим

$$k = \frac{1}{t}\ \frac{2{,}3}{(c_{0,1}-c_{0,2})}\lg\frac{(c_{0,1}-0{,}1c_{0,1})\,c_{0,2}}{(c_{0,2}-0{,}1c_{0,1})\,c_{0,1}} =$$

$$= \frac{2{,}3}{23\,(0{,}01-0{,}002)}\lg\frac{(0{,}01-0{,}1\cdot 0{,}001)\,0{,}002}{(0{,}002-0{,}1\cdot 0{,}001)\,0{,}01} = 3{,}19 \text{ л/(г-экв·мин)}.$$

Подставляя в уравнение для k его значение, а вместо $c_{0,2}$ значения $c_{0,3}$, $c_{0,4}$, $c_{0,5}$, и $c_{0,6}$, вычисляем t_2, t_3, t_4 и t_5:

$$3{,}19 = \frac{2{,}3}{t_2\,(0{,}01-0{,}04)}\lg\frac{(0{,}01-0{,}1\cdot 0{,}01)\,0{,}004}{(0{,}004-0{,}1\cdot 0{,}01)\,0{,}01},$$

$$t_2 = 9{,}5 \text{ мин и т. д.}$$

9. Кинетику реакции взаимодействия тиосульфита с *н*-пропилбромидом $S_2O_3^{2-} + RBr \rightarrow RSSO_3^- + Br^-$ изучали при 310,5 К. Концентрацию иона $S_2O_3^{2-}$ определяли через различные интервалы времени t титрованием. Для титрования использовали V мл 0,02572 н. раствора I_2 на одну порцию (10,02 мл) реакционной смеси. Начальная концентрация тиосульфата, присутствующего в избытке, составляла 0,100 моль/л. Получены следующие данные:

t, с	1110	2010	3192	5052	7380	11232	78840
V, мл	35,20	33,63	31,00	29,86	28,04	26,01	22,24

Вычислите константу скорости реакции второго порядка.

Р е ш е н и е. Для реакции второго порядка

$$k = \frac{2,3}{t\,(c_{0,A_1} - c_{0,A_2})} \lg \frac{c_{0,A_1}\,(c_{0,A_1} - x)}{c_{0,A_1}\,(c_{0,A_2} - x)},$$

где c_{0,A_1} — концентрация $S_2O_3^{2-}$ при $t = 0$;

$$c_{0,A_1} = \frac{V\,0,02572}{V_{S_2O_3^{2-}}} = \frac{37,62 \cdot 0,02572}{10,02} = 0,0967 \text{ моль/л}.$$

К моменту времени $t = 0$ некоторое количество $S_2O_3^{2-}$ уже было израсходовано, так что концентрация $S_2O_3^{2-}$ станет меньше исходной концентрации (0,100 моль/л). Рассчитаем начальную концентрацию *н*-C_3H_7Br, приняв, что при $t = 78\,840$ с достигнуто равновесие:

$$c_{0,A_2} = \frac{\text{Общее количество } S_2O_3^{2-}\text{, израсходованное на } н\text{-}C_3H_7Br}{V_{н\text{-}C_3H_7Br}} =$$

$$= \frac{(37,63 - 22,24)\,0,02572}{10,02} = 0,0395 \text{ моль/л}.$$

Рассчитаем концентрацию реагентов в момент времени $t = 1110$ с:

$$(c_{0,A_2} - x) = \frac{\text{Количество } S_2O_3^{2-}\text{, израсходованное на } н\text{-}C_3H_7Br}{V_{н\text{-}C_3H_7Br}} =$$

$$= \frac{(35,20 - 22,24)\,0,02572}{10,02} = \frac{12,96 \cdot 0,02572}{10,02} \text{ моль/л};$$

$$(c_{0,A_1} - x) = \frac{\text{Количество иода, израсходованное на } S_2O_3^{2-}}{V_{S_2O_3^{2-}}} =$$

$$= \frac{35,20 \cdot 0,02572}{10,02} \text{ моль/л},$$

$(c_{0,A_2} - x)$ — концентрация *н*-C_3H_7Br в момент времени t; $(c_{0,A_1} - x)$ — концентрация $S_2O_3^{2-}$ в момент времени t. Тогда

$$\frac{c_{0,A_2}\,(c_{0,A_1} - x)}{c_{0,A_1}\,(c_{0,A_2} - x)} =$$

$$= \frac{0,0395\,(35,20 \cdot 0,02572)/10,02}{0,0967\,(12,96 \cdot 0,02572)/10,02} = \frac{0,0395 \cdot 35,20}{0,0967 \cdot 10,96} = 1,110.$$

Разность начальных концентраций реагентов будет

$$c_{0,A_1} - c_{0,A_2} = 0{,}0967 - 0{,}0395 = 0{,}0572 \text{ моль/л}.$$

Отсюда константа скорости реакции будет

$$k = 0{,}0363 \lg 1{,}110 = 0{,}0363 \cdot 0{,}0453 = 0{,}001644;$$

$$k_1 = 0{,}001644;\ k_2 = 0{,}001644;\ k_3 = 0{,}001649,\ k_4 = 0{,}001536;$$

$$k_5 = 0{,}001618;\ k_6 = 0{,}001618.$$

Среднее значение $k = 0{,}001635$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$.

10. Пероксид водорода в водном растворе разлагается по уравнению $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$. Кинетику этой реакции исследовали титрованием проб одинакового объема перманганатом калия. Определите порядок реакции всеми возможными способами и вычислите среднее значение константы скорости этой реакции, пользуясь приведенными данными:

Время от начала опыта, мин	0	5	10	25	20	30	40
Объем 0,0015 М $KMnO_4$, израсходованный на титрование $2 \cdot 10^{-6}$ м^3 пробы, см^3	23,6	18,1	14,8	12,1	9,4	5,8	3,7

Р е ш е н и е. Определяем порядок реакции и вычисляем константу скорости интегральным графическим методом, предположив, что здесь возможен первый или второй порядок. Объем раствора перманганата, израсходованный на титрование, прямо пропорционален концентрации пероксида водорода $c_{H_2O_2} \approx V_{KMnO_4}$. Данные для построения графиков:

t, мин	0	5	10	15	20	30	40
V, см^3	23,6	18,1	14,8	12,1	9,4	5,8	3,7
$(1/V) \cdot 10^2$	4,3	5,5	6,7	8,3	10,6	17,0	27,0
$\lg (V_0/V) \cdot 10$		1,15	2,03	2,90	3,99	6,09	8,05

На рис. 42, *а* представлены зависимости $(1/V) = f(t)$ (кривая *2*) и $\lg (V_0/V) = f(t)$ (кривая *1*). То, что $\lg (V_0/V) = f(t)$ выражается прямой, дает основание заключить, что исследуемые реакции — первого порядка.

Константу скорости вычисляем по уравнению $k = 2{,}303 \operatorname{tg} \alpha = 1 \cdot 2{,}3/50 = 0{,}046$ мин$^{-1}$. Дополнительно подтверждаем результат, найдя производную dV/dt на графике (рис. 42, *б*) $V = f(t)$ и вычислив константу скорости по уравнению (XXI.1) $dV/dt = kV$. Для $t = 20$ мин объем перманганата калия составляет $V = 9{,}4$ см^3. По кинетической кривой для этого объема находим производную:

$$\frac{dV}{dt} = \operatorname{tg} \alpha = 0{,}439, \quad \text{отсюда } k = \frac{0{,}439}{9{,}4} = 4{,}64 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}.$$

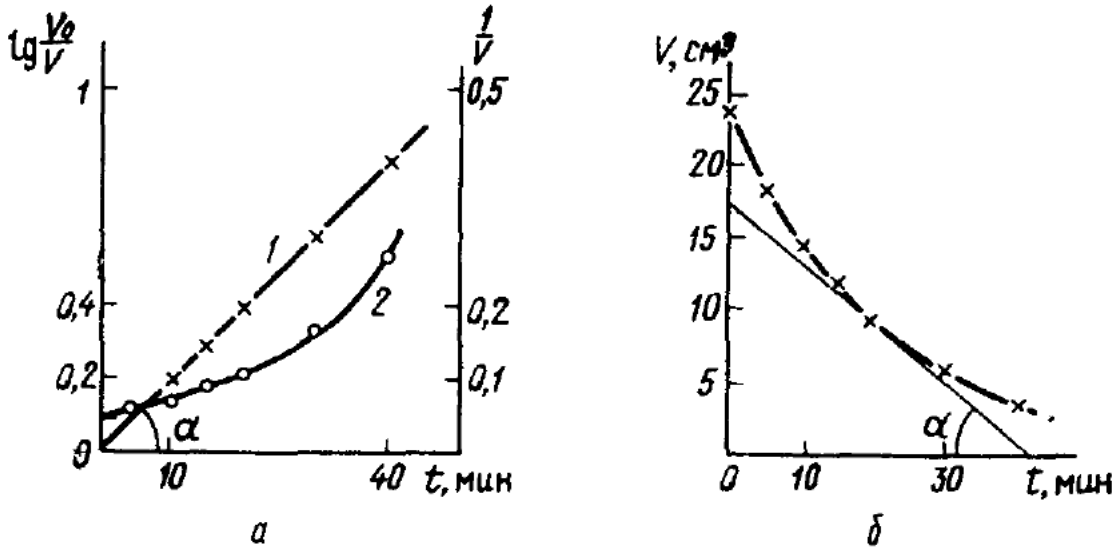


Рис. 42. Зависимость количества перманганата калия, израсходованного на титрование, от времени реакции

11. Для изучения разложения щавелевой кислоты в концентрированной серной кислоте при 323 К приготовили 1/40 *М* раствор щавелевой кислоты в 99,5%-ной серной кислоте. Через определенные промежутки времени t из смеси отбирали пробы и определяли объем раствора перманганата калия V, необходимый для титрования 10 мл $H_2C_2O_4$. Получены следующие данные:

t, мин	0	120	240	420	600	900	1440
V, мл	11,45	9,63	8,11	6,22	4,79	2,97	1,44

Определите порядок реакции и константу скорости.

Р е ш е н и е. Предположим, что реакция имеет первый порядок:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c};$$

$k_1 = 0{,}00144$; $k_2 = 0{,}00144$; $k_3 = 0{,}00145$; $k_4 = 0{,}00145$; $k_5 = 0{,}00150$; $k_6 = 0{,}00140$.

Среднее значение: 0,00145 мин$^{-1}$.

12. Для изучения взаимодействия между ионами Br^- и ClO^-: $ClO^- + Br^- \rightarrow BrO^- + Cl^-$ при 298 К смешивали 100 мл 0,1 н. NaClO, 48 мл 0,5 н. NaOH и 21 мл дистиллированной воды. К смеси добавляли 81 мл 1 %-ного раствора бромида калия. Через определенные промежутки времени t отбирали пробы и определяли в них содержание иона BrO^-. Результаты анализов:

t, мин	0	3,56	7,65	15,05	26,00	47,60	90,60
Концентрация $BrO^- \cdot 10^{-2}$, моль/л	0	0,0560	0,0953	0,1420	0,1800	0,2117	0,2360

Концентрации NaClO и KBr в реакционной смеси при $t = 0$ были равны 0,003230 и 0,002508 моль/л соответственно, pH раствора 11,28. Определите порядок реакции и константу скорости.

Р е ш е н и е. Предположим, что реакция имеет второй порядок:

$$k = \frac{2,3}{t\,(c_{0,A_1} - c_{0,A_2})} \lg \frac{c_{0,A_1}\,(c_{0,A_2} - x)}{c_{0,A_2}\,(c_{0,A_1} - x)};$$

$$c_{0,A_1} = [NaClO]_0 = 0,003230; \quad c_{0,A_2} = [KBr]_0 = 0,003230;$$

$$c_{0,A_1} - c_{0,A_2} = 0,000722;$$

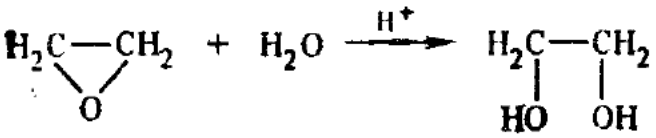
$$k = \frac{2,3}{3,56 \cdot 7,22 \cdot 10^{-4}} \lg \frac{2,508 \cdot 10^{-3}\,(0,003230 - 0,000560)}{3,230 \cdot 10^{-3}\,(0,002508 - 0,000560)} =$$

$$= 23,42 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1};$$

$$k_1 = 23,42; \quad k_2 = 23,30; \quad k_3 = 23,52; \quad k_4 = 23,90; \quad k_5 = 23,80; \quad k_6 = 23,80.$$

Среднее значение 23,62 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$. Как показывает вычисление констант k, реакция имеет второй порядок.

13. Для изучения кинетики реакции



готовили раствор с исходными концентрациями 0,007574 моль/г хлорной кислоты и 0,12 моль/л окиси этилена. Ход реакции контролировали дилатометрически (измерение объема раствора как функция времени). При 293 К получены следующие данные:

t, мин	0	30	60	135	300	∞
Показания дилатометра	18,48	18,05	17,62	16,71	15,22	12,29

Определите порядок реакции по этилену и константу скорости реакции.

Р е ш е н и е. Предположим, что реакция имеет первый порядок:

$$c_{0,A_1} = 18,48 - 12,29 = 6,19;$$

$$c_{0,A_1} - x = 18,05 - 12,29 = 5,76;$$

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{c_{0,A_1}}{c_{0,A_1} - x} = \frac{2,3}{30} \lg \frac{6,19}{5,76} = 2,40 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1};$$

$$k_1 = 2,40; \quad k_2 = 2,46; \quad k_3 = 2,49; \quad k_4 = 2,49.$$

Среднее значение $2,46 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$. Отсюда следует, что реакция имеет первый порядок.

14. При взаимодействии брома и этилового спирта были получены следующие данные:

t, мин	0	4
c_1, моль/л	0,00814	0,00610
c_2, моль/л	0,00424	0,00314

Определите порядок реакции.

Р е ш е н и е. Определяем порядок реакции согласно уравнению

$$n=\frac{\lg(\Delta c_1/\Delta t)-\lg(\Delta c_2/\Delta t)}{\lg c_1-\lg c_2}.$$

Подставляем необходимые данные. Так как $\Delta c/\Delta t=\overline{w}$ — средняя скорость реакции, то и концентрации c_1 и c_2 также необходимо взять средние:

$$c_1=\frac{0,00814+0,00610}{2}=0,00712;$$

$$c_2=\frac{0,00424+0,00314}{2}=0,00369;$$

$$n=\frac{\lg\dfrac{0,00814-0,00610}{4}-\lg\dfrac{0,00424-0,00314}{4}}{\lg 0,00712-\lg 0,00369}=0,964\approx 1.$$

Следовательно, изучаемая реакция первого порядка.

15. Вычислите порядок реакции для стадии, определяющей скорость пиролиза диборана B_2H_6 (г) при 373 К из следующих данных по скорости увеличения давления в системе как функции концентрации диборана:

$c_{B_2H_6}\cdot 10^2$, моль·л	2,153	0,433
Скорость увеличения давления $\cdot 10^4$, моль/(л·ч)	7,4	0,73

Р е ш е н и е. Запишем для реакции n-го порядка

$$-\frac{dc}{dt}=kc^n;\quad \lg\left(-\frac{dc}{dt}\right)=\lg k+n\lg c.$$

Откуда

$$n=\frac{\lg(-dc/dt)_1-\lg(-dc/dt)_2}{\lg c_1-\lg c_2}.$$

Скорость увеличения давления пропорциональна dc/dt. Тогда

$$n=\frac{\lg 7,4-\lg 0,73}{\lg 2,153-\lg 0,433}=1,44\approx\frac{3}{2}.$$

16. При 298 К взаимодействуют эквивалентные количества иода и натриевой соли фенилпропиловой кислоты $C_6H_5C\equiv CCOONa$ по уравнению

$$C_6H_5C\equiv COONa+I_2\longrightarrow C_6H_5IC=CICOONa$$

За ходом реакции следили по убыванию концентрации иода, оттитровывая его периодически раствором гипосульфита натрия.

Были проведены два опыта и получены следующие результаты:

	Опыт 1		Опыт 2	
Время, с	0	29	0	34,5
Объем $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование 250 см³ пробы, см³	24,96	8,32	21,00	7,00

Определите порядок реакции и константу скорости реакции.

Р е ш е н и е. Поскольку реакция протекала между эквивалентными количествами исходных веществ и к концу обоих опытов концентрация иода уменьшилась ровно в 3 раза, порядок этой реакции можно определить по методу Оствальда—Нойеса:

$$n = \frac{\lg (t_2/t_1)}{\lg (c'_A/c''_A)} + 1.$$

Подставляя в это уравнение числовые значения, получаем

$$n = \frac{\lg (34,5/29)}{\lg (24,96/21,00)} + 1 = \frac{0,0754}{0,0751} + 1 \approx 2.$$

Таким образом, реакция между иодом и натриевой солью фенилпропиловой кислоты — реакция второго порядка. Рассчитываем константу скорости этой реакции по уравнению (XXI.20). Для первого опыта

$$k_1 = \frac{1}{29} \cdot \frac{16,64}{24,96 \cdot 8,32} = 2,756 \cdot 10^{-3}.$$

Для второго опыта

$$k_2 = \frac{1}{34,5} \cdot \frac{14}{21 \cdot 00 \cdot 7,00} = 2,761 \cdot 10^{-3}.$$

Полученные результаты подтверждают порядок реакции, так как совпадение значений констант полное.

ЗАДАЧИ

1. Концентрация атомов трития в воздухе приблизительно $5 \cdot 10^{-15}$ моль/л. Период полураспада трития около 12 лет. Через сколько лет распадается 90 % трития, содержащегося в воздухе? Пополнение содержания трития в воздухе за счет реакций синтеза не учитывать.

2. Раствор (20 %-ный) тростникового сахара, имевший правое вращение 34,50°, инвертируется в 0,5 н. молочной кислоте при 298 К. Вращение раствора по истечении 1435 мин достигает +31,10°, после 11 360 мин оно составляет +13,98° и, наконец, после полной инверсии равно —10,77°. Раствор тростникового сахара вращает плоскость поляризации вправо, а смесь продуктов инверсии влево. Угол вращения в обоих случаях пропорционален концентрации растворенных веществ. Реакция протекает по уравнению первого порядка, вычисли-

те константу скорости инверсии и определите, сколько времени потребуется, чтобы инверсии подвергалось 90 % сахара.

3. Пероксид водорода в водном растворе разлагается по уравнению $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$. Кинетику этой реакции исследовали титрованием проб одинакового объема перманганатом калия. Определите порядок реакции всеми возможными способами и вычислите среднее значение константы скорости этой реакции, пользуясь приведенными данными:

Время от начала опыта, мин	0	5	10	15	20	30	40
Объем 0,0015 М $KMnO_4$, израсходованный на титрование 2 см³ пробы, см³ . . .	23,6	18,1	14,8	12,1	9,4	5,8	3,7

4. При нагревании раствор дибромянтарной кислоты распадается на броммалеиновую кислоту и HBr по уравнению

$$COOH-CHBr-CHBr-COOH \longrightarrow COOHCH-CBrCOOH + HBr$$

При титровании раствора стандартным раствором щелочи через t мин титр ее в объеме раствора изменялся следующим образом:

t, мин	0	214	380
$V_{щ}$, см³	12,11	12,44	12,68

Вычислите константу скорости реакции. Через сколько времени разложится $^1/_3$ дибромянтарной кислоты?

5. Определите порядок реакции A (г) → B (г) + C (г) + D (г) по изменению давления в ходе реакции. Вычислите среднее значение константы скорости реакции (V = const, 298 K), если

t, мин	0	6,5	13,0	19,9
$P \cdot 10^{-3}$, Па . . .	41,6	54,5	63,7	74,2

6. Бимолекулярная реакция, для которой $c_A = c_B$, протекает за 10 мин на 25 %. Сколько потребуется времени, чтобы реакция прошла на 50 % при той же температуре

7. Константа скорости рекомбинации ионов H^+ и $ФГ^-$ (фенилгликсинат) в молекуле НФГ при 298,2 K равна $k = 10^{11,59}$ с$^{-1}$·моль$^{-1}$·л. Рассчитайте время, в течение которого реакция прошла на 99,999 %, если концентрации ионов $H^+ = ФГ^- = 0{,}001$ моль/л.

8. Скорость окисления бутилового спирта хлорноватистой кислотой не зависит от концентрации окисляемого вещества и пропорциональна концентрации HClO во второй степени. Вычислите время, в течение которого реакция окисления бутилового спирта хлорноватистой кислотой пройдет на 90 % в растворе, содержащем 0,1 моль/л HClO и 1 моль/л спирта при 298,2 K. Константа скорости реакции при 298,2 K равна 24 мин$^{-1}$·моль·л$^{-1}$.

9. Константа скорости реакции

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

равна 5,4 мин$^{-1}$·моль$^{-1}$·л. Вычислите количество (%) эфира, которое прореагирует за 10 мин: 1) если исходные концентрации щелочи и эфира 0,02 моль/л; 2) если концентрация щелочи 0,02 моль/л, а эфира 0,01 моль/л.

10. При определенной температуре 0,01 н. раствор уксусно-этилового эфира омыляется 0,002 н. раствором NaOH за 23 мин на 10 %. Через сколько минут он будет омылен до такой же степени 0,005 н. раствором NaOH, если реакция омыления эфира — реакция второго порядка, а щелочи диссоциированы полностью?

11. Рассчитайте константу скорости [см^3/(моль·с); л/(моль·с) и л/(моль·мин)], если скорость реакции второго порядка $4{,}5\cdot10^{-7}$ моль/(см^3·с) при концентрации одного реагента $1{,}5\cdot10^{-2}$ моль/л и другого $2{,}5\cdot10^{-3}$ моль/л.

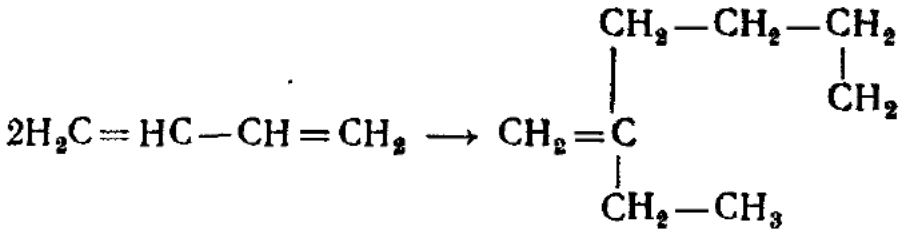
12. Скорость реакции распада (A → продукт) подчиняется уравнению второго порядка $-d[A]/dt = k[A]^2$. При изучении изменения концентрации во времени получены следующие результаты:

t (±1 с), с . . .	0	200	400	600	800
A (±1%), мг/см^3	16,4	15,0	13,4	12,8	11,5

Для каждой пары точек рассчитайте константу скорости реакции второго порядка и оцените точность каждого определения. Какие из величин определены с наименьшей и какие с наибольшей точностью?

13. В результате реакции формальдегида с пероксидом водорода образуется муравьиная кислота (реакция второго порядка): $HCHO + H_2O_2 = HCOOH + H_2O$. Если смешать равные объемы молярных растворов H_2O_2 и HCHO, то через 2 ч при 333,2 К концентрация муравьиной кислоты становится равной 0,215 моль/л. Вычислите константу скорости реакции и определите, через сколько времени прореагирует 90 % исходных веществ. Сколько времени потребуется, чтобы реакция дошла до той же глубины, если исходные растворы H_2O_2 и HCHO разбавить в 10 раз, а затем смешать.

14. Реакция димеризации бутадиена в газовой фазе — реакция второго порядка по бутадиену. Кинетика этого процесса может быть изучена при помощи измерения в определенные моменты времени давления реагирующей системы при постоянном объеме. При 599,2 К для реакции димеризации бутадиена по уравнению



были получены следующие данные:

t, мин	0	3,25	6,12	10,08	14,30	20,78
$P\cdot10^{-3}$, Па	84,2	82,4	80,9	78,9	76,8	74,2
t, мин	29,18	36,38	49,50	60,87	68,05	
$P\cdot10^{-3}$, Па	71,4	69,5	66,4	64,4	63,3	
t, мин	77,57	90,05	103,58	119,00	135,72	
$P\cdot10^{-3}$, Па	62,0	60,4	59,0	57,7	56,4	

Графически и аналитически вычислите константу скорости.

15. Окисление $FeCl_2$ при помощи $KClO_3$ в присутствии HCl — реакция третьего порядка. Если время выражать в минутах, а концентрации — в моль/л, то константа скорости этой реакции равна приблизительно единице. Вычислите концентрацию $FeCl_2$ через 1,5 ч после начала реакции, если начальные концентрации всех реагирующих веществ равны 0,2 моль/л.

16. Вещество А смешано в равных количествах с веществами В и С, $c_0 = 1$ моль/л. По истечении 1000 с половина вещества А прореагировала. Определите количество вещества А, которое остается по истечении 2000 с, если соответствующая реакция: 1) первого порядка; 2) второго порядка; 3) третьего порядка; 4) нулевого порядка. Какое количество вещества прореагирует за 1000 с во всех случаях, если константа скорости реакции $k = 1$?

17. Фенилдиазохлорид разлагается по уравнению

$$C_6H_5N_2Cl = C_6H_5Cl + N_2$$

При 323 К и начальной концентрации 10 г/л были получены следующие результаты:

Время, мин . . .	6	9	12	14	18	22	24	26	30	∞
Выделено N_2, см³	19,3	26,0	32,6	36,0	41,3	45,0	46,5	48,3	50,4	58,3

Обработайте приведенные данные дифференциальным и интегральным методами и определите порядок и константу скорости реакции.

18. Реакция разложения аммиака на горячей вольфрамовой проволоке протекает по стехиометрическому уравнению $2NH_3 = N_2 + 3H_2$. Во время реакции в различные моменты времени давление повышалось следующим образом:

Время, с	100	200	400	600	800	1000
Повышение давления, Па . .	1466,3	2945,9	5865,2	8837,8	11717,0	14663,0

Выразите эти результаты графически и определите по графику порядок реакции. Если начальное давление равнялось 200 мм рт. ст., рассчитайте константу скорости (концентрации выразите через давление в Па) и укажите размерность константы скорости.

19. Исследовали кинетику каталитического распада аммиака на простые вещества при 1373 К. Время, необходимое для разложения половины всего количества аммиака (причем вначале азот и водород отсутствуют), зависит от начального давления аммиака следующим образом:

P_0, мм рт. ст.	265	130	58
$t_{1/2}$, мин	7,6	3,7	1,7

Определите порядок и константу скорости реакции.

20. Определите порядок реакции $2CO = CO_2 + C$ при 583,2 К, если давление за 30 мин уменьшилось с $1{,}049 \cdot 10^5$ до $0{,}924 \cdot 10^5$ Па, а затем за тот же промежуток времени с $0{,}714 \cdot 10^5$ до $0{,}624 \cdot 10^5$ Па (V = const).

21. При взаимодействии эквивалентных количеств оксида углерода (II) и хлора согласно уравнению $CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$ при 300 К в присутствии катализатора наблюдалось следующее уменьшение общего давления системы:

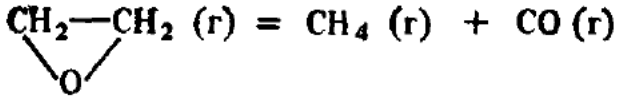
t, мин	0	5	10	15	21
$P \cdot 10^{-5}$, Па	0,965	0,900	0,829	0,779	0,735

Определите порядок реакции (V = const).

22. Определите порядок для реакции конверсии *пара*-водорода в *орто*-водород при 923 К, пользуясь зависимостью между временем полупревращения и давлением. Давление P и время полупревращения *пара*-водорода в *орто*-водород при 923 К следующие:

$P \cdot 10^{-5}$, Па	0,067	0,133	0,267	0,533
$t_{1/2}$, с	648	450	318	222

23. Определите порядок реакции разложения окиси этилена



и вычислите константу скорости (V = const), если при 687,7 К общее давление реакционной смеси изменяется со временем следующим образом:

t, мин	0	4	7	9	12	18
$P \cdot 10^{-5}$, Па	0,155	0,163	0,168	0,172	0,178	0,188

24. Скорость инверсии тростникового сахара в присутствии соляной кислоты изменялась следующим образом:

Время, с	0	1035	3113	4857	9231	12834	18520	26320
α, град	11,20	10,35	8,87	7,64	5,19	3,61	1,60	—0,16
Время, с	32640	76969						
α, град	—1,10	—3,26	—3,37					

Определите порядок реакции и константу скорости.

25. При 583,2 К AsH_3 (г) разлагается с образованием твердого мышьяка и газообразного водорода. Во время реакции давление изменялось следующим образом (давление паров мышьяка во внимание не принимается):

t, ч	0	5,5	6,5	8
$P \cdot 10^{-5}$, Па	0,978	1,074	1,091	1,114

Определите порядок реакции разложения AsH_3 (г) и вычислите константу скорости (V = const).

26. Монохлоруксусная кислота при 298 К взаимодействует с водой (вода в большом избытке):

$$CH_2ClCOOH + H_2O = CH_2(OH)COOH + HCl$$

За ходом реакции следили посредством отбора проб, которые оттитровывали щелочью. Результаты титрования проб одинакового объема раствором щелочи:

t, мин	0	600	780	2070
V, см³	12,9	15,8	16,4	20,5

Определите порядок реакции, вычислите константу скорости и рассчитайте, сколько времени после начала реакции необходимо, чтобы все три кислоты присутствовали в эквивалентных количествах.

27. Реакция гидролиза метилуксусного эфира протекает по уравнению

$$CH_3COOCH_3 + H_2O = CH_3COOH + CH_3OH$$

Кинетику этой реакции исследовали титрованием проб смеси одинакового объема щелочью. Определите порядок реакции всеми возможными способами и вычислите среднее значение константы скорости этой реакции на основании следующих данных:

Время от начала опыта, мин	0	30	60	90	120	150
Объем 0,05 н. щелочи, израсходованный на титрование 2 см³ пробы, см³	12,70	13,81	16,73	15,52	16,80	20,22

28. Восстановление оксида азота (II) водородом протекает при 298 К по стехиометрическому уравнению

$$2NO + 2H_2 \longrightarrow N_2 + 2H_2O$$

Если исходные газы взяты в эквивалентных количествах при $0{,}454 \cdot 10^5$ Па, то давление их уменьшилось вдвое в течение 102 с, если же начальное давление было $0{,}384 \cdot 10^5$ Па, то оно уменьшилось вдвое по истечении 140 с. Определите порядок реакции (V = const), пользуясь зависимостью между временем расхода половины исходного вещества и начальной концентрацией.

29. Реакция омыления метилуксусного эфира щелочью при 298 К протекает по уравнению

$$CH_3COOCH_3 + NaOH = CH_3COONa + CH_3OH$$

Для этой реакции при 298 К получены следующие результаты:

t, мин	3	5	7
c_{NaOH}, г-экв/л	0,00740	0,00634	0,00550
t, мин	10	15	25
c_{NaOH}, г-экв/л	0,00464	0,00363	0,00254

Исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны 0,01 г-экв/л. Определите порядок реакции омыления эфира и усредненную константу скорости.

30. Реакция омыления этилуксусного эфира щелочью при 298 К протекает по уравнению

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$$

Кинетику этой реакции исследовали титрованием проб смеси одинакового объема кислотой. Определите порядок реакции всеми возможными способами и вычислите среднее значение константы скорости этой реакции на основании следующих данных:

t, мин	0	4,9	10,4	28,2	∞
Объем 0,01 н. HCl, израсходованный на титрование 0,1 $см^3$ смеси, $см^3$	61,95	50,59	42,40	29,35	14,9

31. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 0,502 до 1,007 моль/л период полураспада уменьшается от 51 до 26 с. Вычислите порядок этой реакции и константу скорости.

32. Реакция разложения пентаоксида азота протекает по уравнению $N_2O_5 \rightarrow 0{,}5O_2 + N_2O_4$. Кинетику этого процесса изучали при помощи измерения в определенные моменты времени давления реагирующей системы при постоянном объеме. При 328,1 К для этой реакции были получены следующие данные:

t, мин	3	4	5	6	7	8	9	10
Увеличение давления $\cdot 10^{-3}$, Па	8,7	12,7	15,5	18,1	20,1	22,4	24,4	26,3
t, мин	12	14	16	18	22	26	30	38
Увеличение давления $\cdot 10^{-3}$, Па	29,1	31,4	33,6	35,5	38,5	39,9	41,2	42,6

Вычислите порядок этой реакции, среднее значение константы скорости реакции и период полураспада.

33. Константа скорости реакции, имеющей порядок $^3/_2$ при 303 К, равна $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ $л^{1/2} \cdot моль^{-1/2} \cdot с^{-1}$. Определите константу скорости: а) в $(см^3)^{1/2} \cdot моль^{1/2} \cdot мин^{-1}$ и б) в $(см^3)^{1/2} \cdot молекула^{1/2} \cdot с^{-1}$. Рассчитайте начальную скорость расходования и время полураспада в секундах для начальной концентрации вещества $c_0 = 0{,}042$ моль/л. Определите время, за которое концентрация реагирующего вещества достигает 0,002 моль/л.

34. Реакция разложения некоторого газа подчиняется уравнению порядка $^3/_2$; в начале опыта концентрация реагента была $5{,}2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Если 55 % его прореагирует за 50 мин, то какова будет размерность константы скорости?

МНОГОВАРИАНТНАЯ ЗАДАЧА

Определите порядок и константу скорости реакции, протекающей при заданной температуре T, К, пользуясь данными о ходе процесса во времени t (с начала реакции).

№ варианта	Реакция	Время, мин	Результат контроля за ходом реакции		T, К
			a		
1	$2NCl_3$(ж)$\longrightarrow N_2 + 3Cl_2$	4	10		298,2
		6	13		
	a—объем $N_2 \cdot 10^{-6}$, м³;	32	26		
	Cl_2 поглощается	∞	28,5		
			a	b	
2	$2HgCl_2 + HCOONa \longrightarrow Hg_2Cl_2 +$	0	0,1034	0,1734	298,2
	$NaCl + HCl + CO_2$	3	0,0679	—	
		0	0,0503	0,1734	
		3	0,0316		
	a — концентрация Hg_2Cl_2, моль/л;	0	0,1028	1,0227	
	b — концентрация HCOONa, моль/л	1	—	0,9579	
		0	0,1028	0,3790	
		2,2	—	0,3279	
3	$C_6H_5C \equiv CCOONa + I_2 \longrightarrow$	0	24,29		298,2
	$\longrightarrow C_5H_5IC = ClCOONa$	29	8,32		
	Исходные концентрации эквивалентны:	0	21,00		
	a — объем 0,1 н. $Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование $25 \cdot 10^{-7}$ м³ пробы, см³	34,5	7		
4	$Ru \longrightarrow RaA$	0	0,102		293,2
		70	0,062		
		110	0,044		
	a — объем газа $Ra \cdot 10^{-6}$, м³	140	0,033		
		165	0,025		
		200	0,019		
		250	0,016		
		360	0,007		
		450	0,003		
		600	0,002		
		750	0,000		
5	$2C_2H_5OH + 2Br_2 \longrightarrow$	0	4,24		298,2
	$\longrightarrow CH_3COOC_2H_5 + 4HBr$	4	3,14		
	Спирт в большом избытке	6	2,49		
		10	2,24		
		15	1,78		
	a — концентрация брома $\cdot 10^3$, моль/л	0	8,14		
		4	6,10		
		10	4,45		
		15	3,73		
6	$2H_2O_2 = O_2 + 2H_2O$				303,2
	В водном растворе:	0	23,89		
	a — объем $KMnO_4$, израсходованный на титрование пробы $\cdot 10^{-6}$, м³	11,5	19,30		
		27,1	14,50		
		42,6	10,95		
7	$K_2S_2O_8 + 2KI \longrightarrow 2K_2SO_4 + I_2$		a		
	a — объем 0,01 н.	9	4,52		298,2
	$Na_2S_2O_3$, израсходованный на титрование $25 \cdot 10^{-6}$ м³ пробы, см³	16	7,80		
		52	14,19		
		∞	20,05		

Продолжение табл.

№ варианта	Реакция	Время, мин	Результат контроля за ходом реакции	T, К
8	Раствор N_2O_5 в CCl_4 разлагается с выделением O_2; a — объем O_2, см^3	20 40 60 80 100 ∞	11,4 19,9 23,9 27,2 29,5 34,75	313,2
9	H_2O_2 в присутствии коллоидальной платины разлагается с выделением O_2; a — объем O_2, см^3	10 30 ∞	3,3 8,1 15,6	303,2
10	$CH_3COOC_2H_5 + NaOH =$ $= CH_3COONa + C_2H_5OH$ a и b — начальные концентрации $CH_3COOC_2H_5$ и NaOH моль/л; x — убыль исходных веществ, моль/л	0 178 273 531 866 1510 1918 2401	$a-x$ $b-x$ 0,00980 0,00486 0,00892 0,00398 0,00864 0,00370 0,00792 0,00297 0,00724 0,00230 0,00646 0,00151 0,00603 0,00109 0,00574 0,00080	291,2
11	$C_{12}H_{22}O_{22} + H_2O =$ $= C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ c — концентрация сахара в данный момент, моль/л; c_0 — начальная концентрация — 0,65 моль/л	0 1435 4315 7070 11 360 14 170 16 935 19 815 29 925	c_0/c 1 1,081 1,266 1,464 1,830 2,117 2,466 2,857 4,962	298,2
12	$CH_3COOC_2H_5 + NaOH =$ $= CH_3COONa + C_2H_5OH$ $a = b$ начальные концентрации $CH_3COOC_2H_5$ и NaOH, моль/л; x — убыль исходных веществ, моль/л	0 300 900 1380 2100 3300 7200	$a-x$ 0,0200 0,0128 0,00766 0,00540 0,00422 0,00289 0,00138	293,7
13	$N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$ a — концентрация N_2O_5, моль/л	0 184 319 526 867 1198 1877 2315 3144	a 2,33 2,08 1,91 1,67 1,36 1,11 0,72 0,55 0,34	298,2

ГЛАВА XXII

СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

Основные уравнения и символы

[К., с. 637—643; Г., т. 2, с. 27—38]

В гл. XXI были рассмотрены только простые кинетические реакции, в которых реагенты переходили непосредственно в продукты. Однако чаще встречаются реакции, протекающие более чем в одну стадию.

Для мономолекулярных обратимых реакций типа $A \underset{k_1}{\overset{k_{-1}}{\rightleftarrows}} B$ дифференциальные формы кинетического уравнения:

$$\frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x) - k_{-1}([B]_0 + x), \qquad (XXII.1)$$

$$\frac{dA}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}[B]. \qquad (XXII.2)$$

При равновесии $\frac{d[A]}{dt} = 0$, и если при $t = 0$ $[B] = 0$, то

$$\frac{[B]_{равн}}{[A]_{равн}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K, \qquad (XXII.3)$$

$$[B]_{равн} = [A]_0 - [A]_{равн}, \qquad (XXII.4)$$

$$A_{равн} = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}[A]_0, \qquad (XXII.5)$$

где [A], [B] — текущие концентрации веществ A и B; $[A]_0$ — концентрация A при $t = 0$; и k_1 k_{-1}—константы скорости прямой и обратной реакций; $[A]_{равн}$ и $[B]_{равн}$ — концентрации A и B при равновесии; K — константа равновесия.

Интегральные формы кинетического уравнения:

$$k_1 + k_{-1} = \frac{2{,}3}{t} \lg \frac{k_1[A]_0 - k_{-1}[B]_0}{k_1([A]_0 - x) - k_{-1}([B]_0 +)}, \qquad (XXII.6)$$

$$k_1 + k_{-1} = \frac{2{,}3}{t} \lg \frac{k_1[A]_0 - k_{-1}[B]_0}{k_1[A] - k_{-1}[B]}. \qquad (XXII.6a)$$

При условии, что в момент времени $t = 0$ $[B]_0 = 0$,

$$k_1 + k_{-1} = \frac{2{,}3}{t} \lg \frac{[A]_0 - [A]_{равн}}{[A] - [A]_{равн}}. \qquad (XXII.7)$$

Для мономолекулярных параллельных реакций типа

$$A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B(1) \\ \xrightarrow[k_{-1}]{} C(2) \end{cases}$$

дифференциальные формы кинетического уравнения

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})([A]_0 - x), \qquad (XXII.8)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1})[A]. \qquad (XXII.9)$$

Интегральные формы кинетического уравнения:

$$k_1 + k_2 = \frac{2,3}{t} \lg \frac{[A]_0}{[A]_0 - x}, \qquad (XXII.10)$$

$$k_1 + k_2 = \frac{2,3}{t} \lg \frac{[A]_0}{[A]}, \qquad (XXII.11)$$

где k_1, k_2 — константы скорости первой и второй реакций. Константы скоростей отдельных стадий для реакций данного типа определяют по соотношению

$$x_1/x_2 = k_1/k_2, \qquad (XXII.12)$$

где x_1 и x_2 — количества молей веществ B и C, образовавшихся к моменту времени t, или приращение концентраций веществ B и C. Текущая концентрация исходного вещества выражается формулой

$$[A] = [A]_0 - x.$$

Для мономолекулярных последовательных реакций типа

$$A \underset{(1)}{\xrightarrow{k_1}} B \underset{(2)}{\xrightarrow{k_2}} C$$

дифференциальные формы кинетического уравнения имеют вид

$$\frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x), \qquad (XXII.13)$$

$$\frac{d(x-y)}{dt} = k_1([A]_0 - x) - k_2(x-y), \qquad (XXII.14)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A], \qquad (XXII.15)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_2[B], \qquad (XXII.16)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B]. \qquad (XXII.17)$$

Интегральные формы кинетического уравнения:

$$[A_0] - x = [A]_0 e^{-k_1 t}, \qquad (XXII.18)$$

$$x - y = [A]_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}, \qquad (XXII.19)$$

$$y = [A]_0\left(-1\frac{k_2}{k_2-k_1}e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2-k_1}e^{-k_2 t}\right), \qquad (XXII.20)$$

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t}, \qquad (XXII.21)$$

$$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2-k_1}\left(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}\right), \qquad (XXII.22)$$

$$[C] = [A]_0 - [A] - [B], \qquad (XXII.23)$$

где [A], [B], [C] — текущие концентрации веществ A, B, C; $[A]_0$ — концентрация вещества A при $t = 0$; k_1 и k_2 — константы скорости первой и второй реакций: $[A] = ([A]_0 - x)$; $[B] = x - y$; $[C] = y$.

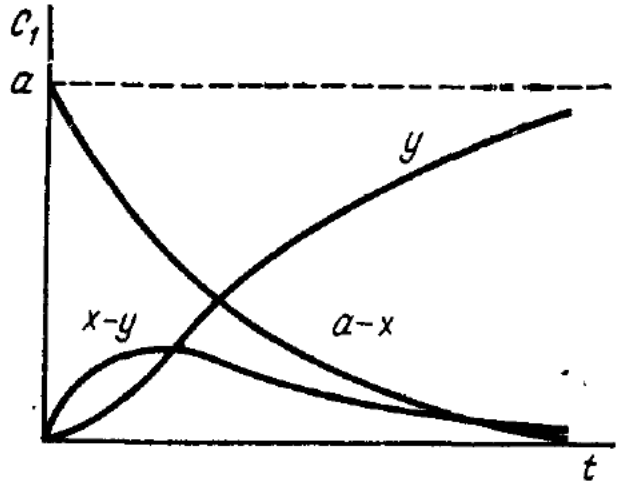


Рис. 43. Зависимость концентрации исходного вещества A, промежуточного вещества B и конечного вещества C от времени для последовательной реакции первого порядка

Точка максимум на кривой $[B] = f(t)$ характеризуется уравнениями (рис. 43):

$$\left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{max} = 0, \qquad (XXII.24)$$

$$\frac{[B]_{max}}{[A]_{max}} = \frac{k_1}{k_2}, \qquad (XXII.25)$$

$$t_{max} = \frac{2{,}3\,(\lg k_1 - \lg k_2)}{k_1 - k_2}, \qquad (XXII.26)$$

где t_{max} — время, соответствующее максимальной концентрации вещества B.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. γ-Оксимасляная кислота при 293 K в водном растворе в присутствии кислот (например, HCl) распадается с образованием лактона и воды по уравнению

$$CH_2(OH)CH_2CH_2COOH \rightleftarrows CH_2CH_2CH_2CO + H_2O$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |__O__|$$

Приготовлен 0,176 н. раствор γ-оксимасляной кислоты. В начале опыта на 10 см³ кислоты при титровании с фенолфталеином израсходовано 18,23 см³ 0,1 н. раствора $Ba(OH)_2$: через 21 мин после начала опы-

та на то же количество кислоты израсходовано 15,84 см³, а через 45 ч — 4,95 см³ барита. Последняя величина остается постоянной и при дальнейшем титровании. Через какое время после начала опыта на титрование кислоты будет израсходовано 6,67 см³ барита?

Р е ш е н и е. Обозначим через a начальную концентрацию кислоты, а через a' — начальную концентрацию лактона и через x — количество лактона, образовавшегося за время t. Тогда

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = k_1(a-x) - k_2(a'-x),$$

где k_1 и k_2 — константы скорости реакции;

$$\frac{\mathrm{d}x}{(k_1a - k_2a') - (k_1+k_2)x} = \mathrm{d}t;$$

$$-\frac{1}{k_1+k_2}\ln[(k_1a-k_2a') - (k_1+k_2)x] = t + \mathrm{const}.$$

Для начального момента реакции $t = 0$ и $x = 0$, откуда

$$\mathrm{const} = \frac{1}{k_1-k_2}\ln(k_1a - k_2a'),$$

$$(k_1+k_2) = \frac{1}{t}\ln\frac{k_1a-k_2a'}{(k_1a-k_2a') - (k_1+k_2)x}. \qquad (1)$$

Умножая числитель и знаменатель уравнения (1) на k_2, переводя натуральный логарифм в десятичный и заменяя k_1/k_2 константой равновесия K_c, получим

$$\frac{k_1+k_2}{2{,}303} = \frac{1}{t}\lg\frac{K_ca-a'}{(K_ca-a') - (1+K_c)x}.$$

Величина $(k_1 + k_2)/2{,}303$ должна быть постоянной при данной температуре в течение реакции. Так как $a' = 0$, то

$$\frac{k_1+k_2}{2{,}303} = \frac{1}{t}\lg\frac{K_ca}{K_ca - (1-K_c)x}. \qquad (2)$$

Выразим начальную концентрацию кислоты a в см³ раствора барита. Тогда $a = 18{,}23$ см³; количество образовавшегося лактона x за время $t = 21$ мин, также выраженное в см³ раствора барита, составит $x = 18{,}23 - 15{,}84 = 2{,}39$ см³.

Чтобы рассчитать $\frac{k_1+k_2}{2303}$, необходимо определить константу равновесия $K_c = \frac{c_{\text{лактона}}}{c_{\gamma\text{-оксимасляной кислоты}}}$. Концентрацию лактона определяем по разности между объемами раствора барита, израсходованными на титрование γ-оксимасляной кислоты в начале реакции и после достижения равновесия. Концентрацию γ-оксимасляной кислоты

определяем по объему раствора барита, израсходованному на титрование того же количества раствора при достижении равновесия. Отсюда

$$K_c = \frac{(18,23-4,95)}{4,95} = \frac{13,38}{4,95} = 2,68.$$

Подставляя в уравнение (2) значения K_c, t, a и x, получаем

$$\frac{k_1+k_2}{2,303} = \frac{1}{21} \lg \frac{(2,68 \cdot 18,23)}{2,68 \cdot 18,23 - (1+2,68)\, 2,39} = 0,0041.$$

Значения K_c и a в ходе реакции не меняются; величина x изменится: $x = 18,23 - 6,67 = 11,56$, отсюда

$$t = \frac{1}{0,0041} \lg \frac{2,68 \cdot 18,23}{2,68 \cdot 18,23 - (1+2,68)\, 11,56} = 217 \text{ мин}.$$

2. Реакция разложения изопропилового спирта протекает в присутствии катализатора триоксида ванадия при 588 К по схеме

$$C_3H_7OH \begin{cases} \longrightarrow C_3H_6O + H_2 \\ \longrightarrow C_3H_6 + H_2O \\ \longrightarrow C_3H_8 + O_2 \end{cases}$$

Концентрации веществ реакции, измеренные через 4,3 с после начала опыта, следующие (ммоль): $c_{C_3H_7OH} = 27,4$; $c_{C_3H_6O} = 7,5$; $c_{C_3H_6} = 8,1$; $c_{C_3H_8} = 1,7$. Определите константу скорости каждой реакции, если в начальный момент в системе присутствовал только C_3H_7OH.

Р е ш е н и е. Определим начальное количество C_3H_7OH:

$$[A_0] = c_1 + c_2 + c_3 + c_4 = 27,4 + 7,5 + 8,1 + 1,7 = 44,7 \text{ ммоль/л}.$$

Вычислим сумму констант скоростей реакций:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dx_1}{dt} + \frac{dx_2}{dt} + \frac{dx_3}{dt},$$

$$w = \frac{dx}{dt} = k_1([A]_0 - x) + k_3([A]_0 - x) = (k_1+k_2+k_3)([A]_0 - x),$$

$$(k_1+k_2+k_3) = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]_0 - x},$$

$$\Sigma k = \frac{2,3}{4,3} \lg \frac{44,7}{27,4} = 0,115 \text{ с}^{-1}.$$

Определим константу скорости ($с^{-1}$) каждой реакции:

$$\frac{dx_1}{dt} = k_1([A]_0 - x), \quad \frac{x_1}{x_2} = \frac{k_1}{k_2}; \quad \frac{dx_2}{dt} = k_2([A]_0 - x), \quad \frac{x_2}{x_3} = \frac{k_2}{k_3};$$

$$\frac{dx_3}{dt} = k_3([A]_0 - x); \quad k_1 = \Sigma k - (k_2+k_3);$$

$$\frac{x_1}{x_2}=\frac{\Sigma k-(k_2+k_3)}{k_2};\quad \frac{7,5}{8,1}=\frac{0,115-(k_2+k_3)}{k_2};$$

$$7,5k_2=0,935-8,1k_2-8,1k_3;\ 15,6\ k_2=0,935-8,1\ k_3;\ k_2=\frac{0,935-8,1\ k_3}{15,6}$$

Так как $x_2/x_3=k_2/k_3$, то

$$\frac{8,1}{1,7}=\frac{0,935-8,1k_3}{15,6k_3};$$

$$74,3k_3=0,935-8,1k_3;\ 82,4k_3=0,935;\ k_3=1,135\cdot10^{-2};$$

$$k_2=\frac{0,935-0,01135\cdot8,1}{15,6}=\frac{0,935-0,092}{15,6}=\frac{0,843}{15,6}=5,42\cdot10^{-2}\ \text{с}^{-1};$$

$$k_1=0,115-1,135\cdot10^{-2}-5,42\cdot10^{-2}=4,95\cdot10^{-2}\ \text{с}^{-1}.$$

3. Последовательная реакция первого порядка протекает по схеме:

$$\text{A}\xrightarrow{k_1}\text{P}\xrightarrow{k_2}\text{B}$$

При 298 К $k_1 = 0,1$ ч$^{-1}$; $k_2 = 0,05$ ч$^{-1}$; начальная концентрация исходного вещества $[A]_0 = 1$ моль/л. Вычислите: 1) координаты максимума кривой $[P] = f(t)$; 2) время достижения концентрации $[A] \leqslant 0,001$ моль/л, продолжительность t_A реакции $A \rightarrow P$; 3) концентрации [P] и [B] в момент окончания реакции $A \rightarrow P$; 4) время, за которое концентрация B станет 0,01 моль/л, продолжительность индукционного периода $t_{инд}$; 5) координаты точки перегиба кривой $[B] = f(t)$; 6) точку пересечения кривых $[A] = f(t)$ и $[P] = f(t)$.

На основании полученных данных постройте график $[B] = f(t)$.

Р е ш е н и е. Рассчитаем время, которому будет соответствовать максимальная концентрация промежуточного продукта:

$$t_{max}=\frac{\ln k_2-\ln k_1}{k_2-k_1}=\frac{2,303-2,997}{-0,05}=13,6\ \text{ч}.$$

Обозначим концентрацию A при t_{max} через $[A]_{max}$. Тогда

$$[A]_{max}=[A]_0\,e^{-k_1t}=e^{-0,1\cdot13,6}=0,259\ \text{моль/л},$$

максимальная концентрация промежуточного продукта будет

$$[P]_{max}=(k_1/k_2)\,A_{max}=(0,1/0,05)\,0,249=0,498\ \text{моль/л}.$$

Примем $[A]_c = 0,001$ моль/л; тогда $0,001 = [A]_0 e^{-k_1 t_A}$;

$$0,001=e^{-0,1t_A};\quad t_A=69\ \text{ч}.$$

Рассчитаем концентрацию P при $t = 69$ ч:

$$[P]=\frac{0,1}{0,1-0,005}\left(e^{-0,1\cdot69}-e^{-0,05\cdot69}\right)=0,061\ \text{моль/л}.$$

Рассчитаем концентрацию продукта [B] через 69 ч:

$$[B]=[A]_0-[P]-[A]=1-0{,}061-0{,}001=0{,}938 \text{ моль/л}.$$

Вычислим время $t_{инд}$, за которое устанавливается концентрация B, равная 0,01 моль/л, по уравнению

$$[B]=[A]_0\left[1+\frac{1}{k_1-k_2}\left(k_2 e^{-k_1 t_{инд}}-k_1 e^{-k_2 t_{инд}}\right)\right];$$

$$[B]=1-\frac{1}{0{,}05}\left(0{,}05e^{-0{,}1 t_{инд}}-0{,}1 e^{-0{,}05 t_{инд}}\right);$$

$$0{,}990\cdot 0{,}05=0{,}05e^{-0{,}1 t_{инд}}-0{,}1 e^{-0{,}05 t_{инд}}. \qquad (1)$$

Уравнение (1) решаем относительно $t_{инд}$ методом подбора:

$t_{инд}$, ч	1	2	2,5	3	4
[B], моль/л	0,000	0,008	0,014	0,018	0,032

Принимаем $t_{инд} = 2$ ч. Точку перегиба кривой $[B] = f(t)$ находим, используя условие $\frac{\partial^2[B]}{\partial t^2} = 0$. После дифференцирования и преобразований уравнения

$$[B]_0=[A]_0\left[1+\frac{1}{k_1-k_2}\left(k_2 e^{-k_1 t}-k_1 e^{-k_2 t}\right)\right] \qquad (2)$$

получим для точки перегиба

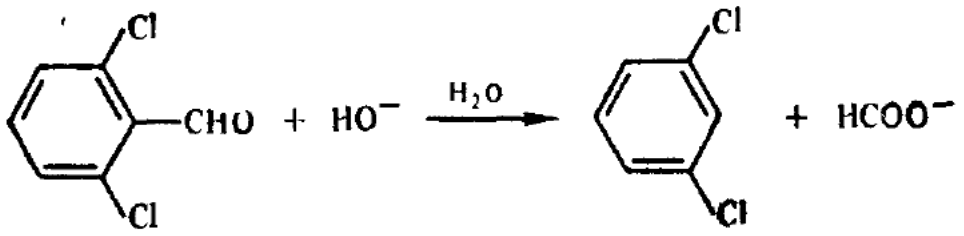
$$k_1 e^{-k_1 t_п}-k_2 e^{-k_2 t_п}=0 \text{ или } 2e^{-0{,}1 t_п}-e^{-0{,}05 t_п}=0,$$

где $t_п$ — координата точки перегиба, которую находим методом подбора для значений индукционных периодов $t_{инд}$ 5, 15, 10, 20 ч. Строим график зависимости $x = f(t)$:

$$x=2e^{-0{,}1 t}-e^{-0{,}05 t}, \text{ откуда } x=0{,}00 \text{ при } t=13{,}6 \text{ ч}.$$

Концентрацию [B] в точке перегиба находим по уравнению (2): [B] = 0,243 моль/л.

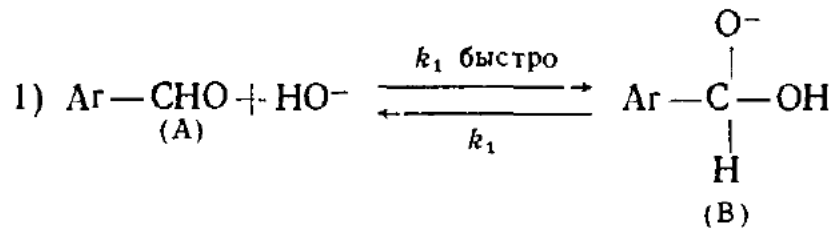
4. Установлено, что скорость реакции деформилирования 2,6-дихлорбензальдегида:

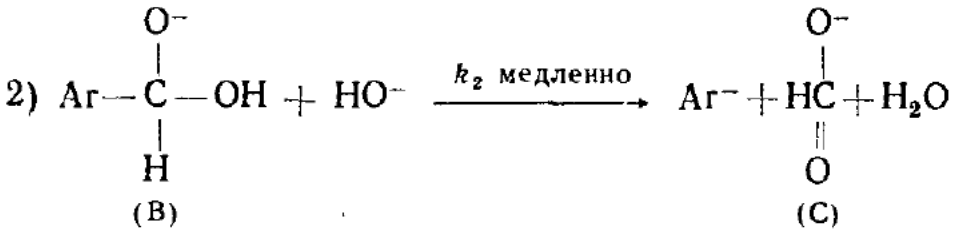


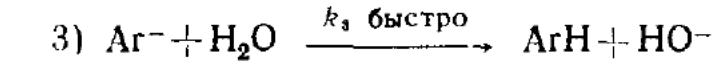
не соответствует ожидаемому на основании стехиометрии уравнению $-\frac{d[A]}{dt} = k[A][HPO^-]$, но при меньшей концентрации ионов гидроксила (по сравнению с [A]) выражается уравнением

$$-\frac{d[A]}{dt}=k[A][HO^-]^2.$$

Несоответствие стехиометрического уравнения экспериментально определенному порядку реакции свидетельствует о многоступенчатом протекании реакции:







Докажите, что скорость реакции определяет стадия 2. Выведите уравнения скорости реакции для случаев, когда самой медленной стадией является стадия 1, 2 или 3.

Р е ш е н и е. 1) Если скорость реакции определяется стадией 2, то

$$w = k_2 [B] [OH^-]$$

На основании условия равновесия находим [B]:

$$k_1 [A] [OH^-] = k_{-1} [B]; \quad [B] = \frac{k_1 [A] [OH^-]}{k_{-1}};$$

тогда

$$w = \frac{k_2 k_1 [A] [HO^-]^2}{k_{-1}} = k [A] [HO^-]^2.$$

2) Если скорость реакции определяется стадией 1, то

$$w = k_1 [A] [OH^-] - k_{-1} [B], \text{ но } k_{-1} < k_1 \text{ и } w = k_1 [A] [OH^-].$$

3) Если скорость реакции определяется стадией 3, то

$$w = k_3 [Ar^-] [H_2O] \text{ и } k_3 < k_1 < k_2.$$

Из условий равновесия $k_1 [A] [HO^-] = k_{-1} [B]$. Методом стационарной концентрации определяем [C]:

$$\frac{d [B]}{d t} = k_1 [A] [OH^-] - k_{-1} [B] - k_2 [B] [OH^-] = 0; \qquad (а)$$

$$\frac{d [C]}{d t} = k_2 [B] [OH^-] - k_3 [C] [H_2O] = 0. \qquad (б)$$

Сложив уравнения (а) и (б), получаем:

$$k_1[A]-k_{-1}[B]-k_2[B][OH^-]+k_2[B][OH^-]-k_3[C][H_2O]=0,$$

$$k_3[C][H_2O]=k_1[A][OH^-]-k_{-1}[B],$$

$$[C]=\frac{k_1[A][OH^-]-k_{-1}[B]}{k_3[H_2O]}, \qquad (в)$$

$$w=k_3[C][H_2O]=\frac{k_3(k_1[A][OH^-]-k_{-1}[B])[H_2O]}{k_3[H_2O]}=k_1[A][OH^-]-k_{-1}[B].$$

Заменив в уравнении (а) вещество B на A, получим

$$k_1[A][OH^-]=k_1[B]+k_2[B][OH^-]; \quad [B]=\frac{k_1[A][OH^-]}{k_1+k_2[OH^-]};$$

$$w=k_1[A][OH^-]-k_{-1}\frac{k_1[A][OH^-]}{k_1+k_2[OH^-]}=k_1[A][OH^-]\left(1-\frac{k_{-1}}{k_1+k_2[OH^-]}\right).$$

5. Метанолизация диэтилацеталя является двухстадийным процессом, в котором две этоксигруппы замещаются метоксигруппами согласно уравнениям:

$$CH_3CH(OEt)_2+MeOH \rightleftarrows CH_3CH(OMe)(OEt)+EtOH \qquad (I)$$

$$CH_3CH(OMe)(OEt)+MeOH \rightleftarrows CH_3CH(OMe)_2+EtOH \qquad (II)$$

где Me и Et — метил- и этилгруппы.

Введем обозначения: $CH_3CH(Me)(OEt)$ — метилэтилацеталь (Me—Et—Ac); $CH_3CH(OEt)_2$ — диэтилацеталь; $CH_3CH(OMe)_2$ — диметилацеталь.

Метилэтилацеталь в этой реакции является промежуточным продуктом, соляная кислота служит катализатором. Хроматографическим анализом установлено, что прямая и обратная реакции каждой стадии имеют первый порядок по ацеталю и по кислоте и не зависят от концентрации спирта. Результаты анализа стадии 1 при $T = 298$ K и концентрации $HCl = 17{,}3\cdot10^{-5}$ моль/л приведены ниже:

t, мин	0	10	20	30	40	50	60	∞
h, см	17,7	9,74	6,3	4,77	4,16	3,86	3,72	3,65

h — высота хроматографического пика, пропорциональная концентрации Du—Et—Ac.

Определите эффективную константу скорости этой реакции ($k_{1,эф} = k_1 + k_{-1}$).

Эффективная константа скорости стадии 2 ($k_{2,эф}$) при тех же условиях равна $1{,}07\cdot10^{-2}$ мин$^{-1}$. На основании этих данных рассчитайте максимальную концентрацию Me—Et—Ac и время ее достижения. Исходное содержание вещества Du—Et—Ac в пробе 0,03 г.

Р е ш е н и е:

$$k_{1,\ эф} = k_1 + k_{-1} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{x_\infty}{x_\infty - x} =$$

$$= \frac{2,3}{t} \lg \frac{h_0 - h_\infty}{h_0 - h_\infty - h_0 + h_t} = \frac{2,3}{t} \lg \frac{h_0 - h_\infty}{h_t - h_\infty};$$

$$k_{1,\ эф} = \frac{2,3}{10} \lg \frac{17,7 - 3,65}{9,74 - 3,65} = \frac{2,3}{10} \lg \frac{14,05}{6,09} = 0,0835 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_{2,\ эф} = \frac{2,3}{20} \lg \frac{17,7 - 3,65}{6,3 - 3,65} = \frac{2,3}{20} \lg \frac{14,05}{2,65} = 0,0834 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_{3,\ эф} = \frac{2,3}{30} \lg \frac{14,05}{4,77 - 3,65} = \frac{2,3}{30} \lg \frac{14,05}{1,12} = 0,0843 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_{4,\ эф} = \frac{2,3}{40} \lg \frac{14,05}{4,16 - 3,65} = \frac{2,3}{40} \lg \frac{14,05}{0,51} = 0,0829 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_{5,\ эф} = \frac{2,3}{50} \lg \frac{14,05}{3,86 - 3,65} = \frac{2,3}{50} \lg \frac{14,05}{0,21} = 0,084 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_{6,\ эф} = \frac{2,3}{60} \lg \frac{14,05}{3,75 - 3,65} = \frac{2,3}{60} \lg \frac{14,05}{0,16} = 0,0824 \text{ мин}^{-1};$$

$$k_{1,\ эф,\ ср} = \frac{0,0835 + 0,0834 + 0,0843 + 0,0829 + 0,084 + 0,0824}{6} = 0,0834 \text{ мин}^{-1};$$

$$r = \frac{k_{11,\ эф}}{k_{1,\ эф}} = \frac{1,07 \cdot 10^{-2}}{8,34 \cdot 10^{-2}} = 0,128;$$

$$\tau_{max} = \frac{\ln (k_2/k_1)}{k_{11} - k_1} = \frac{\ln 0,128}{(1,07 - 8,34)\ 10^{-2}} = \frac{-2,0534}{7,27 \cdot 10^{-2}} = 28,24 \text{ мин.}$$

$$[Me - Et - Ac]_{max} = [B]_{max} = a \frac{1}{1 - r} \left(e^{-\frac{r \ln r}{r-1}} - e^{\frac{\ln r}{r-1}} \right) =$$

$$= 0,03 \frac{1}{1 - 0,128} \left(e^{-\frac{0,128 \ln 0,128}{0,128 - 1}} + e^{-\frac{\ln 0,128}{0,128 - 1}} \right) =$$

$$= 0,03 \frac{1}{0,872} \left(e^{-\frac{0,2631328}{-0,872}} - e^{-\frac{2,0557251}{0,872}} \right) =$$

$$= 0,03 \frac{1}{0,872} (e^{-0,30176} - e^{-2,3575}) = 0,03 \frac{0,64486}{0,872} = 0,0222 \text{ г.}$$

6. Гидролиз метилгалогенидов в водных щелочных растворах протекает одновременно с водой по мономолекулярному, а с ионами — по бимолекулярному механизмам в соответствии со схемой:

$$\underset{(a-x)}{CH_3Cl} + H_2O \xrightarrow{k_1} CH_3OH + H^+ + Cl^-$$

$$\underset{(a-x)}{CH_3Cl} + \underset{(b-x)}{OH^-} \xrightarrow{k_2} CH_3OH + Cl^-$$

Напишите дифференциальное уравнение гидролиза метилхлорида.

Рассчитайте степень превращения CH_3Cl через 65 мин от начала реакции, а также количество CH_3Cl (в % мольн. от исходного количества), претерпевшее превращение за счет взаимодействия с OH^-. Для решения используйте следующие экспериментальные данные:

$T_{оп} = 333{,}05$ K; $k_1 = 2{,}16 \cdot 10^{-6}\ c^{-1}$; $k_2 = 4{,}88 \cdot 10^{-4}\ c^{-1}$ (моль/л)$^{-1}$.

t, мин	0	2	30	65	109	214	1160	∞
$(a-x)\cdot 10^3$, моль/л	35,3	35,1	32,0	29,4	25,5	18,9	2,1	0
$(b-x)\cdot 10^3$, моль/л	102,5	102,3	99,2	96,6	92,7	86,1	69,3	67,2

Р е ш е н и е:

$$1)\ \frac{dx}{dt} = k_1 (a-x) + k_2 (a-x)(b-x);$$

$$2)\ a = 35{,}3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};\ a - x = 29{,}4 \cdot 10^{-3};$$

$$35{,}3 \cdot 10^{-3} - x = 29{,}4 \cdot 10^{-4};\ x = 35{,}3 \cdot 10^{-3} - 29{,}4 \cdot 10^{-3} = 5{,}9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Степень превращения CH_3Cl

$$\frac{x}{a} = \frac{5{,}9 \cdot 10^{-3}}{35{,}3 \cdot 10^{-3}} = 0{,}166, \text{ т. е. } 16{,}6\%.$$

3) Если бы имела место только первая реакция, то $k_2 = 0$, $k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$; $a - x = ae^{-kt}$;

$$35{,}3 \cdot 10^{-3} - x = 35{,}3 \cdot 10^{-3} e^{-2{,}16 \cdot 10^{-6} \cdot 3900};$$

$$35{,}3 \cdot 10^{-3} - x = 35{,}3 \cdot 10^{-3} e^{-8{,}424 \cdot 10^{-3}};$$

$$35{,}3 \cdot 10^{-3} - x = 35{,}3 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}9916;$$

$$x_1 = 35{,}3 \cdot 10^{-3} - 3{,}5 \cdot 10^{-2} = 0{,}3 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л};$$

$$a - x = 35{,}3 \cdot 10^{-3} - 0{,}3 \cdot 10^{-3} = 35 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Столько молей осталось бы непрореагировавшими через 65 мин, если бы шла только первая реакция.

Из экспериментальных данных видно, что во второй реакции прореагировало $x_2 = 35 \cdot 10^{-3} - 29{,}4 \cdot 10^{-3} = 5{,}6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, или

$$\frac{5{,}6 \cdot 10^{-3}}{35{,}3 \cdot 10^{-3}} 100 = 0{,}159,$$

т. е. во второй реакции реагирует 15,9 % от исходного количества, а всего через 65 мин прореагирует 16,6 % вещества.

7. Равновесие реакции $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$ релаксирует за 37 мкс при 298 К. Найдите константы скорости прямой и обратной реакций.

Р е ш е н и е. Находим выражение для времени релаксации* τ, зная k_1 (прямая реакция первого порядка) и k_{-1} (обратная реакция второго порядка):

$$H_2O \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} H^+ + OH^-$$

Скорость изменения концентрации H_2O

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = -k_1' [H_2O]_e + k_{-1}' [H^+]_e [OH^-]_e,$$

где $[H_2O]_e$, $[H^+]_e$ и $[OH^-]_e$ — концентрации H_2O, H^+ и OH^- при равновесии. Если система находится в равновесии, то

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = 0 \text{ и } k_1' [H_2O]_e = k_{-1}' [H^+]_e [OH^-]_e. \quad (1)$$

При изменении состояния системы (например, повышение температуры) константы скоростей изменяются. Новые равновесные условия определяются следующим образом:

$$k_1 [H_2O]_e = k_{-1} [H^+]_e [OH^-]_e. \quad (2)$$

Обозначим отклонение $[H_2O]$ от нового положения равновесия через x, тогда

$$[H_2O]_t = x_t + [H_2O]_e.$$

При $t = 0$ (сразу же после изменения условий) $[H_2O]_0 = [H_2O]_e$, следовательно, концентрация H_2O изменяется следующим образом:

$$d[H_2O]/dt = dx/dt = -k_{-1} (x_t + [H_2O]_e) + k_{-1} (-x_t + [B]_e) (-x_t + [C]_e).$$

Считая отклонение от равновесия очень малым, пренебрегаем x_t и, учитывая уравнение (2), получаем

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 x_t - k_{-1} x_t ([H^+] + [OH^-]$$

---

* Время релаксации (τ) — это время возвращения системы к состоянию равновесия после смещения равновесия под действием некоторого внешнего воздействия (например, изменение температуры). Это время, в течение которого концентрация изменяется в e раз.

или после разделения переменных и интегрирования имеем:

$$x_t = x_0 \exp\left(\frac{t}{k_1 + k_{-1}([H^+]_e + [OH^-]_e)}\right)$$

или

$$x_t = x_0 \exp\left(-\frac{t}{t}\right), \text{ где } \frac{1}{\tau} = k_1 + k_{-1}([H^+]_e + [OH^-]_e).$$

Константа равновесия реакции равна

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{H_2O} = 1{,}0 \cdot 10^{-14}/55{,}5 = 1{,}8 \cdot 10^{-16}.$$

При равновесии $k_1 [H_2O]_e = k_{-1} [H^+]_e [OH^-]_e$, и поэтому $k_1 = k_{-1}K$ (моль/дм^3). Отсюда

$$1/\tau = k_{-1}(K + [H^+]_e + [OH^-]_e) = k_{-1}(K + \sqrt{K_w} + \sqrt{K_w}) = 2 \cdot 10^{-7} k_{-1}.$$

Поэтому

$$k_{-1} = 1/(37 \cdot 10^{-6})\ 2 \cdot 10^{-7} = 1{,}4 \cdot 10^{11} \text{ моль}^{-1} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Из этого следует, что

$$k_1 = 1{,}4 \cdot 10^{11} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-16} = 2{,}4 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

ЗАДАЧИ

1. Превращение роданида аммония NH_4CNS в тиомочевину $(NH_2)_2CS$ — обратимая мономолекулярная реакция. Рассчитайте константу скорости прямой и обратной реакций при 425 К, используя следующие данные:

t, мин . .	0	5	12	19	28	38	48	60	78	80	∞
$(NH_4)NCS$, %	2,0	3,8	6,2	6,1	8,2	10,4	12,3	13,5	14,5	21,2	21,2

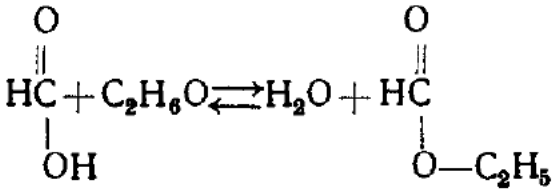
При достижении состояния равновесия 21,2 % родаиида аммония превращается в тиомочевину.

2. При смешении раствор содержал 73,2 % этилового спирта, 0,677 моль HCOOH и 0,0261 % HCl (вода не учитывается). Для исследования кинетики реакции образования этилформиата прн 298 К отбирали в различное время пробы объемом 5 мл и оттитровывали $Ba(OH)_2$. Результаты титрования:

t, мии . . .	0	50	100	160	290	∞
V, мл . . .	43,52	40,40	37,75	35,10	31,09	24,28

Вычислите константы образования k_1 и разложения k_{-1} этилформиата в этом растворе и константу равиовесия обратимой реакции K, если концентрации воды, этанола и HCl постоянны.

3. Образование этилового эфира муравьиной кислоты при 303 К протекает по уравнению реакции первого порядка

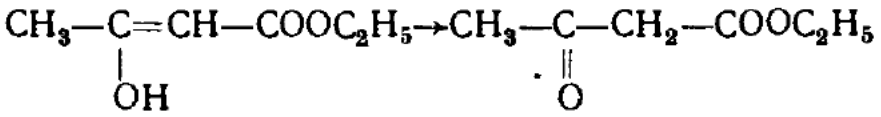


Были получены следующие результаты:

t, мин	0	1700	10000	14000	20000	40000
Объем кислоты в даный момент, см^3	29,44	28,59	24,77	23,05	21,28	16,80

Концентрацию кислоты определяли титрованием. Константа обратной реакции $k_{-1} = 1{,}15 \cdot 10^{-5}$ мин$^{-1}$. Концентрация продукта прямой реакции в начальный момент равна 0. Определите константу прямой реакции.

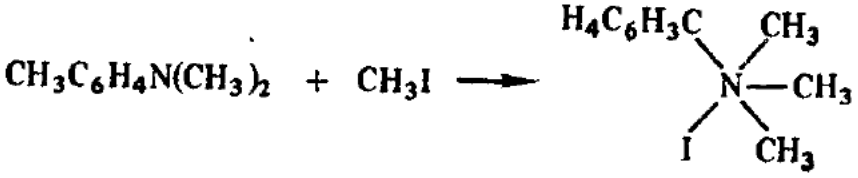
4. При 300 К протекает реакция по уравнению



Получены следующие результаты:

t, мин	0	4,25	6,50	9,17	12,0	14,17
Коэффициеит преломления системы	1,4450	1,4440	1,4430	1,4420	1,4410	1,4400
Еиольиая форма, %	88	84	80	76,3	72,5	69
t, мии	17,5	20,83	24,25	27,5	31,5	∞
Коэффициеит преломлеиия системы	1,4390	1,4380	1,4370	1,4370	1,4360	1,4230
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.



5. Для реакции между метилиодидом и раствором диметилпаратолуидина в интробензоле получены следующие данные:

t, мии	10,2	26,5	36,0	78,0
x/c_0	0,175	0,343	0,402	0,523

Константа равновесия реакции равна 69,8. Начальные концентрации обоих реагентов равны 0,05 моль/л, продукт в процессе реакции отводится. Определите кинетическое уравнение, описывающее кинетическую кривую, и рассчитайте константу скорости реакции.

6. Реакции

$$C_2H_4+HCl+HClO \begin{cases} \xrightarrow{k_1} ClC_2H_4OH+HCl & (1) \\ \xrightarrow[k_2]{} C_2H_4Cl_2+H_2O & (2) \end{cases}$$

при температуре T протекают параллельно. Этилен взят в избытке. Вычислите константу скорости каждой реакции. Концентрации (моль/л) исходных веществ в одном из опытов изменялись следующим образом:

	начало опыта	*конец опыта*
$[HClO]^0 \cdot 10^3$, моль/л	8,675	3,695
$[HCl] \cdot 10^3$, моль/л	0,612	0,532

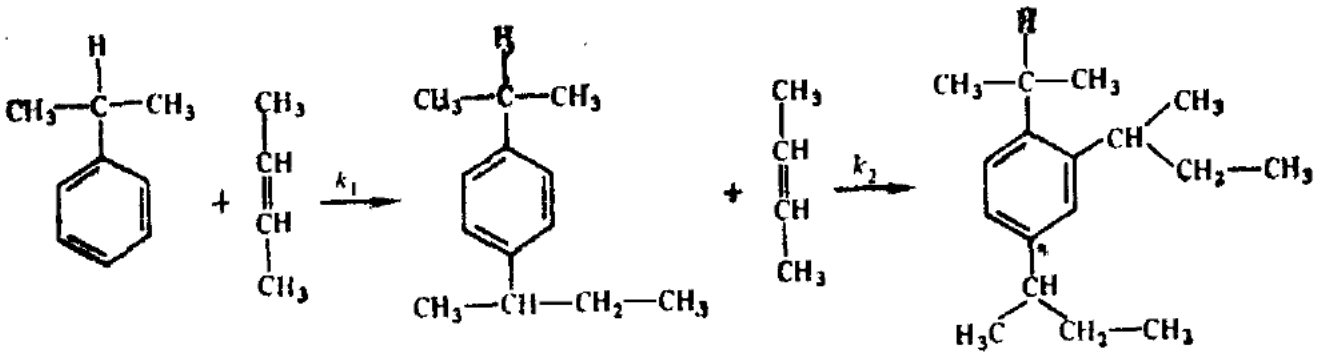
7. Реакция термического крекинга нефти относится к консекутивной реакции, причем бензин является промежуточным продуктом, распадающимся на газообразные вещества. Определите максимальную концентрацию бензина и время ее достижения при крекинге 1 т нефти, если при 673 К константа образования бензина $k_1 = 0{,}283$ ч$^{-1}$, а константа распада бензина $k_2 = 0{,}102$ ч$^{-1}$.

8. Покажите, что для реакций

$$A \xrightarrow{k_1} B;\ A \xrightarrow{k_2} C$$

время, за которое образуется половина количества B (по сравнению с его количеством при $t = \infty$), и время, за которое образуется половина количества C, одинаковы, хотя константы k_1 и k_2 имеют разные значения.

9. Алкилирование изопропилбензола *н*-бутиленом осуществляется в присутствии HF по уравнению



или

$$A+B \xrightarrow{k_1} B \quad C+B \xrightarrow{k_2} D$$

где A — изопропилбензол; B — *н*-бутилен; C — изопропил-*втор*-бутилен; D — конечный продукт. Соотношение скоростей образования промежуточных конечных продуктов равно 1,665. Массовый состав смеси к данному моменту (%): A 11,7; B 68,6. Определите отношение k_1 и k_2.

10. Определите периоды полураспада RaB(Pb*) и RaC(Bi*), связанные генетическим рядом

$$\mathrm{RaB} \xrightarrow{(\tau_{1/2})_1} \mathrm{RaC} \xrightarrow{(\tau_{1/2})_2} \mathrm{RaC}$$

если существует зависимость изменения концентрации радиоактивных ядер RaB от времени:

Число ядер N_{RaB}	100	70	50	34	17	5	4	2,5
τ, мин	0	10	20	40	50	80	90	100

и время, при котором концентрации накопленных RaC, RaC′ будут максимальны, $\tau_{max} = 35$ мин. (Опыт проводили с чистыми ядрами RaB).

11. Для последовательных реакций первого порядка

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1=0,15\,c^{-1}} \mathrm{B} \xrightarrow{k_2=0,1\,c^{-1}} \mathrm{C}$$

вычертите кривые зависимости концентраций A, B и C от времени.

12. Реакция $2A + B \rightarrow 2D$ протекает через образование промежуточного вещества C по механизму

$$A + B \xrightarrow{k_1}; \quad C + A \xrightarrow{k_2} 2D$$

Обе реакции смешанного второго порядка. Напишите уравнение для вещества C как функции вещества B (выразите концентрацию вещества C через концентрацию B), используя граничные условия $c = 0$ при $t = 0$ и уравнение для $d[B]/dt$, в которое должны войти концентрации $[A]_0$, $[B]$, $[B]_0$ и константы k_1 и k_2.

13. Для реакции $2A + B \rightarrow D$, протекающей по схемам $2A + B \rightarrow C$; $C + A \rightarrow D$, рассчитайте стационарную концентрацию вещества C. Совпадает ли эта концентрация с максимальной концентрацией вещества C? Рассчитайте массу вещества B, расходуемого в момент, когда концентрация вещества C достигнет 95 % от стационарной, если $[A]_0 = [B]_0$, $t = 0$ и $k_2 = 25k_1$. Сколько вещества D образуется к этому времени? Определите время, за которое будет получено 95 % вещества C от стационарного, если $[A]_0 = 0,02$ моль/л и $k_1 = 3,0 \times \times 10^{-4}$ моль/с.

14. Составьте кинетические уравнения, если реакция протекает по следующему механизму:

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B; \quad B + C \xrightarrow{k_3} D$$

Покажите, что при высоких давлениях реакция может протекать по первому порядку, а при низких давлениях — по второму порядку.

15. В герметический сосуд вместимостью 1 см^3 заключен 1 г радия. Каково будет давление радона при 0 °С при наступлении векового равновесия, если $k_1 = 1{,}37 \cdot 10^{-11}$ с$^{-1}$, $k_2 = 2{,}1 \cdot 10^{-6}$ с$^{-1}$.

16. Радон, распадаясь, превращается в RaA, который испытывает α-распад. Рассчитайте время t_{max}, по истечении которого накопится максимальное количество RaA, если вначале был чистый радон. Рассчитайте максимальное количество RaA (в граммах), если начальное количество радона занимает при нормальных условиях объем 0,65 см^3 и $\tau'_{1/2} = 3{,}82$ дня и $\tau''_{1/2} = 3{,}05$ мин. Определите число атомов радона и RaA через 5 ч.

17. Радиоизотоп ^{118}Cd испытывает превращения по схеме

$$^{118}\mathrm{Cd} \xrightarrow{\tau_{1/2}=30\text{ мин}} {}^{118}\mathrm{In} \xrightarrow{\tau_{1/2}=4{,}5\text{ мин}} {}^{118}\mathrm{Sn}\ \text{(стабилен)}$$

Считая, что в начальный момент препарат содержал 0,1 г только первого радиоизотопа, определите: а) массу стабильного изотопа через 1 ч; б) во сколько раз уменьшится активность данного препарата через 1 ч.

18. Изотоп ^{134}Sb испытывает β-радиоактивные превращения по схеме

$$^{134}\mathrm{Sb} \xrightarrow{\tau_{1/2}=50\text{ с}} {}^{133}\mathrm{Te} \xrightarrow{\tau_{1/2}=44\text{ мин}} {}^{134}\mathrm{I} \xrightarrow{\tau_{1/2}=54\text{ мин}} {}^{134}\mathrm{Xe}\ \text{(стабилен)}$$

Определите относительное число ядер ^{134}Te и ^{134}I через 1 ч, полагая, что в начальный момент препарат содержал только первый изотоп.

19. Определите константы скоростей прямой и обратной реакций

$$\textit{транс}\text{-CHCl=CHCl} \rightleftarrows \textit{цис}\text{-CHCl=CHCl}$$

при 573 К на основании данных о концентрации *транс*-CHCl = CHCl к моменту времени t:

t, с	0	600	1080	∞
c, %	95	82,88	75,24	41,89

20. Реакция изомеризации кислоты в *транс*-форму протекает через образование промежуточного продукта С. За кинетикой реакции следили по изменению оптической плотности D раствора:

$t \cdot 10^{-2}$, с	0	5,88	11,58	20,88	38,88	91,50
D	0,126	0,128	0,133	0,142	0,172	0,230
$t \cdot 10^{-2}$, с	132,50	177,60	266,80	∞		
D	0,263	0,300	0,340	0,421		

21. Для обратимой реакции $\mathrm{A} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{B}$ начальные концентрации веществ А и В: $[\mathrm{A}]_0 = 1{,}33 \cdot 10^4$ Па и $[\mathrm{B}]_0 = 0$. Через 10 мин после начала реакции $[\mathrm{A}] = 5{,}3 \cdot 10^3$ Па и $[\mathrm{B}] = 8{,}0 \cdot 10^3$ Па. Определите [А] через 20 и 40 мин после начала реакции, если $k_1/k_{-1} = 3$.

22. В системе идут две параллельные реакции по уравнениям:

$$A+B\xrightarrow{k_1}C;\ B\xrightarrow{k_2}D$$

Исходные концентрации веществ A и B равны $[A]_0 = [B]_0 = 1{,}33\cdot10^4$ Па. Ниже приведена зависимость давления от времени:

Время, с	0	20	40	60	90	120
ΔP, Па	0	213	427	640	960	1226

В момент времени, когда $\Delta P = 5{,}2\cdot10^3$ Па, реакция была приостановлена. При этом $[B] = 3{,}7\cdot10^3$ Па. Определите k_1 и k_2.

23. Гидрат лактозы в присутствии воды превращается в лактон согласно уравнению

$$C_{12}H_{24}O_{12}=C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$$

Зная зависимость угла вращения от времени

t, мин	0	15	60	120	180	240	300	∞
α, град	8,98	8,77	8,23	7,67	7,18	6,63	6,58	5,65

покажите, что превращение гидрата лактозы в лактон в присутствии избытка воды представляет собой обратимую мономолекулярную реакцию.

24. Гидролиз метилгалогенидов в водных щелочных растворах протекает одновременно с водой по мономолекулярному, а с ионами — по бимолекулярному механизмам в соответствии со схемой:

$$\underset{(a-x)}{CH_3Cl}+H_2O\xrightarrow{k_1}CH_3OH+H^++Cl^-$$

$$\underset{(a-x)}{CH_3Cl}+\underset{(b-x)}{OH^-}\xrightarrow{k_2}CH_3OH+Cl$$

Напишите кинетическое уравнение относительно t и рассчитайте время полупревращения CH_3Cl (в мин).

25. Получите уравнение для расчета степени превращения CH_3Br и определите по нему долю молекул CH_3Br, прореагировавших по истечении 900 мин от начала реакции. Полученный результат сравните с экспериментальными данными.

При расчете используйте экспериментальные данные, полученные при 297,62 K ($k_1 = 3{,}21\cdot10^{-7}$ $с^{-1}$, $k_2 = 1{,}373\cdot10^{-4}$ (моль/л)$^{-4}$):

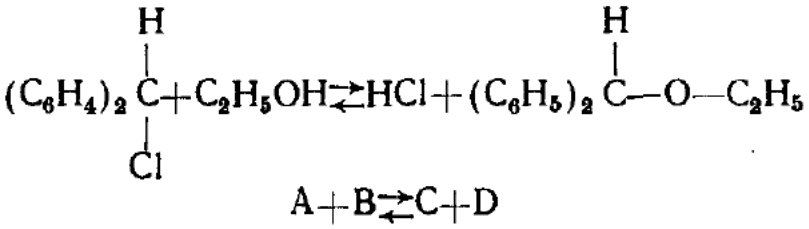
t, мин	0	290	500	900	1400	2000	3000	∞
$(a-x)\cdot10^{-3}$, моль/л	57,2	48,4	38,5	29,0	21,1	15,2	8,9	0
$(b-x)\cdot10^{-3}$, моль/л	105,0	96,2	86,3	76,8	68,9	63,0	56,7	47,8

При расчете кинетики щелочного гидролиза CH_3Br используйте выражение

$$t=\frac{1}{k_1-k_2(b-a)}\ln\left[\frac{a}{a-z}\,\frac{k_1+k_2(b-x)}{k_1+k_2b}\right],$$

где k_1 — константа скорости реакции взаимодействия с H_2O (реакция 1-го порядка); k_2 — константа скорости реакции взаимодействия CH_3Br с OH^-; b — исходная концентрация OH^-; a — исходная концентрация CH_3Br.

26. Дифенилхлорметан взаимодействует с этиловым спиртом с образованием хлороводородной кислоты и эфира по схеме:



$$A + B \rightleftarrows C + D$$

$[A]_0 = 0{,}09966$ моль; $[B]_0 = 21$ моль.

Проверьте предполагаемую схему реакции и определите константы скоростей прямой и обратной реакций, используя следующие экспериментальные данные:

t, мин	13	119	142	162	182	212
HCl, моль	0,00346	0,02680	0,0309	0,0343	0,0375	0,0418

МНОГОВАРИАНТНАЯ ЗАДАЧА

Последовательная реакция первого порядка протекает по схеме

$$A \xrightarrow{k_1} P \xrightarrow{k_2} B$$

При 298 К удельная скорость реакции $A \rightarrow P$ равна k_1, а реакции $P \rightarrow B$ — k_2 начальная концентрация исходного вещества $[A]_0$. Вычислите: 1) коэффициенты максимума кривой $[P] = f(t)$ (максимальную концентрацию промежуточного продукта P и время ее достижения); 2) время достижения t_1 концентрации исходного вещества $[A]_1$; 3) концентрации [P] и [B] в момент времени t_1; 4) время, за которое концентрация промежуточного вещества станет равной $[P]_1$; 5) координаты точки перегиба кривой $[B] = f(t)$; 6) точку пересечения кривых $[A] = f(t)$ и $[P] = f(t)$; 7) на основании полученных данных постройте график $[P] = f(t)$.

№ варианта	$[A]_0$, моль/л	$[A]_1$, моль/л	$[P]_1$, моль/л	k_1, мин$^{-1}$	k_2, мин$^{-1}$	№ варианта	$[A]_0$, моль/л	$[A]_1$, моль/л	$[P]_2$, моль/л	k_1, мин$^{-1}$	k_2, мин$^{-1}$
1	1	0,001	0,01	0,1	0,05	13	1	0,001	0,01	0,12	0,07
2	1	0,02	0,01	0,1	0,05	14	1	0,001	0,02	0,12	0,07
3	1	0,0015	0,01	0,1	0,05	15	1	0,001	0,015	0,12	0,07
4	1	0,002	0,01	0,1	0,05	16	1	0,001	0,10	0,1	0,07
5	1,5	0,001	0,01	0,1	0,05	17	2	0,002	0,02	0,12	0,05
6	2	0,001	0,02	0,1	0,05	18	2	0,002	0,02	0,12	0,05
7	2	0,001	0,015	0,1	0,05	19	2	0,002	0,01	0,12	0,05
8	2	0,001	0,012	0,1	0,05	20	2	0,002	0,01	0,1	0,07
9	1,5	0,015	0,02	0,1	0,05	21	1,2	0,015	0,01	0,1	0,08
10	1,5	0,015	0,01	0,1	0,05	22	1,2	0,015	0,01	0,1	0,08
11	1,5	0,015	0,015	0,1	0,05	23	1,2	0,015	0,01	0,1	0,08
12	1,5	0,015	0,012	0,1	0,05	24	1,3	0,015	0,01	0,1	0,08

ГЛАВА XXIII
ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Основные уравнения и символы

[К., с. 644—654; Г., т. 2, с. 41—45]

Изучение зависимости скоростей реакции от температуры особенно важно потому, что температурная зависимость лежит в основе теоретического обоснования вывода для вычисления скорости химического процесса, поскольку температура является молекулярным свойством реагирующей системы. Именно по этой причине такой подход к изучению скорости реакции называют молекулярной кинетикой.

Зависимость скорости реакции от температуры приближенно выражается правилом Вант-Гоффа

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \qquad \text{(XXIII.1)}$$

где k_{T_1} и k_{T_2} — константы скорости при температурах T_1 и T_2; γ — температурный коэффициент скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа); $\gamma = 2 \div 4$.

Если температура реакции изменяется в арифметической прогрессии $T_2 - T_1 = 10n$, то скорость реакции будет изменяться в геометрической прогрессии $k_{T_2} = k_{T_1}\gamma^n$, например при $\gamma = 2$ $k_{T_2} = k_{T_1}2^n$.

Зависимость скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса, которое в дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{\mathrm{d} \ln k}{\mathrm{d}T} = \frac{E_{\text{оп}}}{RT^2}, \qquad \text{(XXIII.2)}$$

а в интегральной форме

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{\text{оп}}}{2{,}3\,R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right), \qquad \text{(XXIII.3)}$$

$$\lg k = -\frac{E_{\text{оп}}}{2{,}3\,RT} + \text{cons t}, \qquad \text{(XXIII.4)}$$

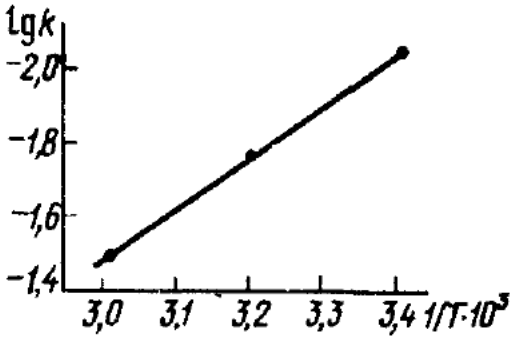
$$k = k_0\, e^{-\frac{E_{\text{оп}}}{RT}}, \qquad \text{(XXIII.5)}$$

k_0 — постоянная (предэкспоненциальный множитель); $E_{\text{оп}}$ — энергия активации (экспериментальная энергия активации). Энергия активации и температурный коэффициент связаны уравнением

$$E = 2{,}3\,RT'\,(T + 10)\lg \gamma_T/10, \qquad \text{(XXIII.6)}$$

где γ_T — коэффициент Вант-Гоффа при температуре T.

Рис. 44. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ для реакции окисления меди



Зависимость $\lg k = f(1/T)$ может быть представлена прямой (рис. 44), тогда

$$E = -2{,}3\,R \operatorname{tg}\alpha, \qquad \text{(XXIII.7)}$$

где α — угол наклона прямой.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. В присутствии ионов CN^- бензальдегид превращается в бензоил. Определите энергию активации этого превращения, если известны следующие данные:

T, К	313,2	323,1	333,2
k, мин$^{-1}$	0,026	0,048	0,089

Р е ш е н и е. Находим энергию активации по уравнению

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2{,}303 \cdot 8{,}314} \frac{T_2 - T_1}{T_2\ T_1},$$

откуда

$$E_a = \frac{2{,}303 \cdot 8{,}314\ T_2\ T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1}.$$

Для 313,2 и 323,1 К

$$E_a = \frac{2{,}303 \cdot 8{,}314 \cdot 313{,}2 \cdot 323{,}1}{9{,}9} \lg \frac{0{,}048}{0{,}026} = 58785{,}2 \text{ Дж/моль}.$$

Для 333,2 и 323,1 К

$$E_a = \frac{2{,}303 \cdot 8{,}314 \cdot 333{,}2 \cdot 323{,}1}{10{,}1} \lg \frac{0{,}089}{0{,}048} = 54643{,}04 \text{ Дж/моль}.$$

Для 313,2 и 333,2 К

$$E_a = \frac{2{,}303 \cdot 8{,}314 \cdot 313{,}2 \cdot 333{,}2}{20} \lg \frac{0{,}089}{0{,}029} = 60040{,}4 \text{ Дж/моль},$$

$$E_{ср} = \frac{58785{,}2 + 54643{,}04 + 60040{,}1}{3} = 57822{,}88 \text{ Дж/моль}.$$

2. Определите энергию активации реакции

$$Cu + (NH_4)_2 S_2O_8 \rightarrow CuSO_4 + (NH_4)_2 SO_4$$

Значения констант скоростей реакции для различных температур:

T, К	293,2	313,2	333,2
$k \cdot 10^3$, л/(моль·мин)	9,6	18,16	39,96

Р е ш е н и е. Определяем энергию активации E_a графическим методом, используя уравнение

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E_a}{2{,}303 \cdot 8{,}314\, T}.$$

Представим экспериментальные данные в следующем виде:

$\frac{1}{T}\,10^3$	3,41	3,195	3,005
$\lg k$	−2,018	−1,741	−1,475

и на их основании строим график (рис. 44). Откуда

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{-2{,}02-1{,}50}{3{,}41-3{,}02}\,10^3.$$

Определяем энергию активации по уравнению (XXIII.7):

$$E_a = -2{,}303 \cdot 8{,}314 \operatorname{tg}\alpha = -2{,}303 \cdot 8{,}314 \left(\frac{-2{,}02-1{,}50}{3{,}41-3{,}02}\right) \cdot 10^3 = 25522{,}4 \text{ Дж/моль}.$$

3. Раствор уксусно-этилового эфира при $c_1 = 0{,}01$ г-экв/л и 293 К омыляется 0,002 н. раствором NaOH (c_2) в течение 23 мин на 10 %. Реакция — второго порядка. Как изменится это время, если уменьшить концентрации реагирующих веществ в 10 раз; увеличить температуру на 15°?

Р е ш е н и е. Воспользуемся кинетическим уравнением

$$k^2 = \frac{1}{t}\,\frac{1}{(a-b)}\ln\frac{(a-x)\,b}{(b-x)\,a}$$

и, подставив $t = 23$ мин, $a = c_1 = 0{,}01$ г-экв/л, $b = c_2 = 0{,}002$ г-экв/л, $x = 10$ % от c_1, т. е. $x = 0{,}001$ г-экв/л, получим

$$k = \frac{1}{23}\,\frac{1}{0{,}01-0{,}002}\,2{,}3\lg\frac{(0{,}01-0{,}001)\,0{,}002}{(0{,}002-0{,}001)\,0{,}01} = 3{,}19.$$

При уменьшении всех концентраций в 10 раз будем иметь $c_1 = 0{,}001$ г-экв/л, $c_2 = 0{,}0002$ г-экв/л, $x = 0{,}0001$ г-экв/л. Подставляя эти значения в кинетическое уравнение для $k = 3{,}19$, получаем

$$k = \frac{1}{t}\,\frac{1}{0{,}001-0{,}0002}\,2{,}3\lg\frac{(0{,}001-0{,}0001)\,0{,}002}{(0{,}0002-0{,}0001)\,0{,}001}.$$

Отсюда $t = 230$ мин. Полагаем, что при повышении температуры на 10° скорость реакции увеличивается вдвое: $k_{T+10} = 2k_T$. Следовательно, $k_{T+15} = k_T\,2^{1{,}5} = 3{,}19\sqrt{8} = 3{,}19 \cdot 2{,}83 = 9{,}04$. В случае омыления 10 % эфира при T и $T + 15$ $kt = k_1 t_1$. Отсюда время будет

$$\frac{3{,}19}{9{,}6}\,23 = 8{,}1 \text{ мин} = 486 \text{ с}.$$

ЗАДАЧИ

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

T, К	823	833	843	853	863	873	883	893	903
$k \cdot 10^{-5}$, $с^{-1}$	2,5	4,7	8,2	12,3	23,1	35,3	57,6	92,4	141,5

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

2. Константы скорости реакции разложения органической кислоты в водном растворе следующие:

T, К	273,2	293,2	313,2	333,2
$k \cdot 10^5$, $мин^{-1}$	2,46	47,5	576	5480

Постройте график зависимости $\lg k$ от $1/T$ и определите энергию активации. Вычислите константу k_0 в уравнении $k = k_0 e^{-E_a/RT}$, период полураспада для этой реакции при 373,2 К, если эта реакция первого порядка.

3. Две реакции одинакового порядка имеют равные предэкспоненциальные множители, но их энергии активации различаются на 41,9 кДж/моль. Рассчитайте соотношения констант скоростей этих реакций при 600 К.

4. Щелочное омыление этилового эфира уксусной кислоты характеризуется следующими константами скоростей при различных температурах:

T, К	273	293	298
k, $мин^{-1} \cdot л \cdot моль^{-1}$	1,17	5,08	6,56

Вычислите энергию активации и время протекания половины реакции при 298 К, если: 1) взаимодействуют 0,025 моль/л, 2) 0,0125 моль/л раствора эфира и щелочи.

5. В спиртовом растворе для реакции

$$C_2H_5X + OH^- = C_2H_5OH + H^+$$

где X — Cl, Br или I, константы скорости могут быть рассчитаны по уравнениям:

для хлорида:

$$k_1 = 0{,}793 \cdot 10^{10}\, T^{1/2} e^{-96236/RT};$$

для бромида

$$k_2 = 1{,}28 \cdot 10^{10}\, T^{1/2} e^{-87868/RT};$$

для иодида

$$k_3 = 2{,}70 \cdot 10^{10}\, T^{1/2} e^{-87868/RT}.$$

Рассчитайте константы скорости и соотношение констант скоростей при 298 К, характеризующее зависимость подвижности галогена от его природы.

6. Разложение некоторого вещества является реакцией первого порядка с энергией активации 231 кДж/моль. При 300 К разложение этого вещества проходит со скоростью 95% в 1 ч. Вычислите температуру, при которой это вещество разлагается со скоростью 0,1 % в 1 мин.

7. Соль диазония разлагается по уравнению

$$CH_3C_6H_4N_2Cl+H_2O=CH_3C_6H_4OH+N_2+HCl$$

Процесс разложения представляет реакцию первого порядка. Константы скорости реакции при 297,9 и 303,2 К соответственно равны $9\cdot10^{-3}$ и $13\cdot10^{-3}$ мин$^{-1}$. Вычислите константу скорости при 308,2 К и время, в течение которого распадается 99 % соли диазония при этой температуре.

8. Константа скорости разложения ацетондикарбоновой кислоты

$$CO\,(CH_2COOH)_2\rightarrow CO\,(CH_3)_2+2CO_2$$

(реакция первого порядка) при $T_1 = 273{,}2$ К равна $k_1 = 2{,}46\cdot10^{-5}$ мин$^{-1}$, при $T_2 = 313{,}2$ К $k_2 = 5{,}76\cdot10^{-3}$ мин$^{-1}$. Вычислите время, в течение которого реакция пройдет на 70 % при $T = 323{,}2$ К.

9. Период полупревращения вещества в реакции первого порядка при 323,2 К составляет 100 мин, а при 353,2 К — 15 мин. Вычислите температурный коэффициент константы скорости этой реакции.

10. Константа скорости омыления уксусно-этилового эфира едким натром при 282,6 К равна 2,37, а при 287,6 К — 3,204. При какой температуре константа скорости будет равна 4?

11. 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 %. Вычислите количество эфира, которое омылится в течение 5 мин при 313,2 К.

12. Разложение пербората натрия

$$NaBO_3+H_2O\rightarrow NaH_2BO_3+\tfrac{1}{2}O_2$$

реакция первого порядка. Константы скорости реакции при $T_1 = 303{,}2$ К и $T_2 = 308{,}2$ К соответственно равны $2{,}2\cdot10^{-3}$ и $4{,}1\cdot10^{-3}$ мин$^{-1}$. Вычислите энергию активации реакции и время, в течение которого при $T_3 = 313{,}2$ К разложится 99,99 % пербората натрия.

13. Изопропиловый эфир в парообразном состоянии изомеризуется в аллилацетон, и скорость реакции подчиняется уравнению первого порядка. Зависимость константы скорости ($с^{-1}$) от температуры описывается уравнением $k = 5{,}4\cdot10^{11}e^{-122597/RT}$. За какое время при 423 К парциальное давление аллилацетона достигает 300 мм рт. ст., если начальное давление изопропилового эфира 760 мм рт. ст.?

14. Константы скоростей реакции второго порядка при 328,2 и

298,2 К соответственно равны 10^{-2} и 10^{-3} мин$^{-1}$·моль$^{-1}$·л. Вычислите скорость этой реакции при 343,2 К в начальный момент реакции, если начальные концентрации обоих веществ одинаковы и равны 0,01 моль/л.

15. Реакция второго порядка ($A_1 + A_2 \rightarrow$ продукты) протекает на 90 % при $[A_1]_0 = [A_2]_0 = 0{,}1$ моль/л и 300,2 К за 200 мин, а при 320,2 К — за 40 мин. Вычислите время, когда реакция пройдет на 99 % при 330 К и $[A_1]_0 = [A_2]_0 = 0{,}01$ моль/л.

16. Обратимая реакция протекает по стехиометрическому уравнению

$$2A_1 + A_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} 2C - 84 \text{ кДж/моль (экзотермическая реакция)}$$

При 473 К прямая реакция подчиняется закону скорости $-\mathrm{d}[A_1]/\mathrm{d}t = k_1[A_1]^2$, а зависимость скорости от температуры выражается так:

$$\lg k_1 = 10{,}42 - 19\,700/T$$

[k_1 имеет размерность л/(моль·с)]. Выведите закон, которому подчиняется скорость обратной реакции. Определите энергию активации обратной реакции. Вычислите изменение энтропии реакции и k_2 при температурах 473 и 573 К, если константы равновесия при 473 К $K_P = 6{,}2 \cdot 10^3$ атм$^{-1}$. Скорость реакции нулевого порядка зависит от концентрации вещества A_1. Для всех ли концентраций веществ A_1 и A_2 будет соблюдаться такая зависимость?

17. Скорость расходования индивидуального вещества А подчиняется уравнению $-\mathrm{d}[A]/\mathrm{d}t = k[A]^3$. При $T_1 = 333$ К $k = 4{,}20 \cdot 10^{-6}$ (концентрация вещества А выражена в мм рт. ст.), а при $T_2 = 473$ К $k = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$ (концентрация выражена в мм рт. ст.). Рассчитайте энергию активации и фактор Аррениуса (предэкспоненциальный множитель), константы k при 333 и 473 К, если концентрация вещества А выражена в моль/л. Вычислите энергию активации и предэкспоненциальный множитель, если скорость реакции выражена в моль/(л·с). Объясните, будет ли данная энергия активации истинной энергией активации реакции.

18. Реакция изомеризации $A \rightleftarrows B$ проходит до конца при 338 К. Для двух начальных концентраций вещества А $c_{0,1}$ и $c_{0,2} = 2c_{0,1}$ был измерен период полупревращения для реакции и найдено, что реакция имеет порядок 4/3 по компоненту А. Точность определения концентрации А составляет ± 2 %, ошибка в определении времени пренебрежимо мала, температура поддерживается с точностью $\pm 0{,}1°$, энергия активации 840 кДж/моль. Какова точность определения времени полупревращения? Достаточна ли точность измерений, чтобы отличить реакцию порядка 3/2 от реакции порядка 4/3?

19. Для димеризации бутадиена $\lg k = 7{,}673 - 5680/T$, где k имеет размерность л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Какая доля молекул бутадиена, присутствующих в системе, имеет энергию, достаточную для взаимодействия при 573 и 723 К?

20. Для разложения фосфина, протекающего по уравнению реакции $4PH_3 \rightarrow P_4 + 6H_2$, имеется следующая зависимость константы скорости от температуры: $\lg k = -\frac{18\,953}{T} + 2 \lg T + 12{,}130$.

По этим данным определите зависимость энергии активации от температуры и энергию активации при 800 К.

21. Кинетику пиролиза этилбромида исследовали в газовой фазе при использовании толуола как газоносителя при различных температурах. Было установлено, что пироли протекает как реакция первого порядка. Для констант скорости были найдены следующие значения:

T, К	800	833	877	900
k_1, с$^{-1}$	0,0361	0,141	0,662	1,410
T, К	794	806	855	881
k_{-1}, с$^{-1}$	0,110	0,192	1,126	2,708

где k_1 — константа прямой реакции; k_{-1} — константа обратной реакции. Из приведенных данных определите графически: а) энергию активации и предэкспоненциальный множитель обеих реакций; б) выведите зависимость константы скорости от температуры в аналитической форме.

22. Для реакции $2HI \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} I_2 + H_2$ константы скорости имеют следующие значения: при 666,8 К $k_1 = 0{,}259$; при 698,6 К $k_1 = 1{,}242$; при 666,8 К $k_{-1} = 15{,}59$; при 698,6 К $k_{-1} = 67{,}0$ см^3·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. На основании этих данных определите: а) температурную зависимость константы скорости прямой и обратной реакций; б) температурную зависимость константы равновесия диссоциации HI; в) константу равновесия при 553 и 763 К, а результаты сравните с экспериментальными: $K_c = 1{,}173 \cdot 10^{-2}$ при 553 К, $K_c = 2{,}182 \cdot 10^{-2}$ при 763 К.

МНОГОВАРИАНТНАЯ ЗАДАЧА

По значениям констант скоростей реакции при двух температурах определите энергию активации, константу скорости при температуре T_3, температурный коэффициент скорости и количество вещества, израсходованное за время t, если начальные концентрации равны c_0. Учтите, что порядок реакции и молекулярность совпадают.

№ варианта	Реакция	T_1, К	k_1, мин$^{-1}$ × × моль$^{-1}$·л	T_2, К	k_{-1}, мин$^{-1}$ × × моль$^{-1}$·л	T_3, К	t, мин	c_0, моль/л
1	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	574,5	0,0856	497,2	0,00036	483,2	60	0,09
2	$H_2 + Br \rightarrow 2HBr$	550,7	0,0159	524,6	0,0026	568,2	10	0,1
3	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	599,0	0,00146	672,0	0,0568	648,2	28	2,83
4	$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$	683,0	0,0659	716,0	0,375	693,2	27	1,83
5	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	456,9	$0,942 \cdot 10^{-6}$	700,0	0,00310	923,2	17	2,38
6	$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	628,4	$0,809 \cdot 10^{-4}$	780,4	0,1059	976,2	18	1,87
7	$2NO \rightarrow N_2 + O_2$	0525,2	47 059	1251,4	1073	1423,2	45	2,83
8	$2NO_2 \rightarrow 2N_2 + O_2$	986,0	6,72	1165,0	977,0	1053,2	65	1,75
9	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + {}^1/_2O_2$	298,2	0,00203	288,2	$0,475 \cdot 10^{-3}$	338,2	32	0,93
10	$PH_3 \rightarrow P(т) + {}^3/_2H_2$	953,2	0,0183	918,2	0,0038	988,2	80	0,87
11	$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$	552,2	$0,609 \cdot 10^{-4}$	593,2	$0,132 \cdot 10^{-2}$	688,2	35	2,5
12	$KClO_2 + 6FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow KCl + 3Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$*	283,2	1,00	305,2	7,15	383,2	35	1,67
13	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	288,2	0,00031	313,2	0,00815	303,2	89	3,85
14	$COCl_2 \rightarrow CO + Cl_2$	655,0	$0,53 \cdot 10^{-2}$	745,0	$67,6 \cdot 10^{-2}$	698,2	104,5	0,8
15	$C_2H_5ONa + CH_3I \rightarrow C_2H_5OCH_3 + NaI$	273,3	0,0336	303,2	2,125	288,2	10	0,87
16	$CH_2OHCH_2Cl + KOH \rightarrow CH_2OHCH_2OH + KCl$	297,7	0,68	316,8	5,23	303,2	18	0,96
17	$CH_3ClCOOH + H_2O \rightarrow CH_2OHCOOH + HCl$	353,2	$0,222 \cdot 10^{-4}$	403,2	0,00237	423,2	26	0,50
18	$CH_3CO_2C_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3CO_2Na + C_2H_5OH$	282,6	2,307	318,1	21,65	343,2	15	0,95
19	$CH_3CO_2CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3CO_2H + CH_3OH$ (в водном р-ре катализатор — 0,1 н. HCl)	298,2	$0,653 \cdot 10^{-3}$	308,2	$1,663 \cdot 10^{-3}$	313,2	25	1,60
20	$CH_3CO_2CH_3 + H_2O \rightarrow CH_3CO_2H + CH_3OH$	298,2	$16,09 \cdot 10^{-3}$	308,2	$37,84 \cdot 10^{-3}$	323,2	80	2,96
21	$CH_3CO_2C_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3CO_2H + C_2H_5OH$	273,2	$2,056 \cdot 10^{-5}$	313,2	$109,4 \cdot 10^{-5}$	298,2	67	3,55
22	$2CH_2O + NaOH \rightarrow HCO_2Na + CH_3OH$	323,2	$5,5 \cdot 10^{-3}$	358,2	$294,0 \cdot 10^{-3}$	338,2	5	0,5
23	$(CH_3)_2SO_4 + NaI \rightarrow CH_3I + Na(CH_3)SO_4$	273,2	0,029	298,2	1,04	285,8	100	3,89
24	$C_6H_5CH_2Br + C_2H_5OH \rightarrow C_6H_5CH_2OC_2H_5 + HBr$	298,2	1,44	338,2	2,01	318,2	90	2,67
25	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$	298,2	0,765	328,2	35,5	313,2	15	1,85

* Реакция подчиняется уравнению реакции первого порядка.

ГЛАВА XXIV

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСЧЕТА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ

Основные уравнения и символы

[К., 654—658; Г., т. 2, с. 119—130, 139—155]

Скорость взаимодействия w одинаковых газообразных молекул рассчитывают по уравнению

$$w = Z''_{AA}\, e^{-E_{оп}/RT}, \qquad (XXIV.1)$$

если $E_{оп}$ — энергия активации; Z''_{AA} — число столкновений между молекулами газа А в 1 см³ за 1 с;

$$Z'_{AA} = \frac{1}{2}\sqrt{2}\,\pi\sigma^2 n^2 \bar{u}; \qquad (XXIV.2)$$

$Z'_{AA}\, e^{-E_{оп}/RT}$ — число активных столкновений в 1 см³ за 1 с; n — число молекул в 1 см³; $\bar{u}$ — среднеарифметическая скорость движения молекул.

Для реакции типа

$$A + B \rightarrow \text{Продукты}$$

скорость взаимодействия w неодинаковых молекул А и В будет

$$w = Z''_{AB}\, e^{-E_{оп}/RT}, \qquad (XXIV.3)$$

где $Z''_{AB}\, e^{-E_{оп}/RT}$ — число активных столкновений А и В в 1 см³ за 1 с;

$$Z''_{AB} = \pi\left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2 \sqrt{\frac{8RT}{\pi}\left(\frac{M_A + M_B}{M_A M_B}\right)}\, n_A n_B, \qquad (XXIV.4)$$

где σ_A, σ_B — газокинетические диаметры молекул А и В; M_A, M_B — молекулярные массы веществ А и В; Z''_{AB} — число столкновений молекул А и В в 1 см³ за 1 с. Величину $\pi\left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}\right)^2$ [сечение соударений в (XXIV.4)] для газов определяют по вязкости вещества. Для индивидуального газа сечение соударений будет равно:

$$\pi\sigma^2 = \frac{M\bar{u}}{3\pi\eta n_A}. \qquad (XXIV.5)$$

Отсюда диаметр молекул будет

$$\sigma = \frac{M\bar{u}}{3\pi\eta n_A}. \qquad (XXIV.6)$$

Для бинарной смеси газов сечение соударений будет:

$$\pi(\sigma_A+\sigma_B)^2=\pi\left[\sqrt{\frac{M_A\bar{u}_A}{3\pi\eta_A n_A}}+\sqrt{\frac{M_B\bar{u}_B}{3\pi\eta_B n_B}}\right]. \qquad \text{(XXIV.7)}$$

Для химической кинетики достаточно точно можно оценить величину сечения соударений, считая, что в жидкости или в твердом теле происходит плотная упаковка молекул. Объем, занимаемый 1 моль (молярный объем), равен M/d, где d — плотность вещества, г/см³. При плотной упаковке шарик радиусом r занимает объем $8r^3/\sqrt{2}$. Следовательно,

$$r=\frac{1}{2}\sqrt[3]{1{,}41\cdot 1{,}66\cdot 10^{-24}\,\frac{M}{d}}=0{,}665\cdot 10^{-8}\left(\frac{M}{a}\right)^{1/3}$$

и

$$\pi(\sigma_A+\sigma_B)^2=1{,}39\cdot 10^{-16}\left[\left(\frac{M_A}{d_A}\right)^{1/3}+\left(\frac{M_B}{d_B}\right)^{1/3}\right]^2. \qquad \text{(XXIV.8)}$$

Для взаимодействия одинаковых и неодинаковых молекул константа скорости выражается уравнениями:

$$k=\frac{w_2}{n^2}\left(\text{или }\frac{w}{n_A n_B}\right)=Z_0 e^{-E_{оп}/RT}, \qquad \text{(XXIV.9)}$$

где k имеет размерность см³/(молекула·с);

$$k=Z_0\cdot 10^3\, n_A e^{-E_{оп}/RT}, \qquad \text{(XXIV.10)}$$

где Z_0 — фактор соударений; k в (XXIV.10) имеет размерность л/(моль·с). Фактор соударений при столкновении одноименных молекул рассчитывают по уравнению

$$Z_0=\frac{1}{2}\sqrt{2}\pi\sigma^2\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \qquad \text{(XXIV.11)}$$

где Z_0 имеет размерность см³/(молекула·с).

Фактор соударений при столкновении разноименных молекул определяют по уравнению

$$Z_0=\pi\left(\frac{\sigma_A+\sigma_B}{2}\right)^2\sqrt{\frac{8RT}{\pi}\,\frac{M_A+M_B}{M_A M_B}}, \qquad \text{(XXIV.12)}$$

где Z_0 имеет размерность см³/(молекула·с).

Уточненное уравнение для расчета константы скорости

$$k=pZ_0 e^{-E_{оп}/RT}, \qquad \text{(XXIV.13)}$$

где p — стерический фактор.

Предэкспоненциальный множитель в уравнении (XXIII.5), согласно теории бинарных столкновений, выражается так:

$$k_0=pZ_0. \qquad \text{(XXIV.14)}$$

Согласно теории активированного комплекса (переходного состояния) константу скорости реакции определяют по уравнению Эйринга (для бимолекулярных реакций)

$$k = \varkappa \frac{kT}{h} \frac{Q_{\text{ак}}}{Q_A Q_B} e^{-E_0/RT}, \qquad \text{(XXIV.15)}$$

где E_0 — энергия активации при абсолютном нуле; $Q_{\text{ак}}$, Q_A, Q_B — молекулярные статистические суммы (молекулярные суммы по состояниям) для активированного комплекса и исходных веществ A и B.

Квази-термодинамическая форма уравнения Эйринга

$$k = \varkappa e^x \frac{kT}{h} e^{\Delta S^{\neq}/R} e^{-E_{\text{оп}}/RT}, \qquad \text{(XXIV.16)}$$

где $\varkappa$ — трансмиссионный коэффициент; для мономолекулярных реакций $x = 1$; для бимолекурных реакций $x = 2$; $\Delta S^{\neq}$ — энтропия активации; $E_{\text{оп}}$ — экспериментальная энергия активации;

$$E_{\text{оп}} = RT + \Delta H^{\neq}, \qquad \text{(XXIV.17)}$$

где $\Delta H^{\neq}$ — энтальпия активации. Размерности констант: для мономолекулярных реакций — время$^{-1}$, для бимолекулярных реакций — объем·масса$^{-1}$·время$^{-1}$. Предэкспоненциальный множитель в уравнении (XXIII.5), согласно теории переходного состояния, выражается уравнением

$$k_0 = \varkappa e^x \frac{kT}{h} e^{\Delta S^{\neq}/R}, \qquad \text{(XXIV.18)}$$

где k имеет размерность объем·масса$^{-1}$·время$^{-1}$.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. Разложение иодида водорода является бимолекулярной реакцией, энергия активации которой $E = 1848 \cdot 10^2$ Дж/моль. Реакция протекает при 566,2 К, диаметр молекулы HI, вычисленный по вязкости, равен $3{,}5 \cdot 10^{-10}$ м, концентрация иодида водорода 1 моль/л. Определите константу скорости при 566,2 К.

Р е ш е н и е. Константу скорости при 566,2 К вычисляем через число соударений. Определяем среднюю скорость $\bar{u}_a$ по уравнению

$$\bar{u}_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M^*}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}314 \cdot 10^7 \cdot 566{,}2}{3{,}14 \cdot 128/2}} = 4{,}33 \cdot 10^4 \text{ см/с} = 4{,}33/10^2 \text{ м/с}.$$

Рассчитаем число молекул HI в 1 см^3. Так как концентрация иодида водорода 1 моль/л, то число молекул n в 1 см^3 составит

$$n = \frac{6{,}02 \cdot 10^{23}}{10^3} = 6{,}02 \cdot 10^{20} \text{ молекул}.$$

Тогда число соударений будет равно

$$Z=\frac{\sqrt{2}}{2}\,\pi\,(2r_{\text{A}})^2\,\bar{u}\,n^2,$$

$$Z=\frac{1,41}{2}\,3,14\,(3,5\cdot10^{-8})^2\cdot4,33\cdot10^4\times$$

$$\times\,(6,02\cdot10^{23})^2=4,25\cdot10^{31}.$$

Определяем число молекул, находящихся в активном состоянии:

$$\frac{Z_{\text{акт}}}{Z_{\text{общ}}}=e^{-E/RT}=e^{-\frac{1848\cdot10^2}{8,314\cdot566}}=$$

$$=8,42\cdot10^{-18}.$$

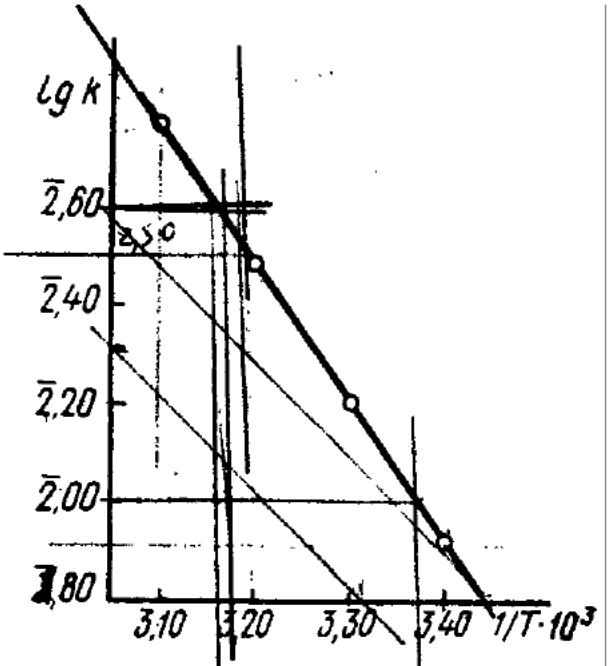


Рис. 45. Зависимость $\lg k$ от $1/T$ для реакции $C_6H_5N+CH_3I=[C_6H_5NCH_3]^+I^-$

Число сталкивающихся молекул pZ_0 в 2 раза больше числа столкновений Z, поэтому

$$pZ_0=4,25\cdot10^{31}\cdot2=8,5\cdot10^{31}\ \text{молекул/см}^3.$$

Чтобы выразить число столкновений молекул через число молей в 1 см³ за 1 с, разделим полученную величину на постоянную Авогадро:

$$pZ_0=8,5\cdot10^{31}/(6.02\cdot10^{23})=1,41\cdot10^7.$$

Подставляя рассчитанную величину в уравнение $k=pZ_0e^{-E/RT}$, получаем

$$k=1,41\cdot10^7\cdot8,42\cdot10^{-18}=11,9\cdot10^{-11}\ \text{см}^3/(\text{моль}\cdot\text{с}).$$

2. При исследовании кинетики реакции взаимодействия метилиодида с пиридином в тетрахлорэтане

$$C_6H_5N+CH_3I\rightarrow[C_6H_5NCH_3]^+I^-$$

были получены следующие данные:

T, К	293,3	303,1	313,1	323,2
$k\cdot10^2$, л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$ . . .	0,713	1,50	3,5	5,89

Реакция необратима, относится к реакциям второго порядка. Вычислите энергию активации и стерический фактор, если плотность пиридина $d_{\text{п}}=0,98$ и метилиодида $d_{\text{м}}=2,28$ г/см³.

Р е ш е н и е. Выразим графически зависимость k от температуры T в аррениусовских координатах (рис. 45). По тангенсу угла наклона полученной прямой определим энергию активации:

$$E=2,3\,R\,\operatorname{tg}\alpha=2,3\cdot8,314\cdot1,43\cdot2000=54689\ \text{Дж},$$

где $\operatorname{tg}\alpha$ — соотношение приращений по оси абсцисс и оси ординат с учетом масштабов. Запишем уравнение прямой линии:

$$\lg k=\lg(pZ_0)-|\operatorname{tg}\alpha|\,\xi\,1/T\cdot10^3=\lg(pZ_0)-2,86/T\cdot10^3.$$

Отсюда по координатам любой точки, взятой на прямой, например $\lg k = \bar{3},88$ при $1/T \cdot 10^3 = 3,40$, рассчитываем

$$\lg (pZ_0) = \bar{3},88 + 2,86 \cdot 8,40 = \bar{3}88 + 9,73 = 7.61,$$

$$pZ_0 = 4,1 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1} = \frac{4,1 \cdot 10^7}{60 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} \text{ см}^3/\text{с} = 1,13 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}.$$

По уравнению

$$Z_0 = \pi (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8\,kT}{\pi m^*} \right)^{1/2}$$

вычисляем Z_0. Рассчитав из опытных данных значения pZ_0, определим стерический фактор реакции. Так, молекулярная масса пиридина $M_п = 79$, плотность $d_п = 0,98$ г/см^3; молекулярная масса иодида пиридина $M_и = 142$, плотность $d_и = 2,28$ г/см^3. Приведенная масса M^* будет

$$M^* = \frac{M_и M_п}{M_и + M_п} = \frac{79 \cdot 142}{211} = 50,7.$$

С достаточной точностью можно оценить величину сечения соударения в жидкости или в твердом теле, если существует плотная упаковка молекул. Объем, занимаемый 1 моль (молярный объем), равен M/d. На один шарик радиусом r при плотной упаковке приходится объем $8r^3/\sqrt{2}$, следовательно,

$$r = \frac{1}{2} \sqrt[3]{1,41 \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} M/d} = 0,665 \cdot 10^{-8} (M/d)^{1/3}$$

и сечение соударения равно

$$\pi \left(\frac{\sigma_и + \sigma_п}{2} \right) = 1,39 \cdot 10^{-16} \left[\left(\frac{M_и}{d_и} \right)^{1/3} + \left(\frac{M_п}{d_п} \right)^{1/3} \right]^2.$$

Отсюда получаем

$$\pi \left(\frac{\sigma_и + \sigma_п}{2} \right)^2 = 1,39 \cdot 10^{-16} \left[\left(\frac{79}{0,98} \right)^{1/3} + \left(\frac{142}{2,28} \right)^{1/3} \right]^2 = 9,5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2.$$

Средняя относительная скорость молекул для температуры 308 К будет

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 308}{3,14 \cdot 50,7}} = 3,58 \cdot 10^4 \text{ см/с}.$$

Тогда

$$Z_0 = \pi \left(\frac{\sigma_и + \sigma_п}{2} \right)^2 \bar{u} = 3,58 \cdot 10^4 \cdot 9,5 \cdot 10^{-15} = 3,4 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}.$$

Следовательно, стерический фактор

$$p = 1,13 \cdot 10^{-15} / (3,4 \cdot 10^{-10}) = 3,3 \cdot 10^{-6}.$$

3. На основании теории соударения и теории переходного состояния покажите, что $k_0 = Z_0$. Используя справочные данные, рассчитайте по указанным теориям предэкспоненциальный множитель для реакции $H + Cl \rightarrow HCl$ при 298 К.

Р е ш е н и е. Для реакции двух атомов у исходных частиц вращательная составляющая статистической суммы отсутствует, а активированный комплекс представляет собой двухатомную частицу. Момент инерции I активированного комплекса относительно центра тяжести равен

$$I = m_H x_H^2 + m_{Cl} x_{Cl}^2,$$

где x_H и x_{Cl} — расстояние от центра атомов H и Cl до центра тяжести молекулы (рис. 46). Согласно определению центра тяжести $m_H x_H = m_{Cl} x_{Cl}$. Учитывая, что $x_H + x_{Cl} = r_{H+} + r_{Cl}$, после преобразования получаем:

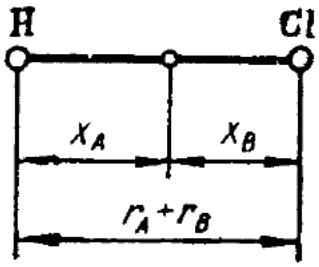


Рис. 46. Определение координат центра тяжести молекулы HCl

$$x_H = \frac{m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}}(r_H + r_{Cl}),$$

$$x_{Cl} = \frac{m_H}{m_H + m_{Cl}}(r_H + r_{Cl}),$$

$$I = \frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}}(r_H + r_{Cl})^2 = m^*(r_H + r_{Cl})^2.$$

Для двухатомной частицы, имеющей две вращательные степени свободы,

$$z^{\neq}_{вр} = \frac{8\pi^2 kT}{h^2} I = \frac{8\pi^2 kT}{h^2} m^*(r_H - r_{Cl})^2 = \frac{8\pi kT}{h^2} m^* \pi (r_H + r_{Cl})^2.$$

Отсюда по теории переходного состояния при условии, что для этой реакции колебательная статистическая сумма равна единице,

$$k_0 = \frac{h^2}{(2\pi)^{3/2} k^{1/2} (m^*)^{3/2} T^{1/2}} \frac{z^{\neq}_{вр}}{(Z_H)_{вр} (Z_{Cl})_{вр}} =$$

$$= \frac{h^2}{(2\pi)^{3/2} k^{1/2} (m^*)^{3/2} T^{1/2}} Z^{\neq}_{вр} =$$

$$= \frac{h^2}{(2\pi)^{3/2} k^{1/2} (m^*)^{3/2} T^{1/2}} \frac{8\pi kT}{h^2} m^* \pi (r_H + r_{Cl})^2 =$$

$$= \pi (r_H + r_{Cl})^2 \left(\frac{8kT}{\pi m^*}\right)^{1/2}.$$

Если $p = 1$, то

$$k_0 = \pi (r_H + r_{Cl})^2 \left(\frac{8kT}{\pi m^*}\right)^{1/2}.$$

Таким образом, для реакции между двумя атомами предэкспоненциальный множитель, вычислеиный по методу активированного комплекса, совпадает с фактором соудареиий. Из справочника находим, что $r_H = 2{,}08 \cdot 10^{-8}$ см и $r_{Cl} = 1{,}81 \cdot 10^{-8}$ см и, следовательно,

$$Z_0 = 3{,}14\,(1{,}81+2{,}08)^2 \cdot 10^{-16} \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 298}{3{,}14}} = 1{,}36 \cdot 10^{-9}\ \text{см}^3/\text{с}.$$

4. Рассчитайте предэкспоненциальный множитель и стерический фактор для реакции $C_2H_4 + Cl \rightarrow C_2H_4Cl$, протекающей при 298 К, используя модель активированного комплекса и исходных частиц, приведенных на рис. 47 и 48.

Р е ш е н и е. Для расчета предэкспоиеициального множителя и стерического фактора необходимо определить молекулярные статистические суммы поступательного, вращательного и колебательного движений для реагирующих веществ и активированиого комплекса. Определение вращательных статистических сумм требует знания моментов инерцин, для чего необходимо иметь представление о конфигурации исходных частиц и активированного комплекса. Вращательные статистические суммы для активированного комплекса можно вычислить лишь при определенных предположениях о его строении. Это можно сделать с достаточной точностью, поскольку активированный комплекс является промежуточным состоянием между исходными частицами и частицами продуктов реакции.

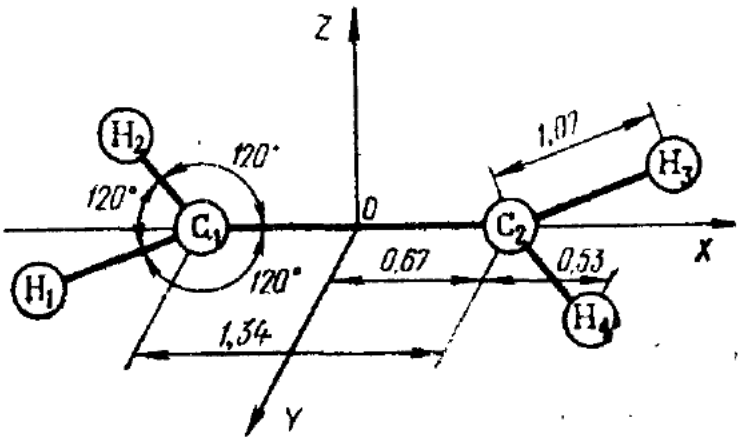


Рис. 47. Определение координат цеитра тяжести молекулы $CH_2=CH_2$

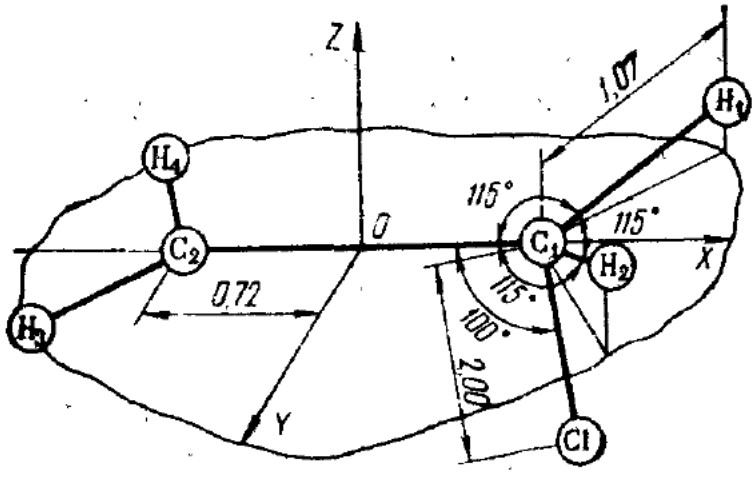


Рис. 48. Предполагаемая структура активированиого комплекса

При построении модели активированного комплекса допускаем следующие предположения: 1) связь С—С имеет длину, среднюю между длиной связи С—С в этилене и в образующемся свободном радикале C_2H_4Cl; 2) углы $H_1C_1C_2$, $H_2C_1C_2$, $H_1C_1H_2$ (рис. 48) равны и составляют 115° (средиее между 120° в этилене и 109° в C_2H_4Cl); 3) атом Cl подходит к молекуле этилена в направлении, перпендикулярном плоскости молекулы, и в активированном комплексе угол ClC_1C_2 (рис. 48) равен 100° (средний между прямым углом и 109° в образующемся свободном радикале). Расстояние от атома Cl до C_1 принято равным $2 \cdot 10^{-8}$ нм (несколько больше,

чем в C_2H_4Cl). Предполагаемая конфигурация активированного комплекса приведена на рис. 48.

Для вычисления моментов инерции этилена и активированного комплекса удобно выбирать систему координат с осью Ox, направленной по связи C—C; осью Oy, лежащей в плоскости молекулы этилена и перпендикулярной связи C—C; осью Oz, перпендикулярной плоскости молекулы этилена и началу координат, проходящему через середину связи C—C. Для этилена начало координат находится в центре тяжести молекулы, а оси координат направлены по осям симметрии молекулы. Так как этилен имеет три взаимно перпендикулярные оси симметрии, то они же являются главными осями инерции и, таким образом, задача сводится к вычислению моментов инерции относительно трех координатных осей:

$$I_x^{(A)} = \Sigma M_i r_{xi}^2 = \Sigma M_i (z_i^2 + y_i^2),$$

$$I_y^{(A)} = \Sigma M_i r_{yi}^2 = \Sigma M_i (x_i^2 + z_i^2),$$

$$I_z^{(A)} = \Sigma M_i r_{zi}^2 = \Sigma M_i (x_i^2 + y_i^2).$$

Координаты атомов равны:

	C_1	C_2	H_1	H_2	H_3	H_4
x_i	0,67	—0,67	—1,20	—1,40	1,20	1,20
y_i	0	0	0,93	—0,93	—0,93	0,93
z_i	0	0	0	0	0	0

$M_H = 1$, $M_C = 12$. Отсюда

$$I_x^{(A)} = 4 \cdot 1 \cdot 0{,}93^2 = 3{,}46;$$

$$I_y^{(A)} = 4 \cdot 1 \cdot 1{,}20^2 + 2 \cdot 12 \cdot 0{,}67^2 = 16{,}56;$$

$$I_z^{(A)} = 4 \cdot 1\ (1{,}20^2 + 0{,}93^2) + 2 \cdot 12 \cdot 0{,}67^2 = 20{,}0;$$

$$I_A^A I_B^A I_C^A = I_x^A I_y^A I_z^A.$$

При вычислении произведения моментов инерции относительно главных осей инерции для активированного комплекса воспользуемся формулой

$$I_A I_B I_C = \begin{vmatrix} I_x & -I_{xy} & -I_{xz} \\ -I_{xy} & I_y & -I_{yz} \\ -I_{xz} & -I_{yz} & -I_z \end{vmatrix},$$

где I_x, I_y, I_z — моменты инерции относительно любых трех взаимно перпендикулярных осей, проходящих через центр тяжести молекулы; I_{xy}, I_{xz} и I_{yz} — так называемые произведения инерции;

$$I_{xy} = \Sigma M_i x_i y_i;\ I_{xz} = \Sigma M_i x_i z_i;\ I_{yz} = \Sigma M_i y_i z_i.$$

Координаты атомов Cl, H_3, H_4, C_1 и C_2 вычисляем по принятым длинам связей и углам. Координаты H_1 (x, y, z) и H_2 $(x, -y, z)$ рассчитываем следующим путем. Длина l отрезка между точками с координатами x_0, y_0, z_0 и x_1, y_1, z_1 равна

$$l_1 = \sqrt{(x_1-x_0)^2+(y_1-y_0)^2+(z_1-z_0)^2},$$

а угол φ между двумя отрезками с общим началом в точке (x_0, y_0, z_0) и концами в точках (x_1, y_1, z_1) и (x_2, y_2, z_2) может быть определен по формуле

$$(x_1-x_0)(x_2-x_0)+(y_1-y_0)(y_2-y_0)+(z_1-z_0)(z_2-z_0)=l_1 l_2 \cos\varphi.$$

Применяя это выражение к отрезкам C_1H_1, C_1H_2 и C_1O, получаем для искомых координат x, y, z атомов H_1 и H_2

$$(x-0,72)^2+y^2+z^2=1,07^2;$$

$$(x-0,7\ )^2-y+z^2=1,07\cdot 0,72\cos 115°;$$

$$-(x-0,72)\,0,72=1,07\cdot 0,72\cos 115°.$$

Решение этих уравнений дает координаты H_1 и H_2. Таким образом координаты атомов равны:

	H_1	H_2	H_3	H_4	C_1	C_2	Cl
x_i	1,17	1,17	—1,25	—1,25	0,72	—0,72	1,07
y_i	—0,86	0,86	0,93	—0,93	0	0	0
z_i	0,45	0,45	0	0	0	0	—1,97

Координаты центра тяжести находят при помощи соотношений

$$Z^* = \frac{\Sigma M_i x_i}{\Sigma M_i} = 0,6;\quad Y^* = \frac{\Sigma M_i y_i}{\Sigma M_i} = 0;$$

$$Z^* = \frac{\Sigma M_i z_i}{\Sigma M_i} = -1,09.$$

Отсюда в системе координат, связанной с центром тяжести,

	H_1	H_2	H_3	H_4	C_1	Cl
x_i	0,57	0,57	—1,85	—1,85	—1,32	0,47
y_i	—0,86	0,86	0,93	—0,03	0	0
z_i	—1,55	1,54	1,09	1,09	10,9	—0,88

Отсюда получаем $I_x^{\neq} = 66,3$; $I_y^{\neq} = 99,4$; $I_z^{\neq} = 39,5$; $I_{xy}^{\neq} = I_{yz}^{\neq} = 0$; $I_{xz}^{\neq} = -32,7$;

$$I_A^{\neq} I_B^{\neq} I_C^{\neq} = \begin{vmatrix} 66,3 & 0 & 32,7 \\ 0 & 99,4 & 0 \\ 32,7 & 0 & 39,5 \end{vmatrix} = 1,54\cdot 10^5.$$

Подставив значение для вращательных статистических сумм в уравнения

$$k_0 = \frac{h^2}{(2\pi)^{3/2}k^{1/2}(m^*)^{3/2}T^{1/2}}\,\frac{Z^{\neq}}{(Z_A)_{вр}(Z_B)_{вр}},$$

после сокращения получим

$$k_0 = \frac{h^2}{(2\pi)^{3/2} k^{1/2} (m^*)^{3/2} T^{1/2}} \frac{\left(I_A^{\neq} I_B^{\neq} I_C^{\neq}\right)^{1/2}}{I_A^{(A)} I_B^{(A)} I_C^{(A)}},$$

отсюда $k_0 = 4{,}8 \cdot 10^{-12}$ см^3/с.

Чтобы определить стерический фактор, нужно знать фактор соударений. Для вычисления сечения соударений можно воспользоваться данными вязкости Cl_2 и C_2H_4: $\eta_{Cl_2} = 1{,}33 \cdot 10^{-3}$ Па·с, $\eta_{C_2H_4} = 1{,}01 \cdot 10^{-3}$ Па·с. По формуле (XXIV.6) рассчитаем радиус:

$$r = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{M\bar{u}}{3\pi\eta N_0}}, \quad v_{Cl_2} = 2{,}63 \cdot 10^{-8}; \quad r_{C_2H_4} = 2{,}4 \cdot 10^{-8} \text{ см}.$$

Если предположить, что объем, приходящийся на один атом Cl, равен объему молекулы Cl_2, то линейные размеры атома Cl должны быть в $\sqrt[3]{2}$ раза меньше, чем молекулы Cl_2:

$$r_{Cl} = 2{,}63 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{2} = 2{,}08 \cdot 10^{-8} \text{ см},$$

и, следовательно,

$$Z_0 = 3{,}14\ (2{,}43 + 2{,}08)^2 \cdot 10^{-16} \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 298}{3{,}14 \cdot 15{,}6}} = 4{,}45 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}.$$

Отсюда стерический фактор равен $p = k_0/Z_0 = 1{,}08 \cdot 10^{-2}$.

5. Для реакции разложения оксида азота $2NO \rightleftarrows N_2 + O_2$ константы скорости $k_1 = 0{,}0108$ моль/(л·с·атм) при 1620 K и $k_2 = 0{,}030$ моль/(л·с·атм) при 1572 K. Рассчитайте $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$ при температуре 1572 K.

Р е ш е н и е. Энтропию и теплоту активации вычисляем по уравнению теории абсолютных скоростей реакции, выраженному в логарифмической форме:

$$\lg k = \lg \frac{k}{hR} + \frac{1}{2{,}3R}\left(\Delta S^{\neq} - \frac{\Delta H^{\neq}}{R}\right);$$

$$\lg k = \lg \frac{1{,}3805 \cdot 10^{-23}}{6{,}6238 \cdot 10^{-34} \cdot 0{,}08206} + \frac{1}{2{,}3 \cdot 8{,}314}\left(\Delta S^{\neq} - \frac{\Delta H^{\neq}}{T}\right);$$

$$\lg \frac{1{,}3805 \cdot 10^{-23}}{6{,}6238 \cdot 10^{-34} \cdot 0{,}08206} = \lg(2{,}5398 \cdot 10^{11}) = 11{,}4048.$$

Записываем уравнение для $\lg k$ при $T = 1620$ K:

$$\lg 0{,}0108 = -1{,}96658 = 11{,}4048 + \frac{\Delta S^{\neq}}{19{,}147} - \frac{\Delta H^{\neq}}{19.147 \cdot 1620}, \qquad (1)$$

для $T = 1525$ K

$$\lg 0{,}0030 = -2{,}52288 = 11{,}4048 + \frac{\Delta S^{\neq}}{19{,}147} - \frac{\Delta H^{\neq}}{19{,}147 \cdot 1525}. \qquad (2)$$

Для определения $\Delta S^{\neq}$ и $\Delta H^{\neq}$, решая совместно уравнения (1) и (2),

$$\frac{\Delta H^{\neq}}{31018,4} - \frac{\Delta S^{\neq}}{19,147} = 13,37138;$$

$$\frac{\Delta H^{\neq}}{29199,17} - \frac{\Delta S^{\neq}}{19,147} = 13,92768.$$

Откуда $\Delta H^{\neq} = 276993,62$ Дж/моль; $\Delta S^{\neq} = -85,038$ Дж/(моль·К). Полагаем, что значения $\Delta S^{\neq}$ и $\Delta H^{\neq}$ для средней температуры реакции (1572 К) остаются теми же, что и для 1620 и 1525 К.

ЗАДАЧИ

1. Азот находится в сосуде при $1,01 \cdot 10^5$ Па и 298 К. Рассчитайте: 1) число ударов о стенки сосуда в 1 с/см^2; 2) число соударений между молекулами за 1 с в 1 см^3; 3) средний свободный пробег молекул.

2. Термическое разложение газообразного ацетальдегида — бимолекулярная реакция. Энергия активации E равна $1911 \cdot 10^3$ Дж/моль, а молекулярный диаметр молекулы ацетальдегида $5 \cdot 10^{-8}$ см. Рассчитайте число молекул, реагирующих в $1 \cdot 10^{-6}$ м^3 за 1 с при 800 К и $1,01 \cdot 10^5$ Па, и сравните с экспериментальной величиной $7,3 \cdot 10^{16}$, а также период полураспада для этой реакции.

3. Термическое разложение диоксида азота $2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$ является гомогенной бимолекулярной реакцией. При 627 К константа скорости реакции равна $1,81 \cdot 10^3$ см$^3 \cdot$моль$^{-1} \cdot$с$^{-1}$. Стерический множитель равен 0,019. Вычислите энергию активации E, приняв диаметр молекулы NO_2 равным $3,55 \cdot 10^{-8}$ см. Определите долю молекул, обладающих при 627 К энергией, большей E.

4. Константа скорости мономолекулярной реакции разложения азоизопропана $C_3H_7N = NC_3H_7 \rightarrow N_2 + C_6H_{14}$ выражается следующим уравнением: $k_1 = 5,71 \cdot 10^{13} e^{-40\,900/RT}$. Подсчитайте максимально возможное с точки зрения теории столкновений значение предэкспоненциального множителя, приняв $\sigma_{C_3H_7N=NC_3H_7} = 5 \cdot 10^{-8}$ см, $c_{C_3H_7N=NC_3H_7} = 1$ моль на 22,4 л. Температура опыта 563 К. Сравните полученное значение с опытными.

5. Эиергия активации для реакции разложения ацетона $CH_3COCH_3 = C_2H_4 + CO + H_2$ равна 286,6 кДж/моль. Приняв диаметр молекулы ацетона равным $5,0 \cdot 10^{-8}$ см, вычислите константу скорости этой реакции при 835 К и 760 мм рт. ст. Вычисленное значение сравните с опытной величиной $k_1 = 1,5 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$.

6. Опытное значение константы скорости реакции между метилиодидом и этилатом натрия $CH_3I + C_2H_5ONa \rightarrow CH_3OC_2H_5 + NaI$, протекающей в растворе этилового спирта при 291,К $4,96 \cdot 10^{-4}$ л$\cdot$моль$^{-1} \cdot$с$^{-1}$. Приняв радиусы молекул равными соответствеино $2,64 \cdot 10^{-8}$ и $2,74 \cdot 10^{-8}$ см, вычислите с помощью уравнения теории столкновений энергию активации этой реакции ($p = 0,8$).

7. Для реакции $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ получено значение в уравнении Аррениуса:

$$k = 1{,}6 \cdot 10^{11} e^{-E/RT}.$$

Вычислите стерический фактор p и энергию активации E, сравните с табличными данными ($p = 0{,}14$; $E = 162{,}758$ кДж/моль), если при 700 К средняя константа скорости равна $6{,}4 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с) и вязкость $\eta_{H_2} = 1{,}83 \cdot 10^{-3}$ Па·с, $\eta_{I_2} = 3{,}6 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

8. При исследовании кинетики взаимодействия триэтиламина с этилбромидом в бензоле $(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow$ были получены следующие данные:

T, К	273,12	283,2	293,2	303,2
$k \cdot 10^3$, см^3·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	0,28	0,558	1,17	2,22

Реакция необратимая и относится к реакциям второго порядка. Вычислите энергию активации и стерический фактор, если плотности $d_{(C_2H_5)_3N} = 0{,}723$ и $d_{C_2H_5Br} = 1{,}456$ г/см^3.

9. При исследовании кинетики взаимодействия диметилбензиламина с метилиодидом в нитробензоле $C_6H_5(CH_3)_2N + CH_3I$ были получены следующие данные:

T, К	273,2	283,2	293,3	303
$k \cdot 10^3$, см^3·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	0,922	1,64	4,615	9,65

Реакция необратима и относится к реакциям второго порядка. Вычислите энергию активации и стерический фактор, если плотности $d_д = 0{,}956$ и $d_м = 2{,}28$ г/см^3.

10. При исследовании кинетики взаимодействия этилиодида с диметилбензиламином в ацетоне $C_6H_5N(CH_3)_2 + C_2H_5I$ были получены следующие данные:

T, К	273,2	283,2	293,2	303,2
$k \cdot 10^3$, см^3·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	0,27	0,677	1,518	3,398

Реакция необратима и относится к реакциям второго порядка. Вычислите энергию активации и стерический фактор, если $d_д = 0{,}956$; $d_э = 1{,}933$ г/см^3.

11. Рассчитайте сумму состояний для линейного активированного комплекса H···H···Br, если: а) расстояние H···H равно $1{,}50 \cdot 10^{-8}$ см, расстояние H···Br · $1{,}42 \cdot 10^{-8}$ см; б) молекула имеет три колебательные частоты: 2340, 460 и 460 см$^{-1}$ (четвертая частота соответствует колебанию вдоль барьера и не требуется для расчета).

12. На основе теории абсолютных скоростей реакции определите температурную зависимость предэкспоненциального множителя для следующих типов превращений: а) бимолекулярная реакция между атомом и двухатомной молекулой, приводящая к образованию линейного активированного комплекса; б) тримолекулярная реакция между двумя атомами и двухатомной молекулой, приводящая к образованию

нелинейного активированного комплекса, лишенного степеней свободы. Колебательная сумма состояний не зависит от температуры.

13. Для элементарной реакции $H + O_2 = OH + O$ известны следующие данные: а) разность нулевых энергий в активированном и исходном состояниях равна 62,76 Дж; б) $r_{O-O} = 0{,}12$ нм; активированный комплекс H—O—O имеет линейное строение с параметрами $r_{H-O} = 0{,}1$ нм и $r_{O-O} = 0{,}14$ нм; в) частоты колебаний для O_2 $\nu = 1580$ см$^{-1}$, для H—O—O валентные колебания отсутствуют, кроме дважды вырожденного деформационного колебания с $\nu = 300$ см$^{-1}$; г) трансмиссионный коэффициент $\varkappa = 1$. Электронные суммы по состояниям не учитываются. Рассчитайте константу скорости реакции при 800 К.

14. Для реакции $H + HCl = H_2 + Cl$ известны следующие данные: а) разность нулевых уровней энергии в исходном и активированном состояниях 18,828 кДж; б) конфигурации молекул $r_{H-H} = 0{,}13$ нм; в) все частоты колебаний достаточно велики и $Q_{кол} = 1$; г) трансмиссионный коэффициент $\varkappa = 1$. Электронные суммы по состояниям не рассматриваются. Рассчитайте константу скорости реакции при 600 К.

15. Для реакции $O + CO \rightarrow O \cdots C \cdots O \rightarrow CO_2$ известны следующие данные: а) разность нулевых уровней энергий в исходном и активированном состояниях 83,68 кДж, б) $r_{C-O} = 0{,}112$ нм; активированный комплекс $r_{O-C-O} = 0{,}12$ нм имеет линейное строение с указанными размерами; в) все частоты колебаний достаточно велики ($Q_{кол} = 1$), кроме дважды вырожденного деформационного колебания активированного комплекса с $\nu = 200$ см$^{-1}$; г) трансмиссионный коэффициент $\varkappa = 1$. Электронные суммы по состояниям не рассматриваются. Вычислите коистанту скорости этой реакции при 500 К.

16. Вычислите константу скорости при 600 К для реакции

$$H_2 + I_2 = \begin{matrix} H \ldots H \\ \vdots \quad\quad \vdots \\ I \ldots I \end{matrix} = 2HI,$$

если: а) активированный комплекс имеет плоское строение, его три главных момента инерции соответственно равны: $I_A = 920 \cdot 10^{-40}$ г·см^2, $I_B = 7 \cdot 10^{-40}$ г·см^2, $I_C = 930 \cdot 10^{-40}$ г·см^2; б) для молекул исходных веществ $r_{H-H} = 0{,}07$ нм, $r_{I-I} = 0{,}25$ нм; в) для всех колебательных степеней свободы $Q_{кол} = 1$, кроме одного колебания в активированном комплексе $\nu = 100$ см$^{-1}$; г) трансмиссионный коэффициент $\varkappa = 1$. Электронные суммы по состояниям не рассматриваются; д) энергия активации $E_{оп} = 167{,}36$ кДж/моль.

17. Две реакции одинакового порядка имеют равные энергии активации, но их энтропии активации различаются на 42 Дж/(моль·К). Рассчитайте соотношения их констант скоростей при 300 К.

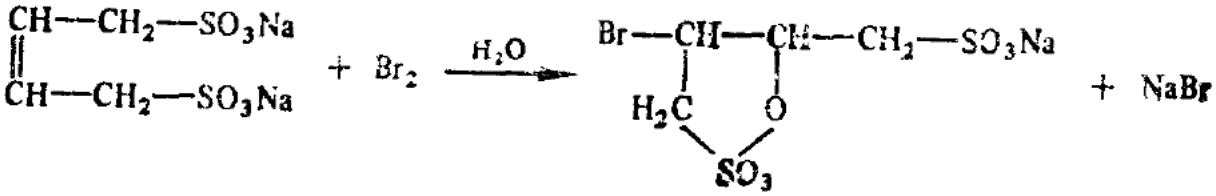
18. Вычислите константу скорости димеризации этилена $2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$ при 673 К, если для 1-бутена $\Delta H = 147\,466$ Дж/моль; $\Delta S^{\neq} = -147$ Дж/(моль·К).

19. Для реакции пиридина с этилиодидом

$$C_6H_5N + C_2H_5I \rightarrow C_7H_{10}NI$$

при 303 К $k = 1{,}72 \cdot 10^{-6}$ л/(моль·с), $\Delta S^{\neq} = -118{,}5$ Дж/(моль·К). Рассчитайте теплоту активации $\Delta H^{\neq}$ и энергию активации E.

20. Для реакции бромирования бутен-2-дисульфоната-1,4



на основании следующих данных:

T, К	293	298	303
$k \cdot 10^{-3}$, мин$^{-1}$	8,9	11,0	13,7

рассчитайте теплоту и энергию активации при 298 К, если коэффициент трансформации равен единице и $\Delta S^{\neq}$ и $\Delta H^{\neq}$ не зависят от температуры.

21. Константа скорости k для реакции $2NO + O_2 \rightleftarrows 2NO_2$ при 600 К равна $6{,}63 \cdot 10^5$, а при 645 К — $6{,}52 \cdot 10^5$ моль/л. Для обратной реакции k при этих же температурах равна соответственно 83,9 и 407. Вычислите: 1) константы равновесия для этих температур; 2) энергию активации E прямой и обратной реакций; 3) теплоту активации $\Delta H^{\neq}$ прямой и обратной реакций.

22. Для реакции разложения оксида азота $2NO \rightarrow N_2 + O_2$ константы скорости: при $T_1 = 1620$ К $k_1 = 0{,}0108$ моль/(л·с·атм^2); $T_2 = 1525$ К $k = 0{,}0030$ моль/(л·с·атм^2). Рассчитайте $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$ при температуре 1527 К, используя уравнение теории абсолютных скоростей реакций.

23. Для гомогенных газовых реакций первого порядка энтропия активации часто бывает незначительной и ею можно пренебречь. Полагая, что $\Delta S^{\neq} = 0$, определите константу скорости и время полупревращения исходного вещества при комнатной температуре (300 К), если для реакции теплота активации: а) $63 \cdot 10^3$ Дж/моль; б) $84 \cdot 10^3$ Дж/моль; в) $105 \cdot 10^3$ Дж/моль.

24. Изучалась скорость реакции

$$SO_2 + 0{,}5\ O_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} SO_3$$

Получены константы скоростей прямой и обратной реакций при различных температурах:

T, К	873	879	898	933	938	947
k_1, мин$^{-1}$	82,5	92,0	132,0	196,0	209,0	279
k_2, мин$^{-1}$	9,95	11,8	23,8	52,3	58,25	85,60

Вычислите теплоту активации и энтропию активации для прямой и обратной реакций. Проверьте применимость теории переходного состояния в этих температурных пределах.

25. Определите константу скорости димеризации этилена $2C_2H_4 \rightarrow$ $\rightarrow CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$ при 300 К, если стандартные энтропии этилена и активированного комплекса (при $P = 1$ атм), определяемые поступательным, вращательным и колебательным движениями молекул, даны в таблице:

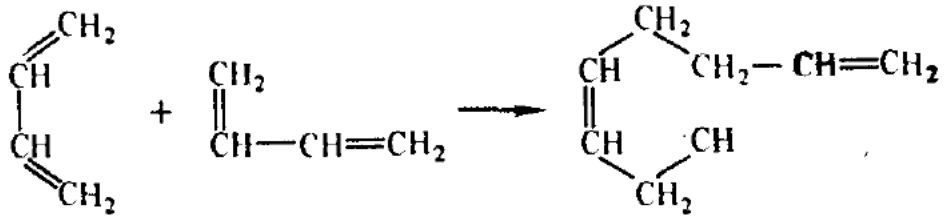
Вещество	Энтропия, Дж/(моль·К)			$\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль·К)	
	$S^0_{пост}$	$S^0_{вращ}$	$S^0_{кол}$	P=const	V=const
$2C_2H_4$	302,63	132,92	5,52	—125,82	
C_4H_8	160,094	136,69	18,39		—41,80

Опытная энергия активации равна $E_{оп} = 146{,}30$ кДж.

26. Частотный фактор для диссоциации димера циклопентадиена в газовой фазе равен $1{,}3 \cdot 10^{13}$ с$^{-1}$, энергия активации 146,30 кДж. Вычислите: а) константу скорости при 373 К; б) энтропию активации.

27. Для гидролиза сульфамидной кислоты константа скорости реакции $k = 1{,}16 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с) при 363 К, энергия активации $E = 127{,}49$ кДж/моль. Рассчитайте $\Delta A^{\neq}$, $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$ реакции.

28. Соединение двух молекул бутадиена приводит к образованию 3-винилциклогексана:



Предполагается, что активированный комплекс имеет структуру бирадикала $CH_2—CH = CH—CH_2—CH_2—CH—CH = CH_2$, который замыкается в кольцо соединением двух свободных валентностей. Вычислите константу скорости димеризации бутадиена [см^3/(моль·с)] при 600 К, если опытное значение энергии активации равно $E_{оп} = 99{,}024$ кДж/моль. Стандартные энтропии даны в таблице:

Вещество	Энтропия, Дж/(моль·К)			$\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль·К)	
	$S^0_{пост}$	$S^0_{вращ}$	$S^0_{кол}$	P=const	V=const
$2C_4H_6$	339,42	270,86	132,09	—119,13	
C_8H_{12}	182,67	214,85	183,92		—71,06

29. Покажите, что при расчете скорости димеризации этилена $2C_2H_4 \rightarrow C_4H_8$ энтропийный член близок к значению стерического множителя в теории столкновений. Опытное значение энергии активации равно $E_{оп} = 146{,}30$ кДж/моль, эффективный диаметр молекулы этилена при 300 К $\sigma = 4{,}9 \cdot 10^{-8}$ см, а опытное значение константы скорости димеризации $k = 1{,}08 \cdot 10^{-14}$ см^3/(моль·с). Стандартная энтропия этилена и активированного комплекса при давлениях, равных единице, приведена в таблице:

Вещество	Энтропия, Дж/(моль·К)			$\Delta S^{\neq}$, Дж/(моль·К)	
	$S^0_{пост}$	$S^0_{вращ}$	$S^0_{кол}$	P=const	V=const
$2C_2H_4$	302,63	132,92	5,52	—125,82	—41,80
C_4H_8	139,20	136,69	18,39		

30. Рассчитайте константу скорости для реакции рекомбинации метильных радикалов при 473 К (реакция второго порядка), если энергия активации равна нулю, диаметр столкновения — $2{,}03 \cdot 10^{-8}$ см по теории столкновений неупругих шаров, энтропия активации — 8,4 Дж/(моль·К) по теории абсолютных скоростей реакций. За стандартное состояние принять 1 моль/см^3.

31. Реакция A + B + C → D протекает по механизму

$$A + B \rightleftarrows AB \quad (I) \qquad AB + C \rightleftarrows D \quad (II)$$

Стадия (I) представляет собой обратимую реакцию. Покажите, что зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением

$$k = k_0 e^{-(E_a + \Delta H)/RT},$$

где ΔH — изменение энтальпии в стадии (I).

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

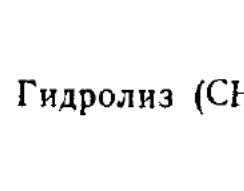
1. Химическая реакция протекает в условиях, указанных в таблице (см. с. 412). Определите с помощью теории столкновения ту кинетическую характеристику реакции, которая отсутствует в соответствующем варианте.

2. Определите энергию активации E_a реакции, для которой по опытным данным при T, К и парциальном давлении $1{,}01 \cdot 10^5$ Па известна константа скорости реакции k. Стерический фактор принять равным 1. Полученную энергию активации и диаметр молекул сравните со значениями, приведенными в справочниках. (Считайте диаметр атомов равным диаметру молекулы, диаметр молекул считайте исходя из критических или кинетических данных.)

№ варианта	Реакция	T, К	Константа скорости	Энергия активации E, кДж/моль	Стерический фактор p	Диаметр реагирующих частиц $\sigma_{ср}$, см	Ответ
1	$2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$	627	$1{,}81 \cdot 10^3$ см^3/(моль·с)	111,2	0,019	?	$3{,}12 \cdot 10^{-8}$ см
2	$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$	700	?	165,44	0,47	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$	70,24 см^3/(моль·с)
3	$CH_3I + C_2H_5ONa \longrightarrow CH_3OC_2H_5 + NaI$ (в этиловом спирте)	291	$4{,}96 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с)	?	0,8	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$ $2{,}64 \cdot 10^{-8}$ $2{,}74 \cdot 10^{-8}$	80,75 кДж
4	$CH_3COCH_3 = C_2H_4 + CO + H_2$ $P = 760$ мм рт. ст.	835	?	286,3	$3{,}4 \cdot 10^{-5}$	$5{,}0 \cdot 10^{-8}$	$5{,}21 \cdot 10^{-9}$ с$^{-1}$
5	$CH_3OCH_3 \longrightarrow CH_4 + H_2 + CO$ $P = 550$ мм рт. ст.	1050	$0{,}54 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$	?	$2 \cdot 10^{-5}$	$4{,}5 \cdot 10^{-8}$	255,96 кДж
6	$C_2H_5Br + (C_2H_5)_3N \longrightarrow (C_2H_5)_4NBr$ (в ацетоне)	333	?	50,32	$4{,}9 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$ $5 \cdot 10^{-8}$	
7	$C_2H_4 + H_2 \longrightarrow C_2H_8$	787	$1{,}77 \cdot 10^{-2}$ л/(моль·с)	?	0,05	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$ $2{,}0 \cdot 10^{-8}$	177,6 кДж
8	$CH_3NNCH_3 \longrightarrow C_2H_8 + N_2$ $P = 487$ мм рт. ст.	603	$2{,}96 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$	219,199	?	$3{,}98 \cdot 10^{-8}$	$p = 14{,}2 \cdot 10^6$
9	$N_2O \longrightarrow N_2 + \frac{1}{2}O_2$ $P = 810$ мм рт. ст.	1085	$5{,}7 \cdot 10^{-4}$ с$^{-1}$	?	1	$3{,}3 \cdot 10^{-8}$	256,75 кДж
10	$C_3H_7I + (CH_3)_2NH \longrightarrow (CH_3)_2C_3H_7NHI$ (в этиловом спирте)	333	$2{,}75 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с)	629,93	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$\sigma_1 = \sigma_2$	$7{,}84 \cdot 10^{-8}$ см
11	$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$	1440,2	?	100,32	1	$3{,}5 \cdot 10^{-8}$	$3{,}47 \cdot 10^{-7}$ л/(моль·с)
12	$2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$	627	$1{,}81 \cdot 10^3$ см^3/(моль·с)	?	0019	$3{,}55 \cdot 10^{-8}$	127,63 кДж
13	$2Cl_2O \longrightarrow 2Cl_2 + O_2$	384	?	91,86	1	$4{,}8 \cdot 10^{-8}$	93,43 см^3/(моль·с)
14	$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$	716	?	186,43	1	$3{,}5 \cdot 10^{-8}$	$2{,}50 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с)
15	$SO_2Cl_2 \longrightarrow SO_2 + Cl_2$	552,3	$2{,}742 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$	?	1	$3{,}8 \cdot 10^{-8}$	—
16	$C_2H_2 + H \longrightarrow C_2H_3$	277,5	$2{,}19 \cdot 10^{-14}$ см·молекул$^{-1}$·с$^{-1}$	?	$4{,}47 \cdot 10^{-4}$	$2{,}72 \cdot 10^{-8}$	—
17	$CH_3CO{-}CH_3 \longrightarrow C_2H_4 + CO + H_2$ $P = 760$ мм рт. ст.	835	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$ с$^{-1}$	286,33	$3{,}48 \cdot 10^{-6}$	?	$5 \cdot 10^{-8}$ см

№ варианта	Реакция	T, К	k
1	$H + HD \longrightarrow HD + H$	1000,2	$0{,}68 \cdot 10^{-9}$ л/(с·моль)
2	$H + HD \longrightarrow H_2 + D$	1000,2	$0{,}95 \cdot 10^{-9}$ л/(с·моль)
3	$H + D_2 \longrightarrow HD + D$	1000,2	$1{,}2 \cdot 10^{-12}$ л/(с·моль)
4	$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$	647,2	0,0140 л/(мин·моль)
5	$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$	629,2	0,00676 л/(мин·моль)
6	$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$	847,7	$8{,}56 \cdot 10^{12}$ л/(мин·моль)
7	$H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$	771,2	$3{,}6 \cdot 10^{-4}$ л/(мин·моль)
8	$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$	829,2	$2{,}11 \cdot 10^{-5}$ л/(мин·моль)
9	$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$	556,2	$0{,}942 \cdot 10^{-6}$ л/(мин·моль)
10	$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$	666,2	$0{,}588 \cdot 10^{-3}$ л/(мин·моль)
11	$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$	683,2	0,00137 л/(мин·моль)
12	$D + H_2 \longrightarrow DH + D$	1000,2	$1{,}0 \cdot 10^{-9}$ л/(с·моль)
13	$D + H_2 \longrightarrow DH + H$	1000,2	$2{,}5 \cdot 10^{-9}$ л/(с·моль)
14	$D + DH \longrightarrow D_2 + H$	1000,2	$0{,}79 \cdot 10^{-9}$ л/(с·моль)
15	$T + H_2 \longrightarrow HT + H$	1000,2	$2{,}2 \cdot 10^{-9}$ л/(с·моль)
16	$T + D_2 \longrightarrow DT + D$	1000,2	$1{,}2 \cdot 10^{-9}$ л/(с·моль)
17	$2NO \longrightarrow N_2 + O_2$	1893,2	$19{,}18 \cdot 10^{-1}$ л/(с·моль)
18	$2NO \longrightarrow N_2 + O_2$	1628,2	$38{,}43 \cdot 10^{1}$ л/(с·моль)
19	$2NO \longrightarrow N_2 + O_2$	1473,2	$62{,}46 \cdot 10^{3}$ л/(с·моль)
20	$2NO \longrightarrow N_2 + O_2$	1235,2	$39{,}82 \cdot 10^{3}$ л/(с·моль)
21	$2NO \longrightarrow N_2 + O_2$	1259,2	$6{,}72 \cdot 10^{3}$ л/(с·моль)
22	$N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$	571,2	$2{,}03 \cdot 10^{-3}$ л/(мин·моль)
23	$N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$	611,4	$286 \cdot 10^{-3}$ л/(мин·моль)
24	$N_2O_5 \longrightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$	581,4	7,9 л/(мин·моль)
25	$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$	1351,2	$110{,}9 \cdot 10^{3}$ л/(мин·моль)
26	$2N_2O \longrightarrow 2N_2 + O_2$	1441,2	977,0 л/(мин·моль)

3. Для реакции (А), протекающей по n-му порядку, известны константы скорости при различных температурах. [Для реакции $n = 1$ k имеет размерность $с^{-1}$, а для $n = 2$ размерность k будет $см^3/(с \cdot моль)$.] Рассчитайте: а) энергию активации; б) предэкспоненциальный множитель; в) теплоту активации; г) энтропию активации; д) температурный коэффициент скорости реакции.

№ варианта	Реакция (*A*)	T, К	k
1	 Гидролиз $(CH_2)_6C$ в 80%-ном этаноле $n = 1$	273 298 308 318	$1{,}06 \cdot 10^{-5}$ $3{,}19 \cdot 10^{-4}$ $9{,}86 \cdot 10^{-4}$ $2{,}92 \cdot 10^{-3}$
2	$N_2O \longrightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$ $n = 1$	273,1 288,1 283,1 298,1 308,1 313,1 318,1	$7{,}87 \cdot 10^{-7}$ $1{,}05 \cdot 10^{-5}$ $1{,}76 \cdot 10^{-5}$ $3{,}38 \cdot 10^{-5}$ $1{,}35 \cdot 10^{-4}$ $2{,}47 \cdot 10^{-4}$ $4{,}98 \cdot 10^{-4}$

Продолжение табл.

№ варианта	Реакция (*A*)	*T*, K	*k*
		323,1	$7{,}59\cdot10^{-4}$
		328,1	$1{,}50\cdot10^{-3}$
		338,1	$4{,}87\cdot10^{-3}$
3	Разложение ацетодикарбоксильной кислоты в водном растворе, $n=1$	273,2	$2{,}46\cdot10^{-5}$
		293,2	$47{,}5\cdot10^{-5}$
		333,2	$5480\cdot10^{-5}$
		273,2	$7{,}67\cdot10^{-7}$
4	$C_2H_5Br\longrightarrow C_2H_4+HBr$, $n=1$	298,2	$3{,}46\cdot10^{-5}$
		308,2	$1{,}46\cdot10^{-4}$
		318,2	$4{,}98\cdot10^{-4}$
		328,2	$1{,}50\cdot10^{-3}$
		338,2	$4{,}87\cdot10^{-3}$
5	$C_2H_5Br\longrightarrow C_2H_4+HBr$, $n=1$	750	$4{,}539\cdot10^{-8}$
		760	$7{,}194\cdot10^{-8}$
		770	$1{,}125\cdot10^{-2}$
		780	$1{,}741\cdot10^{-2}$
		790	$2{,}667\cdot10^{-2}$
		800	$4{,}140\cdot10^{-2}$
6	$N_2O_4\longrightarrow 2NO_2$, $n=1$	300	$3{,}288\cdot10^{6}$
		310	$6{,}652\cdot10^{6}$
		320	$1{,}259\cdot10^{7}$
		330	$2{,}398\cdot10^{7}$
		340	$4{,}295\cdot10^{7}$
		350	$7{,}447\cdot10^{7}$
7	*цикло*-$(CH_3CHO)_3\longrightarrow 3CH_3CHO$, $n=1$	500	$5{,}175\cdot10^{-5}$
		510	$1{,}238\cdot10^{-4}$
		520	$2{,}345\cdot10^{-4}$
		530	$6{,}455\cdot10^{-4}$
		540	$1{,}404\cdot10^{-3}$
		550	$2{,}994\cdot10^{-3}$
8	$CH_3CH=CHCH_3+HBr\longrightarrow CH_3CH_2CHBrCH_3$, $n=2$	300	$7{,}638\cdot10^{-7}$
		310	$2{,}055\cdot10^{-6}$
		320	$6{,}309\cdot10^{-6}$
		330	$1{,}888\cdot10^{-5}$
		340	$5{,}188\cdot10^{-5}$
		350	$5{,}902\cdot10^{-4}$
		360	$3{,}020\cdot10^{-4}$
9	$H_2+C_2H_4\longrightarrow C_2H_6$, $n=2$	600	$7{,}413\cdot10^{-3}$
		610	$1{,}343\cdot10^{-2}$
		620	$2{,}38\cdot10^{-2}$
		630	$4{,}149\cdot10^{-2}$
		640	$7{,}145\cdot10^{-2}$
		650	$7{,}586\cdot10^{-1}$
		660	$1{,}995\cdot10^{-1}$
		500	$7{,}834\cdot10^{-4}$
10	$H_2+I_2\longrightarrow 2HI$, $n=2$	510	$1{,}714\cdot10^{-3}$
		520	$0{,}243\cdot10^{-3}$
		530	$7{,}48\cdot10^{-3}$
		540	$1{,}503\cdot10^{-2}$
		550	$2{,}930\cdot10^{-2}$
		560	$5{,}610\cdot10^{-2}$

№ варианта	Реакция (*A*)	*T*, K	*k*
11	$HI + CH_3I \longrightarrow CH_4 + I_2$ $n = 2$	400	$9{,}954 \cdot 10^{-5}$
		410	$2{,}780 \cdot 10^{-4}$
		420	$7{,}396 \cdot 10^{-4}$
		430	$1{,}884 \cdot 10^{-3}$
		440	$4{,}592 \cdot 10^{-3}$
		450	$5{,}370 \cdot 10^{-3}$
		460	$2{,}427 \cdot 10^{-2}$
12	$2HI \longrightarrow H_2 + I_2$ $n = 2$	500	$2{,}938 \cdot 10^{-6}$
		510	$7{,}096 \cdot 10^{-5}$
		520	$1{,}652 \cdot 10^{-5}$
		530	$3{,}732 \cdot 10^{-5}$
		540	$8{,}185 \cdot 10^{-5}$
		550	$1{,}742 \cdot 10^{-4}$
		560	$3{,}606 \cdot 10^{-4}$
13	$2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$ $n = 2$	350	$1{,}119 \cdot 10^{-4}$
		360	$4{,}130 \cdot 10^{-4}$
		370	$1{,}119 \cdot 10^{-3}$
		380	$2{,}999 \cdot 10^{-3}$
		390	$7{,}499 \cdot 10^{-3}$
		400	$1{,}786 \cdot 10^{-2}$
		410	$4{,}083 \cdot 10^{-2}$
14	$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \longrightarrow$ $\longrightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ $n = 2$ (растворитель H_2O)	280	24,378
		290	48,865
		300	93,540
		310	122,460
		320	216,272
		330	216,272
15	$CH_3Br + NaI \longrightarrow CH_3I + NaBr$ $n = 2$ (растворитель H_2O)	280	$8{,}395 \cdot 10^{-2}$
		290	$2{,}075 \cdot 10^{-1}$
		300	$7{,}55 \cdot 10^{-1}$
		310	2,032
		320	5,152
		330	1,233
16	$2H_2C=HC-HC=CH_2 \longrightarrow$ $\longrightarrow CH_2=C(CH_2-CH_2-CH_3)(CH_2-CH=CH_2)$ $n = 2$	503	0,531
		513	0,751
		523	1,19
		527	1,40
		530	1,70
		540	2,43
		555	4,18
		578	9,85
		606	25,4
		622	44,5
		642	84,4
17	$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$ $n = 2$	973	$0{,}14 \cdot 10^{-4}$
		1023	$0{,}28 \cdot 10^{-4}$
		1073	$0{,}14 \cdot 10^{-3}$
		1221	0,012
		1273	0,018
		1323	0,024

ГЛАВА XXV
КИНЕТИКА ФОТОХИМИЧЕСКИХ И ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

Основные уравнения и символы

[К., с. 658—680; Г., т. 2, с. 183—254]

Изменение интенсивности светового потока, прошедшего через слой раствора толщиной l, выражается законом Ламберта—Бугера—Бера

$$I = I_0 e^{-knl}, \qquad (XXV.1)$$

где I — интенсивность светового потока после поглощения в слое раствора толщиной l см; I_0 — интенсивность светового потока до прохождения поглощающего слоя; k — молекулярный коэффициент поглощения; n — число поглощающих молекул в 1 см^3.

Энергия, поглощенная средой, выражается законом Вант-Гоффа

$$E = I_0 (1 - e^{-knl}), \qquad (XXV.2)$$

где E — количество энергии, поглощенной за единицу времени.

Количественной характеристикой фотохимических реакций является квантовый выход γ реакции, т. е. число прореагировавших молекул на один поглощенный квант светового потока (закон Штарка—Эйнштейна). Этот закон постулирует, что на один поглощенный квант света приходится одна претерпевшая превращение молекула, т. е. с точки зрения этого закона $\gamma = 1$. Однако γ учитывает число превращенных частиц, полученных и во вторичных, чисто химических актах превращения:

$$\gamma = n_p / n_a, \qquad (XXV.3)$$

где γ — квантовый выход; n_p — число молекул в единице объема, которые прореагировали в результате поглощения кванта светового потока за единицу времени; n_a — число квантов светового потока, поглощенных в единицу времени тем же единичным объемом раствора, $n_a = E/h\nu$.

Кинетическое уравнение (для первичного фотохимического акта или для нецепного фотохимического процесса)

$$-\frac{dn}{dt} = \gamma \frac{I_0}{h\nu} (I_0 - e^{-knl}). \qquad (XXV.4)$$

Скорость цепной реакции по какому-либо компоненту равна скорости той стадии продолжения цепи, в которой образуется или расходуется рассматриваемый компонент. Так, если звено цепи состоит из двух элементарных реакций, в каждой из которых расходуются исходные вещества и образуются продукты реакции

$$R_1^{\cdot} + A_1 \rightarrow B_1 + R_2^{\cdot}; \quad R_2^{\cdot} + A_2 \rightarrow B_2 + R_1^{\cdot},$$

где $R_i^{\cdot}$ — свободные радикалы, то скорость цепной неразветвленной реакции описывается уравнением

$$-\frac{d[A_1]}{dt}=\frac{d[B_1]}{dt}=k_1[R_i^{\cdot}][A], \qquad (XXV.5)$$

$$-\frac{d[A_2]}{dt}=\frac{d[B_2]}{dt}=k_2[R_2^{\cdot}][A_2].$$

При написании дифференциальных уравнений для концентраций свободных радикалов следует учитывать скорости процессов зарождения и обрыва цепей. Как правило, в результате зарождения образуется какой-либо один из свободных радикалов, участвующих в цепном процессе, например $R_i^{\cdot}$. Обозначив скорость зарождения через w_0, скорости гибели свободных радикалов — через w_{r_1} и w_{r_2}, можно написать

$$\frac{d[R_i^{\cdot}]}{dt}=w_0-k_1[R_i^{\cdot}][A_1]+k_2[R_2^{\cdot}][A_2]-w_{r_1}, \qquad (XXV.6)$$

$$\frac{d[R_2]}{dt}=k_1[R_i^{\cdot}][A_1]-k_2[R_2^{\cdot}][A_2]=w_{r_2}, \qquad (XXV.7)$$

где w_0 представляет собой функцию концентрации исходных веществ или каких-либо инициирующих добавок и не зависит от концентрации свободных радикалов; w_{r_1} и w_{r_2} — функции концентраций свободных радикалов. Поскольку свободные радикалы являются высокоактивными промежуточными частицами, их концентрацию практически на всем протяжении процесса можно считать стационарной, т. е.

$$w_0=w_{r_1}+w_{r_2}. \qquad (XXV.8)$$

В стационарном режиме скорость зарождения цепи равна скорости гибели цепи. Если принять, что обрыв цепи идет только на одном из свободных радикалов при достаточно длинных кинетических цепях, т. е. $\nu > 10$, то соотношение (XXV.8) преобразуется:

$$w_0=w_r; \qquad (XXV.9)$$

для линейного обрыва цепи

$$w_0=k_3[R_i]. \qquad (XXV.10)$$

Скорость цепной неразветвленной реакции для линейного обрыва цепи будет

$$w=k_i\,(w_0/k_3)\,[A_i],$$

а для квадратичного обрыва цепи

$$w_0=2k_3[R_i]^2 \qquad (XXV.11)$$

и

$$w=k_i\sqrt{w_0/2k_3}\,[A_i],$$

где k_3 — константа скорости реакции обрыва цепи.

Стадия продолжения цепи, протекающая с участием свободного радикала, на котором происходит основной обрыв цепи, является лимитирующей стадией звена цепи и индекс i относится к лимитирующей стадии продолжения цепи. Длина цепи ν цепной неразветвленной реакции равняется скорости цепной реакции, деленной на скорость обрыва цепи (или на скорость зарождения цепи). Поэтому для линейного обрыва цепи

$$\nu = (k_i/k_3)\,[A_i], \qquad \text{(XXV.12)}$$

а для квадратичного обрыва цепи

$$\nu = \frac{k_i}{\sqrt{2kw_0}}\,[A_i]. \qquad \text{(XXV.13)}$$

Порядок цепных реакций по отдельным компонентам и эффективную константу скорости можно определить по данным кинетики накопления продуктов или по расходованию исходных веществ. Эффективная константа представляет собой комбинацию констант скоростей зарождения, продолжения и обрыва цепей. Зависимость эффективной константы скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса. При этом для линейного обрыва цепей измеряемая эффективная энергия активации определяется по уравнению

$$E_{эфф} = E_0 + E_1 - E_3, \qquad \text{(XXV.14)}$$

где E_0 — энергия активации зарождения цепи; E_1 — энергия активации реакции продолжения цепи, протекающей с участием менее активного свободного радикала; E_3 — энергия активации обрыва цепи. Аналогично для квадратичного обрыва цепей будет

$$E_{эфф} = 1/2\,E_0 + E_1 - 1/2\,E_3. \qquad \text{(XXV.15)}$$

Скорость разветвленной цепной реакции может быть описана уравнением

$$\frac{\mathrm{d}\,n}{\mathrm{d}\,t} = w_0 + \varphi\,n, \qquad \text{(XXV.16}$$

где n — суммарная концентрация свободных валентностей; w_0 — скорость зарождения цепи; φ — разность скоростей разветвления и обрыва цепи. Если оба эти процесса первого порядка по концентрации свободных радикалов, то скорости их могут быть записаны в виде fn и qn, тогда

$$\frac{\mathrm{d}\,n}{\mathrm{d}t} = w_0 - (q - f)\;n. \qquad \text{(XXV.17)}$$

В таком виде уравнение (XXV.17) описывает разветвленные реакции. Если $q > f$, то в системе устанавливается стационарная концентрация свободных радикалов:

$$n = w_0/(q - f). \qquad \text{(XXV.18)}$$

Наличие реакции разветвления приводит лишь к увеличению стационарной концентрации, что эквивалентно уменьшению скорости обрыва при $f = 0$. Тогда в системе протекает стационарная цепная реакция, по своим кинетическим закономерностям не отличающаяся от цепных неразветвленных реакций. Если $f > q$, $f - q = \varphi > 0$, то интегрирование уравнения (XXV.16) дает

$$n = \frac{w_0}{\varphi} (e^{\varphi t} - 1) \qquad \text{(XXV.19)}$$

или при $\varphi t > 1$

$$n = \frac{w_0}{\varphi} e^{\varphi t} = A e^{\varphi t}. \qquad \text{(XXV.20)}$$

Из уравнения (XXV.20) видно прогрессивное нарастание концентрации свободных радикалов, а следовательно, и скорости цепной реакции. Через каждые $1/\varphi$ с концентрация свободных радикалов, а следовательно, и скорость цепной реакции возрастают в e раз и за время нескольких интервалов $1/\varphi$ практически полное отсутствие реакции сменяется взрывным протеканием процессов. Для разветвленных цепных реакций характерно наличие двух резко различающихся режимов протекания процесса. Если скорость обрыва больше скорости разветвления цепей, то обеспечивается стационарный режим процесса, причем скорость процесса неизмеримо мала. Если скорость обрыва меньше скорости разветвления, то развивается нестационарный автоускоряющийся процесс, заканчивающийся цепным воспламенением смеси. Переход от условия $q > f$ к условию $f > q$ может произойти при незначительном изменении одного из параметров, определяющих скорости обрыва или разветвления цепи: давления, температуры, состава смеси, размера реакционного сосуда, состояния стенок сосуда. Таким образом, незначительное изменение одного из параметров может вызвать переход от неизмеримо медленной стационарной реакции к быстрому взрывному процессу или наоборот. Такие явления в химической кинетике называют предельными или критическими. Параметр, при котором происходит переход от одного режима к другому, называют пределом воспламенения.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. На основе следующих данных оцените квантовый выход разложения уранилоксалата для каждой длины волны:

Длина волны, нм	Доля разложившегося оксалата	Число разложившихся молекул·10^{-18}	Число поглощенных фотонов·10^{-18}
365,5	0,0592	6,18	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

Р е ш е н и е. Рассчитаем квантовый выход по уравнению (XXV.3) при 365,3 нм:

$$\gamma = \frac{\text{Число разложившихся молекул}}{\text{Число поглощенных фотонов}} = \frac{6{,}18 \cdot 10^{18}}{10{,}58 \cdot 10^{16}} = 0{,}584.$$

Для остальных измерений γ равен 0,483; 0,576; 0,577 соответственно.

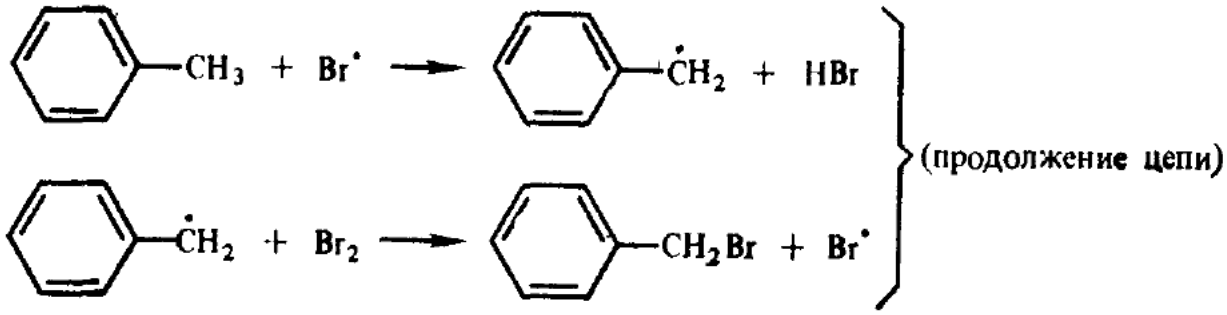
2. Фотохимическое бромирование толуола протекает по следующему брутто уравнению:

$$Br_2 + C_6H_5CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5 + HBr + C_2H_5CH_2Br$$

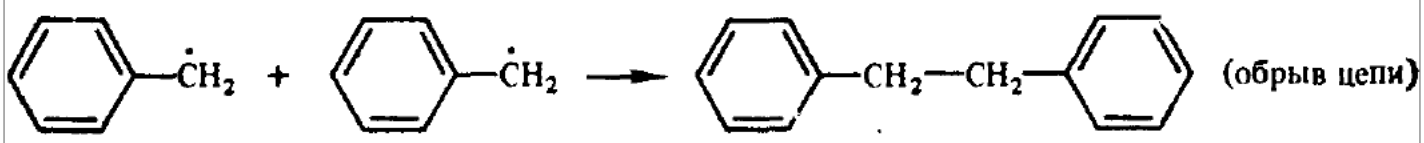
Реакция протекает по цепному механизму, на что указывает высокий квантовый выход. Напишите схему механизма цепной реакции, если обрыв цепи происходит на свободном радикале бензила, а свободные радикалы образуются при фотохимическом распаде Br_2. Напишите стехиометрическое уравнение цепной реакции, если длина цепи ν. Определите, сколько молекул Br_2, $C_6H_5CH_3$ расходуется и сколько молекул $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$, HBr и $C_6H_5CH_2Br$ образуется в одной цепи, если ее длина $\nu = 50$.

Р е ш е н и е. Цепные реакции являются сложными реакциями и, строго говоря, не могут быть описаны одним стехиометрическим уравнением. Это объясняется тем, что часто обрыв цепей приводит к появлению некоторых побочных веществ. Реакция бромирования толуола протекает по следующему механизму:

$$Br_2 + h\nu \longrightarrow 2Br^{\bullet} \quad \text{(реакция зарождения)}$$



Согласно условию обрыв цепи происходит на радикале бензила



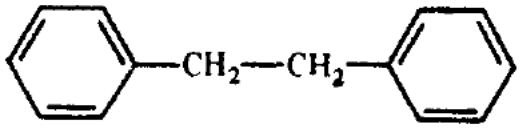
Так как длина цепи ν, то $(\nu + 1)$-е звено окажется неполным. В результате этого на последнем звене израсходуется молекула толуола, образуется молекула HBr, но не образуется бензил бромида и не израсходуется молекула Br_2. Если еще учесть, что половина молекулы

Br_2 была израсходована в процессе зарождения цепи, то полное уравнение процесса можно записать в виде

$$(\nu+{}^1/_2)\ Br_2+(\nu+1)\ C_6H_5CH_3 \rightarrow {}^1/_2\ C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5+$$
$$+(\nu+1)\ HBr+\nu C_6H_5CH_2Br$$

Это уравнение можно рассматривать как стехиометрическое уравнение цепной реакции. В отличие от обычных стехиометрических уравнений величина ν зависит от условий протекания реакции.

Определяем число молекул, образовавшихся и израсходованных при $\nu = 50$:

$50 \cdot {}^1/_2\ Br_2$; $51 C_6H_5CH_3$; ${}^1/_2$  $51\ HBr$; $50\ C_6H_5CHBr$

3. Кинетика фотохимического хлорирования муравьиной кислоты в газовой фазе описывается дифференциальным уравнением

$$-\frac{d\,[Cl_2]}{dt} = k\,[Cl_2]\,[HCOOH].$$

Реакция цепная, на что указывает высокий квантовый выход. Составьте дифференциальное уравнение, если реакция идет по следующей схеме:

$$Cl_2 + h\nu \xrightarrow{k_0} 2Cl\cdot \quad \text{(зарожденне цепи)},$$

$$\left.\begin{aligned} Cl\cdot + HCOOH &\xrightarrow{k_1} HCl + \cdot COOH \\ Cl_2 + \cdot COOH &\xrightarrow{k_2} HCl + CO_2 + Cl\cdot \end{aligned}\right\} \text{(продолжение цепи)}$$

$$Cl\cdot + \text{стенка} \xrightarrow{k_3} Cl_{адс} \quad \text{(обрыв цепи)}.$$

Р е ш е н и е. Скорость данной цепной реакции определяем по формуле

$$w = k_i \frac{w_0}{k_3}\ [A_i].$$

Так как цепь обрывается на атоме Cl, то можно считать, что $k_i = k_1$, $[A_i] = [HCOOH]$. Так как $w_0 = k_0\,[Cl_2]$, то

$$w = \frac{k_0\,k_1}{k_3}\ [Cl_2]\ [HCOOH].$$

Отсюда

$$k = k_0 k_1 / k_3.$$

4. Фотохимическое окисление 5 М дибензилового эфира $(C_6H_5CH_2)_2O$ в жидкой фазе молекулярным кислородом развивается по следующей схеме:

$$RH\cdot + h\nu \xrightarrow{k_0} R\cdot \quad \text{(зарождение цепи)},$$

$$\left.\begin{aligned} R\cdot + O_2 &\xrightarrow{k_1} RO_2\cdot \\ RO\cdot_2 + RH &\xrightarrow{k_2} ROOH + R\cdot \end{aligned}\right\} \text{(продолжение цепи)},$$

$$RO\cdot_2 + RO\cdot_2 \xrightarrow{k_3} \text{(обрыв цепи)}.$$

Реакция идет с энергией активации $E = 28{,}5$ кДж при интенсивности светового потока 10^{-7} $E\cdot л^{-1}\cdot с^{-1}$ и со скоростью $w = 9{,}5\cdot 10^{-6}$ моль$\cdot л^{-1}\cdot с^{-1}$. Скорость зарождения цепи, измеренная методом ингибиторов, $w_0 = 9\cdot 10^{-8}$ моль$\cdot л^{-1}\cdot с^{-1}$. Реакция окисления дибензилового эфира при инициировании *азо-изо*-бутиронитрилом имеет энергию активации $E = 93{,}6$ кДж, энергия активации распада *азо-изо*-бутиронитрила 128,9 кДж. Рассчитайте длину цепи и энергию активации каждой стадии.

Р е ш е н и е. Кинетика цепной неразветвленной реакции описывается уравнением

$$w = k_1 \sqrt{w_0/2k_3}\,[A_i].$$

Так как $[A_i] = [RH]$, $k_i = k_2$, то $w = \dfrac{k_2}{\sqrt{2k_3}}\sqrt{w_0}\,[RH]$. Отсюда

$$\frac{k_2}{\sqrt{k_3}} = \frac{\sqrt{2}\cdot 9{,}5\cdot 10^{-6}}{\sqrt{9\cdot 10^{-8}\cdot 5}} = 8{,}9\cdot 10^{-3} \text{ моль}^{-1/2}\cdot л^{1/2}\cdot с^{-1/2}.$$

Длина цепи реакции будет $\nu = w/w_0 = 105$. Энергия активации $E = {}^1/_2 E_0 + E_2 - {}^1/_2 E_3$. Так как фотохимическое инициирование является элементарной фотохимической реакцией, то ее энергия активации равна нулю. Следовательно,

$$E_2 - {}^1/_2 E_3 + 28{,}5 \text{ кДж}.$$

Так как

$$E_2 - 0{,}5\,E_3 = E - 0{,}5\,E_0 = 93{,}6 - 0{,}5\cdot 128{,}9 = 28{,}9 \text{ кДж}.$$

Поскольку энергия активации процессов рекомбинации и диспропорционирования свободных радикалов близка к нулю, то полученная величина $E_2 - 0{,}5E_3 \approx E_2$.

5. В цилиндрическом кварцевом сосуде диаметром 4 см, заполненном стехиометрической смесью $2H_2 + O_2$, под давлением 10 мм рт. ст. и при температуре 788 К протекает цепная реакция. Рассчитайте константу скорости гибели атомов H, если эффективность захвата атомов H кварцем составлет $\mathscr{E}_H = 1{,}3\cdot 10^{-3}$. Диаметр атомов водорода $\sigma_H + 1{,}90\cdot 10^{-8}$ см, молекул водорода $\sigma_{H_2} = 2{,}40\cdot 10^{-8}$ см, молекул кислорода $\sigma_{O_2} + 2{,}98\cdot 10^{-8}$ см.

Р е ш е н и е. Для цилиндрического сосуда константа скорости обрыва цепей равна

$$k_{\Gamma} = \frac{1}{(r^2/8D) + (2r/\mathscr{E}\bar{u})},$$

где r — радиус сосуда; D — коэффициент диффузии; $\mathscr{E}$ — эффективность захвата; u — относительная скорость движения атомов.

Коэффициент диффузии рассчитываем по формуле молекулярно-кинетической теории газов

$$D = {}^1/_3\ \bar{u}\ \lambda,$$

где $\bar{u}$ — скорость движения частиц; λ — длина свободного пробега;

$$\lambda = \bar{u} / \sum_i \sigma_i\, \bar{u}_i\, n_i,$$

где σ_i — сечение соударений свободного радикала с i-й частицей из числа всех частиц, присутствующих в реакционном сосуде; n_i — число i-частиц в 1 см^3; $\bar{u}$ — относительная скорость движения свободных радикалов и i-х частиц. Для данной системы

$$D = \frac{1}{3}\ \frac{\bar{u}^2}{\sigma_1\, \bar{u}_1\, n_1 + \sigma_2\, \bar{u}_2\, n_2};$$

относительные скорости движения H и H_2

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M^*}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 788}{3{,}14 \cdot 0{,}66}} = 5{,}05 \cdot 10^5 \text{ см/с},$$

относительная скорость движения H и O_2

$$\bar{u}_2 = \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 788}{3{,}14 \cdot 0{,}97}} = 4{,}2 \cdot 10^5 \text{ см/с}.$$

Число молекул H_2 и O_2 в 1 см^3 будет:

$$n_1 = P\ \frac{2}{3}\ \frac{0{,}97 \cdot 10^{19}}{T} = 8{,}2 \cdot 10^{15}\, P;$$

$$n_2 = P\ \frac{1}{3}\ \frac{0{,}97 \cdot 10^{19}}{T} = 5{,}1 \cdot 10^{15}\, P.$$

Относительная скорость одной молекулы

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8{,}31 \cdot 10^7 \cdot 788}{3{,}14}} = 4{,}15 \cdot 10^5 \text{ см/с}.$$

Сечения соударений атомов H с H_2 и O_2 равны:

$$\pi \left(\frac{\sigma_H + \sigma_{H_2}}{2} \right) = \pi\, (0{,}95 + 1{,}20)^2\, 10^{-16} = 1{,}45 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2,$$

$$\pi \left(\frac{\sigma_H + \sigma_{O_2}}{2} \right) = \pi\, (0{,}95 + 1{,}49)^2\, 10^{-16} = 1{,}89 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2.$$

Следовательно,

$$D = \frac{1}{3} \frac{(4,15 \cdot 10^5)^2}{1,45 \cdot 10^{-15} \cdot 5,05 \cdot 10^5 \cdot 8,2 \cdot 10^{-15} P + 1,89 \cdot 10^{-15} \cdot 4,1 \cdot 10^{15} \cdot 4,2 \cdot 10^5 P} =$$

$$= \frac{1}{3} \frac{17,22 \cdot 10^5}{60P + 61,51P} = \frac{6,2 \cdot 10^3}{P} \text{ см}^3/\text{с};$$

тогда

$$\frac{r^2}{8D} = \frac{4 \cdot P}{8 \cdot 6,2 \cdot 10^3} = 8 \cdot 10^5 P \text{ с} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ с},$$

$$\frac{2r}{\mathscr{C}\bar{u}} = \frac{4}{1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 4,15 \cdot 10^5} = 7,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}.$$

Отсюда

$$k_\Gamma = \frac{1}{8 \cdot 10^{-4} + 7,4 \cdot 10^{-3}} = \frac{1}{8,2 \cdot 10^{-3} \text{ с}} = 122 \text{ с}^{-1}.$$

ЗАДАЧИ

1. Кварцевый реактор, содержащий бензол, насыщенный 10 % хлора, облучали световым потоком ($\lambda = 313$ нм). Продолжительность облучения 35 мин. В результате реакции был получен гексахлорциклогексан. Определите квантовый выход реакции, если энергия, прошедшая через кварцевый реактор с чистым бензолом, 46,81 Дж, а энергия, прошедшая через реактор во время реакции, 4,25 Дж. Выход C_6H_6Cl составил 1,8 г.

2. При прохождении светового потока с $\lambda = 400$ нм через реактор, в котором протекала реакция по уравнению $CO + Cl_2 = COCl_2$, было получено 100 г фосгена; количество поглощенной газом энергии электромагнитного излучения $E_{абс} = 3 \cdot 10^2$ Дж. Рассчитайте квантовый выход.

3. Определите для образования 1 моль озона при квантовом выходе $\gamma = 2$ количество энергии электромагнитного излучения $\lambda = 207$ нм, которое поглотит кислород, превращаясь в озон: $3O_2 = 2O_3$.

4. Термическое разложение ацетона происходит при 578 К на 25 % за 90,9 с, при 601 К — за 31 с. Фотохимическое разложение осуществляется при длине волны 313 нм с квантовым выходом $\gamma = 2$. Рассчитайте константу скорости мономолекулярного термического разложения ацетона, энергию активации этого процесса и расход энергии электромагнитного излучения (Дж/моль) в фотохимическом процессе. Будет ли общий расход энергии электромагнитного излучения соответствовать вычисленному?

5. Вычислите энергию активации для реакции, протекающей по уравнению

$$CH_2ClCOOH + H_2O = CH_2(OH)COOH + HCl$$

по $k_{353K} = 2{,}22 \cdot 10^{-5}$ и $k_{403K} = 2{,}37 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$ и сравните с энергией, которую получает система при фотохимическом активировании от освещения с длиной волны 253,7 нм, при квантовом выходе $\gamma = 1$. Как изменяется валентность хлора в этой реакции? Как и почему будет изменяться электрическая проводимость во времени?

6. Составьте систему уравнений зарождения и развития цепи в газовой смеси $H_2 + Cl_2$ при фотохимическом процессе. Достаточно ли светового потока от источника с длиной волны $\lambda = 0$ 475,8 нм для инициирования цепи? Каковы тепловые эффекты в элементарных актах? Рассчитайте количество поглощенной лучистой энергии при образовании 1 моль HCl и квантовом выходе $\gamma = 10^5$. Свободные радикалы отметьте точкой.

7. Кинетика фотохимического хлорирования тетрахлорэтилена в растворе CCl_4 описывается уравнением

$$\frac{d[C_2Cl_6]}{dt} = k[Cl_2]^{3/2}.$$

Реакция цепная, на что указывает высокий квантовый выход, а также дробный порядок реакции. Получите приведенное дифференциальное уравнение, если реакция идет по следующей схеме:

$$Cl_2 + h\nu \xrightarrow{k_0} 2Cl\cdot \text{ (зарождение цепи)},$$

$$Cl\cdot + C_2Cl_4 \xrightarrow{k_1} \cdot C_2Cl_5 \text{ (продолжение цепи)},$$

$$\cdot C_2Cl_5 + Cl_2 \xrightarrow{k_2} Cl\cdot + C_2Cl_6$$

$$\cdot C_2Cl_5 + \cdot C_2Cl_5 \xrightarrow{k_3} C_2Cl_6 + C_2Cl_4 \text{ (обрыв цепи)}.$$

8. Кинетика термического распада дихлорэтана в газовой фазе описывается уравнением первого порядка

$$-\frac{d[C_2H_4Cl_2]}{dt} = k[C_2H_4Cl_2].$$

Получите приведенное дифференциальное уравнение, если реакция протекает по следующему механизму:

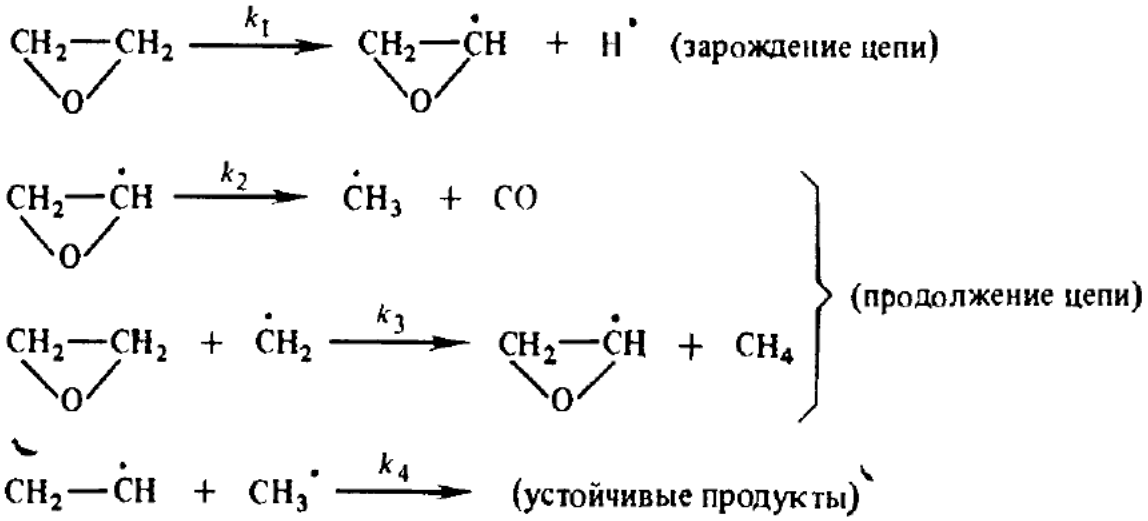
$$C_2H_4Cl_2 \xrightarrow{k_0} \cdot C_2H_4Cl + Cl\cdot \text{ (зарождение цепи)},$$

$$C_2H_4Cl_2 + Cl\cdot \xrightarrow{k_1} \cdot C_2H_3Cl_2 + HCl \text{ (продолжение цепи)},$$

$$\cdot C_2H_3Cl_2 \xrightarrow{k_2} C_2H_3Cl + Cl\cdot$$

$$C_2H_3Cl_2 + \text{стенка} \xrightarrow{k_3} \text{(обрыв цепи)}.$$

9. Для термического разложения окиси этилена был предложен следующий механизм:



Предполагая, что концентрации радикалов стационарны, покажите что реакция разложения имеет первый порядок по окиси этилена.

10. При 300 К распад циклопропана (С) с образованием пропилена (Р) идет через промежуточное образование триметиленового бирадикала (Т):

$$C \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} T + 226{,}8\ \text{кДж};\quad \Delta S^0 \approx 42{,}0\ \text{Дж/(моль·К)};$$

$$T \xrightarrow{k_3} P - 258{,}2\ \text{кДж};\quad \Delta S^0 = 8{,}4\ \text{Дж/(моль·К)};$$

$$C \longrightarrow P - 31{,}4\ \text{кДж/моль};\quad \Delta S^0 = 33{,}6\ \text{Дж/(моль·К)}.$$

Выразите скорость изомеризации через константы k_1, k_2, k_3 (изменением давления пренебречь). Вычислите общую энергию активации изомеризации, если для k_3 энергия активации равна 46,2 кДж/моль, а $E_2 = 16{,}8$ кДж/моль. Рассчитайте среднее время жизни частицы Т в системе, если $k_{02} = 1 \cdot 10^{14}\ \text{с}^{-1}$. Вычислите константу скорости для суммарного распада, если предэкспоненциальный множитель $k_{03} = 2 \cdot 10^{13}\ \text{с}^{-1}$.

11. Реакцию окисления CH_4 кислородом

$$CH_4 + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

проводили при помощи фотосенсибилизации:

$$Hg \xrightarrow{h\nu} Hg^*$$

$$CH_4 + Hg^* \longrightarrow Hg^* + {\cdot}CH_3 + {\cdot}H$$

Радикалы $\cdot CH_3$ реагируют с O_2 с образованием смеси продуктов CO_2, CO, $HC(=O)\cdot$ Основной продукт реакции диоксид углерода CO_2. Ко-

личество прореагировавшего CH_4 $6{,}1 \cdot 10^4$ молекул/с. Энергия электромагнитного излучения $8{,}7 \cdot 10^{-14}$ Дж/с, температура опыта 298 К, $\lambda = 253{,}7$ нм. Определите квантовый выход реакции.

12. Фотосенсибилизированная реакция брома с водородом в избытке H_2 при 423 К представляет собой цепной процесс, протекающий по схеме:

$$Br_2 + h\nu \longrightarrow 2Br \text{ (зарождение цепи)},$$

$$Br + H_2 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} HBr + H \text{ (реакция смешанного второго порядка)},$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{3} HBr + Br \text{ (реакция смешанного второго порядка)},$$

$$Br + Br + H_2 \xrightarrow{4} Br_2 + H_2 \text{ (реакция смешанного третьего порядка)}.$$

Пользуясь методом стационарных концентраций, выразите стационарные концентрации атомов H и Br через концентрации других продуктов, константы скоростей и скорость реакции инициирования. Напишите дифференциальное уравнение для стационарной скорости образования HBr. Вычислите квантовый выход образования HBr. При каких условиях квантовый выход будет наибольшим? Каков физический смысл этого явления?

13. Цепная реакция распада O_3 в газовой фазе, катализируемая N_2O_5, протекает по механизму

$$N_2O_5 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} NO_2 + NO_3 \quad k_{1,2} \ll 1 \qquad (1,2)$$

$$NO_2 + O_3 \xrightarrow{k_3} NO_3 + O_2 \qquad (3)$$

$$2NO_3 \xrightarrow{k_4} 2NO_2 + O_2 \qquad (4)$$

Предполагая, что реакция (1) первого порядка, а все остальные реакции — реакции второго порядка, напишите уравнения для скорости расходования исходных веществ и накопления конечных и промежуточных продуктов. Примените метод стационарных концентраций к частицам NO_2 и NO_3 и подсчитайте их стационарную концентрацию. Выразите скорость расходования O_3 через концентрации O_3 и N_2O_5 (N_2O_5 в реакции не расходуется). Напишите уравнение для скорости расходования O_3, если в схему вместо реакции (4) ввести реакцию $O_3 + NO_3 \xrightarrow{k_3} 2O_2 + NO_2$. Можно ли экспериментально установить различие между полученными уравнениями скоростей?

14. Реакция термического разложения озона протекает по механизму

$$O_3 + M \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} O_2 + O + M$$

$$O + O_3 \xrightarrow{k_3} 2O_2$$

где M — валентнонасыщенная молекула. Используя метод стационарных концентраций, получаем уравнение для скорости разложения озона:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = \frac{2k_1 k_3 [O_3]^2 [M]}{k_2 [O_2][M] + k_3 [O_3]}.$$

По этому уравнению и энергиям активации $E_1 = 103{,}0$ кДж/моль; $E_2 = 0$ кДж/моль; $E_3 = 12{,}6$ кДж/моль вычислите эффективную энергию активации для реакции разложения озона: а) при полном отсутствии кислорода; б) в избытке кислорода.

15. При помощи метода стационарных концентраций выведите выражение для скорости реакций хлора с водородом по схеме

$$Cl_2 + M \xrightarrow{k_1} 2Cl + M$$

$$Cl + H_2 \xrightarrow{k_2} HCl + H$$

$$H + Cl_2 \xrightarrow{k_3} HCl + Cl\cdot$$

$$H + O_2 \xrightarrow{k_4} HO_2$$

$$Cl + O_2 \xrightarrow{k_5} ClO_2$$

$$Cl + X \xrightarrow{k_6} Cl\,X$$

где M — некоторое вещество (которым может быть и поверхность реакционного сосуда), влияющее на диссоциацию молекул хлора; X — некоторое вещество, связывающее атомы хлора. Скорость образования хлороводорода можно принять равной $k_3 [H][Cl_2]$; так как $k_2 \ll k_3$, то можно пренебречь членами с $[H][O_2]^2$.

Получите выражение для скорости: а) при полном отсутствии кислорода; б) в присутствии кислорода. Используя значения $E_1 = 117{,}4$ кДж/моль; $E_2 = 25{,}2$ кДж/моль; $E_3 = 8{,}4$ кДж/моль; $E_4 = 0$ кДж/моль; $E_5 = 0$ кДж/моль, вычислите эффективную энергию активации в обоих случаях.

16. Механизм реакции $H_2 + Br_2 = 2HBr$:

$$Br_2 \xrightarrow{k_1} 2Br$$

$$Br + H_2 \xrightarrow{k_2} HBr + H$$

$$H + Br_2 \xrightarrow{k_3} HBr + Br$$

$$H + HBr \xrightarrow{k_4} H_2 + Br$$

$$2Br \xrightarrow{k_5} Br_2$$

Переносчиками цепей служат атомы водорода и брома. Скорость образования бромоводорода выражается уравнением

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2 [Br][H_2] + k_3 [H][Br_2] - k_4 [H][HBr].$$

После некоторых преобразований и замен получаем уравнение

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2 (k_1/k_5)^{1/2} [H_2] [Br_2]^{1/2}}{1 + (k_4/k_3) / ([HBr] / [Br_2])}.$$

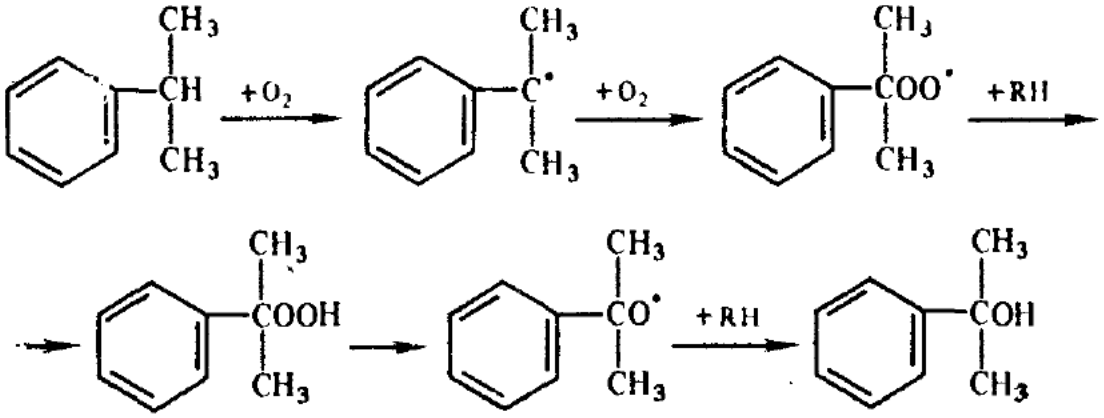
Используя это уравнение и следующие значения энергии активации: $E_1 = 189{,}5$ кДж/моль, $E_2 = 740$ кДж/моль, $E_3 = 5{,}04$ кДж/моль, $E_4 = 5{,}04$ кДж/моль, $E_5 = 0$ кДж/моль, рассчитайте эффективную энергию активации реакции брома с водородом: а) в начале процесса и б) в присутствии большого избытка бромида водорода.

17. Вычислите энергию активации для реакции зарождения цепи при окислении бутана, если по истечении 100 с от начала реакции получены следующие данные:

T, К	540	543	553
φ, $с^{-1}$	$2{,}5 \cdot 10^{-2}$	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$	$2{,}0 \cdot 10^{-2}$
n, $см^3 \cdot с^{-1}$	$2{,}16 \cdot 10^9$	$1{,}98 \cdot 10^9$	$1{,}86 \cdot 10^9$

Реакция окисления бутана — цепная, разветвленная.

18. При изучении цепной реакции окисления изопропилбензола



были получены следующие данные:

t, ч	ω, моль/(л·ч)	ω_0, моль/(л·ч)	$\frac{\omega}{\sqrt{[ROOH]}}$	[RH], моль/л
1,00	0,20	0,106	0,630	10
2,00	0,417	—	—	—
2,83	0,556	—	—	—
3,67	0,750	—	—	—

Определите длину цепи и выведите выражение скорости разветвления цепи.

19. На рис. 49 приведена область воспламенения для системы $CO + O_2$. Опишите зависимость интервала воспламенения от температуры и состава газовой смеси и объясните нижний и верхний пределы воспламенения. Какие радикалы могут снизить температуру воспламенения при наличии влаги в этой газовой смеси?

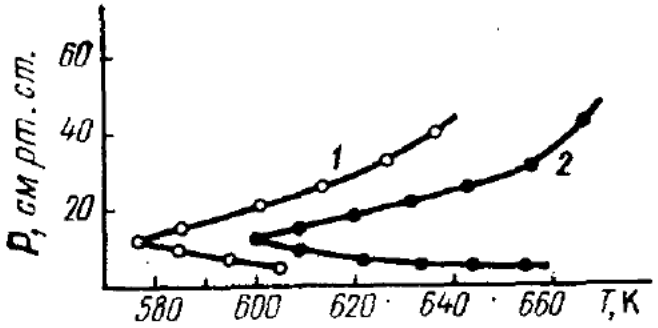


Рис. 49. Область воспламенения при различном содержании O_2:
1 — 90%; *2* — 33%

20. Сферический кварцевый сосуд диаметром 10 см заполнен стехиометрической смесью $2H_2 + O_2$ под давлением 20 мм рт. ст. и 515 K, где протекает цепная реакция. Рассчитайте константу скорости гибели атомов H, если эффективность захвата атомов H кварцем составляет $\mathscr{E}_H = 1{,}3 \cdot 10^{-3}$. Диаметр атомов (см): H — $1{,}90 \cdot 10^{-8}$, H_2 — $2{,}40 \cdot 10^{-8}$, O_2 — $298 \cdot 10^{-8}$.

21. Определите энергию поглощенного света 1 кДж/моль при протекании фотохимической реакции $Br_2 + C_6H_{12} \rightarrow C_6H_{11}Br + HBr$, если за время освещения прореагировал 1 моль Br_2. Длина волны монохроматического света 470 нм. Квантовый выход $\gamma = 1$.

22. Определите энергию поглощенного света 1 кДж/моль при протекании фотохимической реакции $CH_3COOH \xrightarrow{h\nu} CH_4 + CO_2$, если за время освещения прореагировал 1 моль уксусной кислоты. Длина волны монохроматического света 230 нм. Квантовый выход $\gamma = 0{,}5$.

23. Определите, пользуясь справочными данными [М.], энергию поглощенного монохроматического света при разложении 1 моль CH_3COCH_3 по уравнению реакции $CH_3COCH_3 \xrightarrow{h\nu} C_2H_6 + CO$, протекающей в газовой фазе при 333 K.

24. Какой коэффициент поглощения имеет 0,25 М раствор с поглощающим слоем 10 см и пропусканием 90 %?

25. Сколько лучистой энергии необходимо, чтобы N_A молекул ацетона возбудить светом с длиной волны 253,7 нм? Сравнимо ли это количество с энергией связи C = C?

26. При облучении паров HI УФ-светом с длиной волны 207 нм образуются H_2 и I_2. При энергии излучения 1 Дж распадается 0,00044г HI. Определите квантовый выход.

27. В реакционном сосуде вместимостью 1 л находятся водород H_2 (парциальное давление $^1/_2$ атм) и Cl_2 (парциальное давление $^1/_2$ атм). Эта газовая смесь облучается при комнатной температуре светом с длиной волны 400 нм. При этом поглощается 6,28 Дж энергии и давление увеличивается на 9013 атм. Каков квантовый выход?

28. Натриевая лампа (1000 Вт) излучает большую часть энергии при длине волны 589 нм (*D*-линия). Как долго следует облучать пробу из $N_A/1000$ молекул этой лампой, с тем чтобы по крайней мере половина молекул прореагировала?

МНОГОВАРИАНТНАЯ ЗАДАЧА

Реакция $A_1 + A_2 = B_1 + B_2$ протекает по цепному не разветвленному механизму. Зарождение цепи происходит в результате взаимодействия кванта света с одним из реагирующих компонентов или

№ варианта	Реакция	Вещество, с которым взаимодействует квант света или происходит термический распад	Длина цепи ν	Свободный радикал, на котором происходит гибель цепи	Молекула, которая распадается	Молекула, которая образуется	T, K
1	$Cl_2 + HCOOH \xrightarrow{h\nu} HCl + CO_2$	Cl_2	30	$Cl\cdot$	HCOOH	HCl	298
2	$C_2H_6 + Cl_2 \longrightarrow C_2Cl_6$	Cl_2	45	$\cdot C_2H_5$	Cl_2	C_2Cl_6	298
3	Термический распад $C_2H_4Cl_2$	$C_2H_4Cl_2$	50	$\cdot C_2H_3Cl_2$ $\cdot C_2H_3Cl_2$	$C_2H_4Cl_2$ $C_2H_4Cl_2$	HCl HCl	298 300
4	$Cl_2 + H_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$	Cl_2	35	$Cl\cdot$	Cl_2	HCl	300
5	$Cl_2 + H_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$	Cl_2	45	$H\cdot$	H_2	HCl	300
6	$C_6H_5-CH_3 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} HBr +$ $+ C_6H_5CH_2Br + C_6H_5CH_2=CH_2-C_6H_5$	Br_2	20	$C_6H_5\dot{C}H_2$	$C_6H_5CH_3$	HBr	300
7	$CO + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} COCl_2$	Cl_2	500	$\dot{Cl}$	Cl_2	$COCl_2$	300
8	$CO + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} COCl_2$	Cl_2	300	$\dot{Cl}$	CO	$COCl_2$	300
9	Пиролиз метана CH_4	CH_4	100	$H\cdot$	CH_4	C_2H_6	1000
10	Пиролиз метана CH_4	CH_4	80	$H\cdot$ CH_3	CH_4	H_2	1000
11	$H_2 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2HBr$	Br_2	70	$\dot{Br}\cdot$	Br_2	HBr	300
12	$H_2 + Br_2 \xrightarrow{h\nu} 2HBr$	Br_2	50	$\cdot H$	H_2	HBr	300
13	$2O_3 \xrightarrow{h\nu} 3O_2$	O_3	10	$O\cdot$	O_3	O_2	87
14	Термический распад $CH_2COCH_3 \longrightarrow$ $\longrightarrow CH_4 + C_2H_5 \longrightarrow COCH_3$	—	30	—	—	—	500
15	Термический распад $CH_3OCH_3 \longrightarrow$ $\longrightarrow CH_4 + CO + H_2$	CH_3OCH_3	50	$\dot{C}H_3$	CH_3OCH_3	CH_4	500

посредством термического воздействия. Предполагая, что реакция продолжения цепи идет через две элементарные стадии, а гибель цепи происходит на одном из участвующих в процессе свободном радикале, запишите:

1) схему предполагаемого механизма цепной реакции; 2) стехиометрическое уравнение цепной реакции с использованием значения длины цепи ν; 3) кинетическое уравнение для изучаемой реакции на основании предложенного механизма. Покажите, что в зависимости от природы свободного радикала, на котором происходит гибель цепи, реакция описывается различными кинетическими уравнениями; 4) какое количество молекул A_1 расходуется и какое количество молекул B_1 образуется в цепи, если длина цепи ν (см. табл. на с. 431).

ГЛАВА XXVI

ДИФФУЗИЯ. КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Основные уравнения и символы

[К., с. 681—684; Г., т. 2, с. 295, 296]

Процесс диффузии описывается уравнениями Фика. Дифференциальные формы 1-го уравнения

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = -D\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x}S, \qquad \text{(XXVI.1)}$$

2-го уравнения

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t, \qquad \text{(XXVI.2)}$$

где $\mathrm{d}n$ — количество вещества, проходящее за время $\mathrm{d}t$ через площадь поверхности S, моль: $(\mathrm{d}c/\mathrm{d}x)$ (grad c) — градиент концентрации. Градиент концентрации зависит от концентрации $[\mathrm{d}c/\mathrm{d}x = f(c)]$. При стационарном потоке

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} = \text{const} = \frac{c_{\text{кон}} - c_{\text{исх}}}{\Delta x},$$

$(\partial c/\partial t)_x$ — изменение концентрации диффундирующего вещества в данной точке системы от времени; D — коэффициент диффузии;

$$D = D_0 e^{-E_0/RT}, \qquad \text{(XXVI.3)}$$

где D_0 — константа; E_0 — энергия активации диффузии. Уравнения Фика в интегральных формах имеют вид:

1-е уравнение для стационарного потока

$$J_{i\,(x)} = \frac{n}{t} = -D\frac{\Delta c}{\Delta x}S; \qquad \text{(XXVI.4)}$$

2-е уравнение для нестационарного потока, если диффузия в бесконечно-протяженном теле (x изменяется от $-\infty$ до $+\infty$), имеет решение

$$c = \frac{c_0}{2}(1 - \operatorname{erf} Z). \qquad \text{(XXVI.5)}$$

Тогда

$$J_{i\,(x=0)} = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{D}{t}} = \frac{n}{t}. \qquad \text{(XXVI.6)}$$

Если диффузия в полубесконечном (полуограниченном) теле (x изменяется от 0 до $+\infty$), то решение приобретает вид:

$$c = c_0(1 - \operatorname{erf} Z), \qquad \text{(XXVI.7)}$$

$$J_{i\,(x=0)} = \frac{2c_0}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{D}{t}} = \frac{n}{t}, \qquad \text{(XXVI.8)}$$

где erf Z — гауссовский интеграл ошибок. Значение erf Z приводится в справочниках как функция значения Z:

$$Z = \frac{\bar{x}}{2\sqrt{Dt}}. \qquad \text{(XXVI.9)}$$

Некоторые предельные значения Z и соответствующие им значения erf Z:

Z	0	$\geqslant 2{,}8$	$\leqslant 0{,}7$
erf Z . . .	0	1	2

Уравнения (XXVI.5)—(XXVI.8) применимы при условии

$$l \geqslant 5{,}6\sqrt{Dt}, \qquad \text{(XXVI.10)}$$

где $l = x_{\max}$ — толщина слоя вещества, в котором происходит диффузия;

$$5{,}6\sqrt{Dt} = L, \qquad \text{(XXVI.10}a\text{)}$$

L — расстояние, на которое за время t продвигается фронт диффузии

Коэффициент диффузии можно выразить через коэффициент трения по уравнению Стокса—Эйнштейна

$$D = \frac{RT}{N_A\, 6\pi\eta r}, \qquad \text{(XXVI.11)}$$

где η — коэффициент вязкости; r — радиус диффундирующих частиц, имеющих сферическую форму.

Скорость растворения при постоянном перемешивании описывается уравнением Фика, дифференциальная форма которого имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = \frac{DS}{V\delta}(c_0 - c), \qquad \text{(XXVI.12)}$$

где D — коэффициент диффузии растворяющегося вещества; S — площадь поверхности растворяющегося вещества; V — объем растворителя; δ — толщина приповерхностного слоя; c_0 — концентрация насыщенного раствора, моль/л; c — концентрация раствора;

$$DS/V\delta = k_{\text{раств}}. \qquad \text{(XXVI.13)}$$

Если c = const, то процесс растворения становится стационарным, при этом $(c_0 - c)/\delta$ = const и интегральная форма уравнения (XXVI.12) принимает вид

$$\Delta n = DS/V\delta\ (c_0 - c)\ t, \qquad \text{(XXVI.14)}$$

где Δn — количество вещества, растворившееся за время t.

Если при растворении концентрации c меняется, то

$$k_{\text{раств}} = \frac{2{,}3}{t_2 - t_1} \lg \frac{c_0 - c_1}{c_0 - c_2}. \qquad \text{(XXVI.15)}$$

Для скорости гетерогенной мономолекулярной реакции типа

$$A_{\text{тв}} + B_{\text{(газ или жидкость)}} \rightarrow \text{раствор}$$

(скорость перемешивания постоянна) эффективная константа скорости

$$k^* = \beta k/(k + \beta), \qquad \text{(XXVI.16)}$$

где k — константа скорости собственно химической реакции первого порядка; β — константа скорости диффузии (скорость переноса вещества в зону реакции на единицу площади поверхности),

$$\beta = D/\delta, \qquad \text{(XXVI.17)}$$

δ — расстояние, на которое переносится реагент.

Для реакции, протекающей в диффузионной области ($k^* = \beta$), кинетические уравнения принимают вид:
дифференциальная форма

$$-\frac{dn}{dt} = \beta S\ (c - c_0), \qquad \text{(XXVI.18)}$$

где c, c_0 — концентрации реагента B в объеме раствора и у поверхности реагента A соответственно. При $c_0 = 0$

$$-\frac{dc}{dt} = \beta \frac{S}{V} c; \qquad \text{(XXVI.19)}$$

интегральная форма

$$k = \frac{DS}{\delta V} = \frac{2{,}3}{t_2 - t_1} \lg \frac{c_1}{c_2}. \qquad \text{(XXVI.20)}$$

Для реакций типа $A_{(\text{тв})} + B_{(\text{г})} = AB_{(\text{тв})}$, когда слой продукта реакции AB пористый и не затрудняет контакта исходных веществ A и B и реакция протекает в кинетической области, порядок может

быть нулевым, первым, вторым и дробным. Для реакций нулевого порядка кинетическое уравнение в интегральной форме имеет вид

$$\frac{\Delta m}{S} = k' t, \qquad \text{(XXVI.21)}$$

где Δm — приращение массы исходного реагента A за счет образования на нем слоя AB; S — реакционная площадь поверхности, $S = \text{const}$; k — константа скорости.

Если контакт реагентов A и B осуществляется через плотный слой AB, реакция, как правило, лимитируется диффузией, тогда кинетическое уравнение в интегральной форме является уравнением параболы:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k'' t, \qquad \text{(XXVI.22)}$$

где k'' — константа скорости, которая пропорциональна коэффициенту диффузии D реагента A или B через слой конечного продукта AB.

Скорость испарения описывается уравнением

$$J_{\text{исп}} = \frac{P_S}{\sqrt{2\pi MRT}}, \qquad \text{(XXVI.23)}$$

где $J_{\text{исп}}$ — число молей жидкости, испарившихся в единицу времени с единицы площади поверхности (скорость испарения); P_S — давление насыщенного пара.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. Образец сплава металла A и B длиной 0,5 см и образец металла B длиной 0,5 см спаяны друг с другом. Определите время, за которое в результате диффузии A из сплава в чистый слиток B на расстоянии от спая 0,01 и 0,2 см установится относительная концентрация A (c_A/c_0), равная 0,2, и $D = \text{const} = 2 \cdot 10^{-9}$ см^2/с.

Р е ш е н и е. Для определения времени диффузии используем уравнения Фика (XXVI.5) и (XXVI.9). Вначале вычисляем t для $x = 0{,}01$ см, предварительно определив Z по уравнению

$$c/c_0 = {}^{1}/_{2}(1 - \operatorname{erf} Z);\ 0{,}2 = {}^{1}/_{2}(1 - \operatorname{erf} Z);\ \operatorname{erf} Z = 0{,}6 \simeq Z.$$

Затем вычисляем время по уравнению

$$Z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}};\ \sqrt{t} = \frac{x}{Z 2\sqrt{D}} = \frac{0{,}01}{0{,}6 \cdot 2\sqrt{2 \cdot 10^{-9}}};\ t = 9{,}6 \text{ ч}.$$

Проверяем надежность полученных результатов и применимость уравнения (XXVI.5). Для этого подставляем найденные величины в уравнение (XXVI.10):

$$0{,}5 \geqslant 5{,}6\sqrt{2 \cdot 10^{-9} \cdot 9{,}6 \cdot 3600} \geqslant 0{,}046.$$

Условия применимости уравнения (XXVI.5) выполняются, так как $l\,(x_{max}) > 5{,}6\sqrt{Dt}$.

Повторяем расчет и вычисляем t для $x = 0{,}2$ см:

$$Z = 0{,}6 = \frac{0{,}2}{2\sqrt{2\cdot 10^{-9}}}\ ;\ t = 3875 \text{ ч.}$$

Проверяем применимость уравиения (XXVI.5) для $x = 0{,}2$ см:

$$0{,}5 \geqslant 5{,}6\sqrt{2\cdot 10^{-9}\cdot 3875\cdot 3600} \geqslant 0{,}93.$$

Условие применимости уравнения не выполняется: $l\,(x_{max}) < 5{,}6\sqrt{Dt}$. Последний результат не надежен.

2. Рассчитайте время, за которое ширина диффузионной размытой зоны между сплавом AB и металлом B станет равной 0,1 см и $D = \text{const} = 2\cdot 10^{-9}$ см^2/с.

Р е ш е н и е. Ширина диффузионной размытой полосы δ при диффузии в бесконечно протяженном теле (расстояние между фронтами диффузии) равна $2L$ или

$$\delta = 2L = 2\cdot 5{,}6\sqrt{Dt};\ \ 2{,}56\sqrt{2\cdot 10^{-9}\,t} = 0{,}1;\ \ t = 11 \text{ ч.}$$

3. На дно цилиндрического сосуда, залитого водой, помещен слой сахара. Сахар, растворяясь, диффундирует в объем раствора. Над сахаром раствор насыщен и концентрация его c_0 постоянна. Высота столба жидкости 20 см. Вычислите, на каком растоянии x от границы раздела сахар—раствор относительная концентрация c/c_0 станет равной 0,8 через 16 сут; $D = 0{,}25$ см^2/сут. Учтите, что для данных условий (t, D), согласно уравнению (XXVI.10), $l = 11{,}2$ см при 298 К.

Р е ш е н и е. Поскольку происходит нестационарная диффузия в полубесконечном пространстве, то для расчета используем уравнения (XXVI.7) и (XXVI.9):

$$0{,}8 = (1 - \text{erf}\, Z);\quad \text{erf}\, Z = 0{,}2\quad Z = 0{,}2;$$

$$0{,}2 = x/2\sqrt{0{,}25\cdot 16};\quad x = 0{,}8 \text{ см.}$$

Уравнение (XXVI.7) применимо для данных условий, так как $l > x$ ($11{,}2 > 0{,}8$).

4. На дно цилиндрического сосуда, залитого водой, помещен слой сахара. Сахар, растворяясь, диффундирует в объем раствора. Над сахаром раствор насыщен и концентрация его c_0 постоянна. Высота столба жидкости 20 см и $D = 0{,}25$ см^2/сут. Рассчитайте количество сахара, которое перейдет в раствор с 1 см^2 поверхности за 16 сут, если $c_0 = 2{,}565$ моль/л.

Р е ш е н и е. Число молей сахара, растворившегося за 16 сут, рассчитываем по уравнению (XXVI.8):

$$J = \frac{2c_s}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{D}{t}} = \frac{2\cdot 2{,}565}{1000}\sqrt{\frac{0{,}25}{16}} = 2{,}61\cdot 10^{-4} \text{ моль/(сут}\cdot\text{см}^2),$$

$$\Delta n = Jt = 2{,}61\cdot 10^{-4}\cdot 16 = 5{,}776\cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{см}^2,$$

$$m_{\text{сахара}} = 5{,}776\cdot 10^{-3}\cdot 342{,}3 = 1{,}977 \text{ г/см}^2.$$

5. Рассчитайте радиус молекулы белка, если его коэффициент диффузии в растворе сахара $D = 6{,}39 \cdot 10^{-7}$ см^2/с, $T = 298$ К. Считайте, что молекулы белка имеют сферическую форму.

Р е ш е н и е. Радиус молекулы белка рассчитываем по формуле

$$r = \frac{RT}{DN_A 6\pi\eta},$$

где $\eta = 1{,}227 \cdot 10^{-3}$ Па·с [М.];

$$r = \frac{(8{,}314 \text{ Дж/(моль·К)})\ (298 \text{ К})}{(6{,}39 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с})\ (6{,}02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})\ 6 \cdot 3{,}14\ (1{,}227 \cdot 10^{-3} \text{ Па·с})} = 2{,}79 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

6. Таблетка бензойной кислоты с площадью поверхности $S = 2$ см^2 помещена в раствор бензойной кислоты. Объем раствора 20 л, концентрация 0,003 моль/л. Раствор размешивали, в результате чего за 5 мин растворилось 0,001 моль C_6H_5COOH. Можно принять, что практически концентрация раствора при этом не изменилась. Концентрация кислоты в насыщенном растворе $c_s = 0{,}024$ моль/л (298 К). Коэффициент диффузии беизойной кислоты $D = 0{,}75$ см^2/сут. Вычислите константу скорости растворения k, скорость диффузии β, толщину приповерхностного слоя δ.

Р е ш е н и е. На границе приповерхностного слоя и поверхности таблетки концентрация постоянна и равна c_s. Концентрация в массе раствора в течение рассматриваемого времени тоже постоянна, поэтому поток вещества через приповерхностный слой можно считать стационарным и

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c_s - c}{\delta}.$$

Для стационарного потока уравнение (XXVI.12) принимает вид

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\Delta n}{t} = \frac{DS}{\delta}(c_s - c).$$

Константы скорости рассчитываем по уравнению (XXVI.13), для чего находим DS/δ:

$$\frac{DS}{\delta} = \frac{\Delta n}{t(c_s - c)} = \frac{0{,}001 \cdot 60 \cdot 24}{5\ (0{,}024 - 0{,}003)} = 13\,714 \text{ см}^3/\text{сут}.$$

Подставляем числа в (XXVI.13):

$$k = \frac{13\,714}{20 \cdot 10^3} = 0{,}6857 \text{ сут}^{-1};\ \beta = \frac{D}{\delta} = \frac{13\,714}{2} = 6857 \text{ см/сут};$$

$$\delta = \frac{DS}{13\,714} = \frac{0{,}75 \cdot 2}{13\,714} = 1{,}09 \cdot 10^{-4} \text{ см}.$$

7. Концентрация кислоты в насыщенном растворе $c_s = 0{,}024$ моль/л (298 К). Коэффициент диффузии C_6H_5COOH $D = 0{,}75$ см^2/сут. Концентрация раствора в ходе растворения изменялась. Таблетка беизойной кислоты с площадью поверхности $S = 2$ см^2 помещена в раствор бен-

зойной кислоты. Объем раствора 20 л, концентрация 0,003 моль/л. Раствор размешивали, в результате чего за 5 мин растворилось 0,001 моль C_6H_5COOH. Определите время, за которое концентрация раствора станет равной 0,012 моль/л.

Р е ш е н и е. Поскольку концентрация раствора в рассматриваемом отрезке меняется, меняется и градиент концентраций в приповерхностном слое, т. е. процесс диффузии не стационарен. Используем уравнение (XXVI.15). Так как

$$t_1 = 0;\ c_1 = 0{,}003.\ \text{то}\ k = \frac{2{,}3}{t_2} \lg \frac{c_s - c_1}{c_s - c_2}.$$

Подставляем числа и решаем относительно t:

$$t_2 = \frac{2{,}3}{0{,}6857} \lg \frac{0{,}024 - 0{,}003}{0{,}024 - 0{,}012} = 0{,}815 \text{ сут, или } 19{,}55 \text{ ч.}$$

8. Металлический цинк площадью 20 см^2 при 298 К растворяли в 700 см^3 серной кислоты по уравнению

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$$

Вычислите скорость диффузии β и соотношение толщины диффузионных слоев (δ_1/δ_2) в опытах 1 и 3, используя следующие данные:

Скорость перемешивания 400 об/мин.

Опыт		1	2
t, ч	0	0,5	1
$c_{H_2SO_4}$, г-экв/л	0,153	0,118	0,090

Скорость перемешивания 216 об/мин.

Опыт		3
t, ч	0	0,5
$c_{H_2SO_4}$, г-экв/л	0,080	0,069

Р е ш е н и е. Определяем константу скорости растворения по уравнению (XXVI.20). При $t = 0$

$$k = \frac{2{,}3}{t_2} \lg \frac{c_{t=0}}{c_t}.$$

Определяем скорость диффузии β для опыта 1:

$$k_1 = \frac{2{,}3}{0{,}5} \lg \frac{0{,}153}{0{,}118} = 0{,}519 \text{ ч}^{-1};$$

$$\beta_1 = \frac{Vk}{S} = \frac{700 \cdot 0{,}519}{20} = 18{,}27 \text{ см/ч;}$$

для опыта 3:

$$k_3 = \frac{2{,}3}{0{,}5} \lg \frac{0{,}080}{0{,}069} = 0{,}296 \text{ ч}^{-1};$$

$$\beta_3 = \frac{700 \cdot 0{,}296}{20} = 10{,}32.$$

По полученным значениям β рассчитаем толщину диффузионного слоя δ:

$$\delta_1 = \frac{D}{\beta_1} \text{ и } \delta_3 = \frac{D}{\beta_3}; \quad \frac{\delta_1}{\delta_3} = \frac{10,32}{18,27} = 0,56.$$

Толщина диффузионного слоя при изменении числа оборотов уменьшилась почти двое.

9. Над углем пропускают воздух под постоянным давлением, в результате чего происходит реакция $C + O_2 = CO_2$. Данные измерений позволили определить эффективную константу k^* при различных температурах. Результаты измерений и вычислений:

T, K	777	873	973	1073	1173	1273	1373	1573
$(1/T)\cdot 10^3$	1,290	1,145	1,026	0,930	0,85	0,785	0,728	0,636
k^*, см/с	0,073	0,447	2,15	6,81	13,72	19,49	23,40	26,90
lg k^*	—1,137	—0,35	0,332	0,832	1,137	1,29	1,369	1,429

Установите, в какой области протекает реакция, и вычислите энергию активации.

Р е ш е н и е. Строим график в координатах lg k^* — $1/T$ (рис. 50). Отрезок dc соответствует кинетической области, т. е. скорость реакции лимитируется собственно кинетикой при $T < 1100$ K, $k \ll \beta$, $k = k^*$. При $T > 1100$ K отрезок cb — переходная область, т. е. константы скорости диффузии β и собственно кинетики k соизмеримы. Связь между k^*, k и β описывается уравнением (XXVI.16). Энергию активации E_a находим по уравнению

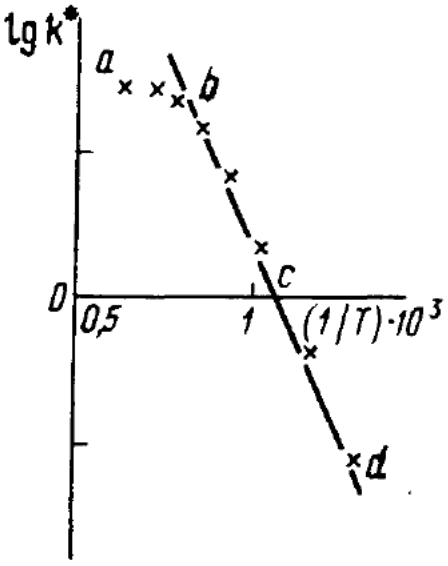


Рис. 50. Зависимость lg k от $1/T$ для реакции окисления угля кислородом воздуха

$$E_a = -2,3\,R\,\mathrm{tg}\,\alpha,$$

где tg α определяется по рис. 50,

$$\mathrm{tg}\,\alpha = 5,573\cdot 10^3.$$

Вычисляем энергию активации

$$E_a = 5,573\cdot 10^3\cdot 2,3\cdot 8,314 = 106,97 \text{ кДж/моль}.$$

10. Над углем пропускают воздух при $P = \mathrm{const}$. В результате протекает реакция $C + O_2 = CO_2$. Эффективную константу k^* определили при различных температурах. Результаты измерений и вычислений:

T, K	777	873	973	1073	1173	1273	1373	1673
$(1/T)\cdot 10^3$	1,290	1,145	1,026	0,930	0,85	0,785	0,728	0,636
k^*, см/с	0,073	0,447	2,15	6,81	13,72	19,49	24,40	26,90
lg k^*	—1,137	—0,35	0,332	0,832	1,137	1,29	1,369	1,429

Составьте уравнение типа

$$\lg k = A/T + \mathrm{const},$$

Р е ш е н и е. Сопоставив уравнение $\lg k = A/T + \text{const}$ с уравнением (XXIII.4), получим

$$A = -\frac{E}{2{,}3\ R} = \frac{-25{,}47 \cdot 10^3}{2{,}3 \cdot 8{,}31} = -1{,}33 \cdot 10^3.$$

Для вычисления const подставляем в исследуемое уравнение значения $\lg k$ и $1/T$, относящиеся к кинетической области протекания реакции для 973 К:

$$0{,}332 = -1{,}33 \cdot 10^3/973 + \text{const},$$

откуда const = 0,244. После подстановки чисел получим

$$\lg k = 0{,}244 - 5573/T.$$

11. Над углем пропускают воздух под постоянным давлением. В результате протекает реакция $C + O_2 = CO_2$. Эффективная константа k^* определена при различных температурах:

T, К	777	873	973	1073	1173	1273	1373	1573
k^*, см/с	0,073	0,447	2,45	6,81	13,73	19,49	23,40	26,90

Зависимость константы скорости химической реакции выражается уравнением

$$\lg k = 6{,}06 - 5573/T.$$

Вычислить константу скорости диффузии β при 1373 К.

Р е ш е н и е. Константу β вычисляем по уравнению (XXVI.16). Для этого используем $k^* = 23{,}40$ см/с при 1373 К. Кинетическую константу вычисляем по уравнению

$$\lg k = 6{,}06 - (5573/1373) = 2{,}00; \quad k = 100 \text{ см/с}.$$

После подстановки чисел в уравнение (XXVI.16) и вычислений получаем

$$23{,}40 = \beta \cdot 100/(100 + \beta); \quad \beta = 30{,}8 \text{ см/с},$$

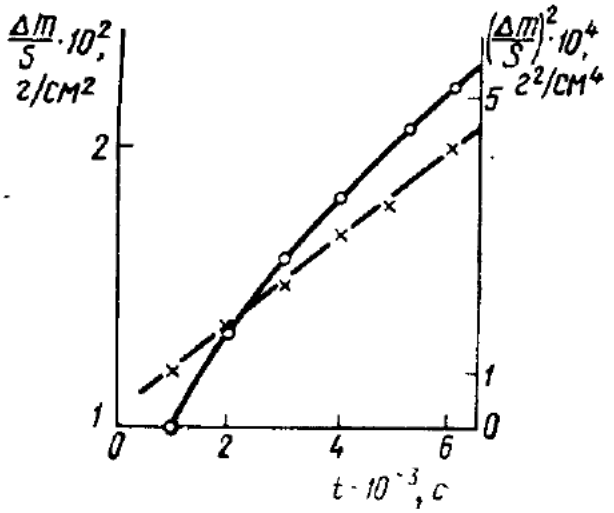
12. При исследовании кинетики реакции бромирования серебра $Ag + {}^1/_2Br_2 = AgBr$ получены следующие данные (500 К, $P_{Br_2} =$ = 170 мм рт. ст.):

t, с	1000	2000	3000	4000	6000
$(\Delta m/S) \cdot 10^2$, г/см²	1	1,34	1,61	1,84	2,24
$(\Delta m/S)^2 \cdot 10^4$, г²/см⁴	1	1,8	2,6	3,4	5

Какие выводы о типе реакции можно сделать на основании результатов опыта? Вычислите константу скорости реакции.

Р е ш е н и е. Поскольку на металлическом серебре в ходе реакции образуется бромид серебра, можно предположить, что скорость реакции лимитируется скоростью диффузии Ag или Br через слой AgBr. Для проверки предположения строим графики зависимостей $\Delta m/S =$

Рис. 51. Зависимость $\frac{\Delta m}{S}$ и $\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2$ от t для реакции окисления тория



$= f(t)$ (1) и $(\Delta m/S)^2 = f(t)$ (2). Прямая в координатах $(\Delta m/S)^2 - t$ подтверждает предположение о том, что реакция протекает в диффузионной области. Константу скорости k^* находим из графика как тангенс угла наклона прямой:

$$\operatorname{tg}\alpha = k = 8{,}0\cdot 10^{-8}\ \text{г}^2/(\text{см}^4\cdot\text{с}).$$

13. Для реакции окисления тория $Th + O_2 = ThO_2$ получены следующие данные при 598 К:

t, мин	1	4	9	16	25	36	64
$(\Delta m\cdot S)\cdot 10^6$, г/см²	3	5,5	9	12	15,5	19	25
$(\Delta m/S)^2\cdot 10^{12}$, г²/см⁴	9	18,28	81	144	240,25	361	625

Какие сведения о механизме реакцин можно получить из этих данных? Вычислите константы скорости.

Р е ш е н и е. Поскольку на частицах тория в ходе реакции образуется слой оксида, можно предположить, что реакция будет опредегяться скоростью диффузии. Для проверки предположения строим лрафики в координатах $\Delta m/S - t$ и $(\Delta m/S)^2 - t$ (рис. 51). Зависимость $(\Delta m/S)^2 = f(t)$ выражается прямой, т. е. реакция лимитируется диффузией. Отсюда константа скорости будет

$$k = \operatorname{tg}\alpha = \frac{625-9}{64-1}\ 10^{-12}\ \text{г}^2/(\text{см}^4\cdot\text{мин}).$$

ЗАДАЧИ

1. При исследовании скорости растворения алебастра $CaSO_4$ в воде при 298 К были получены следующие данные:

№ опыта	Время растворения, ч	Концентрация $CaSO_4$ в 50 см³ раствора, г	№ опыта	Время растворения, ч	Концентрация $CaSO_4$ в 50 см³ раствора, г
I	0	0,004	II	0,	0,0270
	0,083	0,0274		0,083	0,0480
	0,167	0,0492		0,167	0,0632
	0,200	0,0566		0,250	0,0736

Скорость перемешивания 2235 об/мин. Объем жидкой фазы равен 1 л; в 50 см³ насыщенного раствора при 298 К содержится 0,1047 г $CaSO_4$; площадь поверхности куска $CaSO_4$ 31,55 см². Толщина поверхностного слоя, окружающего твердый кусок, $5\cdot 10^{-6}$ м имеет концентрацию

равную концентрации насыщенного раствора. Определите константу растворения и коэффициент массопереноса.

2. В кювете, заполненной водой, находится таблетка бензойной кислоты. В верхней части сосуда вода все время течет и концентрация C_6H_5COOH в потоке равна 0. Концентрация в насыщенном растворе $c_s = 0{,}024$ моль/л. C_6H_5COOH растворяется и диффундирует к протекающей воде. Температура опыта 298 К, площадь $S_{\text{кюветы}} = 2$ см^2, расстояние от таблетки до потока 5 см и масса таблетки $m = 1$ г, коэффициент $D = 0{,}75$ см^2/сут. Объясните, является ли этот процесс стационарным? Какое количество бензойной кислоты в указанных условиях растворяется за сутки?

3. Кусок мрамора с постоянной площадью поверхности растворяется в 1 л 1 н. HCl, причем в течение первой минуты скорость растворения равна 5 г/мин. Раствор перемешивают с постоянной скоростью. Определите объем CO_2 (измеренный при н.у.), выделяющийся в течение 20 мин, а также время, необходимое на выделение такого же объема газа при погружении идентичного куска мрамора в 2 л той же кислоты.

4. Скорость растворения куска мрамора с постоянной площадью поверхности в 1 н. HCl равна 0,091 мг-экв/с в тот момент, когда титр кислоты понизился на $^1/_4$ его первоначального значения. Сколько времени потребовалось, чтобы произошло такое падение концентрации?

5. Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ растворяется в воде при 298 К. Скорость перемешивания постоянная. Объем жидкой фазы 1 л. Площадь поверхности S неизменна и равна 31,55 см^2. Коэффициент диффузии $D = 1{,}45$ см^2/сут. Результаты опытов:

t, мин	0	5	10
Концентрация раствора в 50 см^3, г	0,027	0,048	0,063

Установите тип потока. Вычислите концентрацию насыщенного раствора (г) в 50 см^3; $k = DS/\delta V$.

6. Медный шар вращают в азотной кислоте и время от времени взвешивают. В течение первой секунды масса уменьшилась от 4,3465 до 4,0463 г, в течение второй — от 4,0463 до 3,7673 г. Средняя площадь поверхности за эти интервалы времени была соответственно равна 289,93 и 276,40 см^2. Полагая, что объем кислоты очень велик и концентрация ее остается практически постоянной, рассчитайте, сколько меди растворится в течение шестой секунды, если средняя площадь поверхности за это время будет равна 225,15 см^2.

7. Сплавленная бензойная кислота, имеющая площадь поверхности 18 см^2, погружена в воду, перемешиваемую с постоянной скоростью. Через известные промежутки времени из раствора отбирали 20 см^3 пробы и титрованием определяли концентрацию бензойной кислоты. Толщина поверхностной пленки δ оставалась постоянной. Концентрация насыщенного раствора бензойной кислоты равна

24,3 ммоль/л. Коэффициент диффузии $D = 0{,}5 \cdot 10^{-3}$ см^2/мин. Результат титрования приведен ниже:

Время между отбором проб, мин		12	15	13,3
Концентрация раствора до и после отбора пробы, ммоль/л	0,75	2,05	3,05	5,05
Объем жидкой фазы, см^3 . .		1020	1000	980

Определите среднюю константу скорости процесса растворения и толщину поверхностного слоя.

8. Пробирка с водой внесена в помещение с идеально сухим воздухом, температура которого 293 К. Вода испаряется, но уровень ее поддерживается постоянным. В пробирке отсутствует конвективное перемешивание. Сечение пробирки $S = 0{,}05$ см^2. Давление насыщенного пара $P_{H_2O} = 0{,}023$ атм. Вычислите коэффициент диффузии водяных паров в воздух, если расстояние до края пробирки 1,85 см, за 87,5 ч испарилось $1{,}94 \cdot 10^{-3}$ моль воды. Проверьте полученную величину D, используя соответствующее уравнение молекулярно-кинетической теории.

9. В пробирку с водой, уровень которой поддерживается постоянным, на расстоянии 20 см от поверхности воды помещают на сетке прокаленный сульфат меди. Сечение пробирки 0,05 см^2. Пары воды диффундируют от воды к сульфату. Температура системы 293 К. Давление насыщенных паров воды $P_{H_2O} = 0{,}023$ атм. Коэффициент диффузии воды в воздух $D_{H_2O} = 0{,}24$ см^2/с. При давлении паров воды у поверхности сульфата $6 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. начинается реакция

$$CuSO_4 + H_2O = CuSO_4 \cdot H_2O \quad (P = \text{const})$$

Вычислите: а) время, в течение которого концентрация паров воды на расстоянии 10 см от поверхности станет равной концентрации над поверхностью сульфата; б) массу воды, которую поглотит сульфат за 10 мин.

10. Реакционный сосуд разделен диафрагмой-катализатором на две части. По обе стороны диафрагмы-катализатора поступал при одном и том же давлении газ разного состава. Так как давление в обеих частях сосуда постоянно, то обмен веществ между частицами совершался только путем диффузии через диафрагму. С одной стороны диафрагмы подавали газ, содержащий в 1 см^3 0,008 см^3 ацетилена, с другой стороны — чистый воздух. Диффундирующий сквозь диафрагму ацетилен вымывался чистым воздухом и его определяли аналитически. Определите эффективный коэффициент диффузии D^*, если толщина диафрагмы $\delta = 1{,}34$ см, сечение ее $S = 4{,}52$ см^2, скорость потока чистого воздуха $v = 10$ см^3/с, скорость диффузии $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ см^3/с.

11. Определите аналитически и графически зависимость коэффициента диффузии водорода в азот от температуры, используя следующие данные:

T, К	273	288	289,2	293	373	435	483
D, см^2/с . . .	0,647	0,743	0,737	0,80	1,05	1,61	1,92

12. Этиловый спирт испаряется в воздух, коэффициент диффузии при 303 К равен 0,4673 $см^3/с$, а при 323 К—0,5465 $см^2/с$. Определите коэффициент диффузии этилового спирта в воздух при 313 К.

МНОГОВАРИАНТНАЯ ЗАДАЧА

Растворимость вещества А в H_2O при $T_1 = 298{,}2$ К равна c_{s1}, а при $T_2 = 333{,}2$ К — c_{s2}. В течение времени при постоянной скорости перемещения (400 об/мин) и постоянной площади поверхности (горизонтальная поверхность) в постоянном объеме V растворяли n_1 моль вещества А за время t_1, а за время t_2 в тех же самых условиях — n_2 моль. При температуре T_1 определите среднюю константу скорости растворения соли А; время, необходимое, чтобы насыщение раствора веществом A достигло 35, 70 и 90 %. Вычислите приближенно теплоту растворения по данным растворимости при двух температурах, приняв $\varphi = 1$.

№ варианта	Вещество А	Растворимость при 298,2 К c_{s1}, г/100 г H_2O	Растворимость при 333,2 К c_{s2}, моль/1000 г H_2O	t_1, мин	n_1, моль	t_2, мин	n_2, моль	V, л
1	NaCl	35,92	6,33	20	5,39	65	6,15	1
2	NaCl	35,82	6,33	20	26,9	65	30,3	5
3	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	38,3	4,50	15	5,94	35	10,1	10
4	KCl	36,32	6,15	15	17,3	55	19,5	4
5	KBr	67,75	7,24	10	9,3	40	11,4	2
6	KI	146,45	10,35	5	15,6	15	25	3
7	K_2SO_4	12,04	1,04	20	3	40	3,4	5
8	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	32,0	1,498	15	1,6	35	2,5	4
9	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0,210	—	45	0,015	75	0,0193	20
10	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0,21	—	45	0,0746	75	0,0965	100
11	$FeBr_2$	0,257	0,0072	9	0,0084	15	0,0114	6
12	$FeBr_2$	0,257	0,0072	9	0,0224	15	0,0302	16
13	$FeCl_2$	0,385	0,0436	30	0,080	12	0,065	5
14	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	29,7	3,69	4	0,38	10	0,9	2
15	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	37,8	3,32	15	10,8	45	20,2	15
16	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	39,6	3,65	10	1,2	40	3,0	3
17	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	22,29	2,38	9	4,96	27	10,4	12
18	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	57,9	5,27	12	7,35	48	17,0	11
19	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	57,9	5,27	12	4,5	24	8,08	8
20	$CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$	77,0	3,92	17	11,60	51	24,6	14
21	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	36,9	1,94	25	14,5	50	15,7	19
22	$PbBr_2$	0,947	0,0642	35	0,247	70	0,264	10
23	$PbBr_2$	0,974	0,0642	35	0,0247	70	0,0264	1
24	$PbBr_2$	0,974	0,0642	35	0,173	70	0,185	7
25	$PbBr_2$	1,08	0,0697	35	0,25	70	0,268	7

ГЛАВА XXVII

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ. ГОМОГЕННЫЙ И ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ

Основные уравнения и символы

[К., с. 671—699; Г., т. 1, с. 170—183, 255—346, т. 2, с. 276—346]

Зависимость константы скорости реакции в разбавленном растворе от ионной силы раствора выражается уравнением

$$\lg k = \lg k_0 + 2Az_A z_B \sqrt{I}, \qquad \text{(XXVII.1)}$$

где

$$A = 1/\varepsilon^{3/2}T^{3/2}; \qquad \text{(XXVII.2)}$$

при 298 К для водного раствора $A = 0{,}509$; z_A и z_B — числа зарядов реагирующих ионов; k_0 — константа скорости при бесконечном разведении ($\gamma = 1$); I — ионная сила раствора; ε — диэлектрическая постоянная.

Зависимость константы скорости реакции от электростатической составляющей энергии Гиббса активизированного комплекса выражается уравнением

$$\ln k = \ln k_0' - \frac{z_A e z_B e}{\varepsilon d_{AB} kT}, \quad \ln k = \ln k_0' - \frac{z_A z_B e^2 N}{\varepsilon d_{AB} RT}, \qquad \text{(XXVII.3)}$$

где k_0 — константа скорости в среде, в которой $\varepsilon = \infty$;

$$\Delta G^{\neq}_{\text{э. с.}} = \frac{z_A e z_B e}{\varepsilon d_{AB}}, \qquad \text{(XXVII.4)}$$

$\Delta G^{\neq}_{\text{э.с.}}$ — электростатическая составляющая энергии Гиббса активированного комплекса; d_{AB} — расстояние между центрами ионов сферической формы, составляющих активированный комплекс; $z_A e$, $z_B e$ — заряды ионов.

Электростатическую составляющую энтропии активированного комплекса определяют по уравнению

$$\Delta S^{\neq}_{\text{э. с.}} = \frac{z_A z_B e^2}{2 d_{AB} \varepsilon} \left(\frac{\partial \ln \varepsilon}{\partial T} \right)_V.$$

Скорость бимолекулярных гомогенно-каталитических реакций выражается уравнением

$$w = \frac{k_1 k_{-1} [A]\,[B]}{k_{-1} + k_2 [B]} [K], \qquad \text{(XXVII.5)}$$

где k_1 и k_{-1} — константы скорости прямой и обратной реакций образования промежуточного комплекса между исходным веществом А и катализатором; k_2 — константа скорости распада промежуточного ком-

плекса до продуктов реакции; [A], [B], [K] — концентрации исходных веществ A, B и катализатора.

Для $k_{-1} \gg k_1$ — случай Аррениуса

$$w = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A][B][K] = K_c K_2 [A][B][K]. \quad \text{(XXVII.6)}$$

Для $k_{-1} \ll k_1$ — случай Вант-Гоффа

$$w = k_1 [A][K]. \quad \text{(XXVII.7)}$$

В сильнокислых растворах некоторые реакции катализируются только ионами гидроксония, и выражение для скорости может быть записано в следующей форме:

$$w = k_{H+} [H_3O^+][S], \quad \text{(XXVII.8)}$$

где k_{H+} — константа скорости кислотного катализа; $[H_3O^+]$ — концентрация катализатора; [S] — концентрация субстрата. Каталитическую константу k_{H+} для этих ионов определяют изменением скоростей реакций в кислых растворах при различных концентрациях H_3O и S.

В сильнощелочных растворах

$$w = k_{OH-} [OH^-][S]. \quad \text{(XXVII.9)}$$

Каталитическую константу k_{OH-} определяют измерением скоростей реакций в щелочных растворах при различных концентрациях OH^- и S. Если катализ может осуществляться обоими ионами H^+ и OH^- и если реакция одновременно идет по двум направлениям, скорость реакции может быть записана так:

$$w = k_0 [S] + k_{H+} [H_3O^+][S] + k_{OH-} [OH^-][S], \quad \text{(XXVII.10)}$$

где k_0 — константа скорости некатализируемой реакции. Поэтому константу скорости первого порядка можно выразить в виде

$$k = k_0 + k_{H+} [H_3O^+] + k_{OH-} [OH^-]. \quad \text{(XXVII.11)}$$

Кислотная каталитическая константа скорости реакции k связана с константой диссоциации K_a уравнением Бренстеда

$$k = G_a K_a^{\alpha}, \quad \text{(XXVII.12)}$$

где G_a и α — константы. значения которых обычно меньше единицы. Для основного катализа уравнение Бренстеда записывается в виде

$$k = G_b K_b^{\beta} = G_b' K_a^{\beta}, \quad \text{(XXVII.13)}$$

где G_b, G_b', β — константы.

Любая реакция между газообразными веществами, которая протекает на поверхности катализатора, может быть расчленена на пять последовательных стадий: 1) подвод вещества к поверхности катализатора; 2) адсорбция вещества; 3) реакция на поверхности катализатора; 4) десорбция продукта реакции с поверхности катализатора;

5) отвод продуктов реакции от поверхности в объем газовой фазы. Общая скорость процесса определяется наиболее медленной его стадией.

Для гетерогенно-каталитических реакций промежуточное соединение реагирующего вещества с катализатором образуется на поверхности твердого катализатора вследствие хемосорбции. Если реакция не имеет транспортных ограничений и адсорбция протекает быстро, то механизм реакции объясняет теория Лэнгмюра—Хиншельвуда и скорость реакции может быть представлена уравнением

$$w = \frac{\partial^2 x}{\partial t \cdot \partial s} = f(k_s,\ \mathrm{K}_i,\ P_i), \qquad \text{(XXVII.14)}$$

где w — скорость реакции прореагировавшего вещества на поверхности за время t, моль; k_s — константа скорости поверхностной реакции; K_i — константа адсорбционного равновесия i-го компонента; P_i — парциальное давление реагирующего компонента.

Для поверхностной реакции первого порядка скорость определяется уравнением

$$w = k_s C_{\mathrm{A}s} = k_s a_\infty \frac{k_{\mathrm{A}} P_{\mathrm{A}}}{1 + k_{\mathrm{A}} P_{\mathrm{A}}}. \qquad \text{(XXVII.15)}$$

При $K_{\mathrm{A}} P_{\mathrm{A}} \ll 1$

$$w = k_s a_\infty K_{\mathrm{A}} P_{\mathrm{A}}, \qquad \text{(XXVII.16)}$$

$k_{\text{эфф}} = k_s a_\infty K_{\mathrm{A}}$, где a_∞ — максимальное количество адсорбированного реагента; K_{A} — константа адсорбционного равновесия этого компонента; P_{A} — его парциальное давление; $k_{\text{эфф}}$ — константа скорости катализируемой реакции.

Для реакции первого порядка зависимость $k_{\text{эфф}}$ от температуры выражается уравнением

$$k_{\text{эфф}} = A e^{-E_{\text{н.к.р}}/RT} e^{-\Delta H_{\text{адс.}}/RT}, \qquad \text{(XXVII.17)}$$

где $E_{\text{н.к.р}}$ — энергия активации некатализируемой реакции; $\Delta H_{\text{адс}}$ — теплота адсорбции реагирующего вещества; A — постоянная, $A \neq f(T)$;

$$E_{\text{к.р}} = E_{\text{н.к.р}} + \Delta H_{\text{адс}}. \qquad \text{(XXVII.18)}$$

Согласно принципу энергетического соответствия А. А. Баландина гетерогенная каталитическая реакция может быть представлена схемой

$$\mathrm{A_{исх}} + \underset{\text{катализатор}}{\mathrm{K}} \longrightarrow \underset{\substack{\text{мультиплетный}\\ \text{комплекс}}}{\mathrm{AK}} \longrightarrow \mathrm{P} + \mathrm{K},$$

$$E_{f,\ \mathrm{AK}} = q - \Sigma E_{\mathrm{A}},$$

$$E_{\text{расп. AK}} = \Sigma_{\mathrm{p}} - q, \qquad \text{(XXVII.19)}$$

где $E_{f.\,АК}$ — энергия образования мультиплетного комплекса; $E_{расп.\,АК}$ — энергия его распада; q — адсорбционный потенциал, равный сумме энергий взаимодействующих атомов, составляющих молекулы реагирующих веществ с катализатором.

Энергия активации процесса равна

$$E = -\frac{3}{4} E_{f,\,АК}. \qquad (XXVII.20)$$

Изменяя адсорбционный потенциал (т. е. применяя различные катализаторы), можно достигнуть равенства

$$E_{f,АК} = E_{расп.\,АК}.$$

Катализатор, на котором достигнуто это равенство, будет самым эффективным.

Согласно Н. И. Кобозеву носителем каталитической активности адсорбционного катализатора является атомная (докристаллическая) фаза катализатора. Для каждого процесса активным центром является ансамбль из определенного числа атомов (n)

$$n = \frac{N_м^A}{N_м^A - N_м^\alpha}, \qquad (XXVII.21)$$

где $N_м^A$, $N_м^\alpha$ — число молекул катализатора, при котором достигается максимальная общая и удельная активности. Соответственно число областей миграций равно

$$Z_0 = N_м^A - N_м^\alpha. \qquad (XXVII.22)$$

Абсолютная активность r_0 одного n-атомного ансамбля определяется по уравнению прямой

$$\lg \frac{A}{N^n} = f(N), \qquad (XXVII.23)$$

или

$$\lg \frac{A}{N^n} = \lg \left(r_n \cdot Z^{1-n} \frac{1}{n!} \right) - \frac{N}{2{,}3Z}. \qquad (XXVII.24)$$

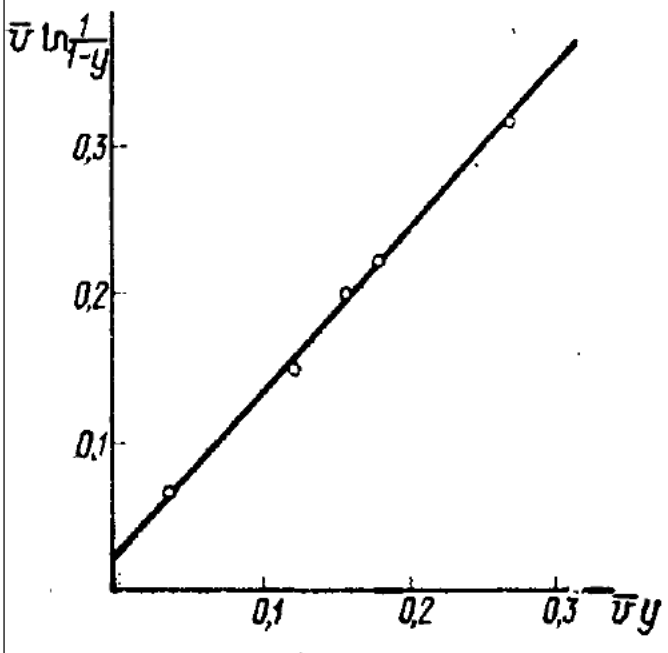


Рис. 52. Зависимость $\bar{v}\ln$ от $\bar{v}y$ для реакции каталитической дегидратации этилового спирта

Для мономолекулярных реакций в потоке при постоянном давлении уравнение (XXVII.14) имеет вид

$$\bar{v} \ln \frac{1}{1-g} = \alpha + \beta \bar{v} y, \qquad (XXVII.25)$$

где v — скорость подачи исходного вещества в молях на единицу времени, отнесенная к единице

объема катализатора; y — степень превращения; α — постоянная, прямо пропорциональная общей площади поверхности катализатора и константе скорости поверхностной реакции; β — постоянная, характеризующая адсорбционные коэффициенты вещества. Коэффициенты α и β являются кинетическими характеристиками реакции.

Уравнение Фроста—Баландина (XXVII.25) можно представить графически (рис. 52). Откладывая на оси абсцисс $\overline{v}y$, а на оси ординат $\overline{v}\ln(1/1-y)$, получим прямую линию. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс определяет значение β, а отрезок на оси ординат, отсекаемый прямой при значении $y = 0$, — величину α.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. При изучении кинетики реакции

$$Co(NH_3)_5NO_2^{2+} + OH^- \longrightarrow Co(NH_3)_5OH^{2+} + NO_2^-$$

получена следующая зависимость константы скорости k от ионной силы раствора I:

I	2,34	5,61	8,10	11,22	11,73	16,90
$(5+\lg k)$	1,7640	1,7130	1,6800	1,6467	1,6418	1,5990

Вычислите константу скорости k_0 при ионной силе, равной нулю.

Р е ш е н и е. Построим график зависимости $\lg k$ от $\sqrt{I}$ и проведем экстраполяцию к $\sqrt{I} = 0$ (рис. 53):

$(5+\lg k)$	1,7640	1,7130	1,6800	1,6467	1,6418	1,5990
$\sqrt{I}$	1,53	2,37	2,85	3,35	3,42	4,11

Значение, полученное экстраполяцией: $(5 + \lg k_0) = 1{,}858$; $k_0 = 7{,}21 \cdot 10^{-4}$.

2. Используя метод стационарной концентрации, выведите уравнение, определяющее скорость гомогенно-каталитической реакции $A + B + K \rightarrow C + K$. Гомогенно-каталитическая реакция протекает по следующему механизму: 1) образование промежуточного продукта AK в результате обратимого взаимодействия между катализатором и одним из исходных веществ:

$$A + K \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AK,$$

2) образование активированного комплекса в результате взаимодействия образовавшегося промежуточного продукта со вторым компонентом реакции:

$$AK + B \xrightarrow{k_2} (AB^*)\ K,$$

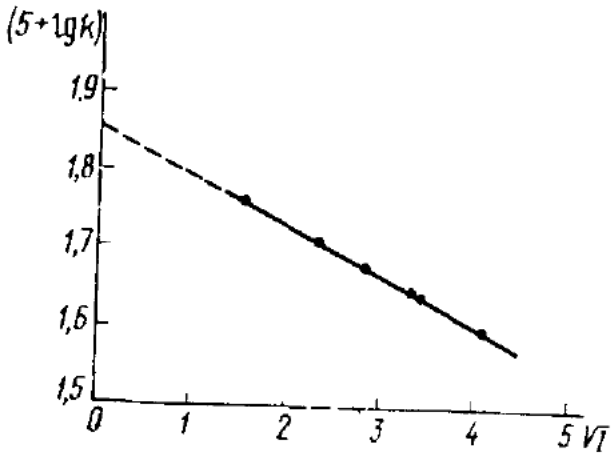


Рис. 53. Зависимость $\lg k$ от $\sqrt{I}$ для реакции $Co(NH_3)_5NO_2^{2+} + OH^- \longrightarrow Co(NH_3)_5OH^{2+} + NO_2^-$

3) образование конечных продуктов и регенерация катализатора:

$$(AB^*)\ K \xrightarrow{k_3} C + K.$$

Р е ш е н и е. Согласно теории активированного комплекса скорость реакции определяется скоростью его распада на конечные продукты:

$$\frac{d\,[C]}{d\,t} = k_3\,[(AB^*)\ K]. \qquad (1)$$

Определяем методом стационарной концентрации содержание активированного комплекса $(AB^*)K$. Через некоторое время после начала процесса скорость накопления активированного комплекса будет

$$\frac{d\,[(AB^*)\ K}{d\,t} = k_2\,[AK]\,[B] - k_3\,[(AB^*)\ K] = 0, \qquad (2)$$

откуда

$$[(AB^*)\ K] = \frac{k_2}{k_3}\,[AK]\,[B]. \qquad (3)$$

Концентрацию промежуточного продукта выражаем через концентрацию исходных веществ. Согласно рассматриваемой схеме реакция накопления промежуточного продукта AK обратима, тогда

$$\frac{d\,[AK]}{d\,t} = k_1\,[A]\,[K] - k_1\,[AK] - k_2\,[AK]\,[B] = 0. \qquad (4)$$

Откуда находим

$$[AK] = \frac{k_1\,[A]\,[K]}{k_{-1} + k_2\,[B]}. \qquad (5)$$

Подставляя (5) в (3) и полученное выражение в (1), получаем

$$\frac{d\,[C]}{d\,t} = \frac{k_1 k_{-1}\,[A]\,[B]}{k_{-1} + k_2\,[B]}\,[K].$$

Из полученного уравнения видно, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора.

3. Разложение C_2H_5OH на этилен и воду происходит при 653 K на 10 см³ катализатора Al_2O_3. Расход 64 %-ного раствора спирта n и объем $V_{оп}$ газа, образовавшегося за 3 мин, в результате реакции будут следующими:

n, см³	0,144	0,65	0,937	1,15	2,37
$V_{оп}$, см³ . . .	30,3	85,7	119	131,5	217

Барометрическое давление 100121,63 Па, комнатная температура 300 K. Вычислите коэффициенты α и β в уравнении (XXVII.25) и напишите эмпирическое уравнение.

Р е ш е н и е. Коэффициенты α и β в уравнении Фроста $\bar{v} \ln [1/(1-y)] = \beta \bar{v} y + \alpha$ получим графически. Для этого вычислим

значения $\bar{v}$, y, $\bar{v}y$, $\ln 1/(1-y)$ и построим график в координатах $\bar{v} \ln \frac{1}{1-y} - \bar{v}y$ (см. рис. 52). Для одного опыта рассчитаем

$$\bar{v} = \frac{m_{C_2H_5OH}}{tV_{кат}},$$

где $m_{C_2H_5OH} = ndb/M100$ — масса спирта; b — содержание спирта, %; $d_{C_2H_5OH} = 0{,}9$ г/см³ — плотность спирта; t — время подачи; $V_{кат}$ — объем катализатора. Тогда

$$m_1 = \frac{0{,}144 \cdot 0{,}9 \cdot 64}{46 \cdot 100} = 0{,}0018 \text{ моль};$$

$$\bar{v} = \frac{0{,}0018}{3 \cdot 10} = 0{,}006 \text{ ммоль/(см}^3 \cdot \text{мин)}.$$

Приведем объем выделившегося газа к н. у.:

$$V = \frac{V_{оп}(P_{бар} - P_{H_2O})T_0}{P_0(T_0 + t_{комн})}$$

($P_{H_2O} = 3212{,}63$ Па — давление насыщенного пара воды при данной температуре.)

Для данного опыта получим объем C_2H_2 при н.у.

$$V = \frac{30{,}3 \cdot 10012 \cdot 273}{760 \cdot 296 \cdot 133{,}3} = 27{,}7 \text{ см}^3.$$

Откуда число молей этилена будет

$$m\,C_2H_4 = \frac{m_1, C_2H_5}{22{,}4} = \frac{27{,}7 \cdot 10^{-3}}{22{,}4} = 0{,}0012 \text{ моль}.$$

Тогда

$$\bar{y} = \frac{m_1, C_2H_4}{m_1, C_2H_5OH} = \frac{0{,}0012}{0{,}0018} = 0{,}667; \quad \text{и } \bar{v}\,y = 0{,}060 \cdot 66{,}7 \cdot 10^{-2} = 0{,}040;$$

$$\bar{v} \ln \frac{1}{1-y} = 0{,}0060 \ln \frac{2}{1-0{,}663} = 0{,}0060 \ln \frac{1}{0{,}33} =$$

$$= 0{,}0060 \ln 3 = 0{,}0060 \cdot 1{,}0986 = 0{,}0066.$$

Для всех опытов скорость подачи и степень превращения будут:

$\bar{v}$	0,0060	0,0272	0,0392	0,0482	0,0995
$y \cdot 10^{-2}$	66,7	41,7	40,2	36,5	26,6
$\bar{v}y$	0,0040	0,0114	0,0157	0,0176	0,0264
$\bar{v} \ln \frac{1}{1-y}$ . . .	0,0066	0,0146	0,0200	0,0218	0,0306

Построив график, находим $\alpha = 0{,}012$, $\beta \cong 1$. Уравнение будет иметь вид $\bar{v} \ln 1/(1-y) = \bar{v}y + 0{,}012$.

ЗАДАЧИ

1. Определите константу скорости реакции $CH_3Br + KI = CH_3I + KBr$ в воде при 298 К, если предэкспоненциальный множитель $1{,}7 \cdot 10^{13}$ см^3/(моль·с) и энергия активации 76,6 кДж/моль.

2. Определите константу скорости реакции $CH_3Br + KI = CH_3I$ в CH_3OH при 298 К, если предэкспоненциальный множитель $2{,}3 \cdot 10^{13}$ см^3/(моль·с) и энергия активации 76,2 кДж/моль. Сопоставьте скорость реакции, протекающей в воде, если предэкспоненциальный множитель $1{,}7 \cdot 10^{13}$ см^3/(моль·с) и энергия активации 76,6 кДж/моль, и в метаноле.

3. Определите константу скорости реакции, протекающей по уравнению

$$C_6H_5(CH_3)_2N + CH_3I \longrightarrow [C_6H_5(CH_3)_3N]^+ + I^-$$

в нитробензоле, дихлорэтане и бензиловом спирте при 353 К, используя значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации из справочника [М.]. В каком из растворителей реакция протекает с наибольшей скоростью?

4. На основании данных о скоростях омыления эфиров в водных растворах [М.] сделайте вывод, омыление какого из эфиров при 323 К $CH_3COOC_2H_5$ или $CH_3COOC_3H_7$, или $CH_3COOC_4H_9$, происходит быстрее. В каком соотношении находятся константы скорости омыления этих эфиров?

5. Определите время полупревращения при омылении 0,05 М этилацетата при 298 К 0,05 М водным раствором LiOH на основании данных о константе скорости омыления [М.].

6. Определите время полупревращения при омылении этилацетата при 298 К водным раствором NaOH, содержащим NaOH 0,0500; 0,0250 и 0,0125 моль/л и одинаковые концентрации этилацетата. Константы скорости возьмите из справочника [М.].

7. Сопоставьте начальные скорости реакции омыления 0,05 М этилацетата при 298 К 0,05 М водными растворами LiOH, NaOH и KOH.

8. Определите, во сколько раз изменится константа скорости реакции

$$C_2H_5BrCOO^- + S_2O_3^{2-} \longrightarrow C_2H_4S_2O_3COO^{2-} + Br^-$$

если ионную силу раствора изменить от 0,01 до 0,04.

9. Константа скорости реакции между персульфатом натрия и иодом зависит от ионной силы следующим образом:

I, моль/л	0,00245	0,00365	0,00445	0,00645	0,00845	0,01124
k, л/(моль·с)	1,05	1,12	1,16	1,18	1,26	1,39

Представьте эти данные графически, используя уравнение (XXVII.1), и рассчитайте $z_A z_B$. Какой заряд имеет ион персульфата, если стадией, контролирующей скорость реакции, является реакция

между ионами персульфата и иода? Объясните, почему произведение зарядов $z_A z_B$ не равно целому числу.

10. При изучении кинетики реакции

$$Co(NH_3)_5 NO_2^{2+} + OH^- \longrightarrow Co(NH_3)_5 OH^{2+} + NO_2^-$$

получено, что при ионной силе раствора 5,61 константа скорости этой реакции равна $5{,}164 \cdot 10^{-4}$. Определите константу скорости этой реакции при ионной силе, равной нулю.

11. Какое влияние на скорость реакций

$$S_2O_8^{2-} + 2I^- \longrightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$$
$$Co(NH_3)_5 Br^{2+} + NO_2^- \longrightarrow Co(NH_3)_5 NO_2^{2+} + Br^-$$
$$CH_3Br + 2H_2O \longrightarrow CH_3OH + H_3O^+ + Br^-$$
$$CH_3Br + OH^- \longrightarrow CH_3OH + Br^-$$

окажет повышение: а) диэлектрической проницаемости; б) ионной силы раствора; в) гидростатического давления. Определите знак энтропии для каждой реакции.

12. Рассчитайте электростатический вклад в $\Delta G^{\neq}$, $\Delta H^{\neq}$ и $T\Delta S^{\neq}$ (кДж/моль), если $Z_A Z_B = -2$; $\varepsilon = 80$; $(\partial \ln \varepsilon / \partial T)_P = -0{,}0046$; $d_{AB} = 25$ нм, при $T = 298$ К.

13. Константа скорости реакции гидролиза диазоуксусного эфира

$$N_2CH\,COOC_2H_5 + H_2O \longrightarrow HOCH_2\,COOC_2H_5 + N_2$$

изменяется с концентрацией ионов H^+ следующим образом:

H_3O^+, моль/л . .	0,00046	0,00087	0,00158	0,00323
k, л/(моль·с) . .	0,0168	0,0320	0,0578	0,1218

Представьте эти данные графически и определите константу катализа реакции ионами водорода k_{H^+}.

14. Реакция мутаротации глюкозы имеет первый порядок по концентрации глюкозы и катализуется кислотами (A) и основаниями (B). Константу скорости первого порядка можно выразить с помощью уравнения такого же типа, какие встречаются для реакций, протекающих по параллельным путям:

$$k = k_0 + k_{H^+}[H^+] + k_A[A] + k_B[B],$$

где k_0 — константа скорости первого порядка в отсутствие каких-либо кислот и оснований (кроме воды). Для этой реакции при 291 К в среде, содержащей 0,02 моль/л ацетата натрия и различные концентрации уксусной кислоты, получены следующие данные:

CH_3OOH, моль/л	0,020	0,105	0,199
$k \cdot 10^4$, мин$^{-1}$	1,36	1,40	1,46

Рассчитайте k_0 и k_A. Член, содержащий k_{H^+}, при этих условиях пренебрежимо мал.

15. Константа скорости реакции гидролиза диазоуксусного эфира изменяется с концентрацией ионов H^+ следующим образом:

c_{H^+}, моль/л	0,00046	0,00087	0,00158	0,00323
k, л/(моль·с)	0,0168	0,0320	0,0578	0,1218

(реакция по эфиру имеет первый порядок). Определите среднюю константу скорости катализа ионами H^+.

16. Мутаротация глюкозы катализируется кислотами и основаниями и имеет первый порядок по концентрации глюкозы. Если в качестве катализатора используется хлорная кислота, то концентрацию ионов H^+ можно считать равной концентрации хлорной кислоты, а влияние перхлорат-иона можно не учитывать, так как он является очень слабым основанием. Были получены следующие значения констант скорости первого порядка:

$[HClO_4]$, моль/л . . .	0,0010	0,048	0,0099	0,0192	0,0300	0,040
$k \cdot 10^{-4}$, мин$^{-1}$	1,25	1,38	1,53	1,90	2,15	2,59

Определите константы k_0 и k_{H^+}.

17. Приготовлен раствор, содержащий 0,5 моль/л уксусной кислоты и 0,3 моль л ацетата натрия. Константа диссоциации уксусной кислоты $1{,}8 \cdot 10^{-5}$, а показатель степени α в уравнении Бренстеда для реакции кислотного катализа равен 0,9. Рассчитайте глубину реакции в процентах по ионам водорода, уксусной кислоте и воде.

18. Ниже приведены значения констант диссоциации кислот и каталитических констант для реакции разложения нитроамида некоторыми основными ионами.

Ион	K_a	k	Ион	K_a	k
Гидроксил	$1{,}1 \cdot 10^{-16}$	$1 \cdot 10^6$	Бензоат	$6{,}5 \cdot 10^{-5}$	0.189
Триметилацетат	$9{,}4 \cdot 10^{-6}$	0,822	Формиат	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	0,082
Пропионат	$1{,}4 \cdot 10^{-5}$	0,649	Монохлорацетат	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	0,016
Ацетат	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	0,504	*о*-Нитробензоат	$7{,}3 \cdot 10^{-3}$	0,0042
Фенилацетат	$5{,}3 \cdot 10^{-5}$	0.232	Дихлорацетат	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	0,0007

Представьте эти данные графически таким образом, чтобы показать применимость соотношения Бренстеда, и определите константы уравнения.

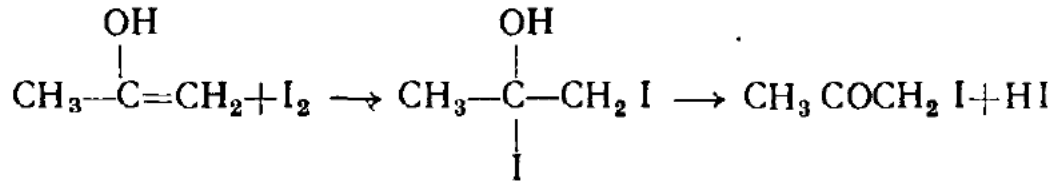
19. Реакция между ацетоном и иодом протекает согласно уравнению

$$CH_3COCH_3 + I_2 \longrightarrow CH_3COCH_2I + HI$$

Реакция может рассматриваться как идущая через предварительную енолизацию ацетона

$$CH_3COCH_3 \longrightarrow CH_3{-}\overset{\overset{OH}{|}}{C}{=}CH_2$$

с последующим присоединением иода и отщеплением молекулы иодида водорода:



Подтверждением этого механизма служит то, что скорость реакции не зависит от концентрации иода и не изменяется при замене иода на бром. Поэтому енолизация является стадией, определяющей скорость реакции, а последующее присоединение галогена происходит в быстрой стадии. Используя константы скорости иодирования ацетона, приведенные в таблице

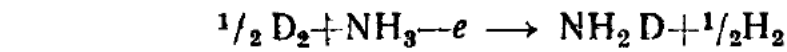
Катализатор	K_a	$k \cdot 10^6$, л/(моль·с)	Катализатор	K_a	$k \cdot 10^6$, л/(моль·с)
Дихлоруксусная кислота	$5{,}7 \cdot 10^{-2}$	220	α-Хлорпропионовая кислота	$1{,}01 \cdot 10^{-4}$	5,9
α, β-Дибромпропионовая кислота	$6{,}7 \cdot 10^{-3}$	63	Уксусная кислота	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$	2,4
Монохлоруксусная кислота	$1{,}41 \cdot 10^{-3}$	34	Пропионовая кислота	$1{,}34 \cdot 10^{-5}$	1,7
Гликолевая кислота	$1{,}54 \cdot 10^{-4}$	8,4	Триметилуксусная кислота	$9{,}1 \cdot 10^{-3}$	1,9

рассчитайте усредненные коэффициенты в уравнении Бренстеда и каталитические константы всех кислот.

20. Для реакции иодирования ацетона в присутствии кислот, у которых $p = q = 1$ (q — число положений в катализирующем основании, способном присоединять протон, а p — число протонов, способных отщепляться в сопряженной основанию кислоте), уравнение Бренстеда имеет вид: $k = 7{,}90 \cdot 10^{-4} K_a^{0{,}62}$. Рассчитайте каталитическую константу скорости k в присутствии монохлоруксусной кислоты и сравните ее с опытной $k_{оп} = 34$ л/(моль·с). Константа диссоциации монохлоруксусной кислоты $K_a = 1{,}41 \cdot 10^{-3}$.

21. Во сколько раз увеличится скорость (воображаемой) газовой реакции при 400 К, если в кинетическую систему ввести твердый катализатор. Энергия активации реакции без катализатора $E_г$ равна 29 824 Дж/моль, а с катализатором ($E_{г-к}$) — 26 000 Дж/моль. Предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса в обоих случаях одинаковы: $k_{0\,г} = k_{0\,г-к}$.

22. Каталитический обмен между дейтерием и аммиаком идет по уравнению реакции



Ниже приведены значения энергии активации реакции на разных катализаторах и работы выхода электрона из металла-катализатора:

Металл	Pt	Ni	Pd	Fe	Ag	Cu
Энергия активации E_a, кДж/моль	21,6	39,0	38,0	51,0	60,0	58,0
Работа выхода электрона из металла φ, кДж/моль	518	483	481	456	438	437

Выведите уравнение, связывающее энергию активации приведенной реакции с работой выхода электрона из металла, и покажите, во сколько раз изменяется скорость реакции на приведенных металлах по сравнению с платиной. Предэкспоненциальный множитель уравнения Аррениуса для всех металлов одинаков.

23. Реакция разложения аммиака $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ без катализатора протекает с энергией активации $E_a = 326$ кДж/моль, а при той же температуре на катализаторах *W*, Mo, Fe, Os с энергиями активации $E_W = 163$ кДж/моль, $E_{Mo} = 121{,}3$ кДж/моль, $E_{Fe} = 125{,}5$ кДж/моль и $E_{Os} = 197$ кДж/моль. Покажите, как связана «истинная» энергия активации гетерогенной реакции с теплотой адсорбции исходных веществ и чему равна теплота адсорбции активированного комплекса на катализаторе.

24. Разложение этилового спирта на катализаторе Al_2O_3 протекает по уравнению $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$. При 650 К эффективная константа скорости равна 0,234 $с^{-1}$. Зависимость константы скорости поверхностной реакции от температуры выражается уравнением $\lg k = 6{,}06 - 4230/T$. Определите энергию активации поверхностной реакции и константу скорости диффузии.

25. Кинетика разложения муравьиной кислоты $HCOOH \rightarrow H_2O + CO$ на различных катализаторах при 473 К характеризуется следующими данными:

Катализатор	Стекло	Au	Ag	Pt	Rh
Энергия активации, кДж/моль	103	98	130	92	146
Относительная скорость	1	40	40	2000	10 000

Скорости процесса отнесены к равным площадям поверхности катализатора. Объясните различие в скоростях.

26. Олеиновая кислота, растворенная в уксусной кислоте в присутствии платинового катализатора при 320 К, гидрируется. Скорость гидрирования в зависимости от массы катализатора изменяется следующим образом:

w, мг/мин	3,7	7,4	11,3	14,9
Масса катализатора, г	0,025	0,05	0,0625	0,10

Интенсивность встряхивания 600 качаний/мин. Определите, к какой области гидрирования относится протекающая реакция.

27. Зависимость скорости реакции гидрирования спирта в присутствии платинового катализатора в ледяной уксусной кислоте при

интенсивном встряхивании (500—600 качаний/мин) при 290 К от массы катализатора имеет линейный характер, что свойственно кинетической области. На основании данных

Масса катализатора, г	0,03	0,06	0,06	0,09	0,15	0,23	0,30	0,40	0,50
w, см³/с	1,56	3,83	3,75	6,04	9,75	13,5	18,2	22,7	37,6

выразите графически зависимость константы скорости реакции от массы катализатора (в расчете на металлическую платину в граммах). Содержание Pt в катализаторе 6 %.

28. Реакция $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$ при 693 К протекает на Al_2O_3. Степень заполнения катализатора исходным веществом в зависимости от давления приведена ниже:

Степень заполнения	0,0715	0,1334	0,1876	0,235	0,278
Давление, мм рт. ст.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Степень заполнения	0,316	0,350	0,381	0,409	0,435
Давление, мм рт. ст.	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0

Рассчитайте эффективную и истинную константы скорости реакции, если продукты реакции не тормозят процесс.

29. В результате исследования кинетики гомомолекулярного обмена кислорода на оксиде гадолиния в интервале температур 78—500 °С были определены константы скорости реакции при различных температурах:

T, К	223	273	300	473	673
$k \cdot 10^5$, $с^{-1}$	0,177	0,0224	0,9055	4,48	27,16

Постройте график зависимости $\lg k = f(1/T)$, определите энергию активации в области температур 573 — 300 и 300—223 К. Объясните смысл отрицательной энергии активации.

30. Выведите уравнение для дегидратации этилового спирта (в потоке) над оксидом алюминия, которая протекает при 653,2 К, если

$\bar{v}$	0,060	0,152	0,272	0,331	0,392
$y \cdot 10^2$	66,7	55,0	41,7	42,8	40,2
$\bar{v}$	0,423	0,482	0,542	0,995	1,464
$y \cdot 10^2$	40,1	36,5	37,1	26,6	22,1

31. При дегидратации этилового спирта $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$ на катализаторе Al_2O_3 при 653 К через каждые 3 мин измеряли расход 75 %-ного водно-спиртового раствора n и объем образовавшегося газа $V_{оп}$ в газовой бюретке:

$n \cdot 10^6$, м³	0,2	0,31	0,41	0,62	0,82
$V_{оп} \cdot 10^6$, м³	61	84,2	107,5	143	177
$n \cdot 10^6$, м³	10,6	1,37	1,66	1,95	
$V_{оп} \cdot 10^6$, м³	218	263	283	302	

Вычислите α и β в уравнеии Фроста для данной реакции в указанных условиях, если объем катализатора 15 см^3, температура опыта 293,2 К, барометрическое давление 99641,7 Па (747,5 мм рт. ст.).

32. Реакция окисления тиосульфата пероксидом водорода катализируется ионом I^- и протекает по следующему механизму:

$$I^- + H_2O_2 \xrightarrow{k_1} IO^- + H_2O$$

$$2\,S_2O_3^{2-} + IO^- + 2H^+ \xrightarrow{k_2} S_4O_6^{2-} + H_2O + I^-$$

Выведите кинетическое уравнение для этой реакции. Определите, во сколько раз изменится скорость реакции, если концентрацию увеличить в 3 раза.

33. Гомогенно-каталитическая реакция протекает по схеме

$$E + K \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} EK \xrightarrow{k_2} K + P.$$

В качестве катализатора используется вещество $[RhCl(PRh_3)_3]$. Определите эффективную константу скорости и энергию активации процесса, если $C_E = 1{,}5$ моль/л, а концентрации катализатора и скорости реакций приведены в таблице:

$C_к \cdot 10^{-8}$, моль/л	$w \cdot 10^{-5}$, моль/(л·с)	T, К
1	22	288
	37	298
	44	303
2	25,5	288
	42	298
	48	303
3	30	288
	47	298
	52	303

34. Реакция дегидратации изопропилового спирта протекает на алюмосиликатном катализаторе по схеме:

$$A + (+) \xrightarrow{k_1} A^+_{адс},$$

$$A^+_{адс} + (-) \xrightarrow{k_1} -A^+_{адс},$$

$$-A^+_{адс} \xrightarrow{k_2} (+) + (-) + P.$$

Здесь A — изопропиловый спирт; (+), (—) — положительные и отрицателные адсорбционные центры на поверхности катализатора. Определите скорость реакции, если $k_1 = 2{,}7 \cdot 10^{-4}$ молекул/активного центра, с·Па; $P_{спирта} = 0{,}01$ Па.

35. Реакция каталитического превращения бутилового эфира протекает по схеме:

$$CH_3OC(CH_3)_{3\,адс} \xrightarrow{k_1} CH_3OH_{адс} + i\text{-}C_4H_{8\,адс}$$

$$\downarrow$$

$$CH_3OCH_{3\,адс} + i\text{-}C_4H_{8\,адс} \begin{cases} \longrightarrow i\text{-}C_5H_{10} + CH_3OH \\ \longrightarrow i\text{-}C_5H_8 + CH_3OH \end{cases}$$

Определите селективность катализатора относительно i-C_5H_{10}, если скорость образования i-C_5H_{10} в 2 раза больше скорости образования i-C_5H_8.

36. При изучении реакции алкилирования бензола этиленом на бифункциональных катализаторах на основе цеолитов было показано:

$$C_6H_6 + C_2H_4 \begin{cases} \longrightarrow C_6H_5{-}C_4H_9 \\ \longrightarrow C_6H_5{-}C_4H_9 + C_6H_5{-}C_2H_5 \\ \longrightarrow C_6H_5{-}C_4H_9 + C_4H_8 \end{cases}$$

Определите селективность катализатора относительно C_4H_8, если в результате конверсии C_2H_4 через 0,6 ч получено C_4H_8 — 8,7 % этилбензола — 1,6 %, *втор*-бутилбензола — 48,7 %.

37. При изучении каталитического окисления водорода на оксидных катализаторах были получены теплоты сорбции кислорода в зависимости от количества десорбированного кислорода:

$-\Delta H_{адс}$, кДж/моль \ % десорбированного O_2 от монослоя	0	0,5	1	1,5	3	5
Cr_2O_3	26	26	26	26	26	26
Co_3O_4	15,3	19	23	26	34	40
NiO	19,5	21	23	26	30	34

По полученным данным: построить: 1) график зависимости $\Delta H_{адс} = f(\theta)$, где θ — степень заполнения; 2) график зависимости энергии активации каталитической реакции от степени заполнения, если $E_{к.р} = 11$ кДж/моль при монослойном заполнении поверхности на Co_3O_4.

38. Используя теорию мультиплетов А. А. Баландина, определите энергию образования и распада мультиплетного комплекса, адсорбционного потенциала, энергию активации для реакции гидрирования связи C—C, C—N над Ni-катализатором, если энергия связи $q_{H-N} = 229{,}4$ кДж; $q_{C-Ni} = 58{,}4$ кДж; $q_{N-Ni} = 112{,}6$ кДж; $q_{C-C} = 344{,}4$ кДж. Сравните эти энергии связи с приведенными в справочнике [М.].

39. При исследовании кинетики реакции синтеза аммиака на железе, нанесенном на алюмогель, получено, что максимальная удельная каталитическая активность имеет место при $N^a_{max} = 6{,}1 \cdot 10^{18}$, а максимальная общая активность при $N^A_{max} = 8{,}8 \cdot 10^{18}$. Определите число атомов, входящих в активный ансамбль, и число областей миграции

МНОГОВАРИАНТНАЯ ЗАДАЧА

При исследовании кинетики конверсии оксида углерода статически циркуляционным методом было получено кинетическое уравнение для скорости прямого процесса:

$$k_1 = \frac{v\,\alpha^{0,5}\,(\eta-\alpha)^{0,5}}{(1-\alpha)\,(\eta-\alpha)-\dfrac{\alpha^2}{k_f}},$$

где v — скорость входа в циркуляционный контур парогазовой смеси, см³/(г·с); α — степень превращения; η — соотношение пар/газ в искомой смеси; k_f — константа равновесия. Определите удельную каталитическую активность катализатора, энергию активации каталитической реакции. Постройте зависимость удельная каталитическая активность — порядковый номер металла оксида, если известно, что

№ п/п	Оксид	T, К	v, см³/(г·с)	η	α	Масса катализатора q, г	V_m, см³ (количество адсорбированного Kr на монослой)
1	2	3	4	5	6	7	8
1	TiO_2	713 773 798	0,08 0,08 0,08	4,0 4,0 4,0	0,0005 0,0016 0,0024	2	0,73
2	TiO_2	823 848 798	0,08 0,08 0,08	4,0 4,0 4,0	0,0042 0,0061 0,0024	2	0,73
3	V_2O_3	713 748 773	0,37	4,8	0,021 0,066 0,141	3	1,33
4	V_2O_3	798 823 848	0,37 0,35	4,8 4,8 4,4	0,294 0,456 0,597	3	1,33
5	Cr_2O_3	623 648 673	0,26	4,7	0,1 0,164 0,250	3	17
6	Cr_2O_3	673 713 748	0,26 0,27 0,27	4,7 4,8 4,8	0,250 0,504 0,695	3	17

Продолжение

№ п/п	Оксид	T, К	v, см³/(г·с)	μ	α	Масса катализатора q, г	V_m, см³ (количество адсорбированного Кг на монослой)
7	MnO	773 748 773	0,37	5,0	0,161 0,107 0,173	2	2,61
8	MnO	798 823 848	0,34	5,0	0,259 0,360 0,458	2	2,61
9	Fe_3O_4	623 648 673	1,39 1,39 1,37	5,0 5,0 4,9	0,140 0,275 0,396	4	10,4
10	Fe_3O_4	673 713 748	1,37 1,39 1,43	4,9 5,0 5,2	0,396 0,613 0,748	4	10,4
11	ZnO	713 748 773	0,29 0,29 0,28	5,0 5,0 4,8	0,037 0,075 0,111	3	0,98
12	ZnO	798 823 773	0,28 0,30 0,28	4,9 5,2 4,8	0,195 0,372 0,111	3	0,98

ГЛАВА XXVIII

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Основные уравнения и символы

[К., с. 602—625, Г., т. 2, с. 572—619]

Количество электричества, необходимое для разложения 1 г-экв электролита, равное 96 450 Кл, называют постоянной Фарадея. Массу вещества m, подвергшегося разложению, выделившегося на электродах или образовавшегося в растворе в результате электролиза, вычисляют по уравнению

$$m = \frac{z I t}{F}, \qquad \text{(XXVIII.1)}$$

где z — эквивалентная масса, г; I — сила тока, A; t — время, с; F — постоянная Фарадея.

При проведении электролиза часть тока уходит на побочные процессы и поэтому степень полноты электролиза всегда меньше теоретической. Обычно вычисляют величину выхода по току:

$$B_т = \frac{\text{Масса выделившегося при электролизе вещества}}{\text{Рассчитанная масса вещества, которая должна выделиться при электролизе}}.$$

Многие реакции электролиза не являются обратимыми. Наблюдаемый потенциал разложения превышал величину, вычисляемую из термодинамических данных. Этот избыточный потенциал, называемый потенциалом перенапряжения, зависит от площади электродов и состояния их поверхности, наличия примесей в растворе и плотности тока, протекающего через раствор.

Для многих электрохимических процессов плотность тока i и перенапряжение η связаны между собой уравнением Тафеля

$$\eta = a + b \lg i, \qquad \text{(XXVIII.2)}$$

где a и b — некоторые параметры, характеризующие данную систему.

Большинство электрохимических реакций с участием органических веществ протекает через стадию предварительной адсорбции их на поверхности электрода. Скорость адсорбции органических веществ описывается уравнением Рогинского—Зельдовича

$$w = k c \exp(-\alpha f' \theta'_R), \qquad \text{(XXVIII.3)}$$

где k — константа скорости адсорбции; c — концентрация органического вещества; α — константа; f' — коэффициент неоднородности поверхности электрода.

Зависимость адсорбции от времени подчиняется уравнению

$$\theta'_R = \beta + \frac{1}{\alpha f'} \ln t, \qquad \text{(XXVIII.4)}$$

где θ'_R — степень заполнения поверхности электрода органическим веществом.

ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

1. Через раствор $CuSO_4$ пропущено 5 А·ч электричества. При этом на электроде (катоде) выделилось 5,6 г меди ($m_{пр} = 5{,}6$). Определите выход по току.

Р е ш е н и е. Эквивалентная масса меди 63,57/2 = 31,785; израсходовано 5/26,8 = 0,1865 F (96 540·0,1865 = 18 000 Кл). Следовательно, теоретически, согласно закону Фарадея, должно выделиться меди:

$$m_{теор} = 31{,}785 \cdot 0{,}1865 = 5{,}92 \text{ г Cu}.$$

Отсюда выход меди по току составит

$$B_т = \frac{m_{пр}}{m_{теор}} 100 = 5{,}6/5{,}92 \cdot 100 = 94{,}7\ \%.$$

2. При пропускании электрического тока через слаборазбавленную серную кислоту выделяется на катоде в течение 5 мин 40 см³ водорода, измеренных при 288 К и 748 мм рт. ст. Определите силу тока, проходящего через электролит.

Р е ш е н и е. Определяем массу выделившегося водорода (на катоде) по уравнению $m = MPV/RT$. Имеем: $M = 2{,}016$; $P = 748/760$ атм; $V = 0{,}04$ л (40 см³); $R = 0{,}082$ л/атм/(моль·К); $T = 288$ К. Отсюда

$$m = \frac{2{,}016 \cdot 748 \cdot 0{,}04}{760 \cdot 0{,}082 \cdot 288} = 0{,}00336 \text{ г } H_2.$$

Силу тока определяем по уравнению ($m = 0{,}00336$ г, $z = 1{,}008$, $t = 5 \cdot 60 = 300$ с)

$$I = \frac{m \cdot 96\,540}{z\,t} = \frac{0{,}00336 \cdot 96\,540}{1{,}008 \cdot 300} = 1{,}08 \text{ А}.$$

3. Железный лист, общая площадь поверхности которого 1000 см², используют в качестве катода при электролизе соли цинка. Какой толщины достигает слой цинка, выделившегося на катоде, за 25 мин, если средняя плотность тока равна 2,5 А/дм². Плотность цинка 7,15 г/см³.

Р е ш е н и е. Определяем массу выделившегося на Fe-электроде цинка по уравнению

$$m = z\,I\,t/F.$$

Для этого рассчитаем эквивалентную массу цинка

$$z = \frac{65{,}38}{2} = 32{,}69 \text{ г}.$$

Определяем силу тока по уравнению $I = iS$:

$$I = 2{,}5 \cdot 10 = 2{,}5 \text{ А}$$

и продолжительность электролиза

$$t = 25 \cdot 60 = 1500 \text{ с}.$$

Масса выделившегося цинка составит

$$m = \frac{32{,}69 \cdot 25 \cdot 1500}{96\,500} = 12{,}7 \text{ г}.$$

Зная массу и плотность выделившегося цинка, находим его объем:

$$V = \frac{12{,}7}{7{,}15} = 1{,}776 \text{ см}^3.$$

Рассчитаем толщину слоя цинка, выделившегося на электроде:

$$\delta = \frac{1{,}776}{1000} = 1{,}776 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3.$$

4. При исследовании кинетики адсорбции малеиновой кислоты на гладком родиевом электроде при 293 К и потенциале $\varphi_P = 0{,}2$ В с помощью электрохимических импульсных методов были получены следующие данные:

Время, с	θ'_K при концентрации, моль/л			
	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}
5	0,06	0,03	0,01	0,01
10	0,13	0,06	0,02	0,01
20	0,19	0,12	0,03	0,02
30	0,23	0,17	0,07	0,02
50	0,27	0,21	0,14	0,04
100	0,34	0,28	0,20	0,11
200	0,42	0,34	0,26	0,18
300	0,43	0,37	0,30	0,23
500	0,44	0,39	0,33	0,28
1000	0,45	0,39	0,32	0,30

Постройте кинетические кривые адсорбции (θ'_R—lg t), проверьте применимость уравнения $w = kc \exp(-\alpha f' \theta'_R)$ для описания кинетики адсорбции и определите константу скорости адсорбции.

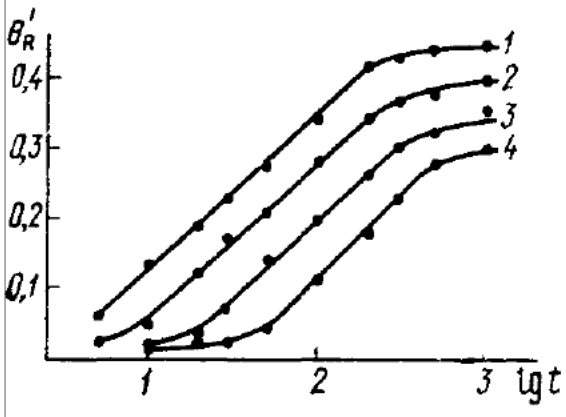


Рис. 54. Зависимость степени заполнения поверхности малеиновой кислотой различной концентрации от времени адсорбции, моль/л:
1 — $c = 10^{-2}$; *2* — $c = 5 \cdot 10^{-3}$; *3* — $c = 2 \cdot 10^{-3}$; *4* — $c = 10^{-3}$

Р е ш е н и е. На рис. 54 представлена зависимость степени заполнения (θ'_R) поверхности хемосорбированными органическими частицами малеиновой кислоты от логарифма времени адсорбции lg t. Для растворов всех концентраций наблюдается хорошо выраженный линейный участок, т. е. зависимость адсорбции от времени может быть описана уравнением

$$\theta'_R = \beta + \frac{1}{\alpha f'} \ln t,$$

где постоянная $\alpha f'$ есть функция концентрации. Величину $\alpha f'$ определяем как тангенс угла наклона прямой, который равен $1/\alpha f'$. Для концентрации малеиновой кислоты $c = 5 \cdot 10^{-3}$ получаем

$$\alpha_{f'} = \frac{2{,}3\,(\lg \tau_2 - \lg \tau_1)}{\theta'_{R\,(2)} - \theta'_{R\,(1)}} = \frac{2{,}3 \cdot 1}{0{,}275 - 0{,}06} = 10{,}7.$$

Аналогично рассчитаем $\alpha f'$ для всех концентраций малеиновой кислоты. Величина $\alpha f'$ практически не зависит от концентрации и является характеристикой процесса адсорбции данного вещества на родии:

$$\alpha f'_{ср} = \frac{10{,}2 + 10{,}7 + 10{,}4 + 9{,}6}{9} = 10,\ 2.$$

Рассчитываем скорость адсорбции малеиновой кислоты на родии для растворов различной концентрации (например, для $c = 10^{-2}$ моль/л и $\theta'_R = 0.09$):

$$w = \frac{\Delta\,\theta'_R}{\Delta\,t} = \frac{\theta'_{R\,(2)} - \theta'_{R\,(1)}}{t_2 - t_1} = \frac{0{,}13 - 0{,}06}{5} = 1{,}4 \cdot 10^{-2}\ с^{-1}$$

и сводим полученные данные: для $c = 10^{-2}$ моль/л

θ'_R	0,09	0,16	0,21	0,25	0,30	0,38
w	$1{,}4 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-4}$
$-\lg w$	1,84	2,22	2,4	2,7	2,86	3,1

для $c = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

θ'_R	0,09	0,15	0,19	0,25	0,32	0,35
w	$7 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
$-\lg w$	2,15	2,3	2,7	2,86	3,2	3,5

для $c = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

θ'_R	0,05	0,11	0,17	0,23	0,28
w	$4 \cdot 10^{-3}$	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
$-\lg w$	2,4	2,45	2,92	3,2	3,4

для $c = 10^{-3}$ моль/л

θ'_R	0,03	0,07	0,14	0,20	0,26
w	10^{-3}	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
$-\lg w$	3	2,86	3,15	3,3	3,6

На основании рассчитанных величин строим зависимости $\lg w = f(\theta'_R)$ для растворов указанных концентраций (рис. 55). Из полученных зависимостей рассчитываем $\alpha f'$:

$$\alpha f' = \frac{2{,}3\,(\lg w_2 - \lg w_1)}{\theta_{R(1)} - \theta_{(R2)}},$$

$$\alpha f'_{ср} = 10{,}4.$$

На основании полученных зависимостей $\lg w = f(\theta'_R)$ строим график в координатах $\lg w - \lg c$ при $\theta'_R = \text{const}$ (рис. 55, *а*). Логарифмируя уравнение $w = kc^n \exp(-\alpha f'_R \theta'_R)$, получаем

$$\ln w = \ln k + n \ln c - \alpha f'\,\theta'_R,$$

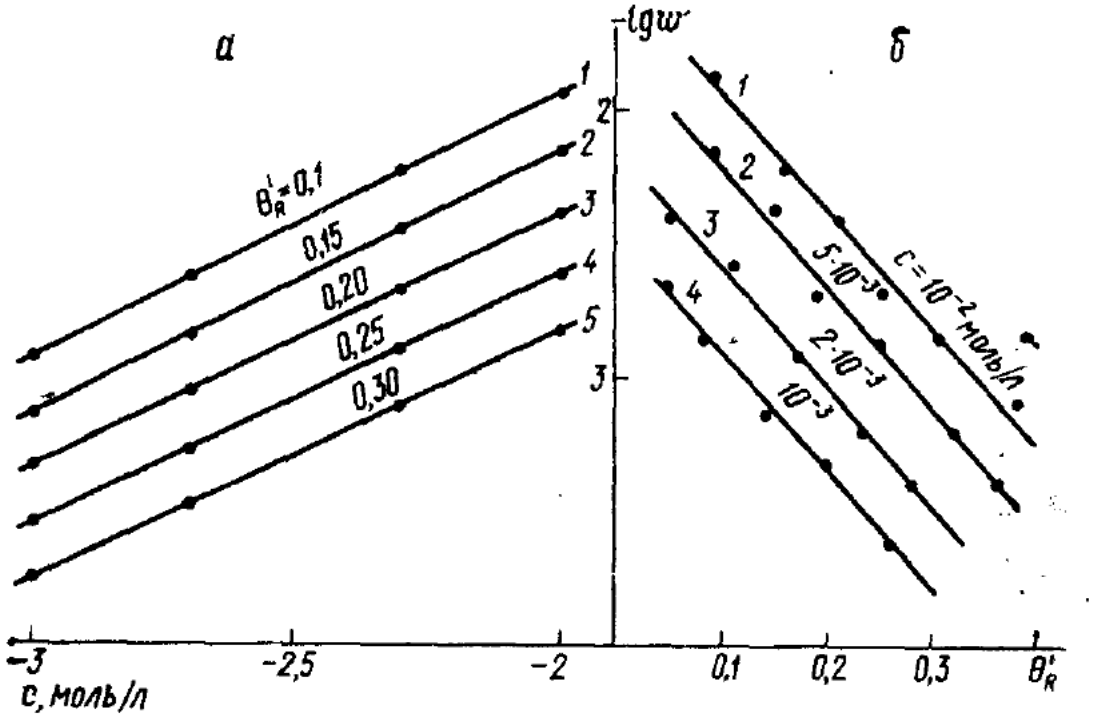


Рис. 55. Зависимость скорости адсорбции малеиновой кислоты на родии от концентрации (*а*) и степени заполнения поверхности (*б*)

откуда при $\theta'_R = \text{const}$

$$n = (\lg w_2 - \lg w_1)/(\lg c_2 - \lg c_1);$$

$$n_1 = 94;\ n_2 = 1{,}01;\ n_3 = 0{,}99;\ n_4 = 1{,}05;\ n_5 = 0{,}97;$$

$$n_{ср} = 0{,}99 \pm 0{,}05.$$

Таким образом, показатель степени при концентрации в кинетическом уравнении скорости адсорбции примерно равен 1. Рассчитаем константы скорости адсорбции

$$k = \frac{w}{c} \text{ при } \theta'_R = 0 \text{ и } n = 1.$$

Определяем скорость адсорбции $w_{\theta=0}$ экстраполяцией зависимостей $\lg w$ от θ'_R (рис. 55, *б*) до $\theta'_R = 0$. Сведем полученные экстраполяцией значения скорости адсорбции, константы скоростей адсорбции при различных концентрациях малеиновой кислоты:

c, моль/л	$1\cdot10^{-2}$	$5\cdot10^{-3}$	$2\cdot10^{-3}$	10^{-3}
$w_{\theta'_R=0}$	$3{,}16\cdot10^{-2}$	$1{,}7\cdot10^{-2}$	$6{,}3\cdot10^{-3}$	$3{,}6\cdot10^{-3}$
k, 1/(моль·с)	3,16	3,40	3,15	3,16

$$k_{ср} = 3{,}25 \pm 0{,}15.$$

Таким образом, общее кинетическое уравнение процесса адсорбции малеиновой кислоты на родии имеет вид

$$w = 3{,}25\ c \exp(-10{,}2\,\theta'_R).$$

5. При исследовании адсорбции малеиновой кислоты на родиевом электроде при различных температурах были получены следующие данные:

Время, с	θ'_R при температуре, °С				
	60	50	40	30	20
10	0,07	0,06	0,04	0,03	0,02
20	0,17	0,12	0,09	0,06	0,03
30	0,20	0,16	0,14	0,12	0,07
50	0,27	0,25	0,19	0,17	0,14
100	0,27	0,25	0,19	0,17	0,20
200	0,42	0,39	0,35	0,33	0,27
300	0,42	0,39	0,38	0,34	0,31
500	0,44	0,41	0,38	0,36	0,32

Определите энергию активации процесса адсорбции малеиновой кислоты на родии при различном заполнении поверхности адсорбированным водородом и установите зависимость энергии активации адсорбции от степени заполнения поверхности.

Р е ш е н и е. Строим зависимость $\theta'_R = f(\lg t)$ при различных температурах (рис. 56). Затем определяем скорость адсорбции:

$$\theta'_R = 0,2;\ t = 60\ °C,$$

$$w = \frac{0,23-0,17}{34,7-21,9} = 4,68 \cdot 10^{-3},$$

$$\lg w = \bar{3},67 = -2,33.$$

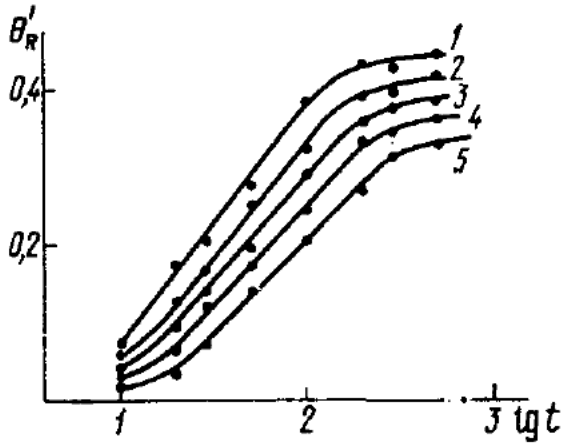


Рис. 56. Кинетические кривые адсорбции малеиновой кислоты при различных температурах; °С;
1 — 60; *2* — 50; *3* — 40; *4* — 30; *5* — 20

Результаты расчета сводим в таблицу:

Температура, °С	$lg\ w$ при θ'_R				
	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30
60	—1,98	—2,17	—2,33	—2,49	—2,65
50	—2,14	—2,30	—2,47	—2,65	—2,79
40	—2,25	—2,43	—2,62	—2,80	—2,99
30	—2,41	—2,60	—2,78	—2,98	—3,21
20	—2,55	—2,76	—3,00	—3,18	—3,40

Строим зависимость $\lg w$ от $1/T$ при $\theta'_R = \text{const}$ (рис. 57), используя полученные результаты, из которых определяем энергию активации процесса адсорбции:

$$E_a = 2,3\,R\,\operatorname{tg}\alpha,\ \text{где}\ \operatorname{tg}\alpha = \frac{\Delta \lg w}{\Delta\, 1/T},$$

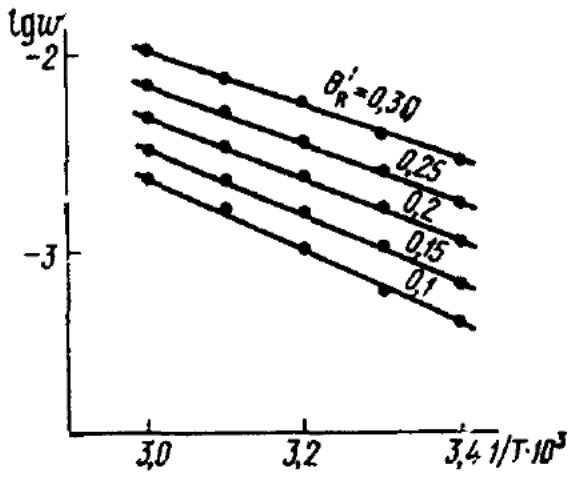


Рис. 57. Зависимость скорости адсорбции от обратной температуры при различных степенях заполнения

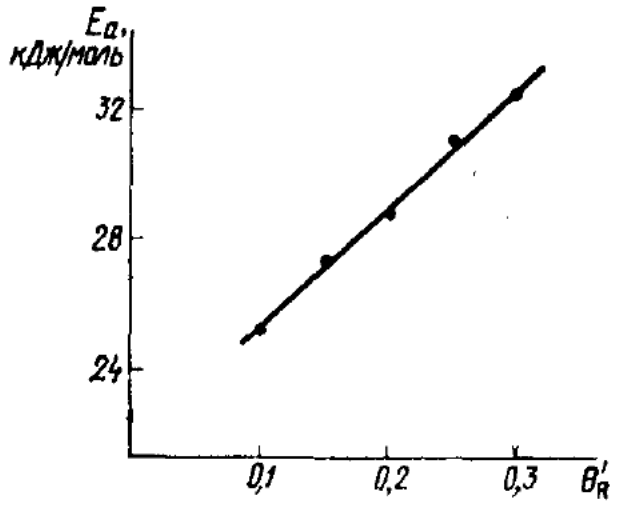


Рис. 58. Изменение энергии активации от степени заполнения поверхности

Построить зависимость энергии активации от степени заполнения поверхности θ'_R (рис. 58). Эта зависимость носит линейный характер и описывается уравнением $E_a = E_0 + \alpha f' RT\theta'_R$, где $E_0 = 23{,}9$ кДж.

ЗАДАЧИ

1. Через раствор сульфата меди проходит ток силой 1,5 А. Определите теоретический выход меди в течение 1 ч.

2. При помощи электролиза воды требуется получить 0,6 л гремучего газа при 293 К и 740 мм рт. ст. Сколько для этого потребуется времени, если сила тока 2 А?

3. Металлический предмет требуется покрыть слоем никеля толщиной 0,3 мм. Площадь поверхности покрываемого предмета равна 100 см². Плотность никеля 9,0 г/см³. Сколько времени требуется пропускать ток силой 3 А, если выход по току составляет 90 %?

4. Определите расход электроэнергии на получение 1 т меди при выходе по току 96 %.

5. При электролизе 20 %-ного раствора ацетата калия при 290 К наряду с другими продуктами на аноде получается этан по уравнению реакции

$$2\,CH_3COO^- = C_2H_6 + 2\,CO_2 + 2\,e.$$

Отношение числа молекул этана, полученного на аноде, к числу молекул водорода, полученного на катоде, равно 0,8. Определите выход этана по току.

6. Для восстановления нитробензола до анилина в катодное пространство поместили 20 г $C_6H_5NO_2$ 30 см³ спирта, 250 см³ воды, 11 г HCl и 1 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. После пропускания 26,5 А·ч через электролизер со свинцовым катодом было получено 12,76 г анилина. Определите выход по току.

7. Ток последовательно проходит через сосуды с водными растворами $AgNO_3$, $CuSO_4$, KI и $HClO_4$. Какие вещества и в каких количествах выделяются на платиновых электродах в растворах $CuSO_4$, KI и $HClO_4$, если в сосуде с раствором $AgNO_3$ на катоде осадилось 0,1079 г серебра?

8. При прохождении тока через раствор сульфата никеля на катоде выделяются никель и водород. Определите выход по току никеля, если после пропускания 0,5 А·ч выделилось 17,4 $см^3$ H_2 (при н. у.).

9. Если при электролизе раствора поваренной соли отделить катодное пространство от анодного, то в катодном пространстве получают едкий натр, а на аноде — хлор. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах, и определите выход по току щелочи, если в 70,5 л катодного раствора после электролиза в течение 6 ч при силе тока 1000 А содержалось 118 г едкого натра на каждый литр раствора.

10. При электролизе концентрированного кислого раствора сульфата аммония на аноде при низкой температуре образуется персульфат аммония. Напишите уравнение протекающей на аноде реакции и определите количество электричества, израсходованное на получение 1 кг персульфата аммония, если выход продукта по току составляет 75 %. Какой побочный продукт и в каком количестве выделится на аноде?

11. Постройте график зависимости сдвига потенциала от плотности поляризующего тока при электролизе раствора, содержащего 0,01 моль/л $CuSO_4$ и 1 моль/л H_2SO_4. Коэффициент диффузии ионов Cu^{2+} равен $1 \cdot 10^{-5}$ $м^2/с$, толщина диффузионного слоя $\delta = 10$ мкм, 298 К.

12. При выбранных условиях перемешивания раствора плотность предельного тока осаждения меди $i_{пр}$ из 0,02 М $CuSO_4$ составляет 20 $мА/см^2$. Рассчитайте потенциал медного электрода (относительно н. в. э.) при катодных плотностях тока 5, 10, 15, 18 и 19 $мА/см^2$, если наблюдается чисто концентрационная поляризация ($\gamma_{\pm CuSO_4} = 0{,}317$ при 298 К).

13. Потенциал кадмиевого катода ($\varphi_к = -0{,}535$ В) измерен в 0,01 М растворе $CdSO_4$ ($\gamma_\pm = 0{,}399$). Определите, какую долю от предельного тока составляет ток при данном потенциале, если поляризация при осаждении кадмия чисто концентрационная. Найдите отношение тока к предельному току для потенциалов $\varphi_К = -0{,}505$; $-0{,}490$; $-0{,}485$; $-0{,}480$ В (298 К).

14. Сплав серебро—медь осаждают на цианистых электролитах, содержащихся в виде ионов $Cu(CN)_2^-$ и $Ag(CN)_2^-$ 8 г/л меди и 2 г/л серебра (в пересчете на металлы). Определите массовый состав сплава (%), если осаждение обоих металлов ведется при предельных токах и константы диффузии ионов одинаковы.

15. Электролит содержит 10 г/л никеля и 5 г/л кобальта в виде сульфатов. Определите выход по току сплава, массу осадка и его состав, если электролиз ведется при плотности тока 20 $А/дм^2$ в течение 20 мин на электроде с площадью поверхности 10 $см^2$ и оба металла вы-

деляются на предельном токе. Коэффициенты массопереноса D/δ ионов Ni^{2+} и Co^{2+} считать одинаковыми и равными $1{,}6 \cdot 10^{-3}$ см/с.

16. На монокристалле Ni с гранью (III) в 0,1 М КОН, pH 13,15, при 293 К изучали кинетику выделения водорода. Были получены следующие данные:

η, В	0,075	0,114	0,150	0,190	0,225	0,265	0,300
$\lg i$, А/см^2	—4,00	—3,80	—3,60	—3,40	—3,20	—3,00	—2,80

Рассчитайте постоянные a, b в уравнении Тафеля.

17. При изучении кинетики выделения водорода на монокристаллах в сильнокислом растворе были получены следующие данные:

η, В	0,3	0,35	0,40	0,45	0,50	0,55	0,60	0,65
$i_{20°C}$, А/см^2	0,0115	0,0190	0,044	0,11	0,305	0,77	1,65	3,0
$i_{30°C}$, А/см^2	0,0162	0,29	0,073	0,195	0,535	1,28	2,55	4,25
$i_{40°C}$, А/см^2	0,022	0,044	0,11	0,29	0,75	1,72	3,15	5,2
$i_{50°C}$, А/см^2	0,037	0,072	0,19	0,51	1,15	2,5	4,3	6,6

Определите постоянные a и b в уравнении Тафеля при всех температурах. Представьте экспериментальные данные на графике в координатах $\lg i$ — $1/T$ при η = const. Определите эффективную энергию активации.

18. Рассчитайте выход по току никеля при электролизе раствора сульфата никеля с $a_{Ni^{2+}} = 0.1$ при pH 3 и pH 6, если потенциал катода относительно стандартного водородного электрода $\varphi = -0{,}80$ В. Эффекты деполяризации и сверхполяризации в системе никель — водород отсутствуют; константа a в уравнении Тафеля перенапряжения выделения водорода на никеле при pH 0 равна 0,62 В; стандартный ток обмена никелевого электрода $i_{0,Ni} = 3 \cdot 10^{-8}$ А/см^2; коэффициенты переноса для процессов разряда ионов H^+ и Ni^{2+} равны: $\alpha_{H^+} = 0{,}5$; $\alpha_{Ni^{2+}} = 0{,}29$; $b_{Ni^{2+}} = 2{,}3RT/(azF) = 0{,}100$ В; $\varphi^0_{Ni^{2+}/Ni} = -0{,}25$ В; $T = 303$ К.

19. При изучении адсорбции малеиновой кислоты на платине при 293 К и $\varphi_P = 0{,}4$ В было установлено, что степень заполнения поверхности адсорбированным веществом $\theta'_R = 0{,}3$ для растворов с концентрацией $c = 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-5}$; $2{,}5 \cdot 10^{-4}$ моль/л достигается соответственно через 10, 25, 47 и 170 с, а степень заполнения $\theta'_R = 0{,}35$ — за время 16, 37, 74 и 107 с. Определите показатель степени при концентрации в кинетическом уравнении Рогинского—Зельдовича.

20. При исследовании адсорбции 0,1 М раствора метанола на платине при 293,2 К было получено

$t_{адс}$, с	0,5	1	2	5	10	20	50	100	200
θ'_R	0,09	0,2	0,32	0,44	0,56	0,69	0,77	0,8	0,82

Проверьте выполнимость уравнения $\theta'_R = \beta + [1/(\alpha f')] \ln t$, для описания кинетики адсорбции метанола постройте график зависимости $\theta'_R = f(\lg t)$] на платине и рассчитайте константу скорости процесса, если адсорбция подчиняется уравнению Рогинского—Зельдовича.

21. При исследовании адсорбции метанола на платиновом электроде при температурах 284, 296, 308, 319 и 345 К было найдено, что увеличение степени заполнения поверхности от $\theta'_R = 0{,}35$ до $\theta'_R = 0{,}4$ происходит соответственно за 5,0; 3,0; 2,0; 1,3 и 0,6 с. Рассчитайте среднюю энергию активации адсорбции метанола на платине при $\theta'_R \cong 0{,}375$.

МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Определите константы a и b в уравнении Тафеля, если при измерении потенциала катода из данного металла против каломельного электрода ($\varphi = 0{,}281$ В) в растворе заданного состава при плотностях тока i' и i'' получены соответственно величины φ' и φ''.

№ вариаита	Материал электрода	Электролит	i', мА/см²	i'', мА/см²	φ', В	φ'', В
1	Цинк	2,0 н. H_2SO_4	5	0,2	1,325	1,157
2	Кадмий	1,3 н. H_2SO_4	0,4	8,0	1,372	1,528
3	Свииец	1,0 н. H_2SO_4	0,2	0,8	1,360	1,432
4	Кобальт	1,0 и. HCl	0,1	1,5	0,356	0,533
5	Никель	1,0 н. HCl	0,05	2,5	0,476	0,646
6	Тантал	1,0 н. H_2SO_4	0,02	5,0	0,753	1,065
7	Родий	2,0 н. H_2SO_4	5,0	34,0	0,380	0,478
8	Олово	2,0 и. H_2SO_4	0,1	5,0	1,097	1,294

2. Определите константы a и b в уравнении Тафеля для перенапряжения выделения водорода на цинковом электроде с площадью поверхности $S = 4$ см² из 2 н. раствора H_2SO_4. При потенциале цинкового электрода φ относительно 1 н. каломельного электрода, равном — 1,267 В, на катоде медного кулонометра за 60 мин выделилось 9,5 мг меди, а при потенциале — 1,279 В за 30 мин — 5,94 мг меди.

В условии задачи дан первый вариант, другие сведены в таблицу:

№ варианта	Материал электрода	Раствор	S, см²	t, мин	m, мг	φ, В
2	Кадмий	1,3 н. H_2SO_4	5	50	9,90	1,453
				20	11,88	1,511
3	Олово	2,0 н. H_2SO_4	2	100	4,76	1,223
				10	9,90	1,375
4	Свинец	1,0 н. H_2SO_4	3	10	5,94	1,554
				6	5,35	1,576
5	Никель	1,0 н. HCl	5	50	9,50	0,635
				60	57,01	0,705
6	Тантал	1,0 н. H_2SO_4	1,6	60	4,76	1,026
				10	7,92	1,156

КОМПЛЕКСНЫЕ ЗАДАЧИ

1. Превращение C_2H_4 по уравнению реакции $C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$ происходит со скоростью 50 % за 10 ч при 1073,2 К. Рассчитайте энергию активации прямой реакции (конечные продукты удаляются из сферы реакции).

2. Для реакции $C_2H_4 = C_2H_2 + H_2$ энергия активации $E_a = 252 \cdot 10^3$ Дж. Вычислите температуру, при которой выход C_2H_2 за 1 ч равен половине теоретически возможного при достижении равновесия. Рассчитайте время, за которое указанная концентрация будет достигнута при 1573 К.

3. Рассчитайте равновесный выход в реакции $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ при $1{,}01 \cdot 10^5$ Па, 673,2 К и время, за которое может быть достигнут выход C_2H_6, равный 90 % от равновесного. Энергия активации $E_a = 182{,}7 \cdot 10^3$ Дж, концентрации C_2H_4 и H_2 1 моль/л.

4. Водород и иод взаимодействуют между собой согласно уравнению $H_2 + I_2 = 2HI$. Поступающий на синтез газ имеет массовую долю (%): H_2 — 32; I_2 — 48, инертный газ — 20. Определите, при какой температуре в равновесной смеси будет содержаться 30 % H_2 при давлении $1{,}01 \cdot 10^5$ Па, если известна зависимость $\Delta G^0 = 246{,}0 - 2{,}30 \lg T + 10{,}7\,T$. Вычислите время после смешения, если степень превращения H_2 при рассчитанной температуре будет равна 30 и 18 %, реакция второго порядка, константа скорости прямой реакции k при $T_1 = 556{,}2$ К равна 0,000119, а при $T_2 = 781{,}2$ К $k = 3{,}58$. Покажите графически, как меняются равновесный выход и скорость этой реакции от температуры.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1. **Парахоры атомов, связей и циклов**

Атомы	$P \cdot 10^7$ $Дж^{1/4} \cdot м^{5/2} \times моль^{-1}$	Инкременты связей, циклов	$P \cdot 19^7$ $Дж^{1/4} \cdot м^{5/2} \times моль^{-1}$
Углерод	16,36	Связь:	
Водород при:		простая	0
углероде	27,39	двойиая гомеополярная	33,78
кислороде	17,79	тройиая	67,56
азоте	22,23	семиполярная	0
		Цикл:	
Кислород	35,56	трехчленный	22,23
» перекисиый	37,87	четырехчленный	10,67
Азот	31,11	пятичленный	5,33
Фосфор	72,01	шестичленный	1,42
Мышьяк	96,01	семичленный	—7,11
Сурьма	120,90		
Сера	88,01		
Селеи	112,01		
Фтор	45,34		
Хлор	97,79		
Бром	122,68		
Иод	160,02		
Бор	38,23		
Кремний	55,12		
Олово	114,68		
Ртуть	122,68		

Примечание. Присоединение двух или более отрицательных групп X (Cl, CN, COOR, OR и т. п.) к одиому и тому же атому C, N, S умеиьшает парахор в среднем для CX_2 на $5{,}33 \cdot 10^{-7}$; для CX_3 на $10{,}67 \cdot 10^{-7}$ и для CX_4 иа $16{,}00 \cdot 10^{-7}$ единиц.

Таблица 2. **Функции ($H^0_T - H_{298}$) для некоторых веществ, кДж/моль**

T, K	H_2O	H_2	O_2	CO_2	CO	$COCl_2$	HCl
300	0,084	0,054	0,054	0,084	0,084	0,126	0,084
400	3,743	2,958	3,025	4,017	3,012	6,234	2,971
500	6,945	5,883	6,084	8,326	5,941	12,845	8,889
600	10,544	8,812	9,242	12,929	8,953	19,790	8,870
700	14,226	11,749	12,502	17,782	12,050	27,029	11,841
800	18,033	14,703	15,841	22,803	15,188	34,434	14,853
900	21,966	17,673	19,246	28,033	18,410	42,007	17,949
1000	26,024	20,677	22,707	33,388	21,714	49,706	21,046

Продолжение табл. 2

T, K	NH_3	HN_4Cl	Na_2CO_3	NaOH	S_2	H_2S
300	0,084	0,159	0,205	0,109	0,042	0,084
400	3,807	9,68	11,996	6,350	4,640	3,556
500	7,824	23,47	26,295	13,300	8,565	7,196
600	12,217	33,09	40,593	34,200	12,150	11,046
700	16,862	43,82	57,612	42,748	15,498	15,021
800	21,840	—	74,630	51,296	73,341	19,205
900	27,112	—	91,251	59,727	75,174	23,514
1000	32,635	—	107,872	68,157	77,019	28,033

Таблица 3. **Диффузионный потенциал при 298 К**

Электролит	$\varphi \cdot 10^3$, В	Электролит	$\varphi \cdot 10^3$, В
1М HCl·$KCl_{насыщ}$	14,1	0,1 М KCl/$KCl_{насыщ}$	1,8
0,1М HCl·$KCl_{насыщ}$	4,6	0,01 М HCl/0,1 М KCl	26,9
0,01М HCl·$KCl_{насыщ}$	3,0	0,01 М HCl/0,1 М KCl	9,1
0,01М HCl + 0,09М NaOH·$KCl_{насыщ}$	2,1	0,1 М NaOH/0,1 М KCl	−19,2
		0,01 М NaOH/0,1 М KCl	−4,5

Таблица 4. **Молекулярные константы двухатомных молекул**
ω_e — собственное волновое число; x_e — коэффициент ангармоничности; B_e — вращательные постоянные; r_e — равновесное межъядерное расстояние; D_{298} — энергия диссоциации

Молекула	ω_e, $см^{-1}$	$x_e \cdot 10^3$	B_e, $см^{-1}$	r_e, Å	D_{298}, кДж/моль
Br_2	325,3	3,31	0,0821	2,28	192,9
BrCl	444,27	4,15	0,152	2,13	215
Cl_2	559,75	4,81	0,244	1,987	242,3
ClF	786,15	7,84	0,516	1,63	252,5
CO	2169,81	6,11	1,931	1,128	1075

Молекула	ω_e, $см^{-1}$	$x_e \cdot 10^3$	B_e, $см^{-1}$	r_e, Å	D_{298}, кДж/моль
DF	2998,19	15,3	11,00	0,818	273,2
DI	1639,6	12,1	32,84	1,61	298,5
F_2	917,55	12,9	0,89	1,41	159,0
FO	1060	14,6	1,104	1,32	215,7
H_2	4400,4	27,4	60,86	0,741	435,9
HBr	2648,97	17,1	8,465	1,414	366,5
HCl	2990,9	17,65	10,59	1,274	431,4
HF	4138,7	21,7	20,95	0,917	566,1
HI	2309,01	17,2	65,11	1,61	298,4
I_2	214,55	2,87	0,037)	2,66	151,0
IO	681,47	6,3	0,340	1,868	222
K_2	92,96	3,82	0,056	3,92	53,14
N_2	2358,03	6,00	1,998	1,098	945,6
NO	1904,4	7,45	1,704	1,151	631,0
O_2	1580,19	0,76	1,445	1,207	498,7
OH	3737,9	29,7	18,895	0,969	428,0
P_2	780,69	3,61	0,303	1,893	489,1

Программы для решения некоторых задач на микрокалькуляторах «Электроника МК-54», «Электроника МК-46», «Электроника МК-61»

Для перевода микрокалькулятора в режим программирования следует в указаиной последовательности иажать клавиши: в/о *F ПРГ*. При этом на табло справа загорится 00 — адрес первой операции программы. После ввода программы необходимо перейти в режим автоматической работы, для чего следует нажать клавиши *F АВТ*.

Затем вводят исходные даиные следующим образом: набирают значение какого-либо параметра, нажимают клавишу $x \rightarrow П$ и затем нажимают ячейку памяти, соответствующую по программе этому параметру.

Приведеиные ниже программы могут быть также использованы для микрокалькулятора «Электроника Б3-3К» с соответствующим переводом:

$B \uparrow = \uparrow$	$tg^{-1} = arctg$
$П \rightarrow x = ИП$	$a = A$
$x \rightarrow П = П$	$b = B$.
$\sin^{-1} = \arcsin$	$c = C$
$\cos^{-1} = \arccos$	$d = D$
	$\leftrightarrow = xy$

1. **Программа для расчета энергии вращения двухатомной молекулы как жесткого ротатора:**

$$E_{вр} = \frac{h^2}{B\pi^2 I} j(j+1); \quad I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} m_a r^2;$$

$$E_{вр} = \frac{(m_1 + m_2) h^2}{8\pi^2 m_1 m_2 m_a r^2} j(j+1);$$

$$B_e = \frac{(m_1 + m_2) h^2}{8\pi^2 m_1 m_2 m_a r^2}.$$

Введите в ячейки памяти необходимые для работы величины:

Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код
00	$П \longrightarrow x^1$	61	10	$\div$	13	19	$\div$	13
01	$П \longrightarrow x^2$	62	11	$П \longrightarrow x^1$	61	20	$x \longrightarrow П b$	41
02	$+$	10	12	$\div$	13	21	$П \longrightarrow x^5$	65
03	$П \longrightarrow x^3$	63	13	$П \longrightarrow x^2$	62	22	1	01
04	Fx^2	22	14	$\div$	13	23	$+$	10
05	x	12	15	$П \longrightarrow x^0$	60	24	x	12
06	8	08	16	$\div$	13	25	$П \longrightarrow x^5$	65
07	$\div$	13	17	$П \longrightarrow x^4$	64	26	x	12
08	$Fп$	20	18	Fx^2	22	27	с/п	50
09	Fx^2							

№ ячейки памяти	0	1	2	3	4	5
Величины	m_a	m_1	m_2	h	r	j

где j — квантовое число; r — межъядерное расстояние [М.]; h — постоянная Планка, $6{,}62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; m_1 и m_2 — атомные массы в у.е.; m_a — атомная единица массы, $1{,}66 \cdot 10^{-27}$ кг.

Пуск программы на счет реализуется клавишами: в/о с/п. На индикаторе — значение $E_{вр}$; для получения B_e нажать клавиши $П \rightarrow xb$.

Проверка программы: $j = 10$; $r = 10^{-10}$ м; $m_1 = 5$; $m_2 = 10$.

Правильное значение: $E_{вр} = 1{,}10339 \cdot 10^{-20}$ Дж, $B_e = 1{,}003 \cdot 10^{-22}$ Дж

2. Программа для определения доли молекул N_j/N_0 на j-м вращательном квантовом уровне:

$$\frac{N_j}{N_0} = (2j+1)\, e^{-Ej/kT};$$

$$E_j = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\, j\,(j+1).$$

Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код
00	$П \longrightarrow x^1$	61	09	$П \longrightarrow x^5$	65	18	1—1	OL
01	Fx^2	22	10	1	01	19	Fe^x	16
02	$П \longrightarrow x^3$	63	11	$+$	10	20	$П \longrightarrow x^5$	65
03	$\div$	13	12	x	12	21	2	02
04	8	08	13	$П \longrightarrow x^5$	65	22	x	12
05	$\div$	13	14	x	12	23	1	01
06	$Fп$	20	15	$П \longrightarrow x^2$	62	24	$+$	10
07	Fx^2	22	16	$\div$	13	25	x	12
08	$\div$	13	17	$П \longrightarrow x^4$	$\div$	26	с/п	50

Введите в ячейки памити необходнмые длн расчета величнны:

№ ячейки	1	2	3	4	5
Велнчина	h	k	I	T	j

где j — квантовое число; T — температура, К; I — момеит ниерцнн, кг·м^2; k — постоянная Больцмаиа, $1{,}38\cdot10^{-23}$ Дж/К; h — постояииая Планка, $6{,}6262\cdot10^{-34}$ Дж·с.

Проверка программы: $I = 0{,}459\cdot10^{-47}$ кг·м^2; $j = 5$; $T = 300$ К.

Правильное значение: $N_j/N_0 = 1{,}69\cdot10^{-3}$.

3. Программа для вычислення колебательной составляющей теплоемкостн н изобарной теплоемкости двухатомного вещества в идеальном газообразном состоянии:

$$C_E = \frac{R\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T}-1)^2};\quad C_P^\circ = \frac{7}{2}R + C_E.$$

Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код
00	$П\longrightarrow x^\circ$	60	09	$x\longrightarrow П5$	45	18	$x\longrightarrow П4$	44
01	$П\longrightarrow x^3$	63	10	x	12	19	$П\longrightarrow x^1$	61
02	x	12	11	$П\longrightarrow x^1$	61	20	7	07
03	$П\longrightarrow x^2$	62	12	x	12	21	x	12
04	$\div$	13	13	$П\longrightarrow x^5$	65	22	2	02
05	$x\longrightarrow П4$	44	14	1	01	23	$\div$	13
06	Fx^2	22	15	$-$	11	24	$+$	10
07	$П\longrightarrow x^4$	64	16	Fx^2	22	25	с/п	50
08	Fe^x	16	17	$\div$	13			

Введите в ячейки памяти иеобходимые для расчета величиины:

№ ячейки памяти	0	1	2	3
Величина	$\frac{hc}{k}$	R	T	ω_e

где $\frac{hc}{k} = 1{,}43879$ см·К; $R = 8{,}3143$ Дж; T — температура, К; ω_e — частнца см$^{-1}$. На иидикатор выводится зиачеиие C_p^0. Для вывода иа иидикатор зиачеиия C_E нажать клавиши $П \rightarrow x\ 4$.

Проверка программы: $\omega_e = 214{,}248$ см$^{-1}$; $T = 298$ К.

Правильные ответы: $C_E = 7{,}61096$; $C_p^\circ = 36{,}71101$.

4. Программа для вычисления колебательной составляющей энтропии двухатомной молекулы или одной колебательной степени свободы многоатомной молекулы:

$$S_{кол} = -R \ln (1 - e^{-\theta/T}) + \frac{R\,\theta/T\, e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}}.$$

Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код
00	$П \longrightarrow x$ 0	60	10	x	12	20	1	01
01	$П \longrightarrow x$ 3	63	11	$П \longrightarrow x$ 1	61	21	$\leftrightarrow$	14
02	x	12	12	x	12	22	—	11
03	$П \longrightarrow x$ 2	62	13	$П \longrightarrow x$ 5	65	23	F ln	18
04	÷	13	14	1	01	24	$П \longrightarrow x$ 1	61
05	$x \longrightarrow П$ 4	44	15	$\leftrightarrow$	14	25	x	12
06	У—Л		16	—	11	26	$П \longrightarrow x$ 4	64
07	Fe^x	16	17	÷	13	27	$\leftrightarrow$	14
08	$x \longrightarrow П5$	45	18	$x \longrightarrow П$ 4	44	28	—	11
09	$П \longrightarrow x$ 4	64	19	$П \longrightarrow x$ 5	65	29	с/п	50

где $\frac{hc}{k} = 1{,}43879$ см·К; $R = 8{,}3143$ Дж; T — температура, К; ω_e — частота, $см^{-1}$.

Введите в ячейки памяти необходимые для расчета величины:

№ ячейки памяти	0	1	2	3
Величина	$\frac{he}{k}$	R	T	ω_e

На индикатор выводится значение $S_{кол}$. Для вывода на индикатор значения $\left(\frac{U - U_0}{T}\right)_{кол}$ нажать клавиши $П \rightarrow x$ 4.

Проверка программы: $\omega_e = 214{,}248$ $см^{-1}$; $T = 298$ К.

Правильные значения: $S_{кол} = 8{,}3939657$ Дж/(моль·К); $\left(\frac{U - U_0}{T}\right)_{кол} = 4{,}7425372$.

5. Программа для вычисления поступательной составляющей энтропии вещества в идеальном газообразном состоянии:

Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код
00	$П \longrightarrow x$ 4	64	08	5	05	15	—	11
01	F ln	18	09	x	12	16	$П \longrightarrow x$ 0	60
02	3	03	10	2	02	17	+	10
03	x	12	11	÷	13	18	$П \longrightarrow x$ 1	61
04	2	02	12	+	10	19	x	12
05	÷	13	13	$П \longrightarrow x$ 3	63	20	с/п	50
06	$П \longrightarrow x$ 2	62	14	F ln	18			
07	F ln	18						

Введите в ячейки памяти иеобходимые для расчета величиины:

№ ячейки памяти	0	1	2	3	4
Величина	10,3612	R	T	P	M

где R = 8,3143 Дж; T — температура, К; P — давление, Па; M — молекуляриая масса.

Проверка программы: T = 298 К; P = 1,0132·10^5 Па; M = 143.

Верное зиачение: $S^0_{\text{пост}}$ = 170, 6274 Дж/(моль·К).

6. Программа расчета суммы состояний:

$$z = z_t\, z_r\, z_V;$$

$$\ln z_t = 1{,}5 \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln P + 19{,}222;$$

$$\ln z_r = \ln I + \ln T - \ln \sigma + 104{,}52712;$$

$$z_V = \frac{1}{1 - e^{-\theta/T}}.$$

Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код
00	$П \longrightarrow x$ C	6[	23	+	10	46	x	12
01	F ln	18	24	F 1/x	23	47	$П \longrightarrow xb$	6L
02	3	03	25	$П \longrightarrow x$ 4	64	48	Fe^x	16
03	x	12	26	x	12	49	÷	13
04	2	02	27	$П \longrightarrow x$ 5	65	50	1—1	OL
05	÷	13	28	x	12	51	Fe^x	16
06	$П \longrightarrow x$ b	6L	29	$П \longrightarrow x$ 3	63	52	1—1	OL
07	F ln	18	30	x	12	53	1	01
08	$x \longrightarrow П$ b	4L	31	$П \longrightarrow x$ d	6L	54	+	10
09	5	05	32	F x^2	22	55	F 1/x	23
10	x	12	33	x	12	56	$x \longrightarrow П$ 7	47
11	2	02	34	F ln	18	57	$П \longrightarrow x$ 8	68
12	÷	13	35	$П \longrightarrow x$ b	6	58	$П \longrightarrow x$ 9	69
13	+	10	36	+	10	59	x	12
14	$П \longrightarrow x$ a	6—	37	$П \longrightarrow x$ 1	61	60	x	12
15	F ln	18	38	F ln	18	61	$x \longrightarrow$ П 6	46
16	—	11	39	—	11	62	с/п	50
17	$П \longrightarrow x$ 9	69	40	$П \longrightarrow x$ 8	68			
18	+	10	41	+	10			
19	Fe^x	16	42	Fe^x	16			
20	$x \longrightarrow П$ 9	49	43	$x \longrightarrow П$ 8	48			
21	$П \longrightarrow x$ 4	64	44	$П \longrightarrow x$ 7	67			
22	$П \longrightarrow x$ 5	65	45	$П \longrightarrow x$ 2	62			

Введите в ячейки памяти необходимые для расчета зиачения:

№ ячейки памяти	a	b	c	d	1	2	3	4	5	6	7	8
Величиина	P	T	M	d	σ	ω_e	1,6610^{-27}	m_1	m_2	1,43879·10^{-2}	104,52712	19,222

где P — давление, Па; T — температура, К; M — молекулярная масса; d — межъядерное расстояние, м; σ — степень симметрии; ω_e — частота, $см^{-1}$; m_1 и m_2 — относительные массы атомов. В ячейку 3 заносится атомная единица массы, в ячейку 7 — (hc/k).

После окончания счета для вывода результата проделать следующие операции:

поступательная составляющая $Z_t = П \to x9$;

вращательная составляющая $Z_r = П \to x8$; колебательная составляющая $Z_V = П \to x\ 7$;

сумма состояний $Z = П \to x\ 6$.

Проверка программы: $P = 1{,}0132 \cdot 10^{-5}$ Па; $T = 400$ К; $M = 80 \cdot 10^{-3}$; $d = 1{,}414 \cdot 10^{-10}$ м; $\sigma = 1$; $\omega_e = 2649{,}683 \cdot 10^2$ $м^{-1}$; $m_1 = 1$; $m_2 = 79$.

Правильные значения: $Z_t = 1{,}5925 \cdot 10^8$; $Z_r = 32,\ 59536$; $Z_V = 1{,}0000726$; $Z = 5{,}1914 \cdot 10^9$.

7. Вывод коэффициентов уравнения $C_P = a + bT + cT^2$ для трех известных значений теплоемкости и температуры.

Для расчета коэффициентов используют три программы, которые следует вводить в машину в приведенной последовательности не выключая (!) из сети микрокалькулятор.

Программа I

Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код
00	$П \to x$ 1	61	26	$П \to x$ 3	63	52	$П \to xb$	6L
01	$П \to x$ 2	62	27	x	12	53	x	12
02	$П \to x$ 3	63	28	$+$	10	54	$+$	10
03	$+$	10	29	$x \to П$ 6	46	55	$П \to x$ 3	63
04	$+$	10	30	$П \to x$ 1	61	56	$П \to x$ c	6L
05	$x \to П$ 4	44	31	Fx^2	22	57	x	12
06	$П \to x$ 1	61	32	Fx^2	22	58	$+$	10
07	Fx^2	22	33	$П \to x$ 2	62	59	$x \to П$ 8	48
08	$П \to x2$	62	34	Fx^2	22	60	$П \to x$ 1	61
09	Fx^2	22	35	Fx^2	22	61	Fx^2	22
10	$+$	10	36	$+$	10	62	$П \to x$ a	6—
11	$П \to x$ 3	63	37	$П \to x$ 3	63	63	x	12
12	Fx^2	22	38	Fx^2	22	64	$П \to x^2$	62
13	$+$	10	39	Fx^2	22	65	Fx^2	22
14	$x \to П5$	45	40	$+$	10	66	$П \to x$ 6	6L
15	$П \to x$ 1	61	41	$x \to П$ 7	47	67	x	12
16	Fx^1	22	42	$П \to x$ a	6—	68	$+$	10
17	$П \to x$ 1	61	43	$П \to x$ b	6L	69	$П \to x$ 3	63
18	x	12	44	$П \to x$ c	6[	70	Fx^2	22
19	$П \to x$ 2	62	45	$+$	10	71	$П \to x$ c	6[
20	Fx^2	22	46	$+$	10	72	x	12
21	x^2	62	47	$x \to П$ 0	40	73	$+$	10
22	x	12	48	$П \to x$ a	6—	74	$x \to П$ 9	49
23	$+$	10	49	$П \to x$ 1	61	75	с/п	50
24	$П \to x$ 3	63	50	x	12			
25	Fx^2	22	51	$П \to x$ 2	62			

Введите в ячейки памяти необходимые для расчета величины:

№ ячейки памяти	1	2	3	a	b	c
Величина	T_1	T_2	T_3	C_{P1}	C_{P2}	C_{P3}

После набора программы и ввода данных нажать клавиши в/о и с/п. После окончания расчета перейти в режим программирования, для чего нажать клавиши в/о $F_{ПРГ}$ и ввести в микрокалькулятор программу II.

Проверка программы I

Ввести: $T_1 = 400$; $T_2 = 600$; $T_3 = 1200$; $C_{P1} = 29{,}154$; $C_{P2} = 29{,}685$; $C_{P3} = 32{,}911$.

Примечание. После окончания расчета по программе I в ячейках памяти 4, 5, 6, 7 будут находиться соответственно $\sum_{i=1}^{3} T_i$; $\sum_{i=1}^{3} T_i^2$; $\sum_{i=1}^{3} T_i^3$; $\sum_{i=1}^{3} T_i^4$ и в ячейках 0, 8, 9 соответственно $\sum_{i=1}^{3} C_{P_i}$; $\sum_{i=1}^{3} (C_{P_i} T_i)$; $\sum_{i=1}^{3} (C_{P_i} T_i^2)$.

При правильной работе программы в ячейках памяти должны находиться следующие значения:

№ ячейки памяти	4	5	6	7	0	8	9
Величина	2200	$1{,}96 \cdot 10^6$	$2{,}008 \cdot 10^9$	$2{,}2288 \cdot 10^{12}$	91,75	68965,8	62743080

Программа II

Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код
00	$П \longrightarrow x$ 7	67	30	$П \longrightarrow x$ 7	67	59	x	12
01	$П \longrightarrow x$ 5	65	31	x	12	60	$П \longrightarrow x$ 5	65
02	3	03	32	$П \longrightarrow x$ 6	66	61	Fx^2	22
03	x	12	33	Fx^2	22	62	—	11
04	x	12	34	—	11	63	$П \longrightarrow x$ d	6Г
05	$П \longrightarrow x$ 4	64	35	$П \longrightarrow x$ d	6	64	÷	13
06	$П \longrightarrow x$ 6	66	36	÷	13	65	$x \longrightarrow П$ a	4—
07	$П \longrightarrow x$ 5	65	37	$x \longrightarrow П$ 1	41	66	$П \longrightarrow x$ 6	66
08	x	12	38	$П \longrightarrow x$ 4	64	67	3	03
09	x	12	39	$П \longrightarrow x$ 7	67	68	x	12
10	+	10	40	x	12	69	$П \longrightarrow x$ 5	65
11	FBx	0	41	$П \longrightarrow x$ 6	66	70	$П \longrightarrow x$ 4	64
12	+	10	42	$П \longrightarrow x$ 5	65	71	λ	12
13	$П \longrightarrow x$ 5	65	43	x	12	72	—	11
14	Fx^2	22	44	—	11	73	$П \longrightarrow x$ d	6Г
15	$П \longrightarrow x$ 5	65	45	$П \longrightarrow x$ d	6	74	÷	13
16	x	12	46	÷	13	75	$x \longrightarrow П$ b	4
17	—	11	47	$x \longrightarrow П$ 2	42	76	$П \longrightarrow x$ 5	65
18	$П \longrightarrow x$ 6	66	48	$П \longrightarrow x$ 4	64	77	3	03
19	Fx^2	22	49	$П \longrightarrow x$ 6	66	78	x	12
20	3	03	50	x	12	79	$П \longrightarrow x$ 4	64
21	x	12	51	$П \longrightarrow x$ 5	65	80	Fx^2	22
22	—	11	52	Fx^2	22	81	—	11
23	$П \longrightarrow x$ 4	64	53	—	11	82	$П \longrightarrow x$ d	6Г
24	Fx^1	22	54	$П \longrightarrow x$ d	6Г	83	÷	13
25	$П \longrightarrow x$ 7	67	55	÷	13	84	$x \longrightarrow ПС$	4
26	x	12	56	$x \longrightarrow П$ 3	43	85	с/п	50
27	—	11	57	$П \longrightarrow x$ 7	67			
28	$x \longrightarrow П$ d	4Г	58	3	03			
29	$П \longrightarrow x$ 5	65						

Для проверки правильности программы использовать данные программы I. После окончания расчета в ячейках 1, 2, 3, a, b, c, d должны быть следующие значения:

№ ячейки памяти	1	2	3	a	b	c	d
Величина	36,5	0,105	$6{,}25\cdot10^{-5}$	$3{,}087\cdot10^{-4}$	$1{,}857\cdot10^{-7}$	$1{,}128\cdot10^{-10}$	$9{,}216\cdot10^{15}$

Программа III

Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код
00	$П\to x$ 1	61	14	$У-Л$	0	28	$П\to x$ 0	60
01	$П\to x$ 0	60	15	$П\to x$ 0	60	29	x	12
02	x	12	16	x	12	30	$П\to x$ 8	68
03	$П\to x$ 2	62	17	$П\to x$ a	6—	31	$П\to x$ b	6L
04	$У-Л$	0	18	$П\to x$ 8	68	32	$У-Л$	0L
05	$П\to x$ 8	68	19	x	12	33	x	12
06	x	12	20	+	10	34	+	10
07	+	10	21	$П\to x$ 9	69	35	$П\to x$ c	6L
08	$П\to x$ 3	63	22	$П\to x$ b	6	36	$П\to x$ 9	69
09	$П\to x$ 9	69	23	$У-Л$	0	37	x	12
10	x	12	24	x	12	38	+	10
11	+	10	25	+	10	39	$x\to П$ 6	46
12	$x\to П$ 4	44	26	$П\to x$ 5	45	40	с/п	50
13	$П\to x$ 2	62	27	$П\to x$ 3	63			

Коэффициенты уравнения $C_P = a + bT + cT^2$, a, b и хранятся соответственно в 4, 5,6, ячейках памяти.

Для извлечения из памяти нажать клавишу $П \to x$ и номер нужной ячейки.

Проверка программы III.

Правильные значения коэффициентов: $a = 28{,}9085$; $b = 4{,}602\cdot10^{-3}$; $c = 4{,}8454\cdot10^{-6}$.

8. Программа вычисления факторнала n! = 1. Если принять заранее, что $n \neq 0$, то $n!$ можно вычислить по следующей программе:

Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код
00	1	01	02	x	12	04	01	01
01	$П\to x$ O	60	03	FLO	5Г	05	$с/п$	50

Значение n вводите в ячейку 0. Для любого $n \geqslant 0$ вычисляют $n!$ по программе:

Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код
00	$ВП$	0[	04	x	12			
01	$x\to ПО$	40	05	FLO	5Г			
02	1	01	06	03	03			
03	$П\to x$ O	60	07	$с/п$	50			

Проверка программы: $n = 6$; $n! = 720$; $n = 0$; $n! = 1$.

9. Программа для вычисления корней квадратных уравнений вида $ax^2 + bx + c = 0$.

В ячейку «*a*» вводится a, в «*b*» — значение b, в «*c*» — значение c.

Если корни уравнения действительные, то по окончании расчета на индикаторе высвечивается значение x_2 и в ячейках памяти 1 и 2 хранятся соответственно x_1 и x_2. Если корни уравнения мнимые, то по окончании расчета на индикаторе высвечивается [0]. В ячейках памяти 0 и 9 хранятся соответственно действительная и мнимая части корней.

Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код
00	$П \to x$ *b*	6L	11	—	11	22	$x \to П$ 2	42
01	$П \to x$ *a*	6—	12	$Fx \geqslant 0$	59	23	БП	51
02	÷	13	13	25	25	24	29	29
03	2	02	14	$F\sqrt{}$	21	25	1—1	0
04	÷	13	15	$x \to П$ *d*	4Г	26	$F\sqrt{}$	21
05	1—1	01	16	$П \to x$ 0	60	27	$x \to П$ 9	49
06	$x \to ПО$	40	17	+	10	28	*C x*	0Г
07	Fx^2	22	18	$x \to П$ 1	41	29	с/п	50
08	$П \to x$ *C*	6[	19	$П \to x$ 0	60			
09	$П \to x$ *a*	6—	20	$П \to x$ *d*	6Г			
10	÷	13	21	—	11			

Проверка программы: 1) $5x^2 + 2x - 3 = 0$; $x_1 = 0{,}6$; $x_2 = -1$; 2) $x^2 - 2x + 10 = 0$; $x_1 = 1 + i3$; $x_2 = 1 - i3$.

Статистическая обработка непосредственных измерений

После ввода программы и перехода в режим автоматической работы ввести в ячейки памяти 1, 2 и 3 соответственно n_1, n_2 и n_3. В ячейку *a* вводится критерий Стьюдента $t_\alpha(n)$, где α — доверительная вероятность, n — число измерений. В ячейку *d* вводится точность прибора.

Принцип работы программы. Сначала вычисляют среднее значение $\overline{n}$, затем $(\overline{n} - n)$. Если $(\overline{n} - n) < d$, то $(\overline{n} - n)$ отбрасывают и в дальнейшем рассчитывают доверительный интервал d. Если $(\overline{n} - n)\ d$, то в расчет доверительного интервала идет это значение.

По окончании расчета $\overline{n}$ хранится в ячейке 0, Δn — в ячейке *c*.

Все вышеуказанное относится ко всем программам статистической обработки непосредственных измерений, с той лишь разницей, что для 4, 5, 6, 7, 8 и 9-го измерений соответственно $n_4 \to 4$, $n_5 \to 5$, $n_6 \to 6$, $n_7 \to 7$, $n_8 \to 8$, $n_9 \to 9$ ячейки.

Значения критерия Стьюдента для доверительной вероятности при $\alpha = 0{,}96$:

n	3	4	5	6	7	8	9
$t_\alpha(n)$	4,303	3,182	2,776	2,571	2,447	2,365	2,306

Программа для $i=3$

Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код
00	$П\to x$ 1	61	16	25	25	31	—	11
01	$П\to x$ 2	62	17	6	06	32	$Fx<0$	5[
02	$П\to x$ 3	63	18	÷	13	33	36	36
03	+	10	19	$F\sqrt{}$	21	34	$П\to x$ d	6Г
04	+	10	20	$П\to x$	6—	35	$x\to П$ b	6L
05	3	03	21	x	12	36	$П\to x$ b	6L
06	÷	13	22	$x\to ПC$	4[	37	Fx^2	22
07	$x\to ПО$	40	23	$bП$	51	38	$П\to x$ C	6[
08	$П\to x$ 1	61	24	42	42	39	+	10
09	$ПП$	53	25	$П\to x$ 0	60	40	$x\to ПC$	4[
10	25	25	26	—	11	41	в/о	52
11	$П\to x$ 2	62	27	Fx^2	22	42	с/п	50
12	$ПП$	53	28	$F\sqrt{}$	21			
13	25	25	29	$x\to Пb$	4L			
14	$П\to x$ 3	63	30	$П\to x$ d	6Г			
15	$ПП$	53						

Проверка программы: $n_1 = 6{,}3$; $n_2 = 6{,}7$; $n_3 = 5{,}9$.
Точиость прибора $d = 0{,}25$.
Правильиый ответ: $\bar{n} \pm \Delta n$; $\bar{n} = 6{,}3$; $\Delta n = 1{,}08645$.

Программа для $i=4$

Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код
00	$П\to x$ 1	61	17	$ПП$	53	33	F x	22
01	$П\to x$ 2	62	18	31	31	34	$F\sqrt{}$	21
02	$П\to x$ 3	63	19	$П\to x$ 4	64	35	$x\to П$ b	4L
03	$П\to x$ 4	64	20	$ПП$	53	36	$П\to x$ d	6F
04	+	10	21	31	31	37	—	11
05	+	10	22	1	01	38	$Fx<0$	5[
06	+	10	23	2	02	39	42	42
07	4	04	24	÷	13	40	$П\to x$ d	6F
08	÷	13	25	$F\sqrt{}$	21	41	$x\to П$ b	4L
09	$x\to ПО$	40	26	$П\to x$ a	6—	42	$П\to x$ b	6L
10	$П\to x$ 1	61	27	x	12	43	Fx^2	22
11	$ПП$	53	28	$x\to ПC$	4[	44	$П\to x$ C	6[
12	31	31	29	$bП$	51	45	+	10
13	$П\to x$ 2	62	30	48	48	46	$x\to ПC$	4[
14	$ПП$	53	31	$П\to x$ 0	60	47	в/о	52
15	31	31	32	—	11	48	с/п	50
16	$П\to x$ 3	63						

Проверка программы: $n_1 = 5{,}2$; $n_2 = 5{,}3$; $n_3 = 5{,}4$; $n_4 = 5{,}9$.
Точиость прибора $d = 0{,}25$.
Правильиый ответ: $\bar{n} \pm \Delta n$; $\bar{n} = 5{,}45$; $\Delta n = 0{,}57364$.

Программа для $i=5$

Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код
00	$П\to x$ 1	61	19	$ПП$	53	38	Fx^2	22
01	$П\to x$ 2	62	20	36	36	39	$F\sqrt{\ }$	21
02	$П\to x$ 3	63	21	$П\to x$ 4	64	40	$x\to Пb$	4L
03	$П\to x$ 4	64	22	$ПП$	53	41	$П\to x$ d	6F
04	+	10	23	36	36	42	—	11
05	+	10	24	$П\to x$ 5	65	43	$Fx<0$	5[
06	+	10	25	$ПП$	53	44	47	47
07	$П\to x$ 5	64	26	36	36	45	$П\to x$ d	6Г
08	+	10	27	2	02	46	$x\to П$ b	4L
09	5	05	28	0	00	47	$П\to x$ b	6L
10	÷	13	29	÷	13	48	Fx^2	22
11	$x\to ПО$	40	30	$F\sqrt{\ }$	21	49	$П\to x$ C	6
12	$П\to x$ 1	61	31	$П\to x$ a	6—	50	+	10
13	$ПП$	53	32	x	12	51	$x\to ПС$	4[
14	36	36	33	$x\to ПС$	4[	52	в/о	52
15	$П\to x$ 2	62	34	$bП$	51	53	с/п	50
16	$ПП$	53	35	53	53			
17	36	36	36	$П\to x$ 0	60			
18	$П\to x$ 3	63	37	—	11			

Проверка программы: $n_1 = 3{,}3$; $n_2 = 3{,}8$; $n_3 = 3{,}5$; $n_4 = 3{,}15$; $n_5 = 3{,}35$.
Точность прибора $d = 0{,}25$.
Правильный ответ: $\overline{n} \pm \Delta n$; $\overline{n} = 3{,}42$; $\Delta n = 0{,}39493$.

Программа для $i=6$

Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код
00	$П\to x$ 1	61	21	$ПП$	53	41	$П\to x$ 0	60
01	$П\to x$ 2	62	22	41	41	42	—	11
02	$П\to x$ 3	63	23	$П\to x$ 4	64	43	Fx^2	22
03	$П\to x$ 4	64	24	$ПП$	53	44	$F\sqrt{\ }$	21
04	+	10	25	41	41	45	$x\to П$ b	4[
05	+	10	26	$П\to x$ 5	65	46	$П\to x$ d	6Г
06	+	10	27	$ПП$	53	47	—	11
07	$П\to x$ 5	65	28	41	41	48	$Fx<0$	5[
08	$П\to x$ 6	66	29	$П\to x$ 6	66	49	52	52
09	+	10	30	$ПП$	53	50	$П\to x$ d	6Г
10	+	10	31	41	41	51	$x\to П$ b	4L
11	6	06	32	3	03	52	$П\to x$ b	6L
12	÷	13	33	0	00	53	Fx^2	22
13	$x\to ПО$	40	34	÷	13	54	$П\to x$ C	6[
14	$П\to x$ 1	61	35	$F\sqrt{\ }$	21	55	+	10
15	$ПП$	53	36	$П\to x$ a	6—	56	$x\to ПС$	4
16	41	41	37	x	12	57	в/о	52
17	$П\to x$ 2	62	38	$x\to ПС$	4[	58	с/п	50
18	$ПП$	53	39	$bП$	51			
19	41	41	40	58	58			
20	$П\to x$ 3	63						

Проверка программы: $n_1 = 2{,}1$; $n_2 = 2{,}2$; $n_3 = 2{,}3$; $n_4 = 2{,}8$; $n_5 = 3{,}0$; $n_6 = 2{,}35$.

Точность прибора $d = 0{,}25$.

Правильный ответ: $\bar{n} \pm \Delta n$; $n = 2{,}45833$; $\Delta n = 0{,}40113$.

Программа для i=7

Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код
00	П→x 1	61	22	П→x 3	63	43	x→ПС	4[
01	П→x 2	62	23	ПП	53	44	bП	51
02	П→x 3	63	24	46	46	45	63	63
03	П→x 4	64	25	П→x 4	64	46	П→x 0	60
04	+	10	26	ПП	53	47	—	11
05	+	10	27	46	46	48	Fx²	22
06	+	10	28	П→x 5	65	49	F √	21
07	П→x 5	65	29	ПП	53	50	x→Пb	4L
08	П→x 6	66	30	46	46	51	П→x d	6Г
09	П→x 7	67	31	П→x 6	66	52	—	11
10	+	10	32	ПП	53	53	Fx<0	5[
11	+	10	33	46	46	54	57	57
12	+	10	34	П→x 7	67	55	П→x d	6F
13	7	07	35	ПП	53	56	x→Пb	4L
14	÷	13	36	46	46	57	П→x b	6L
15	x→ПО	40	37	4	04	58	Fx²	22
16	П→x 1	61	38	2	02	59	П→x С	6[
17	ПП	53	39	÷	13	60	+	10
18	46	46	40	F √	21	61	x→П С	4[
19	П→x 2	62	41	П→x a	6—	62	в/о	52
20	ПП	53	42	x	12	63	с/п	50
21	46	46						

Проверка программы: $n_1 = 1{,}3$; $n_2 = 1{,}7$; $n_3 = 1{,}5$; $n_4 = 1{,}4$; $n_5 = 1{,}7$; $n_6 = 1{,}5$; $n_7 = 1{,}6$.

Точность прибора $d = 0{,}25$.

Правильное решение: $\bar{n} \pm \Delta n$; $\bar{n} = 1{,}52857$; $\Delta n = 0{,}24974$.

Программа для i=8

Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код
00	П→x 1	61	24	П→x 3	63	48	x→ПС	4[
01	П→x 2	62	25	ПП	53	49	bП	51
02	П→x 3	63	26	51	51	50	68	68
03	П→x 4	64	27	П→x 4	64	51	П→x 0	60
04	+	10	28	ПП	53	52	—	11
05	+	10	29	51	51	53	Fx²	22
06	+	10	30	П→x 5	65	54	F √	21
07	П→x 5	65	31	ПП	53	55	x→Пb	4L
08	П→x 6	66	32	51	51	56	П→x d	6F
09	П→x 7	67	33	П→x 6	66	57	—	11
10	+	10	34	ПП	53	58	F x<0	5[

Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код	Адрес	Операция	Код
11	+	10	35	51	51	59	62	62
12	+	10	36	П→x 7	67	60	П→x d	6Г
13	П→x 8	68	37	ПП	53	61	x→П b	4L
14	+	10	38	51	51	62	П→x b	6L
15	8	08	39	П→x 8	68	63	Fx²	22
16	÷	13	40	ПП	53	64	П→x C	6[
17	x→ПО	40	41	51	51	65	+	10
18	П→x 1	61	42	5	05	66	x→ПС	4
19	ПП	53	43	6	06	67	в/о	52
20	51	51	44	÷	13	68	с/п	50
21	П→x 2	62	45	F √	21			
22	ПП	53	46	П→x a	6—			
23	51	51	47	x	12			

Проверка программы: $n_1 = 1$; $n_2 = 2$; $n_3 = 3$; $n_4 = 5$; $n_5 = 2{,}5$; $n_6 = 3{,}1$; $n_7 = 4$.

Точность прибора $d = 0{,}25$.

Правильный ответ: $\overline{n} \pm \Delta n$; $\overline{n} = 2{,}575$; $\Delta n = 1{,}3360484$.

Программа для l=9

Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код
00	П→x 1	61	25	56	56	50	F √	21
01	П→x 2	62	26	П→x 3	63	51	П→xa	6—
02	П→x 3	63	27	ПП	53	52	x	12
03	П→x 4	64	28	56	56	53	x→ПС	4[
04	+	10	29	П→x 4	64	54	b П	51
05	+	10	30	ПП	53	55	73	73
06	+	10	31	56	56	56	П→x 0	60
07	П→x 5	65	32	П→x 5	65	57	—	11
08	П→x 6	66	33	ПП	53	58	F x²	22
09	П→x 7	67	34	56	56	59	F √	21
10	+	10	35	П→x 6	66	60	x→Пb	4L
11	+	10	36	ПП	53	61	П→xd	6F
12	+	10	37	56	56	62	—	11
13	П→x 8	68	38	П→x 7	67	63	F x < 0	5[
14	П→x 9	69	39	ПП	53	64	67	67
15	+	10	40	56	56	65	П→xd	6F
16	+	10	41	П→x 8	68	66	x→Пb	4L
17	9	09	42	ПП	53	67	П→xb	6L
18	÷	13	43	56	56	68	F x²	22
19	x→ПО	40	44	П→x 9	69	69	П→x C	6[
20	П→x 1	61	45	ПП	53	70	+	10
21	ПП	53	46	56	56	71	x→ПС	4[
22	56	56	47	7	07	72	в/о	52
23	П→x 2	62	48	2	02	73	с/н	50
24	ПП	53	49	÷	13			

Проверка программы: $n_1 = 1{,}2$; $n_2 = 1{,}3$; $n_3 = 1{,}4$; $n_4 = 1{,}3$; $n_5 = 1{,}2$; $n_6 = 1{,}4$; $n_7 = 1{,}0$; $n_8 = 1{,}35$; $n_9 = 1{,}6$.

Точность прибора $d = 0{,}25$.

Правильный ответ: $\bar{n} \pm \Delta n$; $\bar{n} = 1{,}30555$; $\Delta n = 0{,}213566$.

Для статистической обработки непосредственных измерений для любого i можно использовать программу, состоящую из двух частей.

Коэффициент распределения Стьюдента для различных уровней значимости (доверительных вероятностей) можно взять из книги В.Е. Гмурман «Руководство к решению задач по теории вероятностей и математической статистике», приложение 6, с. 393. Следует учесть, что число степеней свободы $k = i - 2$.

После ввода программы в ячейку 0 — число измерений, в ячейку 9 — $t_\alpha(n)$, в ячейку d — точность прибора. По окончании расчета в ячейке a — $\bar{n}$ в ячейке c — Δn.

Правила работы с программой. После ввода всех значений нажать на клавиши в/о, с/п. На индикаторе загорится 1. Это значит, что необходимо ввести первую точку. Набрать на клавиатуре значение первой точки и нажать клавишу с/п. Через несколько секунд загорится цифра 2, следовательно, необходимо ввести вторую точку и т. д. После ввода последней точки на индикаторе вновь загорится цифра 1. Это значит, что среднее значение рассчитано и для вычисления доверительного интервала необходимо вновь ввести все точки, нажимая после ввода каждой точки клавишу с/п.

Когда все точки введены — на индикаторе и в ячейке c — значение Δn, в ячейке a — значение $\bar{n}$.

Программа для любого i

Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код
00	1	01	21	П→x a	6—	42	1	01
01	x→П6	46	22	—	11	43	—	11
02	П→x 6	66	23	Fx²	22	44	П→x5	65
03	с/п	50	24	F √	21	45	x	12
04	П→xa	6—	25	x→П b	4L	46	÷	13
05	+	10	26	П→xd	6F	47	F √	21
06	x→Пa	4—	27	—	11	48	П→x9	69
07	КП→x 6	Г6	28	Fx<0	5	49	x	12
08	КП→x 5	Г5	29	32	32	50	x→ПС	4[
09	FLO	5Г	30	П→x d	6F	51	с/п	50
10	02	02	31	x→A b	4L	52	C x	OF
11	П→xa	6—	32	П→x b	6L	53	x→Пa	4—
12	П→x 5	65	33	Fx²	22	54	x→П5	45
13	÷	13	34	П→xC	6[	55	x→ПС	4[
14	x→Пa	4—	35	+	10	56	bП	5I
15	П→x 5	65	36	x→ПС	4[	57	00	00
16	x→ПО	60	37	КП→x6	F6			
17	1	01	38	FLO	5F			
18	x→П6	46	39	19	19			
19	П→x6	66	40	П→xC	6[			
20	с/п	50	41	П→x5	65			

Проверка программы по любым предыдущим значениям.

Программа линейной интерполяции. Часто случается так, что необходимо определить табличный параметр, находящийся между известными точками. Например, пусть дана зависимость давления от температуры:

P, МПа	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
T, К	271,5	280	289	298,5	308,5	319	330	341,5	353,5

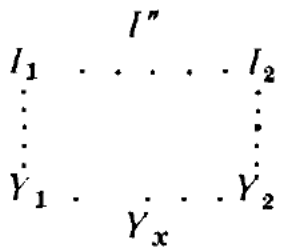
Нам необходимо определить температуру при давлении 0,417 МПа. Для этого, учитывая, что зависимость $P=f(T)$ нелинейная, предполагаем, что интересующий нас участок осн — линейный. Вводим программу:

Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код
00	$x\to П4$	44	08	$x\to П5$	45	16	$П\to x5$	65
01	$F\bigcirc$	25	09	$П\to x2$	62	17	$П\to x3$	63
02	$x\to П3$	43	10	$П\to x1$	61	18	—	11
03	$F\bigcirc$	25	11	—	11	19	x	12
04	$x\to П2$	42	12	$П\to x4$	64	20	$П\to x1$	61
05	$F\bigcirc$	25	13	$П\to x3$	63	21	+	10
06	$x\to П1$	41	14	. —	11	22	с/п	40
07	с/п	50	15	÷	13			

Предположим, что есть некая общая зависимость $I=f(Y)$. В этом случае, если иеобходнмо определнть Y_x, лежащее между Y_1 и Y_2, которому соответствует известный параметр I'', ввод производнтся в следующем порядке:

$$Y_1;\ B_2\uparrow;Y_2;\ B\uparrow;\ I_1;\ B\uparrow;\ I_2.$$

Нажимают клавиши в/о и с/п. После остаиовки программы I'' вводятся в регистр X (т. е. просто набнрают значение) и нажнмают клавншу с/п. По окончании расчета на индикаторе горнт значение Y_x



В общем случае расчет производится по формуле

$$Y_x=Y_1+\frac{I''-I_1}{I_2-I_1}(Y_2-Y_1).$$

В нашем примере при правильном вводе программы и нсходных данных давлеиию 0,417 МПа соответствует температура $T=300{,}2$ К.

Программа вычнслення интеграла (площади подынтегральиой кривой) с использованнем сумм Дарбу. Пусть есть некоторая кривая $f(x)$ (рис. 59), необходнмо определить $f(x)\,dx$, т. е. рассчитать площадь подынтегральной кривой от точки a до точкн b. Отрезок ab разбиваем по n равиых частей. Величину h — шаг разбнеиия и i — чнсло разбнеиий введем в ячейки памяти соответственно $h\to d$, $i\to 0$. После ввода программы иажнмаем клавиши в/о и с/п. На

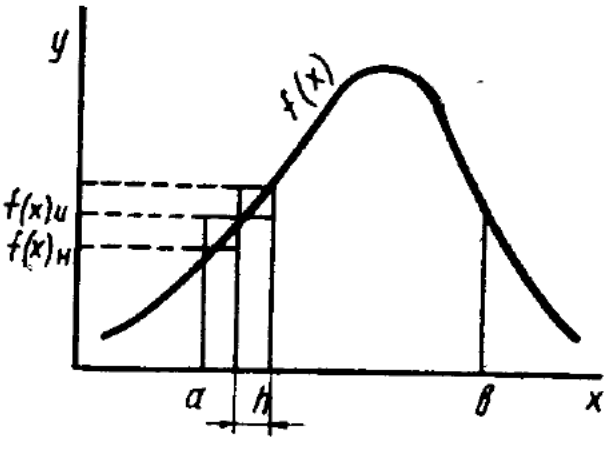


Рис. 59. Зависнмость $y=b(x)$

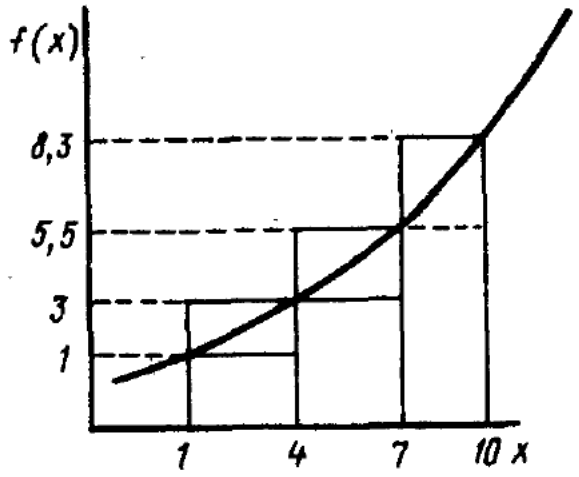


Рис. 60. Зависимость $b(x)$ от x

индикаторе загорается цифра 1, следовательно, необходимо ввести значения $f(x)$ «по недостатку» и «по избытку» для первой точки (a). Ввод производится следующим образом: $f(x)$ недостаток $B\downarrow$ $f(x)$ избыток с/п. Далее загорается цифра 2 и т. д., причем для каждого элемента разбиения необходимо вводить сначала недостаток, потом избыток. Это следует помнить, если функция имеет экстремум на исследуемом отрезке, если функция монотонная — задача упрощается.

Перед началом работы в ячейку 6 ввести число 1. После окончания расчета в ячейке $A \to \sum_{i=1}^{n} S_{i_{\text{недост}}}$; $B \to \sum_{i=1}^{n} S_{i_{\text{изб}}}$; $C \to \int_{i=1}^{b} f(x)$.

Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код
00	$П\to x6$	66	12	x	!2	24	$П\to xa$	6—
01	с/п	50	13	$П\to xb$	6L	25	+	10
02	$x\to П2$	42	14	+	10	26	$x\to ПC$	4|
03	$F\bigcirc$	25	15	$x\to Пb$	4L	27	с/п	50
04	$x\to П1$	41	16	$КП\to x6$	$F6$	28	Cx	OF
05	$П\to xd$	6Г	17	FLO	5F	29	$x\to Пa$	4—
06	x	12	18	00	00	30	$x\to П b$	4L
07	$П\to xa$	6—	19	$П\to x b$	6L	31	$ВП$	O|
08	+	10	20	$П\to x a$	6—	32	$x\to П6$	46
09	$x\to Пa$	4—	21	—	11	33	$bП$	51
10	$П\to xb$	6F	22	2	02	34	00	00
11	$П\to x2$	62	23	÷	13			

Площадь вычисляют по формуле (рис. 60)

$$\int_a^b f(x) = \sum_{i=1}^{n} S_{i_{\text{недост}}} + \frac{\sum_{i=1}^{n} S_{i_{\text{изб}}} - \sum_{i=1}^{n} S_{i_{\text{недост}}}}{2},$$

где S_i — площадь одиого прямоугольника.

Проверка программы:

$$\int_1^{10} f(x) = 39{,}45;\ \sum_{i=1}^{3} S_{i_{\text{недост}}} = 28{,}5;\ \sum_{i=1}^{3} S_{i_{\text{изб}}} = 50{,}4.$$

Программа метода наименьших квадратов. Предлагаемые программы МНК позволяют определить все характеристические параметры линейиой регрессиоиой зависимости $y = a + bx$.

После ввода программы и перехода в режим автоматических вычислений ввести число экспериментальиых точек (i) в ячейку O, иажать клавиши в/о;

Программа 1

Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код
00	1	01	33	$П \to x 3$	63	65	+	10
01	$x \to П 6$	46	34	x	12	66	$П \to x 2$	62
02	$П \to x 6$	66	35	—	11	67	—	11
03	с/п	50	36	$П \to x 8$	68	68	Fx^2	22
04	$x \to П 1$	41	37	$П \to x 5$	65	69	$П \to x 7$	67
05	$F \bigcirc$	25	38	x	12	70	+	10
06	$x \to П 2$	42	39	$П \to x 3$	63	71	$x \to П 7$	47
07	$П \to x 4$	64	40	Fx^2	22	72	$КП \to x 6$	$F6$
08	+	10	41	—	11	73	FLO	$5F$
09	$x \to П 4$	44	42	÷	13	74	56	56
10	$П \to x 1$	61	43	$x \to П b$	4	75	$П \to x 7$	67
11	$П \to x 3$	63	44	$П \to x 3$	63	76	$П \to x 5$	65
12	+	10	45	x	12	77	2	02
13	$x \to П 3$	43	46	$П \to x 4$	64	78	—	11
14	$П \to x 1$	61	47	$\leftrightarrow$	14	79	÷	13
15	Fx^2	22	48	—	11	80	$x \to П d$	$4F$
16	$П \to x 8$	68	49	$П \to x 5$	65	81	$П \to x 5$	65
17	+	10	50	÷	13	82	x	12
18	$x \to П 8$	48	51	$x \to П a$	4—	83	$П \to x 8$	68
19	$П \to x 1$	61	52	$П \to x 5$	65	84	$П \to x 5$	65
20	$П \to x 2$	62	53	$x \to П О$	40	85	x	12
21	x	12	54	1	01	86	$П \to x 3$	63
22	$П \to x 9$	69	55	$x \to П 6$	46	87	Fx^2	22
23	+	10	56	$П \to x 6$	66	88	—	11
24	$x \to П 9$	49	57	с/п	50	89	÷	13
25	$КП \to x 6$	6	58	$x \to П 1$	41	90	$x \to П 1$	41
26	$КП \to x 5$	5	59	$F \bigcirc$	25	91	$П \to x 8$	68
27	FLO	5	60	$x \to П 2$	42	92	x	12
28	02	02	61	$П \to x 1$	61	93	$П \to x 5$	65
29	$П \to x 9$	69	62	$П \to x b$	$6L$	94	÷	13
30	$П \to x 5$	65	63	x	12	95	$x \to П 2$	42
31	x	12	64	$П \to x a$	6—	96	с/п	50
32	$П \to x 4$	64						

с/п. На индикаторе загорится цифра 1. Ввести $y_i \uparrow x_i$ с/п, на индикаторе загорится 2. Ввести вторую точку и т. д. После того как все точки введены, на индикаторе вновь загорится цифра 1. Повторить ввод всех точек. По окончании расчета в ячейках памяти будут содержаться следующие значения:

ячейка		значение
A	—	a
B	—	b
4	—	Σy_i
3	—	Σx_i
8	—	Σx_i^2
9	—	$\Sigma x_1 y_2$
7	—	(квадратичный критерий рассогласований)
d	—	$S^2_{ад}$
1	—	S^2_b
2	—	S^2_a

Выписать все значения, так как они пригодятся в дальнейшей обработке, и очистить все ячейки памяти и регистры стека. Перейти к программе 2, чтобы оценить статистическую значимость.

Программа 2

Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код
00	$П \to x\,4$	64	08	1	01	16	$Fx \geqslant 0$	59
01	$П \to xC$	6[	09	с/п	50	17	20	20
02	x	12	10	$П \to x\,4$	64	18	2	02
03	$x \to ПC$	4[	11	$П \to xd$	6F	19	с/п	50
04	$П \to xb$	6L	12	x	12	20	$П \to x\,9$	69
05	—	11	13	$x \to П\,d$	4F	21	с/п	50
06	$Fx \geqslant 0$	59	14	$П \to x\,a$	6—			
07	10	10	15	—	11			

Ввести в ячейки памяти следующие значения:

значение		ячейка
S_b^2	$\to$	C
S_a^2	$\to$	D
a	$\to$	A
b	$\to$	B
10ВП99ВП6В		9

$t_d\,(m) \to 4$, где $t_d\,(m)$ — критерий Стьюдента; d — доверительная вероятность (уровень значимости) для одиосторонней критической области; m — число экспериментальных точек ($m = i$).

Нажать клавиши в/о, с/п. Если на индикаторе загорается 1, то $b < \Delta b$, следовательно, его необходимо отбросить. Если загорится 2, то $a < \Delta a$. Если загорится Е 000000, то оба коэффициента имеют статистическую значимость; Δb находится в ячейке C, a — в ячейке D.

Для проведения дальнейших расчетов вновь очищают регистры памяти и стека.

Программу 3 используют для регрессионного анализа.

Программа 3

Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код
00	1	01	20	$FL\,1$	5L	40	$\div$	13
01	$x \to П\,6$	46	21	11	11	41	$x \to П\,2$	42
02	$П \to x\,6$	66	22	$П \to x\,5$	65	42	1	01
03	с/п	50	23	1	01	43	—	11
04	$П \to x\,b$	6L	24	—	11	44	$Fx < 0$	5[
05	x	12	25	$x \to П\,1$	41	45	51	51
06	$П \to x\,a$	6—	26	$КП \to x6$	F6	46	$П \to x\,2$	62
07	+	10	27	FLO	5F	47	$F\,1/x$	23
08	$x \to П\,9$	49	28	02	02	48	$x \to П\,2$	42
09	1	01	29	$П \to x\,8$	68	49	$П \to xC$	6[
10	$x \to П\,5$	45	30	$П \to x\,6$	66	50	$x \to П\,d$	4F
11	$П \to x\,5$	65	31	1	01	51	$П \to xd$	6F
12	с/п	50	32	—	11	52	$П \to x\,2$	62
13	$П \to x\,9$	69	33	$\div$	13	53	—	11
14	—	11	34	$П \to x\,1$	61	54	$Fx \geqslant 0$	59
15	Fx^2	22	35	1	01	55	58	58
16	$П \to x\,8$	68	36	—	11	56	$П \to x\,4$	64
17	+	10	37	$\div$	13	57	с/п	50
18	$x \to П\,8$	48	38	$x \to П\,8$	48	58	$П \to x\,7$	67
19	$КП \to x5$	F5	39	$П \to x\,2$	62	59	с/п	50

Ввести в регистры памяти следующие значения:

ячейка	—	значение
A	—	a
B	—	b
0	—	m
1	—	n
7	—	10ВП99ВП1
4	—	10ВП99ВП6
2	—	$S^2_{ад}$
C	—	$F(\beta, f_1, f_2)$
A	—	$F(\beta, f_2, f_1)$,

где F — критерий Фишера — Снедекора; β — доверительная вероятность; $f_1 = n - 2$; $f_2 = m - 2$; m — число точек в эксперименте; n — число параллельных откликов y_{ij} от x_i.

После ввода программы и всех значений нажать клавиши в/о, с/п. На индикаторе загорится 1, ввести x_1, нажать клавишу с/п, на индикаторе загорится 2, ввести y_{12}, с/п и так далее до y_{1n}; после ввода y_{1n}, с/п, на индикаторе загорится 2, ввести x_2, с/п, загорится 1, ввести y_{21}, с/п, 2—$y_{2,21}$, с/п и так далее по всем циклам.

После ввода последнего значения программа выдает ответ. Если на индикаторе загорится Е 00 — значит уравнение неадекватно, если Е 000000 — адекватно. В регистре 8 хранятся значения Sy^2. В регистре 2 — F экс. 1.

Таблица значений критерий Фишера — Снедекора есть в учебнике В. Е. Гмурман «Руководство к решению задач по теории вероятностей и математической статистике» (с. 394, приложение 7).

Для дальнейших расчетов вновь проводится очистка регистров памяти и стека.

Программа расчета «коридора ошибок»

Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код	Адрес	Оператор	Код
00	$x \to П5$	45	10	$П \to x2$	62	19	$П \to x2$	62
01	$F\ ○$	25	11	x	12	20	$F\ 1/x$	23
02	$x \to П6$	46	12	$П \to x3$	63	21	$+$	10
03	$П \to x\ a$	6—	13	$П \to x2$	62	22	$F\sqrt{}$	21
04	—	11	14	x	12	23	$П \to x1$	61
05	$П \to x\ b$	6L	15	$П \to x4$	64	24	x	12
06	$\div$	13	16	Fx^2	22	25	$П \to xO$	60
07	$П \to x5$	65	17	—	11	26	x	12
08	—	11	18	$\div$	13	27	с/п	50
09	Fx^2	22						

После ввода программы ввести следующие значения:

ячейка		значение
A	—	a
B	—	b
0	—	$t_\alpha(n)$
1	—	$S_{ад} = \sqrt{S^2_{ад}}$
2	—	m
3	—	Σx_i^2
4	—	Σx_i

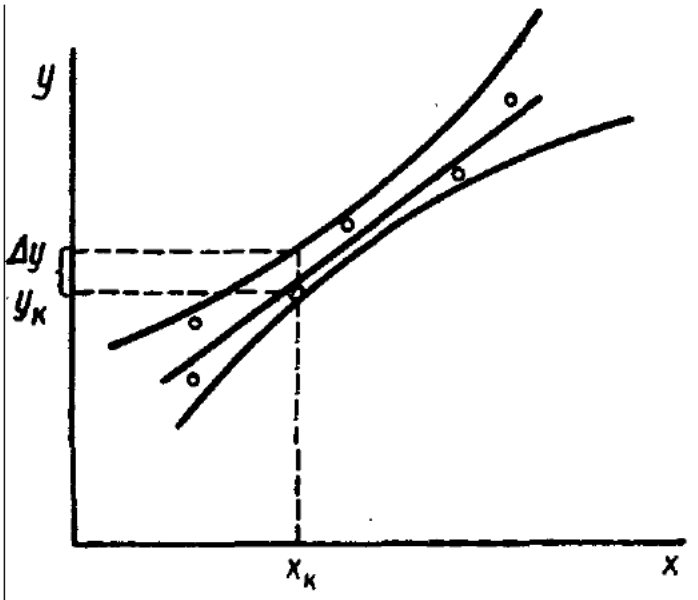


Рис. 61. Зависимость $y=b(x)$

Ввести $y_{эксп}$, $B\uparrow$, $x_{эксп}$, в/о, с/п. На индикаторе появится значение Δy. Расчет повторить по всем экспериментальным точкам. По полученным результатам строятся две гиперболы, образующие «коридор ошибок», т. е. $\bar{y} \pm \Delta y$.

Пояснение к программе МНК. Простейшее уравнение линейной зависимости y от фактора x:

$$y=a+bx.$$

Коэффициенты регрессии можно вычислить по формулам:

$$b=\frac{m\sum_{i=1}^{m} x_i y_i-\sum_{i=1}^{m} x_i \sum_{i=1}^{m} y_i}{m\sum_{i=1}^{m} x_i^2-\left(\sum_{i=1}^{m} x_i\right)^2};$$

$$a=\frac{\sum_{i=1}^{m} y_i-b\sum_{i=1}^{m} x_i}{m}.$$

В этих выражениях коэффициенты регрессии определяют на основании измерений, проведенных в m экспериментальных точках ($m > 2$), т. е. по m уравнениям.

Дисперсия адекватности модели $S^2_{ад}$ характеризует меру отклонения данных $\widehat{y_i}$ (рис. 61), рассчитанных по уравнению регрессии, от экспериментальных результатов y_i для i-ст точки, в которой проведено измерение:

$$S^2_{ад}=\frac{\sum_{i=1}^{m} (y_i-\widehat{y_i})^2}{m-2};$$

при числе степеней свободы $f = m - 2$

$$S_b^2=\frac{m S^2_{ад}}{m\sum_{i=1}^{m} x_i^2-\left(\sum_{i=1}^{m} x_i\right)^2};$$

$$S_a^2=\frac{S_b^2\sum_{i=1}^{m} x_i^2}{m}.$$

Доверительные интервалы Δa и Δb:

$$\Delta a=\pm t_\alpha(f)\sqrt{S_a^2};\ \Delta b=\pm t_\alpha(f)\sqrt{S_b^2}.$$

Коэффициенты уравнения значимы, если выполняется условие $\widehat{a} > \Delta a$ и $\widehat{b} > \Delta b$.

Выборочиая дисперсия S_y^2 определяется по формуле

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n}(y_{ij}-\bar{y}_i)^2}{m(n-1)},$$

где $i=1,2,3, \ldots, m$ — число точек на лиинии регрессии; $j=1, 2, 3, \ldots, n$ — число параллельиых измерений в каждой точке.

«Коридоры ошибок» строят на основании вычислений по формуле

$$\Delta y_к = \pm t_\alpha(f)\sqrt{S_{ад}^2}\sqrt{\frac{1}{m}+\frac{m(x_k-\bar{x})^2}{m_i\sum_{i=1}^{m}x_i^2-\left(\sum_{i=1}^{m}x_i\right)^2}}.$$

Расчет свойств электролитов иа микро-ЭВМ ДВК-3М2 (диалого-вычислительиом комплексе)

В настоящее время для увеличеиия эффективиости учебиого процесса все чаще используют компьютериую технику. В частиости, широкое применение нашли микроЭВМ, с помощью которых можно осуществить диалог учащийся — компьютер: иа дисплей выдаются вопросы, а клавиатура используется учащимся для ввода ответов. В зависимости от полученного ответа программа, которую выполняет компьютер, переключается иа одну из иескольких возможных альтериатив, обеспечивая подходящее реагирование на даиный ответ и дальнейшее продолжеиие диалога.

Диалог учащегося с компьютером получается предельио простым и лаконичным. На проведеиие диалога учащийся затрачивает миниимум времени.

Учебиый материал организован в виде последовательности проиумерованиых разделов (секций). Как правило, секции посвящеиа отработке определеиного вопроса и иачииается его сжатым изложеиием (текст), после чего следует ряд упражнеиий и, если это иеобходимо, справочио-иллюстративиый материал. Учащийся в ходе диалога может использовать информацию с дисплея или получать распечатку даиных и результатов иа печатающем устройстве. Следовательио, с помощью компьютера можио управлять учебиой деятельиостью учащихся и протоколировать процесс обучеиия.

Рассмотрим пример примеиеиия компьютера в учебиом процессе для выполиеиия расчетов по теме «Растворы электролитов» в диалоговом режиме.

Программа иаписаиа на языке QИASIC, предиазначеиием для мииии- и микроЭВМ в малых коифигурациях. Язык QUASIC примеияется иа ЭВМ, программио совместимых с микроЭВМ «Электроиика-60», имеющих память 8—28К слов и необязательио имеющих магнитиые диски или ленты. Такие ЭВМ получили широкое распростраиеиие, а средства программироваиия для иих недостаточио развиты. QUASIC совмещает в себе преимущества языка иизкого уровия —Ассемблера (большое быстродействие) и языка высокого уровня — БЭЙСИКА (удобство программироваиия и диалоговый режим работы).

Все этапы разработки программы: редактироваиие текста, трансляция, выполиение и отладка осуществляются без обращеиий к внешним иосителям иифомации. Система может использоваться автоиомно (иа машине без операциоиной системы) или в рамках стаидартиой операциоиной системы (RT-11/SF)-РАФОС или RSX -11M (ОСРВ).

Программа, приведеииаи иижe, составлеиа для микроЭВМ ДВК-3М2 для выполнения задания по теме «Растворы электролитов» в диалоговом режиме.

1. Постановка задачи. В работе рассматривают круг задач, иоторые отиосятся к разделу курса «Физическая химия» с иазванием «Растворы электролитов». Выделеио три типа задач: сильные электролиты; слабые электролиты; гидролиз солей.

Задачи сформулированы следующим образом: а) раствор содержит KOH с концентрацией c-1 моль/л и Na_2SO_4 с концентрацией c-2 моль/л. Вычислите pH и pOH раствора, коэффициент активности f, солесодержание этого раствора и определите влияние изменения концентрации электролитов на эти параметры;

б) раствор содержит NH_4OH с концентрацией c-3 моль/л. Вычислите pH, pOH и степень диссоциации раствора α, если константа диссоциации $K_д = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$;

в) раствор содержит соль CH_3COONa с концентрацией $c = 4$ моль/л. Вычислите pH, pOH и степень гидролиза, если константа диссоциации CH_3COOH равна $4{,}5 \cdot 10^{-7}$.

2. Формализация задачи. а) Растворы сильных электролитов диссоциируют на ионы:

$$KOH \longrightarrow K^+ + OH^-$$

$$Na_2SO_4 \longrightarrow 2\,Na^+ + SO_4^{2-}$$

Для определения активности иона OH^- необходимо рассчитать ионную силу раствора:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2.$$

Ионная сила раствора связана с коэффициентом активности следующим соотношением:

$$G = \lg f_a = -\frac{A z_1 z_2 \sqrt{I}}{I + \sqrt{I}} + 0{,}1\, I,$$

где z_1, z_2 — заряды ионов; A — коэффициент, равный 0,514; $f_a = 10^6$.

Определим активность ионов OH^-:

$$a_{OH^-} = f_a c_{OH^-}.$$

Определим pOH и pH раствора:

$$p\,OH = -\lg a_{OH^-},$$

$$pH = -\lg (10^{-14}) - pOH = 14 - pOH.$$

Содержание солн раствора равно

$$m = M_{KOH} c_{KOH} + M_{Na_2SO_4} c_{Na_2SO_4},$$

где $M_{KOH} = 39 + 16 + 1 = 56$ — молекулярная масса гидроксида калия; $M_{Na_2SO_4} = 2 \cdot 23 + 32 + 4 \cdot 16 = 142$ — молекулярная масса сульфата натрия.

б) Для раствора слабого электролита

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

Степень диссоциации равна

$$\alpha = \sqrt{k_д / c_{NH_4OH}},$$

концентрация ионов OH^- в растворе составляет

$$\alpha = \frac{c^*}{c_{NH_4OH}}; \quad c_{OH^-} = c_{NH_4OH}\, \alpha.$$

Так как для слабых электролитов $f_a \approx 1$, то $a_{OH^-} \approx c_{OH^-} = c_{NH_4OH}\,\alpha$, тогда

$$pOH = -\lg a_{OH^-};\ pH = 14 - pOH.$$

в) При гидролизе соли

$$CH_3COONa + HOH \rightleftarrows CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$

степень гидролиза определяется по уравнению

$$\beta = \sqrt{K_г / c_{CH_3COONa}} = \sqrt{\frac{K_w}{K_д\, c_{CH_3COONa}}}.$$

Концентрация ионов OH^- в растворе равна

$$c_{OH^-} = \beta\, c_{CH_3COONa}.$$

Так как степень гидролиза — малая величина, коэффициент активности $f_a \approx 1$ и

$$a_{OH^-} \approx c_{OH^-} = \beta\, c_{CH_3COONa},$$

$$pH = -\lg a_{H^+};\ pOH = -\lg a_{OH^-};\ pH = 14 - pOH.$$

3. Текст диалога. После запуска программы на выполнение на экране дисплея появляется текст:

Начало работы программы «Растворы электролитов». Вы работаете с программой вычисления pH и *F* в растворах сильных электролитов, степени гидролиза и pH в растворах солей.

А. Сильные электролиты.

Задание получить у преподавателя. Электролит 1 — щелочь или кислота, электролит 2 — соль.

Введите фамилию и номер группы. Введите исходные данные:

Молекулярная масса 1-го электролита, начальная концентрация 1-го электролита. Заряд катиона для 1-го электролита, заряд аниона для 1-го электролита, число изменений концентрации для 1-го электролита.

Молекулярная масса 2-го электролита, начальная концентрация 2-го электролита, изменение концентрации 2-го электролита, заряд катиона 2-го электролита, заряд аниона для 2-го электролита, число изменений концентрации для 2-го электролита.

Пользователь последовательно вводит требуемые данные через клавиатуру.

Затем система запрашивает пользователя:

Желаете ли повторить или исправить ввод?

Ответ пользователя **ДА** или **НЕТ**.

Если ответ **ДА**, то система возвращается к началу задания, если ответ **НЕТ**, то производится расчет и печатающее устройство выдает следующую таблицу результатов:

Таблица используемых данных и вычисленных результатов

Математическая величина	Имя	Структура	Физический смысл	Начальное	Примечание
M_{KOH}	MC1	Переменная	Молекуляриаяя масса KOH	56	Исходные данные начальных значений задаются путем ввода
$M_{Na_2SO_4}$	MC2	То же	Молекуляриая масса Na_2SO_4	142	
z_1	zK1		Заряд катиона $+K$	1	
A_1	zA1		Заряд аниона OH^-	1	
z_2	zK2		Заряд катиона Na^+	1	
A_2	zA2		Заряд аниона SO_4^{2-}	2	
c_1	c1	»	Концентрация KOH	C10	
c_2	c2		Концентрация Na_2SO_4	C20	
c_3	c3		Концентрация NH_4OH	C30	
c_4	c4		Концентрация $NaHCO_3$	C40	
Δc_1	ДС1		Изменение концентрации KOH		
Δc_2	ДС2		Изменение концентрации Na_2SO_4		
Δc_3	ДС3		Изменение концентрации NH_4OH		
Δc_4	ДС4		Изменение концентрации $NaHCO_3$		
$K_{д1}$	Д1		Константа диссоциации NH_4OH	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$	
$K_{д2}$	Д2		Константа диссоциации CH_3COONa	$4{,}5 \cdot 10^{-7}$	
N	N		Количество молей C1		
M	M		Количество молей C2		
pOH сильного электролита	P1	»	Характеристика среды в растворе		
pH сильного электролита	P2	»	То же		
La	F		Коэффициент активности иона		
CC	CC		Солесодержание в растворе		
α	STД		Степень диссоциации кислоты		
pH слабой кислоты	РД1		Характеристика среды в растворе		
pOH слабой кислоты	РД2		То же		
β	STG		Степень гидролиза		
pOH соли	PG1		Характеристика среды в растворе		
pH соли	PG2		То же		

Петров И. И. Н-22
Молекулярная масса 1-го электролита 56.000
Начальная концентрация 1-го электролита 0.005
Изменение концентрации для 1-го электролита 0.005
Заряд катиона для 1-го электролита 1
Заряд аниона для 1-го электролита 1
Число изменений концентрации для 1-го электролита 5
Молекулярная масса 2-го электролита 142.000

Начальная конецнтрация 2-го электролита 0.000
Изменение концентрации для 2-го электролита 0.050
Заряд катиона для 2-го электролита 1
Заряд аниона для 2-го электролита 2
Число изменений концентрации для 2-го электролита 4

Концентрация 1-го электролита, моль/л	Концентрация 2-го электролита, моль/л	pOH сильного электролита	pH сильного электролита	Коэффициент активности иона	Солесодержание в растворе, г/л
0,005	0,000	2,334	11,666	0,926	0,280
0,005	0,050	2,424	11,576	0,753	7,380
0,005	0,100	2,448	11,552	0,713	14,480
0,005	0,150	2,459	11,541	0,695	21,580
0,010	0,000	2,046	11,954	0,900	0,560
0,010	0,050	2,125	11,875	0,751	7,660
0,010	0,100	2,148	11,852	0,712	14,760
0,010	0,150	2,158	11,842	0,695	21,860
0,015	0,000	1,878	12,122	0,882	0,840
0,015	0,050	1,950	12,050	0,748	7,940
0,015	0,100	1,972	12,028	0,711	15,040
0,015	0,150	1,983	12,017	0,694	22,140
0,020	0,000	1,761	12,239	0,868	1,120
0,020	0,050	1,826	12,174	0,746	8,220
0,020	0,100	1,848	12,152	0,710	15,320
0,020	0,150	1,858	12,142	0,694	22,420
0,025	0,000	1,670	12,330	0,856	1,400
0,025	0,050	1,731	12,269	0,744	8,500
0,025	0,100	1,751	12,249	0,709	15,600
0,025	0,150	1,761	12,239	0,693	22,700

Далее на экране дисплея появляется текст:

Переходим к разделу слабые электролиты. Имеем раствор электролита 3. Задание получить у преподавателя. Введите исходные данные: Начальная концентрация 3-го электролита, изменение концентрации для 3-го электролита, константа диссоциации для 3-го электролита.

После введения требуемых данных система запрашивает пользователя: **Желаете ли повторить или исправить ввод?**

Если пользователь отвечает **ДА**, система возвращается к началу задания по разделу «Слабые электролиты». Если ответ **НЕТ**, то ЭВМ переходит в режим счета и по окончании счета печатающее устройство выдает следующую таблицу результатов:

Начальная концентрация 3-го электролита 0,050
Изменение концентрации для 3-го электролита 0,010
Константа диссоциации для 3-го электролита 0,18E-04

Концентрация слабого электролита	Степень диссоциации	pH слабой кислоты	pOH слабой кислоты
0,0500	0,0190	3,0229	10,9771
0,0600	0,0173	2,9833	11,0167
0,0700	0,0160	2,9498	11,0502
0,0800	0,0150	2,9208	11,0792
0,0900	0,0141	2,8952	11,1048

Затем на экране появляется текст:

Переходим к разделу «Гидролиз солей». Имеем раствор электролита 4. Задание получить у преподавателя. Введите исходные данные. Начальная концентрация 4-го электролита, изменение концентрации для 4-го электролита, константа, диссоциации для 4-го электролита, число изменений концентрации для 4-го электролита.

После ввода исходных данных система запрашивает пользователя:

Желаете ли повторить или исправить ввод?

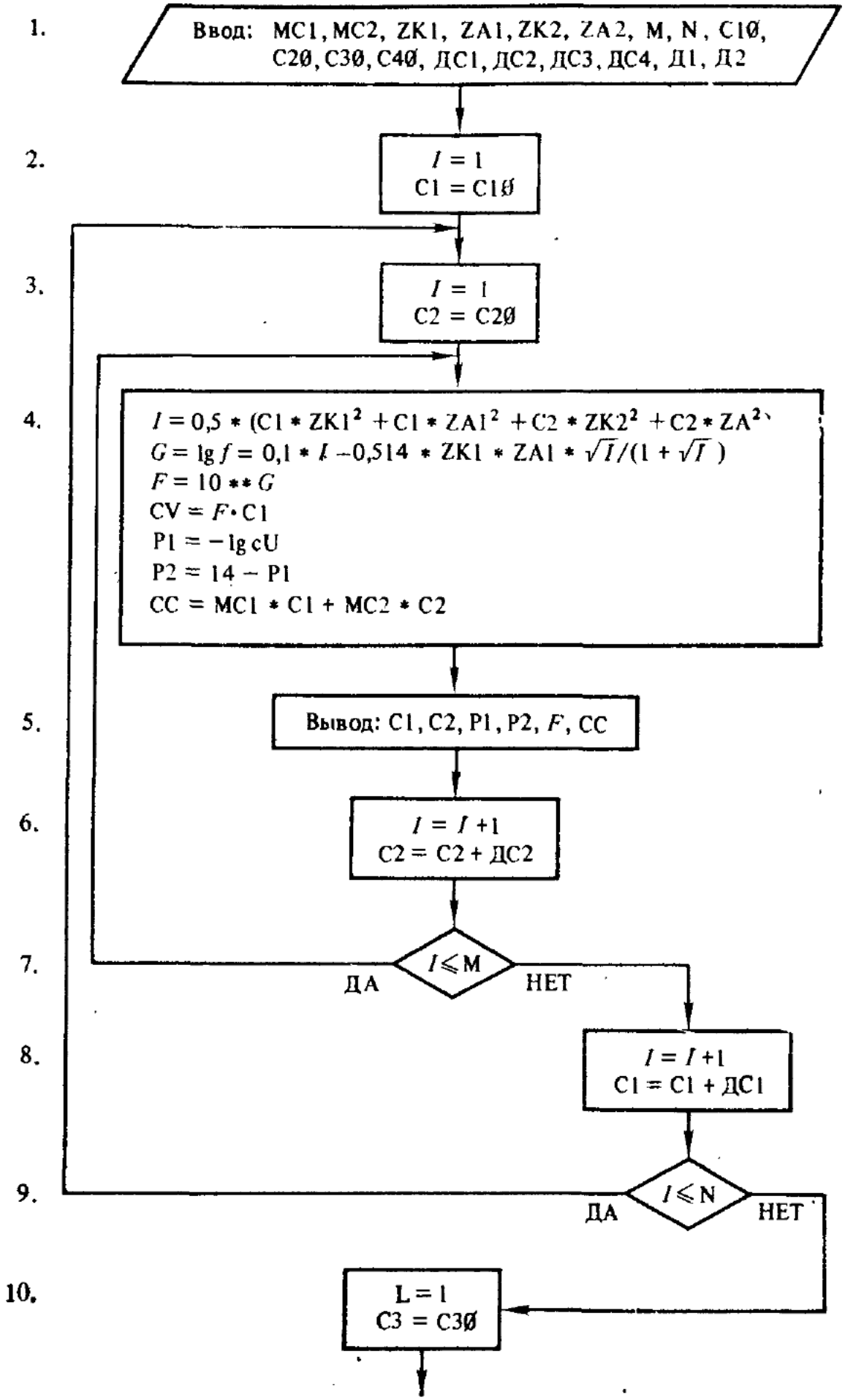
Если пользователь отвечает ДА, то система возвращается к началу раздела «Гидролиз солей», если ответ НЕТ, то производится счет и, по его окончании печатающее устройство выдает следующую таблицу:

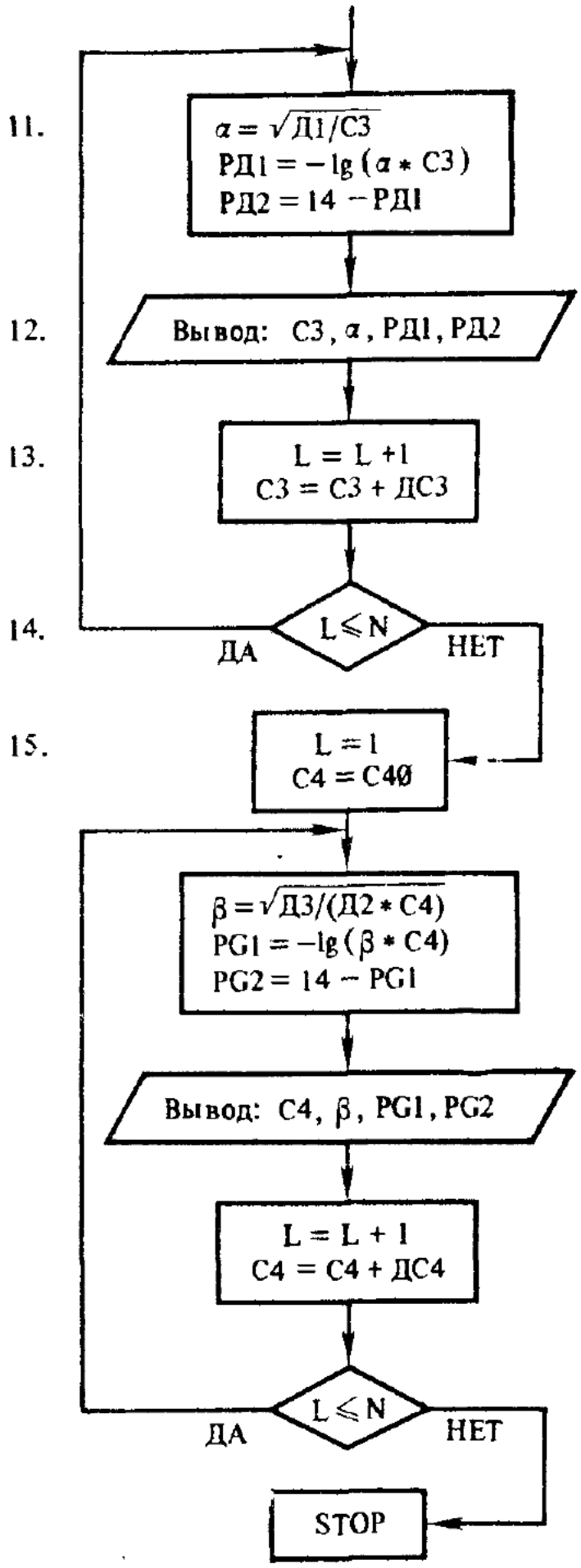
Начальная концентрация 4-го электролита 0.050
Изменение концентрации для 4-го электролита 0.0500
Константа диссоциации для 4-го электролита 0,45E-06
Число изменений концентрации для 4-го электролита 10

Концентрация соли	Степень гидролиза	pOH раствора	pH раствора
0,050	0,000667	4,477	9,523
0,100	0,000471	4,327	9,673
0,150	0,000385	4,239	9,761
0,200	0,000333	4,176	9,824
0,250	0,000298	4,128	9,872
0,300	0,000272	4,088	9,912
0,350	0,000252	4,055	9,945
0,400	0,000236	4,026	9,974
0,450	0,000222	4,000	10,000
0,500	0,000211	3,977	10,023

После этого система возвращается к началу первого раздела «Сильные электролиты» и готова к работе со следующим пользователем.

4. Структурная схема алгоритма расчета к заданию по теме «Растворы электролитов»




11.
$\alpha = \sqrt{Д1/C3}$
РД1 = −lg (α * C3)
РД2 = 14 − РД1
12.
Вывод: C3, α, РД1, РД2
13.
L = L +1
C3 = C3 + ДC3
14.
L⩽N
ДА
НЕТ
15.
L = 1
C4 = C4Ø
$\beta = \sqrt{Д3/(Д2 * C4)}$
PG1 = −lg (β * C4)
PG2 = 14 − PG1
Вывод: C4, β, PG1, PG2
L = L + 1
C4 = C4 + ДC4
L⩽N
ДА
НЕТ
STOP

```
10      BYTE RGD:177566\RGD=16B\INT XXX(6),NAME(20)\OPEN 5 "LP"
20      REAL MC1,MC2,C10,C20,C30,C4,D10,DC1,DC2,DC3,DC4
30      REAL C1,C2,C3,Q,H,G,F,CU,P1,P2,CC,X1,X2,D1,D2,D3
40      REAL STD,CD,PD1,PD2,C40,STG,CG,PG1,PG2
100     PUT ////,"РАСЧЕТ РН  РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ   ",//!
110     PUT"  А СИЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ
120     PUT"  ЗАДАНИЕ ПОЛУЧИТЬ У ПРЕПОДОВАТЕЛЯ
130     PUT"  ЭЛЕКТРОЛИТ  1 ЩЕЛОЧЬ ИЛИ КИСЛОТА
140     PUT"  ЭЛЕКТРОЛИТ 2 СОЛЬ  "
150     PUT -L "  ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ: МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА ЭЛЕКТРОЛИТА,"
160     PUT"  НАЧАЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ,"
170     PUT"  ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ, ЗАРЯД КАТИОНА, ЗАРЯД АНИОНА."
180     PUT"  ЧИСЛО ИЗМЕНЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕКТРОЛИТА 1 И 2 ",///
190     PUT"  ВВЕДИТЕ ФАМИЛИЮ И НОМЕР ГРУППЫ "\ GET NAME:A:SU
200     I=1\WWODM\GET MC1
210     WWODC\GET C10
220     WWODD\GET DC1
230     WWODK\GET ZK1
240     WWODA\GET ZA1
250     WWODN\GET N
320     PUT\I=2\WWODM\GET MC2
330     WWODC\GET C20
340     WWODD\GET DC2
350     WWODK\GET ZK2
360     WWODA\GET ZA2
370     WWODN\GET M
400     PUT -L"ЖЕЛАЕТЕ ЛИ ПОВТОРИТЬ ИЛИ ИСПРАВИТЬ ВВОД"
410     DANET\IF FR=1 THEN GOTO 200\ENDI
500     PUT 5/,NAME:A:SU
510     I=1\WYWM\PUT 5 MC1:F7.3
520     WYWC\PUT 5 C10:F6.3
530     WYWD\PUT 5 DC1:F6.3
540     WYWK\PUT 5 ZK1:I2
550     WYWA\PUT 5 ZA1:I2
560     WYWN\PUT 5 N:I2,//
570     I=2\WYWM\PUT 5 MC2:F7.3
580     WYWC\PUT 5 C20:F6.3
590     WYWD\PUT 5 DC2:F6.3
600     WYWK\PUT 5 ZK2:I2
610     WYWA\PUT 5 ZA2:I2
620     WYWN\PUT 5 M:I2
890     PUT 5 //
900     IL=73\LINE
930     PUT  -L 5 ":КОНЦЕНТРА-: КОНЦЕНТРА-: РОН  СИЛЬНО-: РН  СИЛЬНОГО:"
940     PUT 5      " КОЭФФИЦИЕНТ: СОЛЕСОДЕР-:"
950     PUT  -L 5 ":ЦИЯ 1 ЭЛ-ТА:ЦИЯ 2 ЭЛ-ТА: ГО ЭЛ-ТА: ЭЛ-ТА    :"
```

```
960     PUT   5 " АКТИВНОСТИ: ЖАН. В Р-РЕ:"
970     PUT  -L 5 ":МОЛЬ/Л   :  МОЛЬ/Л :
980     PUT 5 "  ИОНА        :  Г/Л     :"
990     LINE
1000    C1=C10
1010    FOR J=1 TO N
1020    C2=C20
1030    FOR I=1 TO M
1040    Q=0.5*(C1*ZK1*ZK1+C1*ZA1*ZA1+C2*ZK2*ZK2+C2*ZA2*ZA2)
1060    H=SQRT(Q)
1070    G=-0.514*ZK1*ZA1*H/(1+H)+0.1*Q
1080    F=EXP (G*LOG (10.0))
1090    CU=C1*F
1100    P1=-(LOG(CU))/LOG(10.0)
1110    P2=14-P1
1120    CC=MC1*C1+MC2*C2
1130    PUT  -L 5":",C1:F11.3,":", C2:F11.3,":", P1:F11.3,":",P2:F11.3,":"
1140    PUT 5 F:F11.3,":", CC:F11.3,":".
1150    C2=C2+DC2
1160    ENDF\LINE\C1=C1+DC1
1170    ENDF
1200    PUT 5 ///
1210    VEL
1230    IF PR=0 THEN GOTO 100\ENDI
1240    PUT /," ПЕРЕХОДИМ К РАЗДЕЛУ СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ "
1250    PUT -L"  ИМЕЕМ РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА 3. ЗАДАНИЕ ПОЛУЧИТЬ У "
1260    PUT " ПРЕПОДАВАТЕЛЯ."
1270    PUT -L" ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ: КОНЦЕНТРАЦИЯ ЭЛЕКТРОЛИТА, ИЗМЕНЕНИЕ "
1280    PUT" КОНЦЕНТРАЦИИ."
1290    PUT"КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ, ЧИСЛО ИЗМЕНЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ."
1300    PUT /," ЗАПИШИТЕ УРАВНЕНИЕ ДИССОЦИАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА",/
1310    I=3\WWODC\GET C30
1320    WWODD\GET DC3
1330    PUT -L"ВВЕДИТЕ КОНСТАНТУ ДИССОЦИАЦИИ"\GET D1
1340    PUT -L"ЖЕЛАЕТЕ ЛИ ПОВТОРИТЬ ИЛИ ИСПРАВИТЬ ВВОД" \ DANET
1350    IF PR=1 THEN GOTO 1310\ENDI
1360    WYWC\PUT 5 C30:F6.3
1370    WYWD\PUT 5 DC3:F6.3
1380    WYWKD\PUT 5 D1:E6.2
1390    PUT 5\IL=60\LINE
1400    PUT  -L 5":КОНЦЕНТРАЦИЯ :    СТЕПЕНЬ   :  РОН СЛАБОЙ :"
1410    PUT 5"      РН СЛАБОЙ:"
1420    PUT  -L 5":СЛАБОГО       : ДИССОЦИАЦИЯ :  КИСЛОТЫ   :"
1430    PUT 5"      КИСЛОТЫ  :"
1440    PUT  -L 5":ЭЛЕКТРОЛИТА:                              :"
1450    PUT 5"
1460    LINE
```

```
1500   C3=C30\FOR L=1 TO N
1510   STD=SQRT(D1/C3)
1520   CD=STD*C3
1530   PD1=-(LOG(CD))/LOG(10.0))
1540   PD2=14-PD1
1550   PUT  5":",C3:F13.4,":",STD:F14.4,":",PD1:F14.4,":",PD2:F14.4,":"
1560   C3=C3+DC3
1570   ENDF
1580   LINE\PUT 5
1600   VEL\IF PR=0 THEN GOTO 100\ENDI
1610   PUT"   ПЕРЕХОДИМ К РАЗДЕЛУ ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ"
1620   PUT"  ИМЕЕМ РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА 4. ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ:"
1630   PUT"  КОНЦЕНТРАЦИЯ СОЛИ,ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СОЛИ."
1640   PUT"  СТЕПЕНЬ ДИССОЦИАЦИИ,
1650   PUT"  ЧИСЛО ИЗМЕНЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИЙ."
1660   PUT/,"ЗАПИШИТЕ УРАВНЕНИЕ ГИДРОЛИЗА ПО 1-Й СТУПЕНИ "./
1670   I=4\WWODC\GET C40
1680   WWODD\GET DC4
1690   WWODKD\GET D2
1700   WWODN\GET N
1702   PUT -L "ЖЕЛАЕТЕ ЛИ ПОВТОРИТЬ ИЛИ ИСПРАВИТЬ ВВОД"\DANET
1704   IF PR=1 THEN GOTO 1670\ENDI
1710   WYWC\PUT 5 C40:F6.3
1720   WYWD\PUT 5 DC4:F6.4
1730   WYWKD\PUT 5 D2:E6.2
1740   WYWN\PUT 5 N:12
1750   IL=60\LINE
1760   PUT  -L 5":КОНЦЕНТРАЦИЯ :    СТЕПЕНЬ   :  РОН РАСТВОРА :"
1770   PUT 5"      РН РАСТВОРА:"
1780   PUT  -L 5":СОЛИ          : ГИДРОЛИЗА
1790   PUT 5"                   :"\LINE
1800   C4=C40\FOR L=1 TO N
1810   STG=SQRT(1E-14/(D2*C4))
1820   CG=STG*C4
1830   PG1=-(LOG(CG))/(LOG(10.0))
1840   PG2=14-PG1
1850   PUT  5":",C4:F13.3,":",STG:F14.6,":",PG1:F14.3,":",PG2:F14.3,":"
1860   C4=C4+DC4
1870   ENDF
1880   LINE
1890   PUT 5 ////
1900   PUT ////\GOTO 100
9999   STOP
10000  PROG DANET
10010  PUT -L"(ДА ИЛИ НЕТ)"\GET XXX:A:NN\XXX(0)=XXX(0).BIC.177600B
10020  IF XXX(0)=144B THEN PR=1\RETURN\ENDI
10030  IF XXX(0)=156B THEN PR=0\RETURN\ENDI
10040  PUT"ОШИБКА"\GOTO 10010\ENDP
```

```
11000  PROC WWODM
11010  PUT -L"ВВЕДИТЕ МОЛЕКУЛЯРНУЮ МАССУ",I:I1,"-ГО ЭЛЕКТРОЛИТА"
11020  ENDP
11100  PROG WWODC
11110  PUT -L"ВВЕДИТЕ НАЧАЛЬНУЮ КОНЦЕНТРАЦИЮ",I:I1,"-ГО ЭЛЕКТРОЛИТА"
11120  ENDP
11200  PROG WWODD
11210  PUT -L"ВВЕДИТЕ ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЛЯ",I:I1,"
11220  PUT -L"-ГО ЭЛЕКТРОЛИТА" \ENDP
11300  PROG WWODK
11310  PUT -L"ВВЕДИТЕ ЗАРЯД КАТИОНА ДЛЯ",I:I1,"-ГО ЭЛЕКТРОЛИТА"
11320  ENDP
11400  PROG WWODA
11410  PUT -L"ВВЕДИТЕ ЗАРЯД АНИОНА ДЛЯ",I:I1,"-ГО ЭЛЕКТРОЛИТА"
11420  ENDP
11500  PROG WYWM
11510  PUT -L 5"МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА",I:I1,"-ГО ЭЛЕКТРОЛИТА"\ENDP
11600  PROG WYWC
11610  PUT -L 5"НАЧАЛЬНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ",I:I1,"-ГО ЭЛЕКТРОЛИТА"\ENDP
11700  PROG WYWK
11710  PUT -L 5"ЗАРЯД КАТИОНА ДЛЯ",I:I1,"-ГО ЭЛЕКТРОЛИТА"\ENDP
11800  PROG WYWA
11810  PUT -L 5"ЗАРЯД АНИОНА ДЛЯ",I:I1,"-ГО ЭЛЕКТРОЛИТА"\ENDP
11900  PROG WYWD
11910  PUT -L 5" ИЗМЕНЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЛЯ",I:I1,"-ГО ЭЛЕКТРОЛИТА"
11920  ENDP
12000  PROG WWODN
12010  PUT -L " ВВЕДИТЕ ЧИСЛО ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЛЯ",I:I2
12020  PUT -L"-ГО ЭЛЕКТРОЛИТА"\ENDP
12100  PROG WYWN
12110  PUT -L "  ЧИСЛО ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЛЯ",I:I2
12120  PUT -L"-ГО ЭЛЕКТРОЛИТА"\ENDP
12200  PROG LINE
12210  FOR II=1 TO IL\PUT  -L 5 "-" \ ENDF\PUT 5\ENDP
12300  PROC VEL
12310  PUT" ЖЕЛАЕТЕ ЛИ ПРОДОЛЖИТЬ РАБОТУ С РАЗДЕЛОМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ"
12320  PUT -L" НОВЫХ ДАННЫХ ?"\DANET\ENDP
12400  PROG WWODKD
12410  PUT -L" ВВЕДИТЕ КОНСТАНТУ ДИССОЦИАЦИИ ДЛЯ",I:I2
12420  PUT -L"-ГО ЭЛЕКТРОЛИТА"\ENDP
12500  PROG WYWKD
12510  PUT -L 5 "КОНСТАНТА ДИССОЦИАЦИИ ДЛЯ",I:I2,"-ГО ЭЛЕКТРОЛИТА"
12520  ENDP
```

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

Глава I

1. $O_2\ (\sigma_{1s})^2\ (\sigma^*_{1x})^2\ (\sigma_{2s})^2\ (\sigma^*_{2s})^2\ (\sigma_{2px})^2\ (\pi_{2py})^2\ (\pi_{2pz})^2\ (\pi^*_{2py})^1\ (\pi_{2pz})^1$; $u=2$; $O_2^+\ (\sigma_{1s})^2\ (\sigma^+_{1s})^2\ (\sigma_{2s})^2\ (\sigma^+_{2s})^2\ (\sigma_{2px})^2\ (\pi_{2py})^2\ (\pi_{2pz})^2\ (\pi^+_{2py})^1$; $u=2{,}5$; $O_2^-\ (\sigma_{1s})^2\ (\sigma^*_{1s})^2\ (\sigma_{2s})^2\ (\sigma^*_{2s})\ (\sigma_{2px})^2\ (\pi_{2py})^2\ (\pi_{2pz})^2\ (\pi^+_{2py})\ (\pi^*_{2pz})^2$; $u=1{,}5$. 2. 1, не обладает. 4. 2. 5. $(\sigma_{1s})^2\ (\sigma^*_{1s})^2\ (\sigma_{2s})^2\ (\sigma^*_{2s})^2$; $u=0$; $r_e=\infty$, $\varepsilon=0$. 6. 2. 7. CO^+, BO и CN; $(\sigma_{1s})^2\ (\sigma^*_{1s})^2\ (\sigma_{2s})^2\ (\sigma_{2s})^2\ (\pi_{2py})^2\ (\pi_{2pz})^2\ (\pi_{2px})^1$; $u=2{,}5$; $^2\Sigma$. 8. BN, BO, CO.

Глава II

1. Линейная $D_{\infty h}$ (E, C_∞, $_\infty C_r$, $_\infty\sigma_v$, σ_h, i). 2. Плоский треугольник, D_{3h} (E, C_3, $3C_2$, $3\sigma_v$, σ_h). 3. Тригональная пирамида, C_{3v} (E, C_3, $3\sigma_v$). 4. Тригональная бипирамида, C_{3v} (E, C_3, $3\sigma_v$). 5. Квадратная пирамида, C_{4v} (C_4, C_2, σ_v, σ_d). 6. 2. 7. 6. 8. $\hat{S}(C_n)\ x=x\cos\frac{2\pi}{n}+y\sin\frac{2\pi}{n}$; $\hat{S}(C_n)\ y=-x\sin\frac{2\pi}{n}+y\cos\frac{2\pi}{n}$; $\hat{S}(C_n)\ z=z$.

Глава III

1. $4{,}265\cdot10^{-47}$ кг·м^2.

2.

j	$\varepsilon\cdot10^{22}$, Дж	$\tilde{\nu}$, м$^{-1}$	j	$\varepsilon\cdot10^{22}$, Дж	$\tilde{\nu}$, м$^{-1}$	j	$\varepsilon\cdot10^{22}$, Дж	$\tilde{\nu}$, м$^{-1}$
0	0	1312,1	4	26,072	6562,8	8	93,858	11813,1
1	2,607	2625,1	5	39,108	7875,4	9	117,323	13125,7
2	7,822	3937,7	5	39,108	7875,4	10	143,395	14438,3
3	15,643	5250,3	6	54,751	9188,0			

3. 79.

4.

j	$\varepsilon_{вр} \cdot 10^{22}$, Дж	j	$\varepsilon_{вр} \cdot 10^{22}$, Дж	j	$\varepsilon_{вр} \cdot 10^{22}$, Дж
0	0	4	83,870	7	234,836
1	8,387	5	125,805	8	301,932
2	25,161	6	176,127	9	377,415
3	50,322				

T, K	300	500	1000
$\varepsilon_{пост} \cdot 10^{22}$, Дж	62,12	108,54	207,10

5.

j	$\tilde{\nu}$, м$^{-1}$	j	$\tilde{\nu}$, м$^{-1}$	j	$\tilde{\nu}$, м$^{-1}$
0	4222,4	4	21112,2	7	33779,5
1	8444,9	5	25334,6	8	38001,9
2	12667,3	6	29557,0	9	42224,0
3	16889,7				

6.

i	N_j/N_0	i	N_j/N_0	j	N_j/N_0
0	1	4	1,1877	7	0,0517
1	2,4384	5	0,5275	8	0,0116
2	2,7240	6	0,1849	9	0,0021
3	2,0768				

7.

j	$N_j \cdot 10^{-22}$	j	$N_j \cdot 10^{-22}$	j	$N_j \cdot 10^{-22}$
0	0,5902	4	0,7010	7	0,0305
1	1,4391	5	0,3113	8	0,0068
2	1,6077	5	0,1091	9	0,0012
3	1,2257				

9. $14{,}652 \cdot 10^{-47}$ кг·м^2; $1{,}1344 \cdot 10^{-10}$ м. 10. $352{,}96 \cdot 10^{-22}$ Дж. 11. $0{,}2787 \times$ $\times 10^{-10}$ м. 12. $43{,}580 \cdot 10^3$ м$^{-1}$.

Глава IV

1. $1{,}540 \cdot 10^{-10}$ м. 2. $18{,}80 \cdot 10^{-47}$ кг·м^2; 297,7 м$^{-1}$. 3. $107{,}155 \cdot 10^{-138}$ (кг·м^2)^3. 4. $3{,}093 \cdot 10^{-134}$ (кг·м^2)^3. 5. $0{,}9433 \cdot 10^{-10}$ м; 106°29′. 7. $I_A = I_B = 6{,}237 \cdot 10^{-47}$ кг·м^2; $I_C = 7{,}111 \cdot 10^{-47}$. Симметричный волчок сплющенный.

8.

j	k	$\varepsilon \cdot 10^{21}$, Дж	j	k	$\varepsilon \cdot 10^{21}$, Дж	j	k	$\varepsilon \cdot 10^{21}$, Дж
0	0	C	2	1	5,235	3	1	10,581
1	0	1,782	2	2	4,902	3	2	10,248
1	1	1,671	3	0	10,692	3	3	9,694
2	0	5,346						

9. 39,16. 10. $I_A = I_B = 147{,}317 \cdot 10^{-47}$ кг·м^2; $I_C = 294{,}634 \cdot 10^{-47}$ кг·м^2; $6{,}394 \cdot 10^{-135}$ (кг·м^2)^3.

Глава V

1. $9{,}597 \cdot 10^{-14}$ Н/м. 2. $3{,}0004 \cdot 10^5$ м$^{-1}$. 3. 0,0060. 4. $\varepsilon_0 = 2{,}148 \cdot 10^{-22}$ Дж; $\varepsilon_1 = 6{,}406 \cdot 10^{22}$ Дж. 5. 22; $4{,}0677 \cdot 10^{-22}$ Дж; $\varepsilon_{max} = 94{,}154 \cdot 10^{-22}$ Дж. $E_{к \cdot св} = 542{,}54 \cdot 10^3$ Дж/моль. 6. $5{,}9 \cdot 10^{-5}$; $5{,}334 \cdot 10^{-2}$. 7. 0,359; 0,736.

8.

b	$\varepsilon \cdot 10^{20}$, Еж	$(r - r_e) \cdot 10^{10}$, м	
0	3,744	0,6368	0,8706
5	35,995	0,4714	1,3411
10	58,796	0,4160	1,8288
20	76,098	0,3839	4,5689

9. 3915,93; 3837,71; 3831,49 см$^{-1}$. 10. 4000,37, 4042,59, 4084,81 см$^{-1}$.

11.

j	N_j/N_A	j	N_j/N_A	j	N_j/N_A
0	0,051	5	0,119	9	0,009
1	0,137	6	0,076	10	0,004
2	0,186	7	0,042	11	0,002
3	0,191	8	0,021	12	0,0003
4	0,163				

12.

j	$\tilde{\nu}$, см$^{-1}$	j	$\tilde{\nu}$, см$^{-1}$	j	$\tilde{\nu}$, см$^{-1}$
0	2906,01	5	2998,76	9	3060,00
1	2926,00	6	3015,15	10	3075,51
2	2945,27	7	3030,82	11	3086,30
3	2963,82	8	3045,77	12	3098,37
4	2981,65				

13. 5,1595·10^{-47} кг·м^2; 1,079·10^{10}м. **14.** 4; 6; 9. **15.** $\nu_{as} = 870$; $\nu_s = 447$; $\delta = 240$ см$^{-1}$. **16.** $\tilde{\nu}_{as} = 403$ (3); $\delta_{as} = 129$ (3); $\delta_s = 104$ см$^{-1}$ (2).

Глава VI

1. 15,52·10^3 Дж. **2.** 2085,4 кДж/кг. **3.** 3,24·10^5 Па; 1670,2 Дж. **4.** 18,7498 кДж; **5.** 359, 637 К; — 400,37 Дж; 400,34 Дж; 1,335 кДж. **6.** N_2. **7.** Ar; 1389,19 К; H_2—748,42 К; H_2O — 637,11 К. **8.** 205,51. **9.** а) 273 К; 0,505·10^5 Па; 1573,3 кДж; б) 172 К; 0,636·10^5 Па; 1259,9 кДж; а) 273 К; 0,505·10^5 Па; 0. **10.** 98×$\times$10^6 Дж. **11.** 1,0212·10^6 Дж. **12.** 5,9547·10^6 Дж. **13.** $(H^0_{182,5} - H_0)_{тв} =$ = 14,375 кДж/моль; $(H^0_{182,5} - H^0_0)_{ж} = 28,426$ кДж/моль. **14.** $A = 0,0018095$ Дж/(моль·К^4), $(H^0_{15,14} - H^0_0) = 23,8$ Дж/моль; $(H^0_{182,5} - H^0_0) = 14,356$ кДж/моль. **15.** а) — 3,716 кДж; б) 0; в) — 5,596 кДж; г) — 8,921 кДж. **16.** $\Delta H^0_{208} = -214,78$ кДж $\Delta U_{298} = -209,82$ кДж. **17.** $\Delta H^0_{268} = 214,87$ кДж; $\Delta U_{298} = -209,82$ кДж. **18.** $\Delta H^0_{f,298} = -74,88$ кДж; $\Delta U_{f,298} = -72,40$ кДж. **19.** — 854,28 кДж. **20.** — 1070,07 кДж. **21.** — 125,07 кДж. **22.** а) 83,01 кДж; б) — 451,68 кДж, в) — 826,84 кДж; г) 34,70 кДж. **23.** а) 10,49 кДж; б) — 493,14 кДж; в) — 562,50 кДж; г) — 631, 21 кДж; д) — 64,85кДж; **24.** а) —5156,78 кДж/моль; б) —5149,14 кДж/моль. **25.** —5061,06 кДж. **26.**— 231,18 кДж. **27.** —6.98 кДж. **29.** — 12,40 кДж/моль; 14,70%. **30.** — 55,938 кДж/моль. **31.** — 524,90 кДж/моль. **32.** — 2884,0 кДж/моль. **33.** — 89,76 кДж. **34.** —643,06 кДж. **35.** $\Delta H^0_T = -237,644 \cdot 10^3 - 13,01\,T + 2,883 \cdot 10^{-3} T^2 - (1,713 \cdot 10^5)/5$; — 246, 421 кДж; от 298 до 2500 К. **36.** $\Delta H^0_T = 131,99 \cdot 10^3 + 8,54T - 3,81 \times 10^{-3} T^2 - (8,502 \cdot 10^5)/T$; 135,87 кДж. **37.** 1,962 кДж/моль. **38.** 36,70 кДж/моль. **39** — 694,91 кДж//моль. **40.** —78,87 кДж. **41.** —298,26 кДж. **42.** — 60,826 кДж. **43.** $O^0_P = 2,08 + 269,27 \cdot 10^{-3}\,T - 36,61 \cdot 10^{-6} T^2$. **47.** $\Delta T = -0,732^0$. **48.** $\Delta T = -1,348$. **49.** 32 % H_2O. **50.** $Q = -15447.3$ Дж/моль. **51,** 226,65 Дж/моль.

Миоговариантиая задача № 1

№ вариата	ΔH^0_{298}, кДж/моль	ΔU^0_{298}, кДж/моль	№ вариата	ΔH^0_{298}, кДж/моль	ΔU^0_{298}, кДж/моль	№ вариата	ΔH^0_{298}, кДж/моль	ΔU^0_{298}, кДж/моль
1	—128,04	—120,01	7	57,27	54,79	13	—197,9	—195,42
2	—202,42	—194,99	8	81,36	78,88	14	—66,27	—63,79
3	175,97	171,01	9	178,23	175,75	15	—260,15	—242,72
4	1531,22	1518,87	10	108,22	105,74	16	—269,06	—266,58
5	1166,18	1153,79	11	274,76	267,33	17	—108,97	—106,49
6	114,14	111,66	12	260,06	266,58	18	—2,85	—0,37

Глава VII

1. — 167,6 Дж. **2.** — 125,7 Дж. **3.** 2005,5; 1752,0; 1519,8; —1752,0 Дж. **4.** 3242,46; 4539, 40 Дж/К. **5.** 62369,9 Дж/К. **6.** 5628 Дж/К. **7.** 2,44 Дж/(моль × × К). **8.** — 15,16 Дж/(моль·К). **9.** 15,340. **10.** $9{,}0 \cdot 10^{-2}$ Дж/(моль·К). **11.** 15,341 Дж/моль. **12.** 11525,65 Дж/моль. **13.** 12,1 Дж/кмоль; — 12,1 Дж/кмоль; 0. **14.** 142 Дж/(моль·К). **15.** 3,52 Дж/(моль·К). **16.** 302 Дж/(моль·К). **17.** 1,2 Дж/(моль·К). **18.** 1) $\Delta S = -32{,}56$ Дж/(моль·К); 2) $S = 61{,}55$ Дж/(моль·К); 3) $\Delta S = 317{,}10$ Дж/(моль·К). **19.** $\Delta S = -103{,}182$. **20.** 1) —54,96 Дж/(моль·К); 2) 175, 7 Дж/(моль·К); 3) — 187, 8 Дж/(моль·К); 4)—17, 49 Дж/(моль·К). **21.** 103,8 Дж/(моль·К). **22.** $\Delta S^{\beta} = 93{,}769$ Дж/моль; $\Delta S^{\gamma} = 100{,}3$ Дж/моль. **23.** 246,6 Дж/(моль·К). **24.** 56,87 Дж/(моль·К). **26.** Изотермическое расширение $\Delta S_1 = nR \ln \dfrac{2V - nb}{V - nb}$; изохорическое охлаждение $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + nR \ln = \dfrac{2V - nb}{V + nb} + \dfrac{3}{2} \ln \left(1 - \dfrac{na}{3RVT_0}\right)$. **28.** 1116,7 Дж/моль. **29.** 1) 307, 46 Дж/моль; 2) 0; 3) 275,5. **30.** — 619,72 Дж; 5875,38 Дж; 6495,1 Дж. **31.** $\Delta G_1 = 0$; $\Delta G_2 = -328{,}02$ Дж/моль. **32.** $\Delta G = -108$ Дж/моль; $\Delta H = -5840$ Дж/моль; $\Delta S = -21{,}3$ Дж/(моль·К). **33.** 107,28 Дж/(моль·К). **34.** $W = -4454{,}66$ Дж; $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$; $\Delta S = -5{,}76$ Дж/(моль·К); $\Delta G = 4454{,}66$ Дж/моль; $\Delta A = 4454{,}66$ Дж/моль. **35.** $W = 5229{,}29$ Дж; $\Delta U = 0$; $\Delta H = 0$; $\Delta G = -5229{,}29$ Дж/моль; $\Delta S = 19{,}14$ Дж/(моль·К); $\Delta A = -5229{,}29$ Дж/моль. **36.** а) $\Delta S = 3{,}27$ Дж/моль; $\Delta H = 5700$ Дж/моль; $\Delta G = 4724$ Дж/моль; б) графит; в) да, при давлении не менее чем 2500 атм. **37.** $\Delta G^0 = -535{,}3$ кДж/моль; $\Delta H^0 = 631$ кДж/моль; $\Delta S^0 = 14{,}23$ Дж/(моль·К). **38.** $\Delta_T^0 = -21\,755 + 0{,}74 \ln T - 7{,}5T - 7 \cdot 10^{-5} T^2$. **39.** $\Delta H^0 = -139{,}18$ кДж/моль; $\Delta H = \Delta U$; $\Delta S = -50{,}37$ Дж/моль; $\Delta G^0 = \Delta A^0 = -124{,}1$ кДж/моль; $\Delta C_p = 42{,}27$ Дж. **40.** 1) 890,31 кДж/моль; 2) 393,51 кДж/моль; 3) 571,66 кДж/моль; 4) 105, 358; 5) 55, 168 кДж/моль. **41.** 1) $\Delta G^0 = 443{,}899$ кДж/моль; 2) $\Delta G^0 = -24{,}366$ кДж/моль; 3) $\Delta G^0 = 57\,650$ Дж/моль. **42.** $\Delta U = -469$ Дж/моль. **43.** Да; —5,06 кДж/моль; — 7,49 кДж/моль. **44.** Да. — 521,064 кДж. **45.** $\Delta G^0_{700} = -60{,}7$ кДж/моль; да, будет. **46.** $\Delta S^0_{298} = 96{,}588$ Дж/(моль·К). **47.** $\Delta S^0_{298} = 80{,}2$ Дж//(моль·К).

Глава VIII

1. $2{,}4993 \cdot 10^7$. **2.** $1{,}1733 \cdot 10^2$. **3.** 1,0117. 4. **2.5.** $5{,}9335 \cdot 10^8$. **6.** $1{,}2025 \cdot 10^{10}$. **7.** $5{,}5216 \cdot 10^{11}$. **8.** $6{,}5424 \cdot 10^9$. **9.** $1{,}4086 \cdot 10^8$. **10.** 220,4288. **11.** 2,1926. **12.** 1. **13.** $680{,}7935 \cdot 10^8$. **14.** $2{,}5857 \cdot 10^{11}$. **15.** 12,4715 кДж/моль. **16.** 8,3143 кДж/моль. **17.** 2,173 кДж/моль. **18.** $(U_{1000} - U_0) = 22{,}959$ кДж/моль; $(H^0_{1000} - H^0_0) = 31{,}273$ кДж/моль; $(H^0_{1000} - H^0_{298}) = 22{,}591$ кДж/моль. **20.** $C^0_{p,\,298} = 29{,}3368$ Дж/(моль × × К); $C^0_{p,\,1000} = 34{,}6000$ Дж/(моль·К). **21.** 7,5534 кДж/моль; 10,0311 кДж/моль. **22.** 8,1233 кДж/моль; 10,6010 кДж/моль. **23.** 12,4715 Дж/(моль·К). **24.** 12,4715 Дж/(моль·К). **25.** 38, 819 Дж/(моль·К). **26.** 72,076 Дж/(моль·К). **27.** 35,639 Дж/(моль·К). **28.** $C^0_p = 60{,}356 + 97{,}754 \cdot 10^{-3} T - 54{,}09 \cdot 10^{-6} T^2$. **29.** 40,524 Дж/(моль·К). **30.** 53,909 Дж/(моль·К). **31.** 1260. **32.** 999,6. **33.** $1{,}0135 \cdot 10^5$ Па. **35.** CO_2 молекула линейная, SO_2 молекула нелинейная. **36.** $C_V = 12{,}4715$ Дж/(моль·К); $(U_{298} - U_0) = 3{,}7166$ кДж/моль; $S^0_{298} = 163{,}962$ Дж/(моль·К). **37.** 48,1261 Дж/(моль·К).

38.

T, К	298	1000	3000
$S_{кол}$	0,0014	1,572	8,363

39. 210,884 Дж/(моль·К). **40.** — 192,1023 Дж/(моль·К). **41.** — 157,1403 Дж/(моль·К); —4,683 кДж/моль. **43.** 188, 721 Дж/(моль·К). **44.** 219,4. **45.** 0,0108.

46.

j	N_j/N_A	j	N_j/N_A	j	N_j/N_A
0	0,05119	6	0,07752	11	0,00137
1	0,13862	7	0,04369	12	0,00044
2	0,18826	8	0,02183	13	0,00012
3	0,19386	9	0,00971	14	0,00003
4	0,16550	10	0,00385	15	0,00000
5	0,12124				

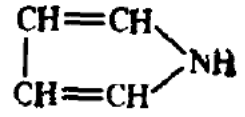
47. 1260.

Глава IX

1. 0,288 л. **2.** 78, C_6H_6. **3.** 0,465 кг; 8,3 кг/м^3; 0,0179 кг/м^3. **4.** На 376,7 кг **5.** 757 мм рт. ст. **6.** Cl_2 74, 1 %; Br_2 13,7 %, O_2, 12,2 %, $P_{Br_2} = 0{,}137$ атм $P_{Cl} = 0{,}74$, $P_{O_2} = 0{,}123$ атм, $V = 0{,}39$ м^3. **7.** 0,987 атм; $V_{O_2} = 16{,}56$ м^3; $V_{N_2} = 58{,}44$ м^3. **8.** 4,53 кг. **9.** 396 К. **10.** $b = 469{,}7 \cdot 10^{-7}$ м^3/моль; $b = 427{,}7 \cdot 10^{-7}$ м^3/моль. **11.** $V = 47{,}8$ л. **14.** $\gamma_f = 0{,}801$. **15.** $7{,}6 \cdot 10^2$м/с. **16.** $\sigma_{M_2} = 3{,}64 \cdot 10^{-10}$ м; 750 К. **17.** $Z = 8{,}05 \cdot 10^{11}$; $Z' = 9{,}1 \cdot 10^{32}$; $Z'' = 1{,}18 \cdot 10^{25}$; 0,261 атм. **18.** 55 %. **19.** 0,37 л. **20.** 4.4 %. **21.** 0,4986; 0,2676; 0,1338 атм. **22.** 5,4 %; 19,8%; 1,054; 1,198. **23.** 55, 55.

Глава X

1. $18{,}22 \cdot 10^{-6}$ м^3/моль. **2.** $96{,}3576 \cdot 10^{-6}$ м^3/моль. **3.** 1,17 D. **4.** 2,77 D; $0{,}92 \times 10^{-29}$ К·м. **5.** 27, $453 \cdot 10^{-6}$ м^3/моль; $27{,}193 \cdot 10^{-6}$ м^3/моль. **6.** $21{,}334 \cdot 10^{-6}$; $21{,}140 \cdot 10^{-6}$ м^3/моль. **7.** $CH_3COOCH_2—CH=CH_2$. **8.** 0. **9.** 2,018^3. **10.** $0{,}8995 \times 10^{-3}$ кг/см^3. **11.** 0,0390 кг$^{1/4}$·м^3·с$^{-1/2}$ кмоль$^{-1}$. **12.** 1. **13.**



(пиррои). **14.** $\sigma_T = 0{,}6988 - 0{,}12377 \cdot 10^{-3}\ T$; $-0{,}12377 \cdot 10^{-3}$ Дж/(м^2·К). **15.** — $-12377 \cdot 10^{-3}$ Дж/(м^2·К). **16.** $69{,}76 \cdot 10^{-3}$ Дж/м^2. **17.** $\frac{1}{\eta} = 16{,}5 \cdot 10^6/d - 13{,}226 \times 10^3$; $\eta = 0{,}1877 \cdot 10^{-3}$. **18.** $E_\eta = 10{,}4895$ кДж/моль; $\eta = 9{,}8145 \cdot 10^{-6} \times e^{10489{,}5/RT}$. **19.** 28,074 кДж/моль. **20.** $H_{исп} = 51{,}87 \cdot 10^3 - 50{,}4\ T + 0{,}5 \cdot 10^{-3} \times T^2 + (9{,}87 \cdot 10^5)/T$. **21.** $\Delta H_{340} = 49{,}335$ кДж/моль; $\Delta S_{340} = 145$ Дж/(моль·К). **22.** 62, 24 кДж/моль. **23.** 85, 44 кДж/моль. **24.** 508,690 кДж/моль. **25.** 440,718 кДж/моль.

Глава XI

1. Нет. **3.** $1{,}947 \cdot 10^7$ Па. **4.** $\Delta H_{273,2} = 44{,}991$ кДж/моль; $\Delta H_{573,2} = 94{,}326$ кДж/моль; $\Delta H_{273,2} = 46{,}312$ кДж/моль; $\Delta H_{572,7} = 36{,}727$ кДж/моль. **5.** $\Delta H_{исп} = 35{,}82$ кДж/моль; $\Delta S = 88{,}36$ Дж/(моль·К); $\Delta A = -3{,}369$ кДж/моль; $\Delta G = 0$; $\Delta U = 32{,}452$ кДж/моль; $T = 260{,}2$ К. **6.** $A = 11{,}628$; $B =$

$= 16{,}78 \cdot 10^4$; $T = 2537$ К. 7. $\Delta H = 239{,}119$ кДж/кг. 8. $\Delta H_{\text{исп } Cl_2} = 21{,}706$ кДж/моль. 9. $P_{298} = 4{,}159 \cdot 10^4$Па; $\Delta H_{\text{исп}} = 29{,}337$ кДж/моль; $\Delta G_{\text{исп}} = 0$; $\Delta C_{\text{фп}} = -34$ Дж/(моль·К); $\Delta S = 98{,}446$ Дж/моль. 10. $T_{\text{т.тр}} = 276{,}46$ К; $P_{\text{т.тр}} = 1{,}73 \cdot 10^3$Па; $\Delta H_{\text{возг}} = 45{,}250$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{исп}} = 33{,}894$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{пл}} = 11{,}356$ кДж/моль. 11. $T_{\text{пл}} = 1247{,}7$ К; $P_{\text{т.тр}} = 452{,}9$ Па; $\Delta H_{\text{исп}} = 12{,}997$ кДж/моль. 12. 95 — истинная молекулярная масса CH_3COOH 100, 24. Полученная величина указывает, что в парах CH_3COOH частично ассоциирована. 13. 5,998. 14. 1) $P = 7{,}13 \cdot 10^3$ Па; 2) $P = 33, 56 \cdot 10^3$ Па. 15. $T = 430{,}65$ К. 16. $\Delta H_{704,\text{исп}} = 113{,}303$ кДж/моль. 17. $T_{\text{пл.1,в}} = 335{,}67$; $T_{\text{пл.1200}} = 451{,}9$ К; $\Delta H_{\text{пл}} = 476, 67$ Дж/моль; $\Delta H_{\text{пл}} = 497, 2$ Дж/моль. 19. $f^{\text{ж}}_{NH_3} = 9{,}76 \cdot 10^7$. 21. $\Delta H = 519{,}068$ кДж/кг. 22. Не согласуются. 23. $\Delta H_{\text{исп}} = 43{,}367$ кДж/моль; $\Delta S_{\text{исп}} = 91{,}68$ Дж/(моль·К). 24. $\ln P = 17{,}55 - 1{,}484 \cdot 10^4/T$; $\Delta H_{\text{пар}} = 120{,}873$ кДж/моль. 25. $V = 0{,}88$ л; $(1{,}79 \cdot 10^{-2}$ л). 26. $\Delta H_{\text{исп}} = 42240 - 39{,}9\,T$ Дж/моль; $\Delta S_{331{,}2,\text{исп}} = 93{,}64$ Дж/моль. 27. $P = 606{,}5$ мм рт. ст. 28. $\Delta H_{\text{исп}} = 28{,}67$ кДж/моль; $T_{\text{н.т.к}} = 307{,}6$ К. $t^\circ = 34{,}6^\circ$С. 29. $\Delta H_{\text{исп}} = 33{,}02$ кДж/моль. 30. $T_{\text{кип.580 мм рт.ст.}} = 2475$ К; $P = 10{,}86 - 1685/T$. 31. $t = 28{,}8^\circ$ С.

Глава XII

1. 3,128 моль/л; 3,414 моль/кг; 0,058; 26 %. 2. 8,732 моль кг; 15,31 моль/кг, 0,216. 3. 0,0105 моль/моль H_2O; 0,5534 моль/л; 0,9016 см³/г. 4. 789,3 г; 0,98 см³/г. 5. 1,134 г/см³. 6. 0,44 см³. 7. 4,16 см³; 1,17 см³/г; 1,260 см³/г. 8. 27,3 см³/моль. 9. 8,75 м³/моль. 10. 19, 93; 23,14 см³/моль. 11. 39,72 см²/моль. 12. 20, 44 см³/моль. 13. 234 г. 14. 7,918 см³/моль. 15. 18 см³/моль. 17. — 0,421; — 0,231; — — 0,148; — 1,730; —0,986; —0,619. 18. — 0,0765; —0,052; — 0,047; —0,3198; —0,217; —0,196. 19. 4430, 86 Дж; $\overline{\Delta H_1} = 1188, 26$ Дж/моль; $\overline{\Delta H_2} = 6263{,}45$ Дж/моль. 20. 6351,31 Дж/моль; $\Delta H = 230{,}96$ Дж. 21. $\overline{\Delta H_1} = -28200, 16$ Дж/моль; $\Delta \overline{H}_2 = -1832{,}59$ Дж/моль; $\Delta H = -95596{,}03$ Дж. 22. $\Delta H = 41798{,}16$ Дж/моль. 24. 3740 Дж/моль. 25. — 718 кДж. 26. $\Delta S_m = R\,(x_{Ag} + x_{Au} \ln x_{Au}) - - 5{,}03\ \overline{x}_{Ag} x_{Au}$; 4,34 Дж/(моль·К). 27. $\mu_{Fe} = \mu^0_{Fe} + RTx_{Fe} - 2095\,x$; $\mu_{Ni} = \mu^0_{Ni} + RT \ln x_{Ni} = 2095\,x^2_{Ni}$. 28. 0,903. 29. 0,583; 0,246. 30. 1,93. 31. $a = 0{,}920$; $\gamma = 0{,}989$. 32. 0,2499. 33. 1,52. 34. 161. 35. 35,41. 36. 16,89 Дж/моль. 38. 1903,72 Дж. 40. —8600 Дж/моль. 41. — 1330 Дж/моль. 42. 660 Дж/моль. 43. 9,68 Дж/(моль·К). 44. $\Delta\mu = -157500$ Дж/моль 45. $\Delta T = 42^\circ$С.

Глава XIII

1. 0,00036. 2. 7330 Па. 3. $5{,}75 \cdot 10^4$ Па. 4. 123; 0,82 %. 5. 1,87. 6. 0,6 %. 7. 61 %. 8. 198. 9. $1{,}0096 \cdot 10^5$ Па. 10. 2, 637. 11. 8 атомов. 12. 138,8. 13. 373,56. 14. 0,08. 15. 153, 8. 16. 24,0 17. $i = 0{,}324$; ассоциация. 18. $i = 2{,}52$. 19. $K = 8{,}245$; 99,37 кДж/моль. 20. $1{,}154 \cdot 10^3$ моль/м³. 21. 27, $25 \cdot 10^5$ Па. 22. 373, 295 К; 1, $94 \cdot 10^6$ Па. 23. 271, 39. 24. 564 Па. 25. 271,963 К. 26. 0,936 моль/л. 27. 62, 9. 28. 6,25 %; $M = 128$; 93,7. 29. 3122,4 Па. 30. $2{,}56 \cdot 10^6$ Па. 31. 72,3. 32. $X_{N_2} = 1{,}49 \cdot 10^{-4}$; $X_{O_2} = 3{,}0 \cdot 10^{-4}$; $n_{O_2} = 0{,}0165$ моль/л. 33. $15{,}8 \cdot 10^5$ Па. 34. 0,1032 кг. 35. $O_2 = 2{,}7\%$, $N_2 = 1{,}35$ %, Ar = 3, 69 %, $CO_2 = 92{,}2$ %. 36. 0,00233 кг. 37. 16192,08 Дж/моль. 38. $5{,}16 \cdot 10^3$ г; $4{,}81 \cdot 10^3$ г. 39. $\Delta T_3 = 0{,}48$. 40. 0,88 г/л. 41. 117; 0,03558. 42. $K = c^0_{1,515}/c_2 = 2{,}192$; 0,515. 43. 17,27. 44. 5,85 л. 44. 5,85; 0,579; 0,0527 л. 45. $4{,}61 \cdot 10^{-3}$ г. 46. $1{,}008 \cdot 10^5$ Па. 47. 2,973 г.

Многовариантная задача № 1

№ варианта	P, Па	T, К	$P°$, Па	M_2	m, моль/1000 г	c, моль/л	$\pi \cdot 10^{-5}$, Па
1	1 598	288,2	1 600	72,27	0,07	0,07	1,677
2	38 714	278	40 290	57,67	1,5	1,04	23,344
3	31 740	69	31 992	185,6	0,28	0,23	1,319
4	33 841	114	34 738	105,14	0,88	1,05	9,95
5	16 108	306,7	16 396	94,2	0,558	0,84	21,419
6	55 000	207	55 986	187,57	0,527	0,952	16,384
7	650 000	223	674 824	100,18	0,86	1,197	22,192
8	2 375	283,2	2 626	32,76	2,29	2,58	60,747
9	91 912	252,5	96 942	50	1,05	2,9	60,879
10	776	1991	800	80	0,589	4,82	632,331
11	35 896	303	37 724	60	0,877	2,96	74,566
12	7 328	216	7 998	44,38	1,428	2,13	38,251
13	12 420	149	12 663	107,5	0,287	0,496	6,144
14	5 807	283,2	6 050	57,65	0,536	0,39	9,183
15	49 431	194	51 987	100	0,638	0,726	11,710
16	84 990	119,6	87 711	137,27	0,38	0,786	7,815

Глава XIV

1. $0{,}823 \cdot 10^4$; $0{,}867 \cdot 10^4$; $0{,}224 \cdot 10^4$; $1{,}092 \cdot 10^4$ Па; $\Delta S = 12{,}88$ Дж/моль; $\Delta\mu = 408{,}9$ Дж/моль. **2.** $3{,}38 \cdot 10^4$; $4{,}24 \cdot 10^4$ Па. **3.** 0,43 и 0,85 % CS_2; $5{,}5 \cdot 10^4$ и $6{,}5 \cdot 10^4$ Па.

4.

T, К	293	313	353
$(\Delta P/P)\ 100$, %	—9,32	—7,19	—5,59

5. 67,6 % **6.** 0,248. **7.** $x^{п}_{CCl_4} = 0{,}521$; $x^{ж}_{CCl_4} = 0{,}143$.

T, К	330	350	380	420
$x^{п}_{C_6H_6}$	0,765	0,710	0,696	0,682

10. Пар 0,295 кг; жидкость 0,05 кг. **11.** H_2O 0,223 кг. **12.** 39,6 кДж/моль. **13.** — 3,4 кДж/моль. **15.** $\gamma_{CCl_4} = 1{,}555$; $a_{CCl_4} = 0{,}9799$; $\gamma_{C_2H_5OH} = 1{,}876$; $a_{C_2H_5OH} = 0{,}6940$. **16.** $\gamma_{H_2O} = 0{,}6920$; $a_{H_2O} = 0{,}3204$; $\gamma_{C_2H_5OH} = 0{,}8777$; $a_{HCOOH} = 0{,}4716$; отрицательное отклонение. **17.** 0,84 кг. **18.** 3,18 кг. **19.** 0,567 кг. **20.** 0,555 кг. **21.** 1,29 кг

Глава XV

1. 1515 К; 53 % Ni; $m_ж = 0{,}024$ кг; $m_{тв} = 0{,}048$; 1435 К. **4.** 0,348 кг. **7.** 8,8 %; 70,5; 0,066 кг; 0,034 кг; 336,5 К; 327,6 К. **9.** $n_{тв} = 6{,}92$ моль; $n_ж = 9{,}22$ моль; убылей 3,72 моль.

Глава XVII

1. 0,845; 0,543; 0,465; 1,333. **2.** CO—1,447% H_2O—59,858 %; CO_2—37,013%; H_2—1,68 %. **3.** 0,2264 моль. **4.** 0,01113; 0,1264. **5.** $5{,}496 \cdot 10^4$ Па; 0,535. **6.**

0,932; 0,0352. 7. 0,542; $3,516 \cdot 10^4$ Па. 8. 1,014; $1,871 \cdot 10^{-2}$. 9. 0,363; 5,768 моль/м^3, $0,632 \cdot 10^4$ Па. 10. 0,721; 1,586; 0,910. 11. 28, $99 \cdot 10^4$ Па. 12. 2527,5; 17,02. 13. $72,35 \cdot 10^{-3}$. 14. 0,00164. 15. 0,219; 0,0504; 0,912. 16. 0,148; $7,0866 \cdot 10^4$Па. 17. $1,1255 \cdot 10^5$ Па. 18. 0,083 19. 1,809. 20. —24,436 кДж. 21. — 21,888 кДж. 22. Не будет. 23.—472,77 кДж. 24. — 148,48 Дж. 25. — 27, 02 Дж. 26. —442,095 кДж; $\Delta H_T = -432,092 - 12,505 \cdot 10^{-3}\ T$ (кДж). 27. 4454,08 м^3/моль; 387,81 м^3/моль; —114,19 кДж. 28. 50,232 кДж. 29. —116,226 кДж. 30. 1,0402. 31. — 71,170 кДж. 32. 110, 997 кДж; 813,9 К. 33. — 17,345 кДж; — 22,270 кДж; 0,859 Дж/К. 34. $\lg K_P = -52,344 + \frac{0,6568 \cdot 10^5}{T^2} + \frac{47,2576 \cdot 10^3}{T} + 2,6244 \lg T - 1,0241 \cdot 10^{-3}\ T$; $7,614 \cdot 10^9$. 35. 1154,25 К. 36. $\lg K_P = (0,273 \cdot 10^5)/T^2 - (9,6356 \cdot 10^3)/T - 1,2905 \lg T + 12,5205 - 0,2183 \cdot 10^{-3}\ T$; 1,879. 37. 177,455 кДж; $2,463 \cdot 10^{33}$. 38. 73,633 кДж; $\lg K_P = -(3,846 \cdot 10^3)/T - 0,3904$. 39. $\sim$ — 200 кДж; $x_{C_6H_6} = x_{C_6H_4(CH_3)_2} = 0,086$; $x_{C_6H_5CH_3} = 0,828$. 40. 5,2518; $x_{C_6H_6} = x_{C_6H_4(CH_3)_2} = 0,8217$; $x_{C_6H_5CH_3} = 0,1783$. 41. 29,97. 42. 247,5. 43. $3,36 \cdot 10^4$ Па; $9,44 \cdot 10^4$ Па. 44. $1,059 \cdot 10^{-2}$. 45. 3,293. 46. 492,2 К. 47. $8,357 \cdot \times \times 10^5$. 48. 0,173. 49. $2,532 \cdot 10^5$. 50. $4,116 \cdot 10^4$ 51. 1,2787. 52. 31,109. 53. CH_2Cl_2—0,090; Cl_2—0,001; $CHCl_3$—0,320; HCl — 0,499; CCl_4 — 0,090. 54. Выход NO $\sim$ $\sim$3,5 %.

Многовариантная задача № 1

№ варианта		
1	$K_P = \frac{x^{1/2}(2-3x)^{3/2}}{(1-2x)^2 P^{3/2}}$;	$K_c = K_P (RT)^{3/2}$;
2	$K_P = \frac{x(3-x)^{1/2}}{(1-x)^{3/2} P^{1/2}}$;	$K_c = K_P (RT)^{1/2}$;
3	$K_P = \frac{16x^2(4-x)^2}{27(2-x^4) P^2}$;	$K_c = K_P (RT)^2$;
4	$K_P = \frac{81x^3}{4(3-x)^5 (15-2x)^2 P^2}$	$K_c = K_P (RT)^2$;
5	$K_P = \frac{x^2(10-x)^{1/2}}{(2-x)^{5/2} P^{1/2}}$;	$K_c = K_P (RT)^{1/2}$;
6	$K_P = \frac{x(7-5x)^{5/2}}{108(1-x)^{7/5} P^{5/2}}$;	$K_c = K_P (RT)^{5/2}$;
7	$K_P = \frac{x(3-2x)^2}{4(1-x)^3 P^2}$;	$K_c = K_P (RT)^2$;
8	$K_P = \frac{9x^3 P}{(3-x)^2 (6+x)}$;	$K_c = K_P (RT)^{-1}$;

9 $K_P = \frac{8x^2 P^{1/2}}{(2-x)^{3/2}(6+x)}$; $K_c = K_P (RT)^{-1/2}$;

10 $K_P = \frac{6^{1/2} \cdot 3 \cdot 2^{3/2} \cdot P^{3/2} x^3}{(3-x)^{3/2}(3+x)^{3/2}} = \frac{20{,}78 x^3 P^{3/2}}{(9-x^2)^{3/2}}$; $K_c = K_P (RT)^{-3/2}$;

11 $K_P = \frac{27 x^3 P^{1/2}}{2(3-x)^{5/2}(15+x)^{1/2}}$; $K_c = K_P (RT)^{-1/2}$;

12 $K_P = \frac{x^2 (10-3x)^3}{(2-x)^5 9 P^3}$; $K_c = K_P (RT)^3$;

13 $K_P = \frac{x^3 (21-x)^{1/2}}{(3-x)^{7/2} P^{1/2}}$; $K_c = K_P (RT)^{1/2}$;

14 $K_P = \frac{2x^2 (14-3x)^{3/2}}{27 (2-x)^{7/2} P^{3/2}}$; $K_c = K_P (RT)^{3/2}$;

15 $K_P = \frac{54 x^3 P^2}{(3-x)(3+2x)^2}$; $K_c = K_P (RT)^{-2}$;

16 $K_P = \frac{2x}{1-x}$; $K_c = K_P$;

17 $K_P = \frac{x^3 (12-x)}{(3-x)^4 P}$; $K_c = K_P RT$;

18 $K_P = \frac{x (4-3x)^3}{27 (1-x)^4 P^3}$; $K_c = K_P (RT)^3$;

19 $K_P = \frac{x^2 (6-x)}{(2-x)^3 P}$; $K_c = K_P RT$;

20 $K_P = \frac{27 x^3}{4 (3-x)^3}$; $K_c = K_P$;

21 $K_P = \frac{4x^2}{(2-x)^2}$; $K_c = K_P$;

22 $K_P = \frac{x (4-3x)^3}{16 (1-x)^4 P}$; $K_c = K_P (RT)^3$.

Многовариантная задача № 6

№ варианта	K_P	№ варианта	K_P	№ варианта	K_P	№ варианта	K_P
1	$1{,}928 \cdot 10^{48}$	6	$1{,}656 \cdot 10^{10}$	11	$3{,}726 \cdot 10^{-7}$	17	$1{,}654 \cdot 10^{12}$
2	$9{,}757 \cdot 10^{12}$	7	0,912	12	$4{,}196 \cdot 10^{39}$	18	$3{,}152 \cdot 10^{-4}$
3	$5{,}557 \cdot 10^{7}$	8	7,896	13	2,217	19	$1{,}268 \cdot 10^{-2}$
4	42.127	9	$2{,}24 \cdot 10^{-18}$	14	$5{,}65 \cdot 10^{6}$	20	2,028
5	$1{,}157 \cdot 10^{10}$	10	1,43	16	$9{,}74 \cdot 10^{-2}$		

Многовариантная задача № 7

№ варианта	Повышение P	Понижение P	Давление инертного газа	№ варианта	Повышение P	Понижение P	Давление инертного газа
1	увелич.	уменьш.	уменьш.	11	увелич.	уменьш.	уменьш.
2	умеиьш.	увелич.	увелич.	12	уменьш.	увелич.	увелич.
3	»	»	»	13	»	»	»
4	увелич.	уменьш.	уменьш.	14	увелич.	уменьш.	уменьш.
5	»	»	»	15	»	»	»
6	»	»	»	16	уменьш.	увелич.	увелич.
7	уменьш.	увелич.	увелич.	17	увелич.	уменьш.	уменьш.
8	не изм.	ие изм.	не изм.	18	уменьш.	увелич.	увелич.
9	увелич.	уменьш.	уменьш.	19	увелич.	уменьш.	уменьш.
10	уменьш.	увелич.	увелич.	20	»	»	»

Глава XVIII

1. $1/R = 0{,}0377$ См. **2.** $\varkappa = 8{,}135$ См$^1 \cdot$ м$^{-1}$. **3.** $2{,}28 \cdot 10^{-2}$ г. **4.** $t_+ = 0{,}418$; $t_- = 0{,}582$. **5.** $\lambda_+ = 5{,}02 \cdot 10^{-3}$ См$\cdot$м^2/моль; $\lambda_1 = 6{,}56 \cdot 10^{-3}$ См$\cdot$м^2/моль; $t_+ = 0{,}185$; $t_- = 0{,}815$. **6.** $\lambda_{ClO_4^-} = 59{,}07$ См$\cdot$м^2. **7.** $\lambda = 96{,}5$ (совпадает с опытным значением 96,6). **8.** $\lambda_{KCl} = 129{,}5$ См.см^2. **9.** 0,22. **10.** 0,101 моль/л. **11.** $\lambda_0 = 390$ См$^{-1} \cdot$см^2; $\alpha = 0{,}198$. **12.** 4,35; $K_a = 0{,}173 \cdot 10^{-4}$. **13.** $1{,}74 \cdot 10^{-5}$. **14.** $[H^+] = 1{,}175 \cdot 10^{-2}$, $[H^+] = 1{,}324 \cdot 10^{-3}$. **15.** $9{,}939 \cdot 10^{-4}$. **16.** $L_1 = 0{,}87 \cdot 10^{-3}$; $L_2 = 7{,}81 \times 10^{-4}$ моль/л. **17.** $\lambda_1 = 112{,}9$; $\lambda_2 = -65{,}26$. **18.** $3{,}25 \cdot 10^{-2}$; 0,654; $5{,}32 \cdot 10^{-3}$.

19.

	Соль	c, моль/1000	I	$\gamma_\pm$		Соль	c, моль/1000	I	$\gamma_\pm$
I	$MgSO_4$	0,005	0,098	0,230	II	$MgSO_4$	0,01	0,059	0,320
	$LaCl_3$	0,010		0,333		$LaCl_3$	0,002		0,426
	Na_2SO_4	0,006		0,48[1])		Na_2SO_4	0,005		0,565

20. $\gamma_{\pm} = 0{,}718$. **21.** $a_{\pm 1}/a_{\pm 2} = 0{,}15$. **22.** $\Delta H = -574\,92$ Дж/моль. **23.** 1465,45 Дж/моль. **24.** $\Delta H^0_{f,NH_4^+} = -132{,}9$ кДж/моль. **25.** $\Delta G^0_{300} = -97,382$ кДж; $\Delta H^0_{300} = -52,453$ кДж; $\Delta S = 149{,}76$ Дж. **26.** $\Delta G^\circ = 11,227$ кДж; $\Delta S^0 = -110,8$ Дж. **27.** ПР $= 5{,}07 \cdot 10^{-6}$. **28.** pH $= 2{,}16$. **29.** 0,980; 0,964; 0,920; 0,889; 0,847. **30.** ПР $= 7{,}33$. **31.** $238 \cdot 10^{-10}$ М. **32.** 0,865; 0,845; 0,826; 0,791; 0,687; 0,593. **33.** pH $= 6{,}9$. **34.** $T = 353{,}3$ К. **35.** $K_д = 0{,}072 \cdot 10^{-3}$; $C = 27{,}0 \cdot 10^{-3}$. **36.** $\alpha = 7{,}33 \cdot 10^{-7}$. **37.** $I = 1{,}48 \cdot 10^{-5}$. **38.** $\gamma_{\pm} = 0{,}707$. **39.** 55,94 кДж. **40.** $C = 7{,}9 \cdot 10^{-2}$. **41.** 250,7. **42.** 211 (136,3). **43** $\Delta \bar{H}_{H_2SO_4} = 18{,}57$ кДж/моль; $\Delta H_{H_2O} = 14{,}7$. **44.** 56, 5 кДж/моль. **45.** 0,01023. **46.** $\Delta\mu = 11321$ Дж/моль. **47.** $\alpha_h = 5{,}16 \cdot 10^{-3}$. **48.** $6 \cdot 10^{-5}$. **49.** $\alpha_h = 0{,}00633$; $\alpha_h = 0{,}00122$. **50.** $0{,}74 \cdot 10^{-5}$.

Глава XIX

1. $Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$; $Cu^{2+} + 2Ag + 2Cl^- = 2\,AgCl + Cu$; $Cd + Hg_2SO_4 = 2Hg + SO_4^{2-} + Cd^{2+}$; $H_2 + Hg_2SO_4 = Hg + 2H^+ + SO_4^{2-}$; $Cu(OH)_2 + H_2 = Cu + 2\,H_2O$. **2.** $Cd|Cd^{2+} \vdots Cu^{2+}|Cu$; $Pt|H_2|H^+ \vdots Ag^+ | Ag$; $Ag\,|Ag\,I|\,AgI\,|\,Ag$; $Pt|H_2|\,HCl\,|Cl_2|\,Pt$; $Zn\,|Zn^{2+} \vdots Fe^{3+}\,|Fe^{2+}|Pt$; $Pt|H_2|OH^- \vdots H^+\,|H_2|\,Pt$; $Pt\,|H_2|\,OH^-|O_2|Pt$. **3.** 0,43648 В. **4.** 0,925 В. **5.** 2,65. **6.** 0,11 В. **7.** 0,7763 В. **8.** —0,059 В. **9.** 2,54 В. **10.** $E_1 = 0{,}7846$; $E_2 = -0{,}2479$ В; pH $= 1{,}083$. **11.** —0,15 В. **12.** 0,065. **13.** $E_1 = 0{,}337$ В; $E_2 = 0{,}594$ В. **14.** $K_1 = 6{,}8 \cdot 10^{85}$; $K_2 = 1{,}313$. **15.** $E^0_1 = -0{,}0363$ В; $E^0_2 = 0{,}721$ В; $E^0_3 = 0{,}519$ В. **16.** 0,01735 В. **17.** $\gamma_{\pm} = 0{,}202$. **18.** 0,459 В. **19.** 0,1317. **20.** 0,0438 В. **21.** $a_{Pb} = 5{,}7 \cdot 10^{-3}$; $\gamma_{Pb} = 0{,}297$. **22.** $-0{,}33_6$ В. **23.** $\Delta H = -238{,}175$ кДж/моль; $q = 21{,}07$ кДж/моль; $E^0_{298} = 0{,}985$ В. **24.** $\Delta C^0_{P,\,298} = 12{,}59$ Дж/(моль·К). **25.** $q = 24{,}153$ кДж. **26.** $6{,}45 \cdot 10^{-4}$. **27.** $a_{(Tl)\,Hg} = 0{,}0626$; $\gamma = 0{,}736$; $\Delta G^m = -6{,}865$ Дж/моль; $\Delta S^m = 17{,}36$ Дж/(моль·К). **28.** $\Delta H_{Tl} = -1{,}459$ кДж/моль. **29.** $a_{(Cd)\,Sn} = 0{,}0797$; $P_{(Cd)Sn} = 2{,}37$ мм рт. ст. **30.** $a_{Tl} = 0{,}0112$; $\gamma = 0{,}0562$. **31.** $a_{Tl} — 0{,}00432$; $\gamma = 0{,}0188$; $\Delta G^m = -13{,}489$ кДж/моль; $\Delta H^m = -2{,}832$ кДж/моль; $\Delta S^m = 12{,}43$ Дж/(моль·К). **32.** $E = 0{,}261$ В. **33.** $K_1 = 1{,}98 \cdot 10^{14}$; $K_2 = 1{,}645 \cdot 10^{24}$; $K_3 = 2{,}78 \cdot 10^{-6}$. **34.** $f_{Cl_2} = 35{,}41$ атм; $\gamma = 0{,}708$; $f_{Cl_2} = 45{,}45$ атм; $\gamma = 0{,}4545$. **35.** 237 кДж/моль; 1,229 В. **36.** $E^0 = 0{,}41146$ В; $\gamma_{\pm} = 0{,}488$. **37.** 1) Равновесие; 2) $K_P = 1$ или $K_c = 1$ в зависимости от того, как определялось E°. Другой ответ: концентрационная цепь; 3) очень разбавленный раствор сильного электролита; 4) очень разбавленный раствор; 5) без ограничений; 6) только для соли 1:2 или 2:1; 7) очень разбавленный раствор; 8) обратимая реакция в цепи; 9) E_i = ЭДС той же цепи без переноса. Число переноса зависит от концентрации.

Глава XX

1. $a = 7{,}1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.; $K = 36$ мл·г$^{-1}$. **2.** $a = 18{,}6$. **3.** $S = 449$ м^2. **5.** $a = 0{,}129$ г. **6.** $a_\infty = 1{,}706$, $K = 9{,}56 \cdot 10^{-4}$. **7.** $a_\infty = 4{,}33 \cdot 10^{-10}$; $K = 0{,}07$: $a = 3 \cdot 10^{-10}$ моль/см^2. **8.** $S = 12{,}22$ Å^2. **12.** $S_{уд} = 0{,}21$ м^2/г. **13.** $S_{уд} = 199{,}5$ м^2/г. **16.** $\Delta H = 28{,}5 \cdot 10^3$ Дж/моль. **17.** $\Delta H = 22{,}2 \cdot 10^3$ Дж/моль.

Глава XXI

1. 43,2 года. **2.** $5{,}3 \cdot 10^{-5}$; $4{,}35 \cdot 10^4$ мин. **3.** 0,0515 мин$^{-1}$. **4.** $2{,}65 \cdot 10^{-4}$; 1530 мин. **5.** Первый $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$. **6.** 30 мин. **7.** $2{,}55 \cdot 10^{-8}$ с. **8.** 3,75 мин. **9.** 52 % **10.** 7,36 мин. **13.** 0,7544; 23,8 ч; 238,5 ч. **14.** 0,86 моль$^{-1}$·мин$^{-1}$·л. **15.**

0,07 моль/л. **16.** 25 %; 33,3%; 38 %; 100%. **20.** Первый. **21.** Первый **22.** Полуторный. **23.** Первый; 0,0123 $мин^{-1}$. **25.** Первый; 0,040 $ч^{-1}$. **26.** Первый; $4{,}19\cdot10^{-4}$ $мин^{-1}$. **27.** $5{,}31\cdot10^{-3}$ $мин^{-1}\cdot г\text{-}экв^{-1}\cdot л$. **28.** Третий. **29.** Второй; 11,6 $мин^{-1}\cdot г\text{-}экв^{-1}\cdot л$. **30.** Второй; 2,35 $мин^{-1}\cdot г\text{-}экв^{-1}\cdot л$. **31.** Второй; $0{,}0383^{-1}с^{-1}\cdot г\text{-}экв\cdot л$. **32.** Первый; $1{,}5\cdot10^{-2}$ $с^{-1}$; 460 с.

Глава XXII

1. $k_1 = 0{,}00314$ $мин^{-1}$; $k_{-1}=0{,}0104$; $K_c = 0{,}302$. **2.** $K_{равн} = 0{,}79242$; $k_1 = 0{,}0017045$; $k_{-1} = 0{,}002151$. **3.** $k_1 = 1{,}495\cdot10^{-5}$ $(1{,}84\cdot10^{-5})$ $мин^{-1}$. **4.** $k_1 = 0{,}01637$ $мин^{-1}$; $k_{-1}=0{,}000334$ $мин^{-1}$; $K_{равн}=49$. **5.** $n=2$; $K=0{,}412$ $моль^{-1}\times$ $\times$ $мин^{-1}\cdot л$. **6.** $k_1 = 0{,}035$ $мин^{-1}$; $k_2 = 5{,}72\cdot10^{-5}$ $мин^{-1}$. **7.** $\tau_{max} = 5{,}67$ ч; $[B]_{max}=595$ кг. **8.** $\tau'_{1/2} = \dfrac{1}{k_1+k_2}\left[\ln\dfrac{a}{2} - \ln\left(\dfrac{a}{2}-\dfrac{x_1}{2}\dfrac{k_1+k_2}{k_1}\right)\right.$, но $k_1/k_2 = x_1/x_2$. **9.** $k_1/k_2 = 6{,}94$. **10.** $K_{ср} = 0{,}0346995$ $мин^{-1}$ (через 35 мин $C_{RaC'} = C_{RaB\ исх}$). **11.** $k_1 = \dfrac{1}{t}\ln\dfrac{a}{a-x}$; 1) $a - x = ae^{-k_1 t}$; 2) $[B] = a\dfrac{k_1}{k_2-k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$; 3) $[C] = a\left[1 - \dfrac{k_2}{k_2-k_1}e^{-k_1 t} + \dfrac{k_1}{k_2-k_1}\times\right.$ $\times$ $e^{-k_2 t}\left.\right]$. **12.** $[C] = \dfrac{[B]}{K-1}1 + \left(\dfrac{[B]}{[B_0]}\right)^{k-1}$; $-\dfrac{d[B]}{dt} = ([B]-[B_0][2k_2([B_0]-$ $-[B]) - k_1[B])$. **13.** $[C]_{стац} = \dfrac{[A][B]}{25}$; $\tau_{max}=7{,}45$ мин; $[C]^{\cdot}_{стац}=[C]_{max}$; $\dfrac{W_e}{W_D} = \dfrac{k_1[A_0][B]}{k_2 0} - 1 = \infty - 1$ при $t\to 0$; $[A]=[A_0]$; $[B]=[B_0]$; $[C]\to 0$ последовательные; $A = \dfrac{[A_0]-[B_0]-[B]}{3}$. **14.** $W = k_3\dfrac{k_1[A][C]}{k_{-1}+k_3[C]}$; 1) При больших P $k_{-1} > k_3[C]$; $W = K_{эф}[A][C]$; 2) При малых P $k_{-1} < k_3[C]$. $W = k_1[A]$; $n=1$. **15.** $P=66{,}73$ Па. **16.** $k_2=3{,}79\cdot10^{-3}$ $с^{-1}$; $\tau_{max}=1979{,}51$ с; $k_1=2{,}1\cdot10^{-6}с^{-1}$; $[RaA]_{max}=7{,}22\cdot10^{-11}$ г; $[Rn]_{\tau=5ч}=3{,}41\cdot10^{14}$; $[RaA]=1{,}93\times$ $\times 10^{11}$ атм. **17.** $Sn^{118}=0{,}07$ г. **18.** $N_{Tl}/N_{Sb}=0{,}396$; $N_1/N_{Sb}=0{,}6$. **19.** $k_1 = 2{,}41\cdot10^{-4}с^{-1}$; $k_{-1}=1{,}9\cdot10^{-4}с^{-1}$. **20.** $k_1=4{,}74\cdot10^{-5}с^{-1}$; $k_2=5{,}70\cdot10^{-5}$ $с^{-1}$. **22.** $k_1=3{,}6\cdot10^{-8}$ $Па^{-1}$; $k_2=3{,}2\cdot10^{-4}$ $с^{-1}$. **23.** $k_1+k_2=0{,}00187$. **24.** $t = \dfrac{1}{k_1+k_2(b-a)}\times$ $\times\ln\left[\dfrac{a}{a-x}\dfrac{k_1+k_2(b-x)}{k_1+k_2 b}\right]$; 236,9 мин. **25.** $t = \dfrac{1}{k_1+k_2(b-a)}\ln\dfrac{a}{a-x}\times$ $\times\dfrac{k_1+k_2(b-x)}{k_1+k_2 b}$; $\dfrac{x}{a} = \dfrac{e^{\alpha t}-1}{e^{\alpha t}-\beta}$; $\alpha=3{,}5\cdot10^{-5}$ $с^{-1}$; $\beta=0{,}33$; $x/a = 0{,}459$. **26.** $k_{-1}=9{,}47\cdot10^{-3}$; $k_1=2{,}659\cdot10^{-3}$.

Глава XXIII

1. 311,8 кДж/моль (308,8 кДж/моль), $k_0 = 1{,}029\cdot10^{25}$. **2.** 97,25 кДж/моль (96,9 кДж/моль), $k_0=8{,}21\cdot10^{13}$; $\tau_{1/2} = 0{,}308$ мин. **3.** $k_1/k_2 = 4444{,}78$ (0,0002). **4.** 46,65 кДж/моль; $\tau'_{1/2} = 6{,}1$ мин; $\tau''_{1/2} = 12{,}2$ мин. **5.** $k_1 : k_2 : k = 1:47{,}3:99{,}7$. **6.** 291,3 К. **7.** $18{,}2\cdot10^{-3}$ $мин^{-1}$; $t = 253$ мин. **8.** 65 мин. **9.** $\gamma = 1{,}882$. **10.** $T_3 = 291{,}4$ К. **11.** $K_{283,2} = 7{,}05\cdot10^{-3}$, $K_{313,2} = 29\cdot10^{-3}$; $K_{298,2} = 14{,}9\cdot10^{-3}$; $x = 12{,}477\ \% = 0{,}01248$ моль эфира. **12.** 96,747 кДж/моль;

$k_3 = 7{,}49 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$; $t = 1230$ мин. **13.** 122,597 кДж/моль; $t = 1274$ с. **14** $W_{343,2} = 2{,}72 \cdot 10^{-6}$; $K_{343,2} = 0{,}0272$ мин$^{-1} \cdot$моль$^{-1} \cdot$л. **15.** $t = 2147{,}5$ мин; $k_3 = 4{,}61$ мин$^{-1} \cdot$моль$^{-1} \cdot$л. **17.** 32,805 кДж/моль; $k_0 = 0{,}587$ с$^{-1} \cdot$мм рт. ст.$^{-2}$; $K_{c,333} = 1811{,}32$ с$^{-1} \cdot$моль$^{-2} \cdot$л^2; $K_{c,473} = 121\,871$ с$^{-1} \cdot$моль$^{-2} \cdot$л^2; 39,37 кДж/моль; $k_0 = 2{,}71 \cdot 10^9$ с$^{-1}$ моль$^{-2} \cdot$л^2. **18.** Точность определения времени полупревращения зависит от точности термостатирования. Точности измерений недостаточно, чтобы отличить реакции порядка 3/2 от реакции порядка 4/3; $(\Delta t/\tau_{1/2}) \cdot 100 = \pm 8{,}46\%$. **19.** 573 К$\rightarrow 1{,}22 \cdot 10^{-10}$; 723 К$\rightarrow 1{,}39 \cdot 10^{-8}$. **20.** $E_a = 362895{,}78 + 16{,}628\,T$ Дж/моль; $E = 376$, 198 кДж/моль. **21.** 217, 73 кДж/моль; $k_{0,1} = 6{,}08 \cdot 10^{12}$ с$^{-1}$; 213, 223 кДж/моль; $k_{0,2} = 1{,}18 \cdot 10^{13}$ с$^{-1}$; $\lg k_1 = 12$, 784$-$(11371,4/T); $\lg k_2 = 13{,}073 -$ (11136/T) **22.** $\lg k_1 = 14{,}37 -$(9973/T); $\lg k_2 = 15{,}104 -$ (9276/T); $K_{c,\ 698,\ 6} = 0{,}018573$; $K_{c,\ 666,\ 8\ \text{К}} = 0{,}01661132$; $\Delta H = 13348$, 846 Дж/моль; $K_{c,\ 553\ \text{К}} = 1{,}013 \cdot 10^{-2}$; $K_{c,\ 713\ \text{К}} = 2{,}25 \cdot 10^{-2}$.

Многовариантная задача № 1

1. 16,8 кДж/моль; $k_3 = 1{,}108 \cdot 10^5$ мин$^{-1} \cdot$моль$^{-1} \cdot$л; $\gamma = 2{,}029$; $c_{x,3} = 0{,}537 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

2. 166,672 кДж/моль; $k_3 = 0{,}0488$ мин$^{-1} \cdot$ моль$^{-1} \cdot$л; $\gamma = 2{,}001$; $c_{x_3} = 0{,}00465$ моль/л.

3. 167,87 кДж/моль; $k_3 = 0{,}0188$ мин$^{-1} \cdot$моль$^{-1} \cdot$л; $\gamma = 1{,}65$; $c_{x_3} = 1{,}695$ моль/л.

4. 214,267 кДж/моль; $k_3 = 0{,}1148$ мин$^{-1} \cdot$моль$^{-1} \cdot$л; $\gamma = 1{,}69$; $c_{x_3} = 1{,}556$ моль/л.

5. 88,213 кДж/моль; $k_3 = 0{,}1209$ мин$^{-1} \cdot$моль$^{-1} \cdot$л; $\gamma = 1{,}39$; $c_{x_3} = 1{,}976$ моль/л.

6. 192,549 кДж/моль; $k_3 = 40{,}699$ мин$^{-1} \cdot$моль$^{-1} \cdot$л; $\gamma = 1{,}603$; $c_{x_3} = 1{,}868$ моль/л.

7. 219,168 кДж/моль; $k_3 = 13638{,}6$ мин$^{-1} \cdot$моль$^{-1} \cdot$л; $\gamma = 1{,}148$; $c_{x_3} = 2{,}83$ моль/л.

8. 265,714 кДж/моль; $k_3 = 53{,}138$ мин$^{-1} \cdot$моль$^{-1} \cdot$л; $\gamma = 1{,}32$; $c_{x_3} = 1{,}7497$ моль/л.

9. 103,8 кДж/моль; $k_3 = 0{,}287$ мин$^{-1} \cdot$моль$^{-1} \cdot$л; $\gamma = 4{,}274$; $c_{x_3} = 0{,}832$ моль/л.

10. 326, 864 кДж/моль; $k_3 = 0{,}0788$ мин$^{-1} \cdot$моль$^{-1} \cdot$л; $\gamma = 1{,}567$; $c_{x_3} = 0{,}7359$ моль/л.

11. $E = 204{,}366$ кДж/моль; $k_3 = 0{,}402$ мин$^{-1} \cdot$моль$^{-1} \cdot$л; $\gamma = 2{,}117$; $c_{x_3} = 2{,}431$ моль/л.

12. 64,265 кДж/моль; $k_3 = 1238{,}09$ мин$^{-1} \cdot$л; $\gamma = 2{,}445$; $c_x = c_0 = 1{,}67$ моль/л.

13. 98,153 кДж/моль; $k_3 = 0{,}00235$ мин$^{-1} \cdot$моль$^{-1} \cdot$л; $\gamma = 3{,}697$; $c_{x_3} = 1{,}718$ моль/л.

14. 218,6 кДж/моль; $k_3 = 0{,}0635$ мин$^{-1} \cdot$моль$^{-1} \cdot$л; $\gamma = 1{,}714$; $c_{x_3} = 0{,}673$ моль/л.

15. 95,570 кДж/моль; $k_3 = 0{,}295$ мин$^{-1} \cdot$моль$^{-1} \cdot$л; $\gamma = 4{,}003$; $c_{x_3} = 0{,}626$ моль/л.

16. 83,765 кДж/моль; $k_3 = 1{,}256$ мин$^{-1} \cdot$ моль$^{-1} \cdot$ л; $\gamma = 2{,}910$; $c_{x_3} = 0{,}918$ моль/л.

17. 110,618 кДж/моль; $k_3 = 0{,}011$ мин$^{-1} \cdot$моль$^{-1} \cdot$л; $\gamma = 2{,}545$; $c_{x_3} = 0{,}064$ моль/л.

18. 47,148 кДж/моль; $k_3 = 79{,}724$ мин$^{-1}\cdot$моль$^{-1}\cdot$л; $\gamma = 1{,}88$; $c_{x_3} = 0{,}949$ моль/л.

19. 71,441 кДж/моль; $k_3 = 0{,}00259$ мин$^{-1}\cdot$моль$^{-1}\cdot$л; $\gamma = 2{,}547$; $c_{x_3} = 0{,}150$ моль/л.

20. 65,355 кДж/моль; $k_3 = 0{,}123$ мин$^{-1}\cdot$моль$^{-1}\cdot$л; $\gamma = 2{,}352$; $c_{x_3} = 2{,}862$ моль/л.

21. 70,694 кДж/моль; $k_3 = 0{,}000289$ мин$^{-1}\cdot$моль$^{-1}\cdot$л; $\gamma = 2{,}701$; $c_{x_3} = 0{,}221$ моль/л.

22. 109,439 кДж/моль: $k_3 = 0{,}0335$ мин$^{-1}\cdot$моль$^{-1}\cdot$л; $\gamma = 3{,}117$; $c_{x_3} = 0{,}0386$ моль/л.

23. 97,002 кДж/моль; $k_3 = 0{,}190$ мин$^{-1}\cdot$моль$^{-1}\cdot$л; $\gamma = 4{,}186$; $c_{x_3} = 3{,}838$ моль/л.

24. 6,992 кДж/моль; $k_3 = 1{,}719$ мин$^{-1}\cdot$моль$^{-1}\cdot$л; $\gamma = 1{,}087$; $c_{x_3} = 2{,}66$ моль/л.

25. 104,1 кДж/моль; $k_3 = 5{,}713$ мин$^{-1}\cdot$моль$^{-1}\cdot$л; $\gamma = 3{,}593$. $c_{x_3} = 1{,}838$ моль/л.

Глава XXIV

1. $Z_0 = 29{,}4\cdot10^{22}$; $Z_0 = 9{,}58\cdot10^{28}$; $l = 61{,}4\cdot10^{-7}$ см. **2.** $Z_{\text{акт}} = 184\cdot10^{16}$; $t_{1/2} = 0{,}00104$ мин. **3.** $E_a = 128030{,}4$ Дж/моль. **4.** $Z_0 = 4{,}78\cdot10^{9}$. **5.** $k = 7{,}8\cdot10^{9}$ с$^{-1}$. **7.** $p = 0{,}205$; $E_a = 165953{,}9$ Дж/моль. **8.** $p = 5{,}3\cdot10^{-10}$; $E_a = 46818{,}96$ Дж/моль **9.** $p = 5{,}3\cdot10^{-8}$; $E_0 = 54475{,}68$ Дж/моль. **10.** $p = 63\cdot10^{-8}$; $E_a = 57237{,}12$ Дж/моль. **13.** $k = 9{,}3\cdot10^{-9}$ см$^3\cdot$молекула$^{-1}\cdot$с$^{-1}$. **14.** $k = 1{,}25\cdot10^{-12}$ см$^3\cdot$молекула$^{-1}$с$^{-1}$. **15.** $k = 4{,}12\cdot10^{-21}$ см$^3\cdot$молекула$^{-1}\cdot$с$^{-1}$. **16.** $k = 0{,}298$ см$^3\cdot$моль$^{-1}\cdot$с$^{-1}$. **17.** 152,9. **18.** $7\cdot10^{-3}$ч$^{-1}$. **19.** $\Delta H^{\neq} = 72174$ Дж/моль; $E_a = 74709{,}5$ Дж/моль. **20.** $\Delta H^{\neq} = 36149{,}76$ Дж/моль; $\Delta S^{\neq} = 68{,}032$ Дж/(моль$\cdot$К). **21.** $K_p = 7{,}76\cdot10^{-3}$; $E_a = 1112{,}9$ Дж/моль; $K_p = 1{,}63\cdot10^{3}$; $\Delta H^{\neq} = -10794{,}7$ Дж/моль. **22.** $\Delta H^{\neq} = 10836$ Дж/моль; $\Delta S^{\neq} = 84{,}010$ Дж/моль; $\Delta H^{\neq} = -280196{,}3$ Дж/моль. **23.** а) $k = 74$ с$^{-1}$; $t_{1/2} = 9{,}4\cdot10^{3}$ с; б) $k = 1{,}7\cdot10^{-2}$с$^{-1}$; $t_{1/2} = 41$ с; в) $k = 3{,}8\cdot10^{-6}$с$^{-1}$; $t_{1/2} = 50$ ч. **24** $\Delta H^{\neq} = 121\,336$ Дж/моль; $E_a = 233467{,}2$ Дж/моль. **25.** $k = 1{,}28\cdot10^{-14}$ см$^3\cdot$моль$^{-1}$. **26.** $k = 4{,}0\cdot10^{-8}$с$^{-1}$; $\Delta S^{\neq} = -3{,}347$ Дж/(моль$\cdot$К). **27.** 1105457, 6 Дж/моль; 124683,2 Дж/моль; 39,33 Дж/(моль$\cdot$К). **28.** $k = 45{,}3$ см$^3\cdot$моль$^{-1}\cdot$с$^{-1}$. **29.** $p = 0{,}5\cdot10^{-3}$.

Многовариантная задача № 3

№ варианта	E_a, кДж/моль	$\Delta H_T^{\neq}$, кДж/моль	k_0, м³/(с·моль)	$\Delta S_T^{\neq}$, Дж/моль	$\gamma_{ср}$
1	88,875	T-298; 86,399	$1{,}27 \cdot 10^5$	T-298; —155,26	3,09
2	103,000	298,1; 100,523	$4{,}25 \cdot 10^7$	298,1; —107,01	3,22
3	98,195	293,2; 95,759	$1{,}512 \cdot 10^8$	293,2; —96,341	4,39
4	103,592	298,2; 101,114	$5{,}19 \cdot 10^7$	298,2; —105,36	3,47
5	228,343	750; 222,111	$3{,}855 \cdot 10^7$	750; —115,481	1,55
6	54,95	300; 52,457	$1{,}259 \cdot 10^{10}$	300; —59,826	1,87
7	187,556	500; 183,401	$8{,}03 \cdot 10^8$	500; —86,913	2,27
8	89,621	300 К; 84,635	$3{,}258 \cdot 10^3$	300 К; —194,04	2,88
9	172,985	600 К; 163,013	$8{,}99 \cdot 10^4$	600 К; —172,254	1,86
10	175,464	500 К; 167,154	$1{,}799 \cdot 10^9$	500 К; —88,53	2,02
11	133,791	400 К; 127,143	$3{,}147 \cdot 10^7$	400; —120,263	2,61
12	191,13	500 К; 182,82	$2{,}938 \cdot 10^8$	500 К; —103,57	2,23
13	113,168	350 К; 107,351	$9{,}243 \cdot 10^6$	350; —129,32	2,71
14	42,373	280 К; 37,719	$2{,}014 \cdot 10^3$	280 К; —197,458	1,74
15	77,541	280 К; 72,887	$2{,}588 \cdot 10^7$	280 К; —118,925	2,84
16	98,461	503 К; 90, 101	$9{,}27 \cdot 10^3$	503 К; —189,649	1,47
17	242,496	973 К; 226,325	$2{,}534 \cdot 10^2$	973 К; —229,167	

Глава XXV

1. 55,35. **2.** 10^3. **3.** 281,9 кДж/моль. **4.** E_a = 287,7 кДж. **5.** 105,6 кДж.× ×моль$^{-1}$; 1 Эйнштейн = 112,5 ккал/моль. **6.** Достаточно; в одном звене — 46,2; во втором +186,06 кДж; на моль HCl поглощается при фотоимпульсе 2,5 Дж/моль. **7.** $w = k_2 (k_0/2k_3)\, Cl^{3/2}$. **8.** $w = k_2(k_0/k_3)\, C_2H_4Cl_2$. **11.** $\gamma = 0{,}55$. **17.** 24,6 кДж/моль. **18.** γ= 7,5; $k = 6{,}3 \cdot 10^{-3}$с$^{-1}$. **21.** 254,7 кДж/моль. **22.** 1041 кДж/моль. **23.** 1912 кДж/моль.

Глава XXVI

1. $k_{ср} = 3{,}86$, $D = 6 \cdot 10^{-2}$ см²/ч. **2.** $7{,}2 \cdot 10^{-6}$ моль или $8{,}8 \cdot 10^{-4}$ г. **3.** V = 9,84 л; t = 10,98 мин. **4.** t = 39 мин 38 с. **5.** $c_3 = 0{,}1031$ г/50 см³; k = $= 6{,}45 \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$; $\delta = 4{,}95 \cdot 10^{-4}$ см. **6.** 0,23 г. **7.** $k_{ср} = 5{,}0 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$; δ = $= 19 \cdot 10^{-6}$ м. **8.** D = 0,24 см²/с. **9.** r=24; m=$6{,}2 \cdot 10^{-3}$ г. **10.** D = 0,10 см²/с. **12.** D = 0,545 см²/с.

Глава XXVII

1. 0,636 см³/(моль·с). **2.** 1,012 см³/(моль·с). **3.** $k_1 = 2{,}32 \cdot 10^{-4}$ см³/(моль·с); $k_2 = 1{,}18 \cdot 10^{-2}$см³/(моль·с); $k_3 = 8{,}65 \cdot 10^{-3}$ см³/(моль·с). **4.** 1:1,17:1,11. **5.** 3130 с. **6.** 3145; 6329; 12 882 с. 7 $1{,}60 \cdot 10^{-5}$; $1{,}59 \cdot 10^{-5}$; $1{,}66 \cdot 10^{-5}$ моль/(л·с). **8.** 1,585. **14.** $k_0 = 1{,}34 \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$; $k_A = 5 \cdot 10^{-5}$ моль$^{-1}$·мин$^{-1}$. **19.** $G_a = 7{,}90 \cdot 10^{-4}$; α=0,62.

20. 32 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. **21.** 2,72 раза. **22.** $E_a = 161 - 0{,}284\,\varphi$. **23.** $\Delta H^{\neq}_{W} = 163$ кДж; $\Delta H^{\neq}_{Mo} = 205$ кДж; $\Delta H^{\neq}_{Fe} = 200{,}9$ кДж; $\Delta H^{\neq}_{Os} = 129$ кДж. **24.** $k_D = 3{,}1$ с$^{-1}$; $E_a = 35{,}2$ кДж/моль. **28.** $k_{эфф} = 0{,}0025$ с$^{-1}$; $k_{ист} = 0{,}0032$ с$^{-1}$. **29.** $E_1 = 41{,}8$ кДж/моль; $E_2 = 20{,}9$ кДж/моль. **30.** $\bar{v}_0 \ln 1/(1-y) = \bar{v}_0 y + 0{,}012$. **31.** $\beta = 1$; $\alpha = 0{,}048$.

Глава XXVIII

1. 1,779 г. **2.** $t = 1560$ с (26 мин). **3.** $t = 32906$ с (9 ч 8 мин 25 с). **4.** $6{,}34 \times 10^9$ Дж. **5.** 80 %. **6.** 83, 25 %. **7.** 5,6 см^3 O_2; 31,77 мг Cu; 126,9 мг I_2; 11,2 см^3 H_2. **8.** 92,7%. **9.** 92,9 %. **10.** 313 А·ч; 21,8 л O_2.

11.

i, А/см^2	0,01	0,015	0,018	0,019	0,0193
$\Delta\varphi$, В	0,0092	0,0189	0,0340	0,0524	—

12.

i, А/см^2	5	10	15	18	19
$\Delta\varphi$, В	0,269	0,264	0,255	0,244	0,235

13.

φ_k, В	—0,535	—0,505	—0,490	—0,485	—0,480
$i/i_{пр}$	0,99	0,92	0,74	0,62	0,42

14. 70,2 % Cu; 29,8 А. **15.** 66,6 % Ni; 33,4 % Co. **16.** $a = 0{,}840$ В; $b = 0{,}190$ В; $\alpha = 0{,}305$. **19.** $n = 1{,}0$. **20.** $\alpha f' = 6{,}4$; $A = 0{,}2$; $k = 2$ л/(моль·с). **21.** $E_a = 42$ кДж.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 3
Методические указания к решению многовариантных задач 5
Международная система единиц 6

Глава I. Элементы квантовой химии. Теория химической связи, метод МО ЛКАО 8
Задачи с решениями 10
Задачи 15
Многовариантная задача 16

Глава II. Закономерности геометрической конфигурации атомов в молекулах. Элементы теории симметрии молекул 16
Задачи с решениями 19
Задачи 21
Многовариантная задача 21

Глава III. Вращательное движение и вращательные спектры двухатомных молекул. 22
Задачи с решениями 23
Задачи 25
Многовариантные задачи 26

Глава IV. Вращательное движение и вращательные спектры многоатомных молекул. 27
Задачи с решениями 27
Задачи 32
Многовариантные задачи 33

Глава V. Колебательное движение атомов в молекулах. Колебательные и колебательно-вращательные спектры 33
Задачи с решениями 36
Задачи 39
Многовариантные задачи 41

Глава VI. Первый закон термодинамики 42
Задачи с решениями 46
Задачи 60
Многовариантные задачи 66

Глава VII. Второй закон термодинамики 69
Задачи с решениями 73
Задачи 88
Многовариантные задачи 94

Глава VIII. Элементы статистической термодинамики 98
Задачи с решениями 108
Задачи 119
Многовариантные задачи 122

Глава IX. Газы 125
Задачи с решениями 130
Задачи 135
Многовариантные задачи 137

Глава X. Конденсированное состояние вещества 139
Задачи с решениями 143
Задачи 151
Многовариантные задачи 153

Глава XI. Фазовое равновесие однокомпонентных систем 155
Задачи с решениями 157
Задачи 162
Многовариантные задачи 166

Глава XII. Термодинамические характеристики растворов и процессов их образования 172
Задачи с решениями 176
Задачи 185
Многовариантные задачи 190

Глава XIII. Разбавленные растворы 193
Задачи с решениями 196
Задачи 202
Многовариантные задачи 206

Глава XIV. Гетерогенное равновесие в бинарных системах, содержащих жидкую и паровую фазы 207
Задачи с решениями 210
Задачи 221
Многовариантные задачи 224

Глава XV. Гетерогенное равновесие в бинарных системах, содержащих жидкую и твердую фазы 234
Задачи с решениями 235
Задачи 244
Многовариантная задача 247

Глава XVI. Гетерогенное равновесие в трехкомпонентных системах, содержащих жидкую и твердую фазы 252

Задачи с решениями. 253
Задачи 256
Многовариантная задача 257

Глава XVII. Химическое равновесие 258
Задачи с решениями 262
Задачи 277
Многовариантные задачи 283

Глава XVIII. Электрическая проводимость. Равновесие в растворах электролитов 291
Задачи с решениями 295
Задачи 304
Многовариантные задачи 309

Глава XIX. Электродвижущие силы. Электродные потенциалы . . . 312
Задачи с решениями 316
Задачи 328
Многовариантные задачи 334

Глава XX. Адсорбция 337
Задачи с решениями 339
Задачи 341
Многовариантная задача 344
Комплексные задачи 345

Глава XXI. Формальная кинетика 346
Задачи с решениями 350
Задачи 360
Многовариантная задача 366

Глава XXII. Сложные реакции 369
Задачи с решениями 371
Задачи 381
Многовариантная задача 387

Глава XXIII. Зависимость скорости реакции от температуры 388
Задачи с решениями 389
Задачи 391
Многовариантные задачи 394

Глава XXIV. Теоретические основы расчета константы скорости реакции 396
Задачи с решениями 398
Задачи 406
Многовариантные задачи 411

Глава XXV. Кинетика фотохимических и цепных реакций 416
Задачи с решениями 419
Задачи 424
Многовариантная задача 430

Глава XXVI. Диффузия. Кинетика гетерогенных процессов 432
Задачи с решениями 435
Задачи 441
Многовариантная задача 444

Глава XXVII. Кинетика реакций в растворах. Гомогенный и гетерогенный катализ 445
Задачи с решениями 449
Задачи 452
Многовариантная задача 460

Глава XXVIII. Кинетика электрохимических реакций 461
Задачи с решеннями 462
Задачи 468
Многовариантные задачи 471
Комплексные задачи 472

Приложение 473

Ответы на задачи 507

Учебное издание

Кудряшов Игорь Владимирович

Каретников Герман Сергеевич

Сборник примеров и задач по физической химии

Зав. редакцией *С. Ф. Кондрашкова.* Редактор *Т. С. Костян.* Мл. редакторы *Л. С. Макаркина, В. Н. Бораненкова, Е. Н. Хорошева.* Художник *А. И. Шавард.* Художественный редактор *Т. А. Коленкова.* Технический редактор *Т. Д. Гарина.* Корректор *Р. К. Косинова*

ИБ № 8195

Изд. № Хим-872. Сдано в набор 09.01.91. Подп. в печать 18.09.91. Формат 60×88$^1/_{16}$. Бум. газетная. Гарнитура литературная. Печать офсетная. Объем 32,34 усл. печ. л. +0,12 усл. печ. л. форз. 32,46 усл. кр.-отт. 31,49 уч.-изд. л. +0,14 уч.-изд. л. форз. Тираж 25 000 экз. Зак. № 767. Цена 2 р. 20 к.

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

Московская типография № 4 Государственной ассоциации предприятий, организаций и объединений полиграфической промышленности «АСПОЛ».
129041, Москва, Б. Переяславская ул., 46