

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Кафедра общей химии и хроматографии

## **Физическая химия в примерах и задачах**

Методические рекомендации для студентов дневного  
отделения специальности "Химия"

Издательство "Самарский университет"  
2001

*Печатается по решению Редакционно-издательского совета  
Самарского государственного университета*

Методические указания содержат типовые задачи с решениями по основным разделам физической химии, таким как общая термодинамика, гетерогенное равновесие, равновесие химических реакций, теория растворов, статистическая термодинамика, кинетика и катализ, электрохимия. Всего в работе рассмотрено около 60 задач.

Методические указания соответствуют программе учебного курса "Физическая химия" для студентов дневного отделения специальности "Химия" университетов и вузов химического профиля и могут быть использованы при подготовке к контрольным и курсовым работам по предмету, зачетам и экзаменам.

Составители: проф. А.В.Буланова, доц. К.В.Егорова, доц. Е.А.Колосова, проф. Л.А. Онучак, асс. С.Ю.Кудряшов

Рецензент: профессор, д-р хим. наук С.В. Курбатова

© Буланова А.В., Егорова К.В.,  
Колосова Е.А., Онучак Л.А.,  
Кудряшов С.Ю., 2001.

© Издательство "Самарский  
университет", 2001

/ . Идеальные и реальные газы

Задача №1

0,111 г некоторого газа заняли объем  $26 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup> при температуре 290 К и давлении  $1,04 \cdot 10^5$  Па. Вычислить молярную массу газа.

*Решение.*

Воспользуемся уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$pV = nRT; \text{ т. к. } n = \frac{m}{M}, \text{ то } pV = \frac{m}{M} \cdot RT \Rightarrow$$

$$M = \frac{mRT}{pV} = \frac{0,111 \text{ г} \cdot 8,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 290}{1,04 \cdot 10^5 \text{ Па} \cdot 26 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2} = 99 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Ответ:  $M = 99$  г/моль.

Задача №2

В одном из двух одинаковых закрытых баллонов находится кислород, в другом - азот. Массы обоих газов одинаковы. Температура обоих газов 27°C. В каком баллоне давление больше и во сколько раз? До какой температуры следует нагреть содержимое одного баллона, чтобы давление внутри него достигло давления в другом баллоне? (Считать, что газы находятся в идеальном состоянии.)

*Решение.*

1) С учетом уравнения Менделеева-Клапейрона

$$pV = \frac{m}{M} RT \Rightarrow p = \frac{mRT}{M \cdot V}, \text{ т. к. } m_{O_2} = m_{N_2} \text{ и } V_{O_2} = V_{N_2}$$

получаем

$$\frac{p_{N_2}}{p_{O_2}} = \frac{m_{N_2} RT}{M_{N_2} \cdot V} \cdot \frac{m_{O_2} RT}{M_{O_2} \cdot V},$$

$$\frac{p_{N_2}}{p_{O_2}} = \frac{M_{O_2}}{M_{N_2}} = \frac{32}{28} = 1,14.$$

В баллоне с азотом давление больше в 1,14 раза.

$$2) \quad p_{O_2} = p_{N_2}; \quad \frac{m_{O_2}' \cdot R \cdot T_{O_2}}{M_{O_2} \cdot V} = \frac{m_{N_2} \cdot R \cdot T_{N_2}}{M_{N_2} \cdot V},$$

$$\frac{T_{O_2}}{M_{O_2}} = \frac{T_{N_2}}{M_{N_2}} \Rightarrow T_{O_2} = \frac{T_{N_2} \cdot M_{O_2}}{M_{N_2}} = \frac{300 \cdot 32}{28} \approx 343 \text{ К.}$$

Ответ: 1) в баллоне с азотом давление больше в 1,14 раза;  
2)  $T = 343 \text{ К.}$

### Задача №3

До какой температуры можно нагреть стальной сосуд емкостью 0,01 м<sup>3</sup>, содержащий 3 кг пропана, если предельно допустимое давление 1,55·10<sup>7</sup> Па. Расчет выполнить с помощью уравнения Ван-дер-Ваальса без учета расширения сосуда.

*Решение.*

Уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$\left( p + \frac{n^2 \cdot a}{V^2} \right) \cdot (V - nb) = nRT \Rightarrow$$

$$T = \frac{\left( p + \frac{n^2 \cdot a}{V^2} \right) \cdot (V - nb)}{nR},$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3000}{44} = 68,2 \text{ моль,}$$

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 \cdot T_{кр}^2}{p_{кр}}; \quad b = \frac{1}{8} \cdot \frac{R \cdot T_{кр}}{p_{кр}}.$$

Из справочника  $T_{кр}(C_3H_8) = 370 \text{ К}; p_{кр}(C_3H_8) = 42,6 \cdot 10^5 \text{ Па.}$

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{8,31^2 \cdot 370^2}{42,6 \cdot 10^5} = 0,936;$$

$$b = \frac{1}{8} \cdot \frac{8,31 \cdot 370}{42,6 \cdot 10^5} = 9,02 \cdot 10^{-5};$$

$$T = \frac{\left(1,55 \cdot 10^7 + \frac{68,2^2 \cdot 0,936}{0,01^2}\right) \cdot \left(0,01 - 68,2 \cdot 9,02 \cdot 10^{-5}\right)}{68,2 \cdot 8,31} = 400,8 \text{ К.}$$

Ответ:  $T = 400,8 \text{ К.}$

#### Задача №4

Вычислить объем 3 кмоль  $\text{CH}_4$  при температуре 423 К и давлении  $9,09 \cdot 10^7 \text{ Па}$  с учетом коэффициента сжимаемости газа. Критические параметры метана найти по справочнику.

Решение.

Уравнение с учетом коэффициента сжимаемости ( $Z$ ):

$$pV = ZnRT \Rightarrow V = \frac{ZnRT}{p}$$

$Z$  является функцией приведенной температуры ( $\tau$ ) и приведенного давления ( $\pi$ ). Эта зависимость выражается графически.  $\pi$  и  $\tau$  связаны с критическими параметрами газа. Из справочника  $T_{\text{кр}}(\text{CH}_4) = 191 \text{ К}$ ,  $p_{\text{кр}}(\text{CH}_4) = 46,6 \cdot 10^5 \text{ Па}$ .

$$\tau = \frac{T}{T_{\text{кр}}} = \frac{423 \text{ К}}{191 \text{ К}} = 2,215; \quad \pi = \frac{p}{p_{\text{кр}}} = \frac{9,09 \cdot 10^7 \text{ Па}}{46,6 \cdot 10^5 \text{ Па}} = 19,5.$$

С учетом  $\tau = 1,13$  и  $\pi = 26,2$  по графику определяем  $Z = 1,5$ .

$$V = \frac{1,5 \cdot 3 \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 423}{9,09 \cdot 10^7} = 0,174 \text{ м}^3.$$

Ответ:  $V = 0,174 \text{ м}^3$ .

## 2. Теплота, работа. Законы термодинамики

### Задача №1

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

*Решение.*

Математическое выражение первого закона термодинамики в интегральной форме имеет вид

$$Q = \Delta U + A,$$

где  $Q$  - теплота, подведенная к системе или отведенная от системы;  $\Delta U$  - изменение внутренней энергии;  $A$  - работа, которая складывается из полезной работы  $A'$  и работы расширения  $p\Delta V$  ( $A = A' + p\Delta V$ ).

При фазовых переходах  $A' = 0$ ,  $\Rightarrow Q = \Delta U + p\Delta V$ .

$$Q = \lambda_{исп} = 2258,7 \text{ кДж/кг.}$$

$$A = p\Delta V = p(V_n - V_{ж}) \approx p \cdot V_n.$$

Выразим  $V_n$  из уравнения Менделеева-Клапейрона ( $pV = nRT$ ):

$$V = \frac{nRT}{p},$$

$$A = p \frac{nRT}{p} = nRT = \frac{m}{M} RT,$$

$$\Delta U = p\Delta V - Q = \frac{m}{M} RT - \lambda_{исп} = \frac{1}{18} \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 373 - 2258,7 \cdot 10^3 =$$

$$= -2086,5 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг.}$$

$$\text{Ответ: } \Delta U = -2086,5 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг.}$$

### Задача №2

100 г диоксида углерода находятся при н.у. ( $0^\circ\text{C}$  и  $1,01 \cdot 10^5$  Па). Определить теплоту ( $Q$ ), работу ( $A$ ), изменение внутренней энергии ( $\Delta U$ ) и энтальпии ( $\Delta H$ ): а) при изотермическом расширении до объема  $0,2 \text{ м}^3$ ; б) при изобарном расширении до того же объема; в) при изохорном

нагревании до достижения давления  $2,02 \cdot 10^5$  Па; г) при адиабатическом сжатии до  $2,02 \cdot 10^5$  Па. Принять, что  $\text{CO}_2$  подчиняется законам идеальных газов, а истинная молярная теплоемкость  $\text{CO}_2$  при постоянном давлении постоянная и равна  $37,1$  Дж/(моль·К).

*Решение.*

а) Математическое выражение первого закона термодинамики в интегральной форме имеет вид  $Q = \Delta U + A$ . Для изотермического расширения  $\Delta U=0$  и  $\Delta H=0$ ,  $\Rightarrow Q = A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

Число молей  $\text{CO}_2$  в 100 г составляет:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{100}{44} = 2,27 \text{ моль.}$$

Первоначальный объем определяем по уравнению

$$V_1 = \frac{nRT}{p} = \frac{2,27 \cdot 8,31 \cdot 273}{1,01 \cdot 10^5} = 0,051 \text{ м}^3.$$

Отсюда

$$Q = A = 2,27 \cdot 8,31 \cdot 273 \cdot \ln \frac{0,2}{0,051} = 7037 \text{ Дж} = 7,037 \text{ кДж.}$$

б) Для изобарного процесса

$$Q_p = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1).$$

Конечную температуру найдем по уравнению

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{T_1 \cdot V_2}{V_1} = \frac{273 \cdot 0,2}{0,051} = 1070,6 \text{ К.}$$

Отсюда

$$Q_p = \Delta H = 2,27 \cdot 37,1 \cdot (1070,6 - 273) = 67170 \text{ Дж} = 67,17 \text{ кДж.}$$

Работа расширения газа в изобарном процессе

$$A = p \cdot (V_2 - V_1) = 1,01 \cdot 10^5 \cdot (0,200 - 0,051) = 15050 \text{ Дж} = 15,05 \text{ кДж.}$$

Из первого закона термодинамики

$$\Delta U = Q - A = 67,17 - 15,05 = 52,12 \text{ кДж.}$$

в) Для изохорного процесса

$$A = 0 \text{ (т.к. } A = p\Delta V) \Rightarrow Q_V = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1),$$

$$C_V = C_p - R = 37,1 - 8,31 = 28,8 \text{ Дж/(моль·К).}$$

Конечную температуру находим из уравнения

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \Rightarrow T_2 = \frac{T_1 \cdot p_2}{p_1} = \frac{273 \cdot 2,02 \cdot 10^5}{1,01 \cdot 10^5} = 546 \text{ К.}$$

Отсюда

$$Q_V = \Delta U = 2,27 \cdot 28,8 \cdot (546 - 273) = 17850 \text{ Дж} = 17,85 \text{ кДж.}$$

г) Для адиабатического сжатия

$$Q = 0 \text{ и } A = -\Delta U = nC_V \cdot (T_1 - T_2) = \frac{nRT}{\gamma - 1} \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right].$$

$$\text{Коэффициент } \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{37,1}{28,8} = 1,29.$$

$$A = -\Delta U = \frac{2,27 \cdot 8,31 \cdot 273}{1,29 - 1} \left[ 1 - \left( \frac{203}{101} \right)^{\frac{1,29-1}{1,29}} \right] = -2970 \text{ Дж} = -2,97 \text{ кДж}.$$

Из определения энтальпии ( $H = U + pV$ ) имеем

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + (p_2 V_2 - p_1 V_1).$$

Выражая конечный объем  $V_2$  из уравнения адиабаты  $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$ , получим

$$\Delta H = \Delta U + p_1 V_1 \cdot \left[ \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] = 2,97 + 1,01 \cdot 10^5 \cdot 0,051 \left[ \left( \frac{203}{101} \right)^{\frac{1,29-1}{1,29}} - 1 \right] \cdot 10^{-3} = 3,83 \text{ кДж}.$$

Ответ: а)  $\Delta U = 0$ ,  $\Delta H = 0$ ,  $Q = A = 7,037$  кДж; б)  $Q_p = \Delta H = 67,17$  кДж,  $A = 15,05$  кДж,  $\Delta U = 52,12$  кДж; в)  $A = 0$ ,  $Q_V = \Delta U = 17,85$  кДж, г)  $Q = 0$ ,  $A = -\Delta U = -2,97$  кДж,  $\Delta H = 3,83$  кДж.

### Задача №3

Определите изменение внутренней энергии при нагревании 20 г  $H_2$  при постоянном объеме от 300 до 360 К. Газообразный водород находится в идеальном состоянии.

Решение.

Изохорная теплоемкость ( $C_V$ ) идеального двухатомного газа равна  $5/2 R$ . При  $V = \text{const}$

$$Q_V = \Delta U = nC_V(T_2 - T_1) = \frac{m}{M} \cdot \frac{5}{2} R(T_2 - T_1) = \frac{20}{2} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,31 \cdot (360 - 300) = 12465 \text{ Дж}.$$

Ответ:  $Q_V = 12465$  Дж.



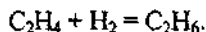
#### Задача №4

Рассчитайте тепловой эффект реакции гидрирования этилена в газовой фазе, если теплоты образования имеют следующие значения:

$$\left(\Delta H_{f,298}^0\right)_{C_2H_4} = 52283 \text{ Дж/моль}; \left(\Delta H_{f,298}^0\right)_{C_2H_6} = -134085 \text{ Дж/моль}.$$

*Решение.*

Уравнение реакции гидрирования этилена



Тепловой эффект реакции определяется по следствию из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \left(\Delta H_{298}^0\right)_{x.p.} &= \left(\Delta H_{f,298}^0\right)_{C_2H_6} - \left(\Delta H_{f,298}^0\right)_{C_2H_4} - \left(\Delta H_{f,298}^0\right)_{H_2} = \\ &= -134085 - 52283 - 0 = -186368 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

*Ответ:*  $\left(\Delta H_{298}^0\right)_{x.p.} = -186368 \text{ Дж/моль}.$

#### Задача №5

Рассчитайте тепловой эффект реакции гидратации этилена, протекающей в газовой фазе при  $T=298 \text{ K}$  и при постоянном объеме, если  $Q_p = 46894 \text{ Дж/моль}.$

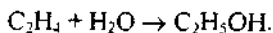
*Решение.*

Тепловые эффекты реакции, проведенной при  $p = \text{const}$  или  $V = \text{const}$  связаны между собой соотношением

$$Q_p = Q_v + \Delta n RT,$$

где  $\Delta n$  - изменение числа молей газообразных участников реакции.

Гидратация этилена протекает по уравнению



$$\Delta n = n_{C_2H_5OH} - (n_{C_2H_4} + n_{H_2O}) = 1 - 1 - 1 = -1.$$

$$Q_v = Q_p - \Delta n RT = 46894 - (-1) \cdot 8,31 \cdot 298 = 49370 \text{ Дж/моль}.$$

*Ответ:*  $Q_v = 49370 \text{ Дж/моль}.$

### Задача №6

Вычислите изменения энтропии при нагревании 5 моль  $O_2$  от 288 до 323 К, если процесс протекает: а) при постоянном объеме; б) при постоянном давлении. Считайте кислород идеальным газом.

*Решение.*

В обратимом процессе при переходе из состояния 1 в состояние 2 изменение энтропии определяется по уравнению

$$\Delta S = n \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

$$C_v(O_2) = \frac{5}{2}R; C_p(O_2) = \frac{7}{2}R.$$

а) Изменение энтропии при нагревании (охлаждении) от  $T_1$  до  $T_2$  при постоянном объеме определяют по уравнению

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_v}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{dU}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v dT}{T} = n \bar{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1} = 5 \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,31 \cdot \ln \frac{323}{288} = 11,9 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

б) Изменение энтропии при нагревании (охлаждении) от  $T_1$  до  $T_2$  при постоянном давлении определяют по уравнению

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta Q_p}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = n \bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1} = 5 \cdot \frac{7}{2} \cdot 8,31 \cdot \ln \frac{323}{288} = 16,68 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

*Ответ:* а)  $\Delta S = 11,9$  Дж/К; б)  $\Delta S = 16,68$  Дж/К.

### Задача №7

Бром кипит при 334,7 К. Удельная теплота испарения ( $\lambda_{\text{исп.}}$ ) при этой температуре 182,8 Дж/г. Рассчитайте изменение энтропии при испарении 100 г брома.

*Решение.*

Изменение энтропии фазового перехода находим по формуле

$$\Delta S = \frac{Q_{\phi n}}{T_{\phi n}} = \frac{\Delta H_{\phi n}}{T_{\phi n}} = \lambda_{исп} \cdot m = \frac{182,8 \cdot 100}{334,7} = 54,616 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

Ответ:  $\Delta S = 54,616 \text{ Дж/К}$ .

### Задача №8

Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса при  $25^\circ\text{C}$  для реакции гидрирования бензола по стандартным значениям изменений энтальпий образования и абсолютных энтропий химических соединений.

*Решение.*

Реакция гидрирования бензола  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{ж})$ .  
Изменение энергии Гиббса рассчитывается по уравнению

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0,$$

где

$$\Delta H_T^0 = \sum \nu_i \Delta H_{f,\text{кон}}^0 - \sum \nu_i \Delta H_{f,\text{исх}}^0$$

и

$$\Delta S_T^0 = \sum \nu_i S_{\text{кон}}^0 - \sum \nu_i S_{\text{исх}}^0.$$

Из справочника находим  $\Delta H_{f,298}^0$  и  $S_{298}^0$ :

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0 \left( \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right)$	$S_{298}^0 \left( \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right)$
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{г})$	82,93	269,20
$\text{H}_2(\text{г})$	0	130,52
$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{ж})$	-156,23	204,35

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f,298}^0(\text{C}_6\text{H}_{12}) - \Delta H_{f,298}^0(\text{C}_6\text{H}_6) - 3 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{H}_2) = -156,23 - 82,93 = -239,16 \text{ кДж},$$

$$\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0(\text{C}_6\text{H}_{12}) - S_{298}^0(\text{C}_6\text{H}_6) - 3 \cdot S_{298}^0(\text{H}_2) = 204,35 - 269,20 - 3 \cdot 130,52 = -456,41 \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$$

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 = -239,16 - 298 \cdot (-456,41 \cdot 10^{-3}) = -103,15 \text{ кДж}.$$

Ответ:  $\Delta H_{298}^0 = -239,16 \text{ кДж}$ ,  $\Delta S_{298}^0 = -456,41 \text{ Дж/К}$ ,  $\Delta G_{298}^0 = -103,15 \text{ кДж}$ .

### Задача №9

Определить изменение энтропии при превращении 3 г воды в пар при изменении температуры от 0 до 170°C и давлении в  $1,013 \cdot 10^5$  Па, если удельная теплота парообразования воды  $\lambda = 2,255$  кДж/г, молярная теплоемкость пара при постоянном давлении  $C_p = 30,13 + 11,3 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·К),  $C_p$  жидкой воды = 75,30 Дж/(моль·К). Считать приближенно теплоемкость жидкой воды постоянной.

*Решение:*

Данный процесс состоит из трех стадий:

- 1) нагревания жидкой воды от 0 до 100°C;
- 2) перехода жидкой воды в пар при 100°C;
- 3) нагревания водяного пара от 100 до 170°C.

1. Изменение энтропии в стадии 1 рассчитывается по формуле

$$\Delta S_1 = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = \frac{m}{M} C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{3}{18} \cdot 75,30 \cdot \ln \frac{373}{273} = 3,92 \text{ Дж/К.}$$

2. Изменение энтропии в стадии 2 определяется по формуле

$$\Delta S_2 = \frac{Q_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}} = \frac{n \Delta H}{T} = \frac{m \lambda}{T} = \frac{3 \cdot 2,255 \cdot 10^3}{373} = 18,14 \text{ Дж/К.}$$

3. Изменение энтропии в стадии 3 рассчитывается по формуле

$$\begin{aligned} \Delta S_3 &= n \int_{T_1}^{T_2} \frac{(a + bT) dT}{T} = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{a \cdot dT}{T} + n \int_{T_1}^{T_2} \frac{bT \cdot dT}{T} = \frac{m}{M} \cdot a \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{m}{M} \cdot b \cdot (T_2 - T_1) = \\ &= \frac{3}{18} \cdot 30,13 \cdot \ln \frac{443}{373} + \frac{3}{18} \cdot 11,3 \cdot 10^{-3} \cdot (443 - 373) = 0,99 \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

Общий прирост энтропии составит

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 3,92 + 18,14 + 0,99 = 23,05 \text{ Дж/К.}$$

*Ответ:*  $\Delta S = 23,05$  Дж/К.

### 3. Применение уравнения Клапейрона и Клаузиуса-Клапейрона к фазовым переходам 1 рода

#### Задача №1

Зависимость температуры плавления нафталина от давления выражается уравнением

$$t_{пл} = 80,1 + 0,0371 \cdot 10^{-5} P - 186,99 \cdot 10^{-18} P^2$$

(давление выражено в Па, температура в °С).

Рассчитать изменение молярного объема нафталина при плавлении при  $P = 1$  атм, если удельная теплота плавления  $\lambda = 149,8$  Дж/г.

*Решение.*

Согласно уравнению Клапейрона для фазового перехода 1 рода

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{\Delta V \cdot T},$$

где  $\Delta H$  - молярная теплота фазового перехода ( $\Delta H = \lambda \cdot M$ ),  $\Delta V$  - изменение молярного объема ( $\text{м}^3/\text{моль}$ ).

Уравнение Клапейрона можно представить в виде

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T \Delta V}{\Delta H},$$

где коэффициент  $\frac{dT}{dP}$  характеризует изменение температуры фазового перехода с изменением давления.

Отсюда

$$\Delta V = \frac{\Delta H}{T} \cdot \frac{dT}{dP}.$$

Выразим производную  $\frac{dT}{dP}$  и подставим ее в последнее уравнение

$$\Delta V = \frac{\Delta H}{T} \cdot \left( 0,0371 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 186,99 \cdot 10^{-18} P \right).$$

При  $P = 1$  атм ( $1,0133 \cdot 10^5$  Па),  $\Delta H = 149,8 \cdot 128 = 19174$  Дж/моль и  $T_{пл} = 80,14 + 273,15 = 353,29$  К, получим

$$\Delta V = \frac{19174}{353,29} \cdot \left( 0,0371 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 186,99 \cdot 1,0133 \cdot 10^5 \cdot 10^{-18} \right) = 2,013 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

*Ответ:*  $\Delta V = 2,013 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ .

### Задача №2

Вычислить теплоту испарения жидкого висмута, если его давление насыщенного пара при температуре 560° и 645°С равно 0,001 и 0,01 мм рт. ст. соответственно.

*Решение.*

Для процессов испарения и сублимации уравнение Клаузиуса-Клапейрона

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

Разделяя переменные и интегрируя ( $\Delta H = \text{const}$ ), получим

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Отсюда

$$\Delta H = \frac{8,31 \cdot 833 \cdot 918}{(918 - 833)} \ln \frac{0,01}{0,001} = 172000 \text{ Дж/моль (172 кДж/моль)}.$$

*Ответ:*  $\Delta H = 172000 \text{ Дж/моль}$ .

### Задача №3

При нагревании ромбическая сера переходит в моноклинную, при этом изменение объема составляет 0,000138 м<sup>3</sup>/кг. Температура перехода при стандартном давлении 1 атм составляет 96,7 °С, а ее изменение с изменением давления определяется коэффициентом

$$\frac{dT}{dP} = 3,2567 \cdot 10^{-7} \frac{\text{град}}{\text{Па}}.$$

Определить молярную теплоту фазового перехода  $S_r \rightarrow S_m$ . Результат расчета сопоставить с величиной, найденной по теплотам сгорания ромбической и моноклинной серы, которые соответственно равны -296,813 и -297,148 кДж/моль.

*Решение.*

Исходя из уравнения Клапейрона (см. задачу №1)

$$\Delta H = T \Delta V \cdot \frac{dP}{dT}$$

Подставляя в эту формулу температуру фазового перехода  $T =$

$$= (96,7 + 273,15) = 369,85 \text{ К}, \quad dP/dT = \frac{1}{3,2567 \cdot 10^{-7}} \frac{\text{Па}}{\text{град}},$$

$$\Delta V = 138 \cdot 10^{-7} / 32 \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}, \text{ получим } \Delta H = 490 \text{ Дж/моль}.$$

Рассчитаем теплоту перехода  $S_p \rightarrow S_m$  исходя из данных по теплотам сгорания (с использованием следствия из закона Гесса):

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{\text{сг. } S_p} - \Delta H_{\text{сг. } S_m} = -296,813 + 297,148 = +0,335 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \quad (335 \text{ Дж/моль}).$$

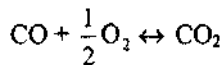
Различие полученных результатов связано с тем, что рассчитанные значения  $\Delta H$  относятся к различным температурам перехода: 369,85 и 298,15 К соответственно.

$$\text{Ответ: } \Delta H = +0,335 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

#### 4. Химическое равновесие

##### Задача №1

Для реакции



рассчитать константу равновесия  $K_p$  при 25°C. Сделать вывод о направлении реакции.

*Решение.*

Для этой реакции

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}} \left[ \frac{1}{\sqrt{\text{атм}}} \right].$$

Термодинамический расчет константы равновесия основан на уравнении изотермы реакции Вант-Гоффа. Для стандартных условий (парциальные давления всех участников реакции равны 1 атм) это уравнение записывается как

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p, \text{ (если } K_p \text{ выражено в атм),}$$

где  $\Delta G^\circ$  - стандартный изобарный потенциал реакции.

Расчет  $\Delta G^\circ$  при 25°C проведем на основании уравнения

$$\Delta G^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{298} - T\Delta S^\circ_{298}$$

и справочных термодинамических данных. Тепловой эффект реакции

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{f, \text{CO}_2} - \Delta H^\circ_{f, \text{CO}} = -393,5 + 110,5 = -283 \text{ кДж/моль.}$$

Изменение энтропии химической реакции

$$\Delta S^\circ_{298} = S^\circ_{\text{CO}_2} - S^\circ_{\text{CO}} - \frac{1}{2}S^\circ_{\text{O}_2} = 213,8 - 197,7 - \frac{205,17}{2} = -86,49 \text{ Дж/К.}$$

Отсюда



$$\ln K_p = \frac{-86,49}{8,314} - \frac{-283 \cdot 10^3}{298 \cdot 8,31} = 103,8,$$

$$K_p = 1,2 \cdot 10^{45} \left[ \frac{1}{\sqrt{\text{атм}}} \right],$$

т. е. равновесие реакции сильно сминуто вправо.

*Ответ:*  $K_p = 1,2 \cdot 10^{45} \left[ \frac{1}{\sqrt{\text{атм}}} \right].$

### Задача №2

Для реакции  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$  при температуре  $727^\circ\text{C}$   $K_p = 3,417 \cdot 10^{-5} \left[ \frac{1}{\text{Па}} \right]$ . Определить направление реакции, если исходные парциальные давления равны  $P'_{\text{SO}_2} = 2,53 \cdot 10^4$ ,  $P'_{\text{O}_2} = 1,27 \cdot 10^4$ ,  $P'_{\text{SO}_3} = 6,33 \cdot 10^4$  Па.

*Решение.*

Уравнение изотермы реакции Вант-Гоффа в общем виде записывается как

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p + RT \ln \prod_i (P_i'),$$

где  $P_i$  - исходные парциальные давления всех газообразных участников реакции.

Для данной реакции, обозначая исходные давления  $P'_i$ ,

$$\Delta G_T = RT \cdot \left( \ln \frac{(P'_{\text{SO}_3})^2}{(P'_{\text{SO}_2})^2 \cdot P'_{\text{O}_2}} - \ln K_p \right) = 8,31 \cdot 1000 \cdot \left( \ln \frac{(6,33 \cdot 10^4)^2}{(2,53 \cdot 10^4)^2 \cdot 1,27 \cdot 10^4} - \ln 3,417 \cdot 10^{-5} \right) > 0.$$

Так как  $\Delta G_T > 0$ , то реакция протекает при данных условиях справа налево.

*Ответ:* при данных условиях реакция протекает справа налево, т.к.  $\Delta G_T > 0$ .

### Задача №3

Для реакции  $N_2O_4 \leftrightarrow 2NO_2$  при 328 К константа равновесия, выраженная через парциальные давления,  $K_p = 1,38 \cdot 10^5$  Па. Сколько молей  $N_2O_4$  следует поместить в сосуд емкостью 1 м<sup>3</sup>, чтобы при достижении равновесия концентрация  $NO_2$  в нем была 0,1 моль/м<sup>3</sup>?

*Решение.*

Для реакции в газовой среде (газы идеальны) константы равновесия  $K_p$  и  $K_c$  связаны соотношением  $K_p = K_c(RT)^{\Delta\nu}$ , где  $\Delta\nu$  - разность стехиометрических коэффициентов конечных и начальных веществ. Для указанной реакции  $\Delta\nu = 2-1=1$ , поэтому

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta\nu}} = \frac{1,38 \cdot 10^5}{8,31 \cdot 328} = 50,63 \text{ моль/м}^3. \text{ Обозначим через } n_0 \text{ число молей}$$

исходного  $N_2O_4$ . Тогда к моменту равновесия прореагировало  $\alpha n_0$  молей  $N_2O_4$ , где  $\alpha$  - степень термической диссоциации. Молярные концентрации веществ при равновесии представлены в последней колонке таблицы:

Вещество	Исходное число молей	Число молей в момент равновесия	Равновесная концентрация $C_i$ , моль/м <sup>3</sup>
$N_2O_4$	$n_0$	$n_0 - \alpha n_0$	$\frac{n_0(1-\alpha)}{V}$
$NO_2$	0	$2\alpha n_0$	$\frac{2\alpha n_0}{V} = 0,1$

$$\text{Константа равновесия } K_c = \frac{C_{NO_2}^2}{C_{N_2O_4}} \text{ или } K_c = 50,63 = \frac{0,1^2 \cdot V}{n_0(1-\alpha)}.$$

Учитывая, что  $\frac{2\alpha \cdot n_0}{V} = 0,1$ , а  $V = 1 \text{ м}^3$ , получим, что произведение

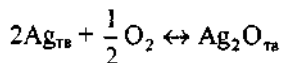
$$\alpha n_0 = \frac{0,1 \cdot 1}{2} = 0,05. \text{ Следовательно, } 50,63 = \frac{0,1^2 \cdot 1}{n_0 - \alpha n_0} = \frac{0,01}{n_0 - 0,05}, \text{ откуда}$$

$$n_0 = 0,05 \text{ моль } N_2O_4.$$

*Ответ:* при данных условиях в сосуд следует поместить 0,05 моль  $N_2O_4$ .

#### Задача №4

Рассчитайте константу равновесия реакции



при 298 К, если давление диссоциации твердого  $\text{Ag}_2\text{O}$  при этой температуре равно  $5 \cdot 10^{-9}$  Па.

*Решение.*

Для гетерогенной химической реакции с участием газообразных веществ в выражение для константы равновесия  $K_p$  входят только парциальные давления газообразных участников реакции. Для указанной реакции

$$K_p = \frac{1}{\sqrt{p_{\text{O}_2}}} \quad \text{или} \quad K_p = \frac{1}{\sqrt{5 \cdot 10^{-9}}} = \frac{1}{7,07 \cdot 10^{-5}} = 0,14 \cdot 10^5 \frac{1}{\sqrt{\text{Па}}}$$

*Ответ:*  $K_p = 0,14 \cdot 10^5 \frac{1}{\sqrt{\text{Па}}}$ .

#### Задача №5

Константа равновесия реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$  при 633 К равна 61,6, а при 718 К - 41,7. Определить средний тепловой эффект реакции в указанном интервале температур, стандартный изобарный потенциал реакции и изменение энтропии при 718 К.

*Решение.*

Влияние температуры на константу равновесия при  $P = \text{const}$  выражается уравнением изобары Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Если допустить в первом приближении, что  $\Delta H^\circ = \text{const}$  (это можно принять, если рассматривать небольшой температурный интервал), то интегрирование уравнения изобары дает

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \text{const.}$$

Интегрирование этого уравнения в пределах от  $T_1$  до  $T_2$  позволяет исключить константу интегрирования и дает

$$\ln \frac{K_{p,2}}{K_{p,1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

$$\ln \frac{41,7}{61,6} = \frac{\Delta H^0}{R} \left( \frac{1}{633} - \frac{1}{718} \right),$$

откуда  $\Delta H^0 = -1,78 \cdot 10^4$  Дж/моль.

Стандартный потенциал реакции при 718 К

$$\Delta G^0 = -8,31 \cdot 718 \cdot \ln 41,7 = -2,22 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль.}$$

Стандартное изменение энтропии

$$\Delta S^0 = \frac{-\Delta G^0 + \Delta H^0}{T} = \frac{2,22 \cdot 10^4 - 1,78 \cdot 10^4}{718} = +6,8 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К.}$$

Протеканию указанной реакции в прямом направлении ( $\Delta G^0 < 0$ ) способствует рост энтропии и отрицательный тепловой эффект.

*Ответ:*  $\Delta H^0 = -1,78 \cdot 10^4$  Дж/моль,  $\Delta G^0 = -2,22 \cdot 10^4$  Дж/моль,  
 $\Delta S^0 = +6,8$  Дж/моль·К.

#### Задача №6

Рассчитать константу равновесия реакции синтеза метанола  $\text{CO}_g + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_g$  при 800 К с использованием справочных данных.

*Решение.*

Расчет  $K_p[\text{атм}^{-2}]$  проводим с использованием формулы  $\Delta G^0 = -RT \ln K_p$ . Для расчета  $\Delta G^0$  при 800 К используем уравнение

$$\Delta G_{800}^0 = \Delta H_{800}^0 - 800 \cdot \Delta S_{800}^0.$$

Значения величин  $\Delta H_{800}^0$  и  $\Delta S_{800}^0$  рассчитаем с использованием справочных данных, которые сведем в таблицу:

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	$S_{i,298}^0$ , Дж/моль·К	Коэффициенты уравнения $C_p = f(T)$ , Дж/моль·К			
			a	b	c	c'
CO	-110,53	197,55	28,41	$4,10 \cdot 10^{-3}$	-	$-0,46 \cdot 10^5$
H <sub>2</sub>	0	130,52	27,28	$3,26 \cdot 10^{-3}$	-	$0,50 \cdot 10^5$
CH <sub>3</sub> OH	-201,00	239,76	15,28	$105,2 \cdot 10^{-3}$	$-31,04 \cdot 10^{-6}$	-

Рассчитаем тепловой эффект реакции при стандартной температуре:

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{f,CH_3OH}^0 - \Delta H_{f,CO}^0 = -201,00 + 110,53 = -90,47 \text{ кДж/моль.}$$

Рассчитаем изменение энтропии:

$$\Delta S_{298}^0 = S_{CH_3OH}^0 - S_{CO}^0 - 2S_{H_2}^0 = 239,76 - (197,55 + 2 \cdot 130,52) = -218,86 \text{ Дж/моль·К.}$$

Для пересчета этих величин на температуру 800 К необходимо знать функциональную зависимость  $\Delta C_p = f(T)$  для указанной реакции:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \frac{\Delta c'}{T^2}, \text{ где } \Delta a = a_{CH_3OH} - (a_{CO} + 2a_{H_2}),$$

$$\Delta b = b_{CH_3OH} - (b_{CO} + 2b_{H_2}) \text{ и т.д.}$$

С использованием данных по численным значениям коэффициентов a, b, c, c' для веществ, приведенных в таблице, получим:

$$\Delta C_p = -67,69 + 94,58 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,544 \cdot 10^5}{T^2} - 31,04 \cdot 10^{-6}T^2.$$

Тогда

$$\Delta H_{800}^0 = -90,47 \cdot 10^3 + \int_{298}^{800} \left( -67,69 + 94,58 \cdot 10^{-3}T - \frac{0,544 \cdot 10^5}{T^2} - 31,04 \cdot 10^{-6}T^2 \right) dT =$$

$$= -90470 - 67,69(800 - 298) + \frac{94,58 \cdot 10^{-3}}{2} (800^2 - 298^2) + 0,544 \cdot 10^5 \left( \frac{1}{800} - \frac{1}{298} \right) -$$

$$- \frac{31,04 \cdot 10^{-6}}{3} (800^3 - 298^3) = -103700 \text{ Дж} = -103,7 \text{ кДж.}$$

$$\Delta S_{298}^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{800} \frac{\Delta C_p dT}{T} = -218,86 + \int_{298}^{800} \left( \frac{-67,69 + 94,58 \cdot 10^{-3}T - 31,04 \cdot 10^{-6}T^2 - \frac{0,54 \cdot 10^5}{T^2}}{T} \right) dT =$$

$$= -218,86 - 67,69 \ln \frac{800}{298} + 94,58 \cdot 10^{-3} (800 - 298) - \frac{31,04 \cdot 10^{-6}}{2} (800^2 - 298^2) + \frac{0,544 \cdot 10^3}{2} \cdot \left( \frac{1}{800^2} - \frac{1}{298^2} \right) = -246,4 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}.$$

Отсюда  $\Delta G_{800}^0 = -193700 + 800 \cdot (-246,4) = 93420 \text{ Дж}$ .

Тогда  $\ln K_{p,800} = -\frac{93420}{8,31 \cdot 800} = -14,05$ ,  $K_p = e^{-14,05} \text{ атм}^{-2} = 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ атм}^{-2}$ .

Ответ:  $K_{p,800} = 7,9 \cdot 10^{-7} \text{ атм}^{-2}$ .

### Задача №7

Рассчитать константу равновесия для реакции образования метанола из смеси CO и H<sub>2</sub> при 1000 К с использованием справочных данных по приведенным энергиям Гиббса  $\Phi_{T,i}$  и стандартным теплотам образования веществ  $\Delta H_{f,0}^0$  при T = 0 К.

*Решение.*

Приведенная энергия Гиббса простых веществ и соединений  $\Phi_{T,i} = \frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$  и энтальпия образования соединений  $\Delta H_{f,0}^0$  в состоянии идеального газа при T = 0 К используются для вычисления констант равновесия при температуре T:

$$\ln K_{p,T} = -\frac{1}{R} \left[ \frac{\Delta H_0^0}{T} + \sum v_i \left( \frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right)_i \right],$$

где  $\Delta H_0^0$  — тепловой эффект реакции между газообразными веществами при 0 К.

Для реакции  $\text{CO}_g + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}_g$  значение  $\ln K_{p,T}$  рассчитаем с помощью справочных данных, которые сведем в таблицу:

Вещество	$\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$ 1000, Дж/(моль·К)	$\Delta H_{f,0}^0$ , кДж/моль
H <sub>2,g</sub>	-136,96	0
CO <sub>2,g</sub>	-204,08	-113,81
CH <sub>3</sub> OH <sub>g</sub>	-257,65	-190,10

С использованием уравнения, приведенного выше,

$$\ln K_{p,1000} = -\frac{1}{8,31} \left[ \frac{(190,10 + 113,81) \cdot 10^3}{1000} + (-257,65 + 204,08 + 2 \cdot 136,96) \right] = -17,33.$$

Тогда

$$K_{p,1000} = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ атм}^{-2}.$$

Ответ:  $K_{p,1000} = 2,9 \cdot 10^{-8} \text{ атм}^{-2}$ .

## 5. Растворы

### Задача №1

Вычислить молярную массу мочевины, если водный раствор, содержащий 0,3680 г мочевины в 200 см<sup>3</sup>, при 20°С имеет осмотическое давление 74630 Па.

*Решение.*

Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов вычисляется по формуле  $\pi = c_2 RT$ , где  $c_2$  - молярная концентрация растворенного вещества, моль/м<sup>3</sup>. Раствор содержит 0,3680/М молей мочевины в 200 см<sup>3</sup> раствора (200·10<sup>-6</sup> м<sup>3</sup>). Следовательно, в 1 м<sup>3</sup> раствора содержится

$$0,3680/M \cdot 200 \cdot 10^{-6} = \frac{1840}{M} \text{ моль мочевины } \left( c = \frac{1840}{M}, \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \right).$$

При  $T = (273,15 + 20) = 293,15$  К осмотическое давление

$$\pi = 74630 = \frac{1840}{M} \cdot 8,31 \cdot 293,15.$$

Отсюда  $M = 60,06$ .

*Ответ:*  $M = 60,06$ .

### Задача №2

Давление пара чистого ацетона при 20°С равно 23940 Па. Давление пара раствора камфоры в ацетоне, содержащем 5 г камфоры на 200 г ацетона при той же температуре, равно 23710 Па. Определить молярную массу камфоры.

*Решение.*

Для разбавленных растворов неэлектролитов для растворителя справедлив закон Рауля, записанный в виде

$$\frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = X_2, \text{ где } X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2},$$

$n_2 = g_2/M_2 = 5/M_2$ ,  $M_2$  - молярная масса камфоры,  $n_1 = 200/58$ , где 58 -



молярная масса ацетона. Учитывая, что  $P_1^0 = 23940 \text{ Па}$ ,  $P_1 = 23710 \text{ Па}$ , получим

$$\frac{23940 - 23710}{23940} = \frac{5 M_2}{5 M_2 + 200,58},$$

откуда  $M_2 = 151$ .

Ответ:  $M_2 = 151$ .

### Задача №3

Константа Генри  $\text{CO}_2$  в воде при  $25^\circ\text{C}$  равна  $10^6$  мм рт.ст. Рассчитать растворимость (в мольных долях и 8 моль/л)  $\text{CO}_2$  в воде при  $25^\circ\text{C}$  и парциальном давлении этого газа, равном 1 атм.

*Решение.*

Закон Генри для растворимости газа (компонент 2) в жидкости можно записать в виде

$$P_2 = K_2 X_2,$$

где  $K_2$  – константа Генри, имеющая размерность давления,  $P_2$  – парциальное давление газа над раствором,  $X_2$  – его мольная доля в растворе.

$$\text{Рассчитаем мольную долю } \text{CO}_2 \text{ в воде: } X_2 = \frac{P_2}{K_2} = \frac{760}{10^6} = 7,6 \cdot 10^{-4}.$$

Мольная доля  $X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1}$ , где  $n_1$  – число молей растворителя (воды) в разбавленном растворе.

Если взять 1000 г разбавленного раствора  $\text{CO}_2$  в воде, то  $n_1 \approx \frac{1000}{18} = 55,5$  моль воды. Тогда  $n_2 = 7,6 \cdot 10^{-4} \cdot 55,5 = 3,4 \cdot 10^{-2}$  моль.

Приблизительно такое количество молей  $\text{CO}_2$  находится в 1000 г водного раствора (в 1 л раствора) с плотностью  $\rho \approx 1 \text{ г/см}^3$ , т.е.  $c_2 = 3,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Более точный расчет молярной концентрации  $c_2$  проводят с использованием  $X_2$ ,  $\rho$  и значений  $M_r$  растворителя и растворенного вещества.

#### Задача №4

Давления паров чистых жидкостей А и В при 323 К соответственно равны  $4,666 \cdot 10^4$  и  $10,132 \cdot 10^4$  Па (350 и 760 мм рт. ст.). Вычислить состав пара, равновесного с раствором, считая раствор, полученный при смешении 0,5 кмоль А и 0,7 кмоль В, идеальным.

*Решение.*

Если при смешении двух жидкостей образуется идеальный раствор, то закон Рауля выполняется для каждого из компонентов во всей области концентраций:  $p_1 = p_1^0 \cdot X_1$  и  $p_2 = p_2^0 \cdot X_2$ , где  $p_1^0$  и  $p_2^0$  - давления паров чистых жидкостей. Состав паровой фазы вычисляется по закону Рауля-Дальтона:

$$y_1 = \frac{p_1}{P}; \quad y_2 = \frac{p_2}{P},$$

где  $y_1$  и  $y_2$  - мольные доли компонентов в газовом растворе,  $P$  - общее давление пара над раствором:

$$P = P_1 + P_2 = p_1^0 X_1 + p_2^0 X_2.$$

Рассчитаем состав жидкого раствора в мольных долях:  $X_1 = 0,5 / (0,5 + 0,7) = 0,416$ ,  $X_2 = 0,7 / (0,5 + 0,7) = 0,584$ .

$$\text{Отсюда } y_1 = \frac{350 \cdot 0,416}{350 \cdot 0,416 + 760 \cdot 0,584} = 0,248, \quad y_2 = 1 - 0,248 = 0,752.$$

Проведенные расчеты показывают, что даже в случае идеальных растворов составы жидкой и паровой фазы не равны друг другу (пар обогащен более летучим компонентом).

#### Задача №5

При какой температуре будет замерзать водный раствор этанола с концентрацией 10% масс? Криоскопическая постоянная воды  $K_{H_2O} = 1,86$ .

*Решение.*

Для разбавленного раствора неэлектролита понижение температуры замерзания раствора

$$\Delta T = T_0 - T = K \cdot m_2, \quad *$$

где  $T_0$ ,  $T$  - температуры замерзания чистого растворителя и раствора соответственно,  $K$  - криоскопическая постоянная растворителя,  $m_2$  - моляльность растворенного вещества:

$$m_2 = \frac{(g_2 / M_2) \cdot 1000}{g_1},$$

$g_1$ ,  $g_2$  - массы растворителя и растворенного вещества,  $M_2$  - молярная масса растворенного вещества.

Рассчитаем моляльность указанного раствора:

$$m_2 = \frac{(10 / 46) \cdot 1000}{90} = 2,41 \text{ моль на } 1000 \text{ г растворителя.}$$

Рассчитаем понижение температуры замерзания раствора  $\Delta T = 1,86 \cdot 2,41 = 4,48^\circ \text{C}$ . Следовательно, водный раствор этанола 10%-ной концентрации замерзает при температуре

$$T = T_0 - \Delta T = 0 - 4,48^\circ = -4,48^\circ \text{C}.$$

*Ответ:*  $T = -4,48^\circ \text{C}$ .

#### Задача №6

Определить температуру кипения раствора КОН, содержащего в 100 г воды 10 г КОН. Кажущаяся степень диссоциации КОН в растворе равна 60%. Эбулиоскопическая постоянная воды 0,516.

*Решение.*

Повышение температуры кипения разбавленного раствора неэлектролита определяется по формуле

$$\Delta T = T - T_0 = E \cdot m_2,$$

где  $E$  - эбулиоскопическая постоянная растворителя.

Для растворов электролитов

$$\Delta T = iEm_2,$$

где  $i = 1 + \alpha(v-1)$ , обозначения величин см. работу 2.

Рассчитаем моляльность раствора:

$$m_2 = \frac{(14/56) \cdot 1000}{100} = 2,5.$$

Рассчитаем изозонический коэффициент:  $i = 1 + \alpha = 1 + 0,6 = 1,6$  ( $v = 2$ ).

Рассчитаем повышение точки кипения раствора:

$$T = T_0 + \Delta T = 100 + 1,6 \cdot 2,5 \cdot 0,516 = 102,064^\circ \text{C}.$$

*Ответ:*  $T = 102,064^\circ \text{C}$ .

#### Задача №7

При 308 К давление пара ацетона  $0,459 \cdot 10^5$  (344,5 мм рт.ст.), а давление пара хлороформа  $0,391 \cdot 10^5$  Па (293,1 мм рт.ст.). Над раствором, содержащим 36 мол. % хлороформа, парциальное давление паров ацетона  $0,2677 \cdot 10^5$  (200,8 мм рт.ст.), а хлороформа  $0,0964 \cdot 10^5$  (72,3 мм рт.ст.). Определить активность и коэффициент активности компонентов. Указать характер отклонений от закона Рауля для указанного реального раствора.

*Решение.*

Если паровая фаза над жидким раствором представляет собой идеальный газовый раствор, то активность  $i$ -го компонента определяется по формуле

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0},$$

где  $p_i^0$  - давление пара над чистым  $i$ -ым компонентом, причем  $a_i = \gamma_i \cdot X_i$ . где  $\gamma_i$  - коэффициент активности, показывающий отклонение от закона Рауля.

Рассчитаем активность ацетона (компонент 1) и хлороформа (компонент 2):

$$a_1 = \frac{0,2677 \cdot 10^5}{0,459 \cdot 10^5} = 0,58, \quad a_2 = \frac{0,0964 \cdot 10^5}{0,391 \cdot 10^5} = 0,25.$$

Мольные доли компонентов  $X_2 = 0,36$ ,  $X_1 = 1 - 0,36 = 0,64$ . Отсюда коэффициенты активности  $\gamma_1 = 0,58/0,64 = 0,9$  и  $\gamma_2 = 0,25/0,36 = 0,7$ . Значения  $\gamma_1$  и  $\gamma_2 < 1$ , то есть в указанном растворе наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля.

### Задача №8

Давление пара воды при 98°C равно 707 мм рт. ст. Система нафталин-вода из двух несмешивающихся жидкостей кипит при 98°C под давлением 733 мм рт. ст. Рассчитать содержание нафталина в дистилляте (перегонка с водяным паром).

*Решение.*

Если две жидкости (1 и 2) не растворяются одна в другой, то их смесь закипает, когда сумма парциальных давлений превышает внешнее давление:  $P = P_1^0 + P_2^0$  (при любом составе). Отношение мольных долей двух компонентов в паре равно отношению их парциальных давлений:

$$\frac{y_1}{y_2} = \frac{P_1^0}{P_2^0} = \frac{g_1 M_2}{g_2 M_1},$$

где  $g_1$  и  $g_2$  - массы компонентов 1 и 2 в паре;  $M_1$  и  $M_2$  - их молярные массы.

Рассчитываем парциальное давление нафталина:  
 $P_2^0 = 733 - 707 = 26$  мм рт.ст. С учетом приведенного выше уравнения

$$\frac{707}{26} = \frac{g_1 \cdot 128}{g_2 \cdot 18},$$

откуда  $\frac{g_1}{g_2} = 3,82$ . Пусть  $g_1 + g_2 = 100$  г, тогда массовая доля нафталина в дистилляте  $g_2 = 20,7\%$ .

*Ответ:* массовая доля нафталина в дистилляте 20,7 %.

## б. Статистическая термодинамика

### Задача №1

Вычислить молярную теплоемкость  $C_D$  газообразного хлора при температуре 298 К. Собственное волновое число молекул  $\text{Cl}_2$   $\omega_0 = 564,9 \text{ см}^{-1}$ .

*Решение.*

Число атомов в молекуле  $\text{Cl}_2$   $n = 2$ . Число поступательных степеней свободы  $f_{\text{пост}} = 3$ , число вращательных степеней свободы  $f_{\text{вращ}} = 2$ , число колебательных степеней свободы  $f_{\text{колеб}} = 3n - 5 = 1$ . Для идеального газа  $C_p = C_v + R$ , где молярная теплоемкость при постоянном объеме (без учета составляющей, связанной с электронными переходами) может быть представлена как

$$C_v = C_{v, \text{пост}} + C_{v, \text{вращ}} + C_{v, \text{колеб}}$$

Согласно молекулярно-кинетической теории теплоемкость, приходящаяся на одну поступательную или вращательную степень свободы, равна  $R/2$ .

Тогда

$$C_p = \frac{3}{2}R + R + C_{v, \text{колеб}} + R = \frac{7}{2}R + C_{v, \text{колеб}}$$

Колебательная составляющая теплоемкости не подчиняется закону равномерного распределения энергии по степеням свободы. Если  $f_{\text{колеб}} = 1$ , то

$$C_{v, \text{колеб}} = R \frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\theta}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\theta}{T}\right) - 1\right]^2} = C_E\left(\frac{\theta}{T}\right),$$

где  $\theta = \frac{hc}{k} \omega_0$  — характеристическая температура,  $k$  ( $h$  - постоянная

Планка,  $k$  - постоянная Больцмана,  $c$  - скорость света в вакууме),  $C_E\left(\frac{\theta}{T}\right)$

— функция Планка-Эйнштейна для гармонического осциллятора, таблицы значений которой приводятся в справочной литературе.

Если собственное волновое число выражено в  $\text{см}^{-1}$ , то  $\theta = 1,438\omega_0$ .

Для молекулы хлора

$$\theta = 1,438 \cdot 564,9 = 812,3 \text{ К};$$

$$\frac{\theta}{T} = \frac{812,3}{298} = 2,726;$$

$$C_{v, \text{колеб}} = C_E(2,726) = 8,314 \cdot \frac{(2,726)^2 \exp(2,726)}{[\exp(2,726) - 1]^2} = 4,632 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

$$C_p = \frac{7}{2} \cdot 8,314 + 4,632 = 33,731 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Ответ:  $C_p = 33,731 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ .

### Задача №2

Вычислить молярную теплоемкость  $C_p$  газообразного тетрахлорметана при температурах 400, 600, 800 и 1000 К. Сравнить с расчетом по эмпирической формуле.

*Решение.*

Число атомов в молекуле тетрахлорметана  $n = 5$ , число поступательных степеней свободы  $f_{\text{пост}} = 3$ , число вращательных степеней свободы  $f_{\text{вращ}} = 3$ , число колебательных степеней свободы  $f_{\text{колеб}} = 3n - 6 = 9$  (молекула нелинейна), некоторые из колебательных степеней свободы являются вырожденными.

На основании справочных данных составим таблицу:

Степень вырождения, $\nu$	$\theta, \text{ К}$	$T = 400 \text{ К}$		$T = 600 \text{ К}$		$T = 800 \text{ К}$		$T = 1000 \text{ К}$	
		$\theta/T$	$C_E\left(\frac{\theta}{T}\right)$ Дж моль·К	$\theta/T$	$C_E\left(\frac{\theta}{T}\right)$ Дж моль·К	$\theta/T$	$C_E\left(\frac{\theta}{T}\right)$ Дж моль·К	$\theta/T$	$C_E\left(\frac{\theta}{T}\right)$ Дж моль·К
3	314	0,785	7,900	0,523	8,127	0,393	8,208	0,314	8,246
1	446	1,115	7,504	0,743	7,942	0,558	8,102	0,446	8,178
3	659	1,647	6,664	1,098	7,526	0,824	7,859	0,659	8,020
2	1150	2,875	4,354	1,917	6,176	1,438	7,019	1,150	7,455
$\sum \nu_i C_E\left(\frac{\theta_i}{T}\right)$			59,903		67,253		70,342		71,885

Для каждой температуры рассчитываем колебательную составляющую теплоемкости по формуле

$$C_{v, \text{колеб}} = \sum_i \nu_i C_E\left(\frac{\theta_i}{T}\right).$$

Результаты расчета приведены в нижней строке таблицы.

Рассчитываем молярную теплоемкость, учитывая, что на поступательные и вращательные степени свободы приходится по  $R/2$  Дж/(моль·К):

$$C_p = C_v + R = C_{v, \text{пост}} + C_{v, \text{вращ}} + C_{v, \text{колеб}} + R = 4R + C_{v, \text{колеб}}.$$

Эмпирическая формула для расчета теплоемкости тетрахлорметана в

интервале температур 298 — 100 К имеет вид:

$$C_p^{\text{эмп}} = 97,72 + 9,63 \cdot 10^{-3} \cdot T - 15,07 \cdot 10^{-5} / T^2.$$

Для сопоставления результатов расчета теплоемкости составляем таблицу:

T, К	$C_p$ , Дж/(моль·К)	$C_p^{\text{эмп}}$ , Дж/(моль·К)	$\varepsilon = \frac{ C_p - C_p^{\text{эмп}} }{C_p^{\text{эмп}}} \cdot 100\%$
400	93,16	92,15	1,09
600	100,51	99,31	1,21
800	103,60	103,07	0,51
1000	105,14	105,84	0,66

Видно, что теплоемкость тетрахлорметана, вычисленная по молекулярным данным, хорошо согласуется с результатами расчета по эмпирической формуле. Максимальное полученное расхождение между величинами  $C_p$  и  $C_p^{\text{эмп}}$  составляет 1,21% при температуре 600 К.

### Задача №3

Вычислить молекулярную теплоемкость  $C_v$  алюминия, свинца и кремния при температурах 5, 10, 20 и 298 К.

*Решение.*

В твердом теле (кристалле) частицы имеют только колебательные степени свободы по трем осям. Согласно теории Дебая

$$C_v = 3C_{v, \text{колеб}} = C_D(\theta/T),$$

где  $C_D(\theta/T)$  - функция Дебая, значения которой приведены в справочной литературе;  $\theta$  - характеристическая температура (параметр Дебая), связанная с максимальной частотой колебаний частиц.

При  $\theta/T > 10$ , то есть при температурах значительно меньших величины  $\theta$ , молярную теплоемкость можно вычислить по уравнению

$$C_v = 1945 \cdot (\theta/T)^3 + \gamma T,$$

где  $\gamma$  - коэффициент электронной теплоемкости ( $\gamma = 0$  для диэлектриков и полупроводников).

На основании справочных данных получаем:

1) для алюминия

$$\theta = 389 \text{ К}, \gamma = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль·К},$$



T, K	$\theta/T$	
5	77,8	$C_V = \frac{1945}{(77,8)^3} + 1,35 \cdot 10^{-3} \cdot 5 = 4,13 \cdot 10^{-3} + 6,75 \cdot 10^{-3} = 1,088 \cdot 10^{-2}$ Дж/моль·К.
10	38,9	$C_V = \frac{1945}{(38,9)^3} + 1,35 \cdot 10^{-3} \cdot 10 = 3,30 \cdot 10^{-2} + 1,35 \cdot 10^{-2} = 4,65 \cdot 10^{-2}$ Дж/моль·К.
20	19,45	$C_V = \frac{1945}{(19,45)^3} + 1,35 \cdot 10^{-3} \cdot 20 = 2,64 \cdot 10^{-1} + 2,7 \cdot 10^{-2} = 2,91 \cdot 10^{-1}$ Дж/моль·К.
298	1,305	$C_V = C_D(1,305) = 22,96$ Дж/моль·К.

2) для свинца

$$\theta = 88 \text{ K}, \gamma = 2,99 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль·К},$$

T, K	$\theta/T$	
5	17,6	$C_V = \frac{1945}{(17,6)^3} + 2,99 \cdot 10^{-3} \cdot 5 = 3,57 \cdot 10^{-1} + 1,50 \cdot 10^{-2} = 3,72 \cdot 10^{-1}$ Дж/моль·К.
10	8,8	$C_V = C_D(8,8) = 2,82$ Дж/моль·К.
20	4,4	$C_V = C_D(4,4) = 11,17$ Дж/моль·К.
298	0,295	$C_V = C_D(0,295) = 24,83$ Дж/моль·К.

3) для кремния

$$\theta = 660 \text{ K}, \gamma = 0 \text{ Дж/моль·К},$$

T, K	$\theta/T$	
5	132	$C_V = \frac{1945}{(132)^3} = 8,46 \cdot 10^{-4}$ Дж/моль·К.
10	66	$C_V = \frac{1945}{(66)^3} = 6,77 \cdot 10^{-3}$ Дж/моль·К.
20	33	$C_V = \frac{1945}{(33)^3} = 5,41 \cdot 10^{-2}$ Дж/моль·К.
298	2,215	$C_V = C_D(2,215) = 19,10$ Дж/моль·К.

#### Задача №4

Вычислить термодинамические функции одноатомного брома в газовом состоянии при температуре 298 К и давлении 1 атм. Молярная масса = 79,9 г/моль, суммарный спин электронов в основном состоянии  $s = 3/2$ .

*Решение.*

При постоянном давлении для термодинамических функций можно записать следующие выражения:

$$S^0 = R \ln Z + RT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_p - R,$$

$$G^0 - H_0^0 = -RT \ln Z + RT,$$

$$\frac{G^0 - H_0^0}{T} = -R \ln Z + R,$$

$$H^0 - H_0^0 = RT^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_p,$$

где  $S^0$  - энтропия,  $G^0 - H_0^0$  - энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал),  $\frac{G^0 - H_0^0}{T}$  - приведенный изобарно-изотермический потенциал,  $H^0 - H_0^0$  - энтальпия,  $H_0^0$  - термодинамический потенциал при абсолютном нуле,  $Z$  - статистическая сумма по состояниям.

Для одноатомного газа статистическую сумму можно представить как произведение составляющих, отвечающих поступательному движению и электронным состояниям (вкладом, связанным с ядерным спином можно пренебречь):

$$Z = Z_{\text{пост}} \cdot Z_{\text{эл}}$$

Для поступательной составляющей имеем:

$$Z_{\text{пост}} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{N_A \cdot h^3} \cdot V = \frac{(2\pi k)^{3/2} R M^{3/2} T^{5/2} p^{-1}}{h^3 \cdot N_A^{5/2}},$$

$$\ln Z_{\text{пост}} = \ln \frac{(2\pi k)^{3/2} R}{h^3 \cdot N_A^{5/2}} + \frac{3}{2} \ln M + \frac{5}{2} \ln T - \ln p.$$

Если за начало отсчета энергии электронной оболочки принять уровень, соответствующий основному состоянию, то

$$Z_{\text{эл}} = \rho_0 + \rho_1 \cdot e^{-\varepsilon_1/kT} + \rho_2 \cdot e^{-\varepsilon_2/kT} + \dots,$$

где  $\rho_k$  - кратность вырождения  $k$ -го электронного уровня,  $\varepsilon_k$  - энергия  $k$ -го уровня.

При температурах значительно меньших температуры ионизации, можно принять, что

$$Z_{\text{эл}} \approx \rho_0 = 2 \cdot s + 1,$$

где  $s$  - суммарный спин электронов в основном состоянии.

Подставляя значения констант в выражение для суммы по состояниям и учитывая, что  $\left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial \ln Z_{\text{пост}}}{\partial T} \right)_p = \frac{5}{2} \cdot \frac{1}{T}$ , можно получить

формулы для практических расчетов термодинамических функций одноатомного идеального газа:

$$S^0 = \frac{5}{2} R \ln T + \frac{3}{2} R \ln M - R \ln P - 9,677 + R \ln(2s + 1);$$

$$\frac{G^0 - H_0^0}{T} = -\frac{5}{2} R \ln T - \frac{3}{2} R \ln M + R \ln P + 30,458 - R \ln(2s + 1);$$

$$H^0 - H_0^0 = \frac{5}{2} RT; \quad C_V = \frac{3}{2} R; \quad C_p = \frac{5}{2} R,$$

где  $T$  - температура (К),  $M$  - молярная масса (г/моль),  $P$  - давление (атм),  $R = 8,3143$  Дж/моль·К - газовая постоянная.

Для одноатомного брома

$$S^0 = 8,3143 \left( \frac{5}{2} \ln 298 + \frac{3}{2} \ln 79,9 + \ln \left( 2 \cdot \frac{3}{2} + 1 \right) \right) - 9,677 = 174,90 \text{ Дж/моль·К},$$

$$\frac{G^0 - H_0^0}{T} = 8,3143 \left( -\frac{5}{2} \ln 298 - \frac{3}{2} \ln 79,9 - \ln \left( 2 \cdot \frac{2}{3} + 1 \right) \right) + 30,458 = -154,12$$

Дж/моль·К,

$$H^0 - H_0^0 = \frac{5}{2} \cdot 8,3143 \cdot 298 = 6,194 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль},$$

$$C_V = \frac{3}{2} \cdot 8,3143 = 12,47 \text{ Дж/моль·К}, \quad C_p = \frac{5}{2} \cdot 8,3143 = 20,79 \text{ Дж/моль·К}.$$

Ответ:  $S^0 = 174,90$  Дж/моль·К,  $\frac{G^0 - H_0^0}{T} = -154,12$  Дж/моль·К,

$H^0 - H_0^0 = 6,194 \cdot 10^3$  Дж/моль,  $C_V = 12,47$  Дж/моль·К,

$C_p = 20,79$  Дж/моль·К.

### Задача №5

Вычислить термодинамические функции газообразного иода при температуре 298 К и давлении 1 атм. Молярная масса  $M = 253,8$  г/моль, основное электронное состояние является однократно вырожденным, т.е.  $\rho_0 = 1$ , число симметрии  $\sigma = 2$ , расстояние между атомами  $r = 2,667$  Å, собственное волновое число молекулы  $\omega_0 = 214,25$  см<sup>-1</sup>.

*Решение.*

Выражение для статистической суммы в случае идеального газа с многоатомными молекулами имеет вид

$$Z = Z_{\text{пост}} \cdot Z_{\text{вращ}} \cdot Z_{\text{колеб}} \cdot Z_{\text{эл}},$$

где  $Z_{\text{вращ}}$  и  $Z_{\text{колеб}}$  - вращательная и колебательная составляющие.

При высоких температурах в приближении жесткого ротатора

$$Z_{\text{вращ}} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2 \sigma}$$

где  $I$  - момент инерции молекулы,  $\sigma$  - число симметрии.

Для двухатомных молекул

$$Z'_{\text{колеб}} = \frac{1}{1 - e^{-hc\omega_0/kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\theta/T}}$$

Поступательная и электронная составляющие рассчитываются так же, как и для одноатомных газов (см. задачу №4).

Подставляя выражение для статистической суммы в уравнения для расчета термодинамических функций, можно получить выражение для практических расчетов (в приближении жесткий ротатор - гармонический осциллятор):

$$S^0 = \frac{7}{2} R \ln T + \frac{3}{2} R \ln M - R \ln P + R \ln I - R \ln \sigma + S_{\text{к о л е б}} + R \ln \rho_0 + 733,395;$$

$$\frac{G^0 - H_0^0}{T} = R \ln P - \frac{7}{2} R \ln T - \frac{3}{2} R \ln M - R \ln I + R \ln \sigma + \frac{G_{\text{к о л е б}}}{T} - R \ln \rho_0 - 704,305;$$

$$H^0 - H_0^0 = \frac{7}{2} RT + U_{\text{колеб}};$$

$$C_V = \frac{5}{2} R + C_{\text{к о л е б}}; \quad C_P = \frac{7}{2} R + C_{\text{к о л е б}},$$

где  $T$  - температура (К),  $M$  - молярная масса (г/моль),  $P$  - давление (атм),  $I$  - момент инерции (г·см<sup>2</sup>),  $\sigma$  - число симметрии,  $\rho_0$  - кратность вырождения основного электронного состояния,  $R = 8,3143$  Дж/моль·К - газовая постоянная.

Колебательные составляющие рассчитываются по формулам

$$S_{\text{к о л е б}} = -R \ln (1 - e^{-\theta/T}) + R \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1};$$

$$\frac{G_{\text{к о л е б}}}{T} = R \ln (1 - e^{-\theta/T});$$

$$U_{\text{к о л е б}} = RT \frac{\theta/T}{e^{\theta/T} - 1};$$

$$C_{\text{к о л е б}} = R \frac{(\theta/T)^2 e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2},$$

где  $\theta = 1,438\omega_0$  - характеристическая колебательная температура,  $\omega_0$  - собственное волновое число молекулы (см<sup>-1</sup>) (см. задачу №1).

Вычислим момент инерции молекулы иода:

$$I = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2} \cdot r^2 = \frac{1}{2} m r^2 = \frac{M r^2}{4N_A},$$

где  $m_1 = m_2 = m$  - масса атома иода.

$$l = \frac{253,8 \cdot (2,667 \cdot 10^{-8})^2}{4 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 7,493 \cdot 10^{-38} \text{ Г·см}^2.$$

Для расчета колебательных составляющих термодинамических функций определим характеристическую колебательную температуру:

$$\theta = 1,438 \cdot 214,25 = 308 \text{ К.}$$

Подставляя величину  $\theta$  в соответствующие формулы, получим

$$S_{\text{к о л е б}} = -8,3143 \cdot \ln(1 - e^{-308/298}) + 8,3143 \cdot \frac{308/298}{e^{308/298} - 1} = 8,40 \text{ Дж/моль·К,}$$

$$\frac{G_{\text{к о л е б}}}{T} = 8,3143 \cdot \ln(1 - e^{-308/298}) = -3,655 \text{ Дж/моль·К,}$$

$$U_{\text{к о л е б}} = 8,3143 \cdot 298 \cdot \frac{308/298}{e^{308/298} - 1} = 1,414 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль,}$$

$$C_{\text{к о л е б}} = 8,3143 \cdot \frac{(308/298)^2 e^{308/298}}{(e^{308/298} - 1)^2} = 7,612 \text{ Дж/моль·К.}$$

Подставляем полученные величины в формулы для расчета термодинамических функций:

$$S^0 = \frac{7}{2} \cdot 8,3143 \cdot \ln 298 + \frac{3}{2} \cdot 8,3143 \cdot \ln 253,8 + 8,3143 \cdot \ln(7,493 \cdot 10^{-38}) - 8,3143 \cdot \ln 2 + 8,4 + 733,395 = 260,13 \text{ Дж/моль·К,}$$

$$\frac{G^0 - H_0^0}{T} = -\frac{7}{2} \cdot 8,3143 \cdot \ln 298 - \frac{3}{2} \cdot 8,3143 \cdot \ln 253,8 - 8,3143 \cdot \ln(7,493 \cdot 10^{-38}) + 8,3143 \cdot \ln 2 - 3,655 - 704,305 = -226,29 \text{ Дж/моль·К,}$$

$$H^0 - H_0^0 = \frac{7}{2} \cdot 8,3143 \cdot 298 + 1,414 \cdot 10^3 = 10,09 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль,}$$

$$C_V = \frac{5}{2} \cdot 8,3143 + 7,612 = 28,40 \text{ Дж/моль·К,}$$

$$C_p = \frac{7}{2} \cdot 8,3143 + 7,612 = 39,71 \text{ Дж/моль·К.}$$

Ответ:  $S^0 = 260,13 \text{ Дж/моль·К,}$   $\frac{G^0 - H_0^0}{T} = -226,29 \text{ Дж/моль·К,}$

$H^0 - H_0^0 = 10,09 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль,}$   $C_V = 28,40 \text{ Дж/моль·К,}$

$C_p = 39,71 \text{ Дж/моль·К.}$

### Задача №6

Вычислить константу равновесия для реакции  $2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$  при температурах 800 и 1000 К и давлении 1 атм. Использовать справочные данные для термодинамических функций реагентов.

*Решение.*

Будем считать, что исходные вещества и продукты реакции являются идеальными газами. Тогда

$$\ln K_p = -\frac{1}{R} \left[ \frac{\Delta H_0^0}{T} + \Delta \left( \frac{G^0 - H_0^0}{T} \right) \right],$$

где  $\Delta H_0^0$  - тепловой эффект реакции при абсолютном нуле,  $\Delta \left( \frac{G^0 - H_0^0}{T} \right)$  -

изменение приведенного изобарно-изотермического потенциала при данной температуре.

Величину  $\Delta H_0^0$  можно найти, рассчитав тепловой эффект реакции при стандартной температуре 298 К:

$$\Delta H_0^0 = \Delta H_{298}^0 - \Delta (H_{298}^0 - H_0^0),$$

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_i \nu_i (\Delta H_{f,298}^0)_i,$$

где  $(\Delta H_{f,298}^0)_i$  - энтальпия образования;  $\nu_i$  - стехиометрический коэффициент  $i$ -го участника реакции; для продуктов  $\nu_i$  берется со знаком "+", для исходных веществ — со знаком "-";  $\Delta H_{298}^0$  - тепловой эффект реакции при 298 К.

На основании справочных данных составляем следующую таблицу:

Вещество	$\nu_i$	$-\frac{G^0 - H_0^0}{T}$ , Дж/моль·К		$H_{298}^0 - H_0^0$ , кДж/моль	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль
		T = 800 К	T = 1000 К		
NO	2	210,020	216,970	9,180	90,37
O <sub>2</sub>	1	205,171	212,090	8,682	0
NO <sub>2</sub>	2	242,433	251,827	10,226	33,89

Рассчитаем тепловой эффект реакции при температурах 298 и 0 К и изменение приведенного изобарно-изотермического потенциала:

$$\Delta H_{298}^0 = 2 \cdot 33,89 - 2 \cdot 90,37 = -112,96 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta H_0^0 = -112,96 - (2 \cdot 10,226 - 8,682 - 2 \cdot 91,180) = -106,37 \text{ кДж/моль.}$$

$$-\Delta \left( \frac{G_{800}^0 - H_0^0}{800} \right) = 2 \cdot 242,433 - 205,171 - 2 \cdot 210,020 = -140,345 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К,}$$

$$-\Delta \left( \frac{G_{1000}^0 - H_0^0}{1000} \right) = 2 \cdot 251,827 - 212,090 - 2 \cdot 216,970 = -142,376 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К.}$$

Подставляем найденные величины в выражение для расчета логарифма константы равновесия:

$$\ln K_{p,800} = -\frac{1}{8,3143} \left[ -\frac{106,37 \cdot 10^3}{800} + 140,345 \right] = -0,888,$$

$$K_{p,800} = e^{-0,888} = 0,412,$$

$$\ln K_{p,1000} = -\frac{1}{8,3143} \left[ -\frac{106,37 \cdot 10^3}{1000} + 142,376 \right] = -4,331,$$

$$K_{p,1000} = e^{-4,331} = 0,0132.$$

Ответ:  $K_{p,800} = 0,412$ ,  $K_{p,1000} = 0,0132$ .

## 7. Кинетика и катализ

### Задача №1

При изучении реакции разложения ацетона в газовой фазе были получены следующие экспериментальные данные:

$P_{\text{нач}}, \text{ мм рт.ст.}$	300	500
$\tau_{1/2}, \text{ мин.}$	23,8	24,0

Определить порядок реакции и константу скорости.

*Решение.*

Периодом полураспада (полупревращения) ( $\tau_{1/2}$ ) обозначают время, за которое в ходе реакции реагирует половина исходного вещества. Для реакции первого порядка оно не зависит от концентрации исходного вещества:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

В случае равенства концентраций исходных веществ период полураспада

для необратимых реакций второго порядка  $\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot c_0}$ ,

для необратимых реакций третьего порядка  $\tau_{1/2} = \frac{3}{2k c_0^2}$ ,

для необратимых реакций n-го порядка  $\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) \cdot k \cdot c_0^{n-1}}$ .

По условию задачи период полураспада в пределах ошибки опыта (при изучении кинетики реакций допускается погрешность до 7%) не зависит от начальной концентрации ацетона в реакционной системе. Таким образом, можно утверждать, что порядок реакции - первый. Отсюда

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{23,8} = 0,029 \text{ мин}^{-1}.$$

*Ответ:* порядок реакции первый,  $k = 0,029$  мин.

### Задача № 2

Время полупревращения вещества А равно 10 годам (реакция протекает по закону I порядка). В сосуд введено некоторое количество этого вещества. Измерения его концентрации, проведенные через 30 и 35 мин после начала опыта, показали, что за время между двумя этими измерениями



распалось  $2 \cdot 10^{10}$  частиц. Чему равна начальная концентрация вещества А?

*Решение.*

Для реакции первого порядка период полупревращения  $\tau_{1/2}$  следующим образом связан с константой скорости:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}.$$

Так как с момента начала реакции прошло 35 мин, что пренебрежимо мало по сравнению с периодом полураспада, то концентрацию вещества в этот момент времени можно принять за начальную  $[A_0]$ . Следовательно,

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}},$$
$$\frac{\Delta[A]}{\Delta\tau} = k[A_0]; [A_0] = \frac{\Delta[A]}{k\Delta\tau} = \frac{\Delta[A] \cdot \tau_{1/2}}{\ln 2 \cdot \Delta\tau};$$

откуда

$$[A_0] = \frac{2 \cdot 10^{10} \cdot 10 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60}{5 \cdot 0,693} = 3,03 \cdot 10^{16} \text{ частиц.}$$

*Ответ:*  $[A_0] = 3,0310^{16}$ .

### Задача №3

За 14 дней активность изотопа полония уменьшается на 6,85%. Определить константу скорости распада, период полураспада и рассчитать, в течение какого промежутка времени он разлагается на 90%.

*Решение.*

Для реакции первого порядка текущая концентрация  $c = c_0 \cdot e^{-kt}$ , где  $c_0$  - исходная концентрация,  $k$  - константа скорости реакции. Отсюда  $\ln \frac{c_0}{c} = kt$ .

Текущая концентрация может быть рассчитана и через количество вещества (изотопа)  $x$ , распавшегося к моменту времени  $t$ . Следовательно, через 14 дней текущая концентрация будет равна

$$c = c_0 - x = 100\% - 6,85\% = 93,15\%.$$

Для реакции первого порядка  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$ , следовательно,

$$\ln \frac{100}{93,15} = k \cdot 14 ; \text{откуда } k = 0,00507 \text{ (сутки}^{-1}\text{)}.$$

Период полураспада для реакции первого порядка связан с константой скорости  $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ , откуда  $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,00507} = 137$  дней.

Рассчитываем время  $t_x$ , за которое этот изотоп разложится на 90%, при этом текущая концентрация составляет 10% от начальной:

$$\ln \frac{100}{10} = 0,00507 t_x ,$$
$$t_x = 454 \text{ дня.}$$

*Ответ:*  $k = 0,00507$  (сутки<sup>-1</sup>);  $\tau_{1/2} = 137$  дней,  $t_x = 454$  дня.

#### Задача № 4

Константа скорости омыления этилацетата едким натром  
 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

при 283 К равна 2,38, если концентрацию выразить в моль/л, а время в минутах. Определить время, необходимое для омыления 90% этилацетата, если смешать при 289 К 1л 0,05М р-ра эфира и 1л 0,05М р-ра едкого натра. Реакция второго порядка.

*Решение.*

По условию задачи концентрации исходных веществ равны, поэтому используем следующее кинетическое уравнение:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right),$$

где  $c_0$  и  $c$  - соответственно начальная и текущая концентрации реагирующих веществ. Отсюда

$$t = \frac{1}{k} \cdot \left( \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right).$$

После смешения растворов объем реакционной смеси увеличился и стал равен 2 л, следовательно, исходные концентрации веществ будут равны 0,025 моль/л. Ко времени, когда израсходуется 90% эфира, текущая концентрация исходных веществ будет равна

$$c = 0,025 - 0,10 = 0,0025 \text{ моль/л.}$$

Подставляем в уравнение для расчета времени:

$$t = \frac{1}{2,38} \left( \frac{1}{0,0025} - \frac{1}{0,025} \right) = 151,2 \text{ мин.}$$

Ответ:  $t = 151,2$  мин.

#### Задача № 5

В течение реакции  $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$  общее давление изменяется следующим образом:

$t$ , мин	0	6,5	13,0	19,9
$P$ , Па	41589,6	54386,4	65050,4	74914,6

Показать, что это реакция первого порядка и вычислить среднее значение константы скорости при температуре опыта 298 К (объем постоянен).

*Решение.*

Порядок реакции можно определить несколькими способами. Основными являются интегральный и дифференциальный методы.

К группе интегральных методов определения порядка реакции относятся все методы, основанные на использовании интегральных форм кинетических уравнений соответствующих порядков. При этом можно воспользоваться различными приемами:

- 1) опробовать уравнения, отвечающие первому, второму, третьему порядку реакции. В эти уравнения подставляются опытные данные, то есть значения концентраций и соответствующее им время, прошедшее от начала реакции. Если величина константы скорости, рассчитанная по какому-либо уравнению, остается постоянной в каждый момент времени, то это уравнение описывает кинетику исследуемого процесса и определяет порядок реакции.

Если же ни одно из уравнений не подходит, то это значит, что реакция идет более сложным путем;

- 2) наряду с алгебраическим этот способ имеет и графическое решение, состоящее в построении экспериментальной зависимости  $c = f(t)$  в определенной системе координат. Линейность этой зависимости подтверждает правильность выбора порядка (рис.1).



Рис. 1. Вид кинетических кривых для реакций I, II и III порядков ( $c_0$  и  $c$  — соответственно начальная и текущая концентрации исходного вещества;  $k_I$ ,  $k_{II}$ ,  $k_{III}$  — константы скорости реакции I, II, III порядков соответственно).

Регистрация хода реакции, протекающей в газовой фазе, обычно связана с измерением давления в системе. По условию задачи необходимо доказать, что реакция первого порядка. Воспользуемся интегральным методом. В этом случае для расчета  $k$ / целесообразно использовать кинетическое уравнение первого порядка, в котором было бы отражено начальное давление ( $P_0$ ), регистрируемое общее давление в момент времени  $t$  ( $P$ ). Для необратимых реакций 1-го порядка это тем более удобно, т.к.  $\frac{c_0}{c} = \frac{P_0}{P_A}$ , где  $P_A$  — парциальное давление исходного вещества ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ) в любой момент времени.

Обозначим парциальные давления продуктов реакции через  $P_{C_2H_4}$ ,  $P_{H_2}$ , и  $P_{CO}$ . Пусть к моменту времени  $t$  израсходовалось  $x$  молей исходного вещества и его парциальное давление равно  $P_A = P_0 - x$ . В то же время к моменту времени  $t$  образуется  $x$  молей  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$ . Общее давление в системе в момент времени  $t$  будет равно

$$P = P_0 - x + 3x = P_0 + 2x, \quad \text{откуда}$$

$$x = \frac{P - P_0}{2}; \quad P_0 - x = \frac{3P_0 - P}{2},$$

и тогда отношение  $\frac{P_0}{P_A}$  в любой момент времени  $= \frac{P_0}{P_0 - x} = \frac{2P_0}{3P_0 - P}$ .

Запишем выражение для константы скорости реакции 1-го порядка в общем виде:

$$k = \frac{2,3}{t} \lg \frac{2P_0}{3P_0 - P}$$

Подставляем значения общего давления в каждый момент времени и находим

$$k = \frac{2,3}{6,5} \lg \frac{2 \cdot 41589,6}{3 \cdot 41589,6 - 54386,4} = 0,02599 \text{ (мин}^{-1}\text{)},$$

$$k = \frac{2,3}{13,0} \lg \frac{2 \cdot 41589,6}{3 \cdot 41589,6 - 65050,4} = 0,02569 \text{ (мин}^{-1}\text{)},$$

$$k = \frac{2,3}{19,9} \lg \frac{2 \cdot 41589,6}{3 \cdot 41589,6 - 74914,6} = 0,2590 \text{ (мин}^{-1}\text{)}.$$

Константа скорости постоянна в пределах ошибок опыта (7%), следовательно, реакция I-го порядка.

$$k_{cp} = 0,02586 \text{ мин}^{-1}.$$

*Ответ:* показано, что реакция первого порядка,  $k_{cp} = 0,02586 \text{ мин}^{-1}$ .

#### Задача №6

Изучалась реакция  $\text{Cu} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{CuSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

В результате анализа были получены следующие данные:

Время, мин	0	5	10	25
Концентрация $\text{CuSO}_4$ , моль/л	0	0,010	0,020	0,048

Определить порядок реакции, если исходная концентрация  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 0,219 \text{ моль/л}$ .

*Решение.*

1). Используем метод подстановки опытных данных в уравнение для константы скорости.

Предположим, что реакция первого порядка:  $k = \frac{1}{t} \cdot 2,303 \lg \frac{c_0}{c_0 - c}$ ,

$$k_1 = \frac{2,303}{5} \lg \frac{0,219}{0,219 - 0,01} = 9,4 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1},$$

$$k_2 = \frac{2,303}{10} \lg \frac{0,219}{0,219 - 0,02} = 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1},$$

$$k_3 = \frac{2,303}{25} \lg \frac{0,219}{0,219 - 0,049} = 9,9 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}.$$

$k$  изменяется во времени, значит порядок реакции не первый.

Можно также использовать кинетические уравнения 2-го и 3-го порядков, но это громоздко, поэтому нецелесообразно.

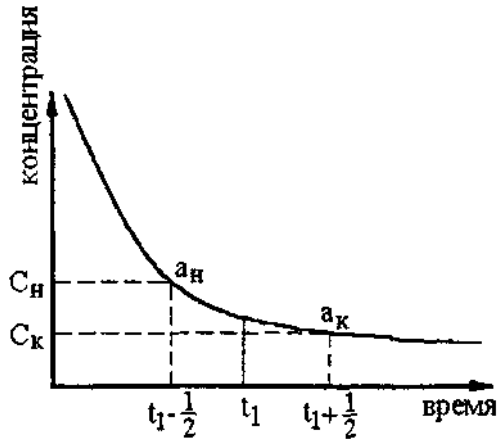
2). Используем дифференциальный метод Вант-Гоффа определения порядка реакции. Он основан на исследовании логарифмической формы уравнения  $\omega = kc^n$  :

$$\lg \omega = \lg k + n \lg c.$$

Из приведенного соотношения очевидно, что, во-первых, порядок реакции можно определить при анализе начальных скоростей реакции, соответствующих различным начальным концентрациям реагента  $c_0$ . В этом случае зависимость в координатах  $\lg \omega$  —  $\lg c_0$  должна иметь вид прямой линии с тангенсом угла наклона, численно равным порядку реакции. Порядок реакции можно также оценить по значению начальных скоростей, соответствующих двум различным начальным концентрациям:

$$n = \frac{\lg \frac{\omega_1}{\omega_2}}{\lg \frac{c_{01}}{c_{02}}}.$$

Во-вторых, порядок реакции этим способом может быть определен при наличии одной полной кинетической кривой типа



Скорость реакции непрерывно меняется, и в каждый момент времени она равна тангенсу угла наклона касательной в точке, отвечающей выбранному отрезку времени. Точное построение касательной - трудный и сложный процесс. Чтобы избежать его, пользуются так называемым методом конечных разностей  $\omega = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$ . При определении этой величины нужно взять по

оси времени в точке  $t_1$  интервалы  $t_1 - \frac{1}{2}$  и  $t_1 + \frac{1}{2}$ , провести прямые, параллельные оси ординат, которые пересекут кривую в точках  $a_n$  и  $a_k$ , соответствующих значениям концентраций  $c_n$  и  $c_k$ . Тогда приближенное значение скорости  $\omega_1$  в момент времени  $t_1$

$$\omega_1 = -\frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{[c]_k - [c]_n}{\left(t_1 + \frac{1}{2}\right) - \left(t_1 - \frac{1}{2}\right)} = c_n - c_k.$$

Концентрация, соответствующая  $t_1$ , равна  $c_1$  (среднему арифметическому  $c_n$  и  $c_k$ ). Метод Вант-Гоффа позволяет приблизительно рассчитать порядок реакции по двум временным интервалам:

$$n \approx \frac{\lg \left( \frac{\Delta c_1 / \Delta t_1}{\Delta c_2 / \Delta t_2} \right)}{\lg \frac{c_1}{c_2}}$$

Составим таблицу:

$\frac{\Delta c}{\Delta t}$	(0,020-0,000)/10	(0,048-0,02)/15
$\bar{c}$ (среднее арифметическое)	(0,219+0,199)/2	(0,171+0,199)/2

Подставляем в уравнение для определения порядка реакции и находим

$$n \approx \frac{\lg \left( \frac{\Delta c_1 / \Delta t_1}{\Delta c_2 / \Delta t_2} \right)}{\lg \frac{c_1}{c_2}} = \frac{\lg \frac{0,002}{0,00187}}{\lg \frac{0,209}{0,185}} = \frac{\lg 1,0695}{\lg 1,1297} = \frac{0,0292}{0,0528} = 0,55$$

Ответ:  $n = 0,55$ .

Задача № 7

Вычислить по правилу Вант-Гоффа, на сколько нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 80 раз, если температурный коэффициент равен 3.

*Решение.*

Используем правило Вант-Гоффа.

$$\frac{k_{T+10^{\circ}}}{k_i} = \gamma.$$

$$\lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{T_2 - T_1}{10} \cdot \lg \gamma.$$

$$\lg 80 = \frac{T_2 - T_1}{10} \cdot \lg 3 = 0.04771 \cdot (T_2 - T_1).$$

$$T_2 - T_1 = \frac{\lg 80}{0.04771} = \frac{1.9031}{0.04771} = 39.89^{\circ}.$$

*Ответ:*  $39,89^{\circ}$ .

Задача №8

Реакция газообразного аммиака с диоксидом азота на начальной стадии следует кинетике второго порядка. Вычислить энергию активации и предэкспоненциальный множитель из значений константы скорости, равной при 600 К  $0,385 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  и при 716 К  $16,0 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

*Решение.*

Задача решается как графически, так и аналитически.

В первом случае находится зависимость в координатах  $\lg k - \frac{1}{T}$ .

Тангенс угла наклона равен  $-\frac{E_a}{2,303R}$ , а предэкспоненциальный множитель находится из пересечения прямой с осью ординат. Во втором случае используется уравнение Аррениуса:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2},$$

интегрирование которого дает



$$\int_{k_1}^{k_2} d \ln k = \frac{E_a}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = [\ln k]_{k_1}^{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2},$$

или

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \text{или} \quad \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad \text{или} \quad \lg \frac{k_2}{k_1} =$$

$$= \frac{E_a}{2,303R} \left[ \frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right].$$

Подстановка экспериментальных данных дает

$$\lg \left( \frac{16,0}{0,385} \right) = \frac{E_a}{2,303 \cdot 8,314} \left( \frac{716 - 600}{716 \cdot 600} \right),$$

откуда

$$E_a = \frac{1,619 \cdot 2,303 \cdot 8,314 \cdot 716 \cdot 600}{116} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 114800 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} =$$

$$= 114,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Другая форма уравнения Аррениуса:

$$k = A \cdot \exp(-E_a / RT),$$

или

$$\ln k = \ln A - E_a / RT,$$

или

$$\lg k = \lg A - E_a / 2,303RT.$$

Подстановка в это уравнение значения константы при определенной температуре (например, при 716 К) дает

$$\lg(16,0 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}) = \lg A - \frac{114800}{2,303 \cdot 8,314 \cdot 716}.$$

Отсюда

$$A = 3,8 \cdot 10^9 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Ответ:  $E_a = 114,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ;  $A = 3,8 \cdot 10^9 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Задача № 9

Для реакции разложения азота  $2\text{NO} \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$  константы скорости  $k_1 = 0.0108$  моль/(л·с·атм) при 1620К и  $k_2 = 0.030$  моль/(л·с·атм) при 1525К. Рассчитайте  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  при усредненной температуре 1572К ( постоянная Больцмана  $k = 1.3805 \cdot 10^{-23}$  Дж ·град;  $R = 8,314$  Дж/моль К; постоянная Планка  $h = 6,6252 \cdot 10^{-34}$  Дж·с).

*Решение.*

Энтропию и теплоту активации вычисляем по уравнению теории абсолютных скоростей реакции, выраженному в логарифмической форме:

$$k_{(1,2)} = \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^\circ / R} \cdot e^{\Delta H^\circ / RT},$$

где  $k_{(1,2)}$  – константы скорости при  $T_1$  и  $T_2$ ,  $k$  – здесь постоянная Больцмана.

$$\lg k_{(1,2)} = \lg \frac{k}{h \cdot R} + \frac{1}{2,3R} \left( \Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T} \right).$$

Подставляем значения постоянных:

$$\lg k_{(1,2)} = \lg \frac{1,3805 \cdot 10^{-23}}{6,6238 \cdot 10^{-34} \cdot 0,08206} + \frac{1}{2,3 \cdot 8,314} \left( \Delta S^\circ - \frac{\Delta H^\circ}{T} \right);$$

$$\lg \frac{1,3805 \cdot 10^{-23}}{6,6238 \cdot 10^{-34} \cdot 0,08206 \cdot 8,314} = \lg(2,5398 \cdot 10^{11}) = 11,4048.$$

Записываем уравнение для  $\lg k_{(1,2)}$  при 1620 К:

$$\lg 0,0108 = -1,96658 = 11,4048 + \frac{\Delta S^\circ}{19,147} - \frac{\Delta H^\circ}{19,147 \cdot 1620}, \quad (1)$$

и для  $T = 1525$  К:

$$\lg 0,0030 = -2,52288 = 11,4048 + \frac{\Delta S^\circ}{19,147} - \frac{\Delta H^\circ}{19,147 \cdot 1525}. \quad (2)$$

Для определения  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta H^\circ$  решаем совместно уравнения (1) и (2):

$$\frac{\Delta H^\circ}{31018,4} - \frac{\Delta S^\circ}{19,147} = 13,3738,$$

$$\frac{\Delta H^\circ}{29199,17} - \frac{\Delta S^\circ}{19,147} = 13,9277.$$

Отсюда находим

$$\Delta H^* = 276993.62 \text{ Дж/моль},$$

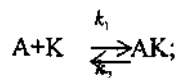
$$\Delta S^* = -85.038 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}.$$

Ответ:  $\Delta H^* = 276993.62 \text{ Дж/моль}$ ,  $\Delta S^* = -85.038 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ .

#### Задача № 10

Используя метод стационарных концентраций, выведите уравнение, определяющее скорость гомогенно-каталитической реакции  $A+B+K \rightarrow C+K$ . Гомогенно-каталитическая реакция протекает по следующему механизму:

1) образование промежуточного продукта АК в результате обратимого взаимодействия между катализатором и одним из исходных веществ:



2) образование активированного комплекса в результате взаимодействия промежуточного продукта со вторым компонентом реакции:  $AK+B \xrightarrow{k_3} (ABK)^*$ ;

3) образование конечных продуктов и регенерация катализатора:  $(ABK)^* \xrightarrow{k_4} C+K$ .

*Решение.*

Согласно теории активированного комплекса скорость реакции определяется скоростью его распада на конечные продукты:

$$\frac{dc}{dt} = k_4 [(ABK)^*]. \quad (1)$$

Определяем методом стационарной концентрации содержание активированного комплекса. Согласно этому методу в ходе протекания последовательных реакций устанавливается такой режим, когда скорость образования промежуточного продукта равна нулю. При этом предполагается, что концентрация промежуточного продукта постоянна и близка к нулевой. Такой режим называется стационарным.

Через некоторое время после начала процесса скорость накопления активированного комплекса будет

$$\frac{d(ABK)^*}{dt} = k_3[AK][B] - k_4(ABK)^* = 0. \quad (2)$$

Отсюда

$$\{(ABK)^*\} = \frac{k_3}{k_4} \{AK\}[B]. \quad (3)$$

Концентрацию промежуточного продукта [AK] выражаем через концентрацию исходных веществ. Согласно рассматриваемой схеме реакция накопления промежуточного продукта АК обратима, таким образом

$$\frac{d[AK]}{dt} = k_1[A][K] - k_2[AK] - k_3[AK][B] = 0. \quad (4)$$

Откуда находим

$$\{AK\} = \frac{k_1[A][K]}{k_2 + k_3[B]}. \quad (5)$$

Подставляя (5) в (3), затем полученное выражение в (1), находим выражение для скорости накопления продукта реакции:

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{k_2 + k_3 [B]} \cdot [K].$$

Из полученного уравнения видно, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора.

#### Задача № 11

Для реакции гидролиза метилгидроциннамата (S) в присутствие фермента химотрипсина (E) при 25°C и pH = 7,6 получены следующие данные:

$[S] \cdot 10^3$ моль·дм <sup>-3</sup>	30,8	14,6	8,57	4,60	2,24	1,28	0,32
Начальная скорость · 10 <sup>8</sup> , моль·дм <sup>-3</sup> ·с <sup>-1</sup>	20	17,5	15,0	11,5	7,5	5,0	1,5

Вычислить предельную скорость и константу Михаэлиса для этой реакции.

Решение.

Максимальная или предельная скорость  $\omega_{\max}$  реакции



достигается, если весь фермент связан в комплекс в виде ES (S - субстрат, E - фермент), то есть когда концентрация [ES] равна начальной концентрации фермента [E]. В этих условиях скорость реакции

$$\omega_{\max} = k_2[E]. \quad (2)$$

Скорость ферментативной реакции будет определяться соотношением

$$\omega = \frac{\omega_{\max}[S]}{K + [S]}, \quad (3)$$

где K - константа равновесия реакции (1).

Соотношение (3) носит название уравнения Михаэлиса, а константа равновесия K называется константой Михаэлиса.

Если взять обратные величины от обеих частей уравнения (3), то получим

$$\frac{1}{\omega} = \frac{K}{\omega_{\max}[S]} + \frac{1}{\omega_{\max}}. \quad (4)$$

Зависимость  $1/\omega$  от  $1/[S]$ , следовательно, линейна с тангенсом угла наклона, равным  $K/\omega_{\max}$ , и отрезком, отсекаемым на оси, равным  $1/\omega_{\max}$ . Уравнение (4) можно преобразовать до вида

$$\frac{\omega}{[S]} = \frac{\omega_{\max}}{K} - \frac{\omega}{K}. \quad (5)$$

Зависимость  $\omega/[S]$  от  $\omega$  представляет собой прямую с тангенсом угла наклона  $1/K$ . Отсекаемый на оси отрезок равен  $\omega_{\max}/K$ .

Составим таблицу:

$10^8 \cdot \omega$ , моль·дм <sup>-3</sup> ·с <sup>-1</sup>	20,0	17,50	15,00	11,50	7,50	5,00	1,50
$10^7 \cdot \omega^{-1}$ , дм <sup>3</sup> ·с·моль <sup>-1</sup>	0,500	0,571	0,667	0,870	1,33	2,00	6,67
$10^{-3} [S]^{-1}$ , дм <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup>	0,032	0,069	0,117	0,218	0,446	0,781	3,125
$10^{-5} \cdot \omega \cdot [S]^{-1}$ , с <sup>-1</sup>	0,650	1,20	1,75	2,50	3,35	3,90	4,70

Построим график в координатах  $\omega/[S] - 1/\omega$  (рис.1):

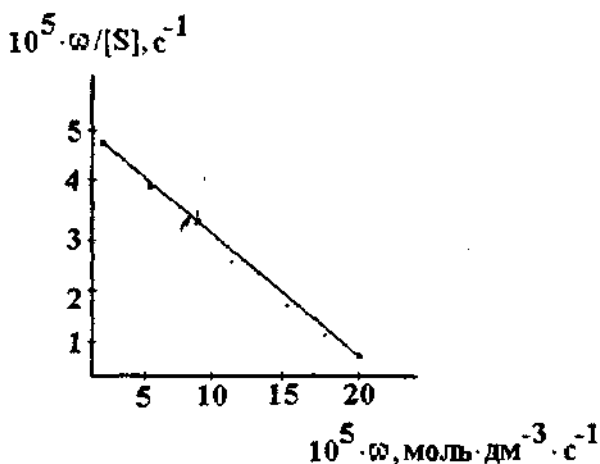


Рис. 1. Зависимость  $\omega/[S]$  от  $\omega$  для ферментативного гидролиза метилгидрокоричной кислоты

Из рисунка 1 находим значение  $1/K = \text{tg}$  угла наклона =  $-0,218 \cdot 10^3 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $\omega_{\text{max}}/K = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , что дает  $K = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  и  $\omega_{\text{max}} = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Таким образом, существует хорошее согласие результатов, полученных двумя методами.

Зависимость в координатах  $1/\omega$  от  $1/[S]$  также имеет линейный характер (рис.2):

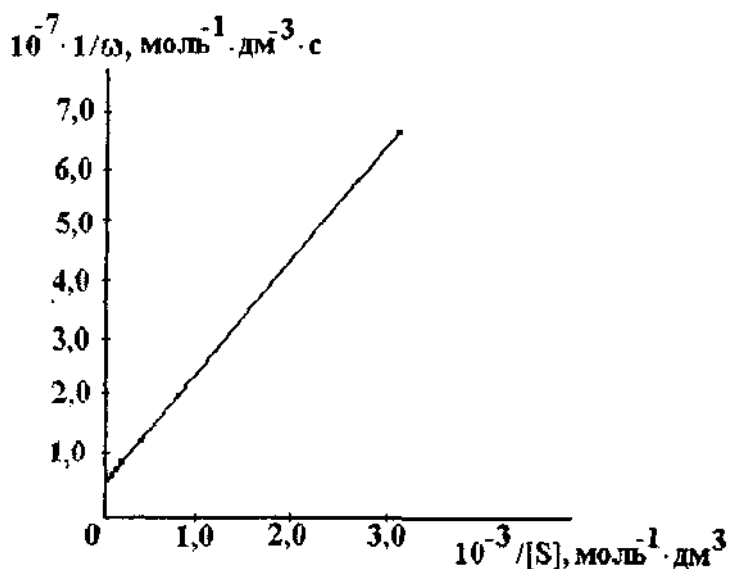


Рис. 2. Зависимость  $1/\omega$  от  $1/[S]$  для ферментативного гидролиза метилгидрокоричной кислоты

Тангенс угла наклона зависимости  $1/\omega - 1/[S] = K/\omega_{\max}$ , представленной на рисунке 2, равен  $1,98 \cdot 10^4$  с. Отрезок на оси ординат равен  $1/\omega_{\max} = 0,45 \cdot 10^7$  дм<sup>3</sup>·с·моль<sup>-1</sup>. Следовательно,

$$\omega_{\max} = 2,28 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{дм}^3 \cdot \text{с}^{-1},$$

$$\text{а } K = 4,51 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^3.$$

Ответ:  $\omega_{\max} = 2,28 \cdot 10^{-7}$  моль·дм<sup>3</sup>·с<sup>-1</sup>;  $K = 4,51 \cdot 10^{-3}$  моль·дм<sup>3</sup>.

## 8. Равновесие в растворах электролитов

### Задача №1

Рассчитать средний ионный коэффициент активности  $\gamma_{\pm}$  в 0,001 М водном растворе  $ZnSO_4$  при 298,2 К. Как изменится величина  $\gamma_{\pm}$  при замене воды как растворителя на этанол? Какова величина  $\gamma_{\pm}$  в водном растворе  $ZnSO_4$  с моляльностью  $m = 0,01$ ?

*Решение.*

Используем предельный закон теории Дебая-Хюккеля (первое приближение):

$$\lg \gamma_{\pm} = -A|z_+ \cdot z_-| \sqrt{I}.$$

Коэффициент А рассчитываем по формуле

$$A = \frac{1,8245 \cdot 10^6 \rho_0^{1/2}}{(\epsilon T)^{3/2}},$$

где  $\rho_0$  - плотность растворителя,  $\epsilon$  - диэлектрическая проницаемость. Коэффициент  $A \approx 0,511$ . Ионную силу раствора определяем

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i \cdot z_i^2,$$

где  $m_i$  - моляльная концентрация  $i$ -го иона,  $z_i$  - заряд иона.

$$I = \frac{1}{2} (0,001 \cdot 2^2 + 0,001 \cdot 2^2) = 0,004 \text{ Мн.}$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,511 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \sqrt{0,004} = -0,129; \quad \gamma_{\pm} = 0,741.$$

При замене воды на этанол коэффициент А становится равным 2,627.

$$\lg \gamma_{\pm} = -2,627 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \sqrt{0,004} = -0,665; \quad \gamma_{\pm} = 0,216.$$

При замене воды на неводный растворитель  $\gamma_{\pm}$  уменьшается.

Для расчета  $\gamma_{\pm}$  в 0,01 моляльном растворе используем второе приближение теории Дебая-Хюккеля:



$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{A \cdot |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \sqrt{I}}$$

Константа В для воды равна  $0,3287 \cdot 10^8$ ; эмпирическая константа а, имеющая смысл расстояния при максимальном сближении ионов, равна  $3,5 \cdot 10^{-8}$  см. Ионная сила раствора

$$I = \frac{1}{2} (0,01 \cdot 2^2 + 0,01 \cdot 2^2) = 0,04 \text{ Мн};$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -\frac{0,511 \cdot 2 \cdot 2 \cdot \sqrt{0,04}}{1 + 0,328 \cdot 10^8 \cdot 3,5 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt{0,04}} = -0,332;$$

$$\gamma_{\pm} = 0,466.$$

*Ответ:*  $\gamma_{\pm} = 0,741$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ; 0,001М);  $\gamma_{\pm} = 0,216$  (этанол; 0,001 М);  $\gamma_{\pm} = 0,466$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ; 0,01М).

#### Задача №2

Для водного раствора  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  с моляльной концентрацией 0,1 вычислить среднюю ионную моляльность  $m_{\pm}$  и среднюю ионную активность  $a_{\pm}$ . Справочное значение  $\gamma_{\pm} = 0,0458$ .

*Решение.*

Величину  $m_{\pm}$  вычисляем по уравнению

$$m_{\pm} = v_{\pm} \cdot m = \left( v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-} \right)^{1/v} \cdot m,$$

где  $v_+$  и  $v_-$  - число катионов и анионов, образующихся при диссоциации молекулы электролита,  $v$  - общее число ионов.

Величина  $m_{\pm} = (2^2 \cdot 3^3)^{1/5} \cdot 0,1 = 0,255 \text{ Мн}$ . Среднюю ионную активность находим по уравнению

$$a_{\pm} = m_{\pm} \cdot \gamma_{\pm} = 0,255 \cdot 0,0458 = 0,0117 \text{ Мн}.$$

*Ответ:*  $a_{\pm} = 0,0117 \text{ Мн}$ .

### Задача №3

Вычислить эффективный радиус  $r_{эфф}$  и время релаксации  $\theta$  ионной сферы 0,1 М водного раствора HCl при 298,2 К.  $\epsilon_{H_2O} = 78,6$ .

*Решение.*

$$r_{эфф} = 1,988 \cdot 10^{-10} \cdot \left( \frac{\epsilon T}{1} \right)^{1/2} = 1,988 \cdot 10^{-10} \left( \frac{78,6 \cdot 298,2}{0,1} \right)^{1/2} = 9,6 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 9,64 \text{ \AA}.$$

$$\theta = \frac{71,3 \cdot 10^{-10}}{m \cdot z \cdot \lambda_{\infty}} = \frac{71,3 \cdot 10^{-10}}{0,1 \cdot 1 \cdot (349,8 + 76,3)} = 1,67 \cdot 10^{-8} \text{ с}.$$

Величина  $\lambda_{\infty}$  рассчитывалась по закону Кольрауша как сумма подвижностей ионов  $\lambda_{H^+}$  и  $\lambda_{Cl^-}$ .

*Ответ:*  $r_{эфф} = 9,64 \text{ \AA}$ ,  $\theta = 1,67 \cdot 10^{-8}$ .

9. Неравновесные явления в растворах электролитов.  
Электропроводность

Задача №1

После электролиза раствора  $\text{CdCl}_2$ , содержащего 0,202% хлор-ионов, с кадмиевым анодом и платиновым катодом анолит массой 33,59 г содержал 0,0802 г хлор-ионов, а в серебряном кулонометре выделилось 0,0666 г серебра. Найти числа переноса  $t_+$  и  $t_-$ .

*Решение.*

Составим материальный баланс для анодного пространства при прохождении 1 F электричества в предположении, что  $\text{Cl}^-$  - ионы на электроде не окисляются.

В электролит в соответствии с электрохимической реакцией  $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\bar{e}$  перейдет 1 г-экв  $\text{Cd}^{2+}$ . Уйдет вследствие миграции  $t_+$  г-экв  $\text{Cd}^{2+}$  и поступит  $t_-$  г-экв  $\text{Cl}^-$ . Таким образом для анолита имеем  $(1 - t_+)$  г-экв  $\text{Cd}^{2+} + t_-$  г-экв  $\text{Cl}^- = t_-$  г-экв  $\text{CdCl}_2$ . Число переноса  $\text{Cl}^-$  - ионов найдем по

формуле  $t_{\text{Cl}^-} = \frac{Q_{\text{Cl}^-}}{Q}$ , где  $Q_{\text{Cl}^-}$  - электричество, перенесенное  $\text{Cl}^-$  - ионами,  $Q$  - общее количество пропущенного электричества.

$$Q_{\text{Cl}^-} = \frac{(m_k - m_n) \cdot F \cdot z}{A_{\text{Cl}^-}} = \frac{(0,0802 - 0,0678) \cdot 9,65 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{35,5} = 33,70 \text{ Кл,}$$

где  $m_n$  и  $m_k$  - масса  $\text{Cl}^-$  - ионов до и после электролиза.

$$m_n = \frac{0,202 \cdot 33,59}{100} = 0,0678 \text{ г.}$$

$$\text{По закону Фарадея, } Q = \frac{m_{\text{Ag}} \cdot F \cdot z}{A_{\text{Ag}^+}} = \frac{0,0666 \cdot 9,65 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{107,87} = 59,58 \text{ Кл.}$$

$$\text{Тогда } t_- = \frac{33,70}{59,58} = 0,57 \text{ и } t_+ = 1 - t_- = 0,43.$$

*Ответ:*  $t_- = 0,57$ ,  $t_+ = 0,43$ .

Задача №2

Для масляной кислоты при разведении  $V = 64$  л удельная электролитическая проводимость  $\kappa = 1,812 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$ . Предельная молярная электрическая проводимость (подвижность) катиона  $\lambda_{\infty}^+$  и аниона  $\lambda_{\infty}^-$  равна соответственно 349,8 и 28,8  $\text{см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Определить степень

диссоциации, константу диссоциации кислоты и pH раствора.

*Решение.*

Разведение  $V$  соответствует объему раствора, в котором содержится 1 эквивалент вещества (г), тогда концентрация раствора кислоты будет

равна  $c = \frac{1}{64} = 0,0156$  н. Найдем для этого раствора величину  $\lambda$ :

$$\lambda = \kappa \cdot V \cdot 10^3 = (\kappa \cdot 10^3) / c = \frac{1,812 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3}{0,0156} = 11,6 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

По закону Кольрауша определим молярную электрическую проводимость бесконечно разбавленного раствора  $\lambda^\infty = \lambda_+^\infty + \lambda_-^\infty = 349,8 + 28,8 = 378,6 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Степень диссоциации находится из

$$\text{соотношения } \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{11,6}{378,6} = 0,0306.$$

Далее по закону разведения Оствальда рассчитываем константу диссоциации кислоты:

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)} = \frac{(0,0306)^2 \cdot 0,0156}{(1 - 0,0306)} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Наконец, определим pH раствора:

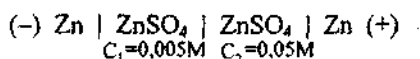
$$\text{pH} = -\lg a(\text{H}) = -\lg c \cdot \alpha = -\lg 0,0156 \cdot 0,0306 = 3,32.$$

Принимаем, что в разбавленных водных растворах в пределах  $\text{pH} = 1-14$  коэффициент активности  $\gamma(\text{H}) = 1$ .

## 10. Гетерогенное электрохимическое равновесие

### Задача №1

Вычислить ЭДС концентрационного элемента с учетом диффузионного потенциала при 298,2 К:



*Решение.*

Элемент состоит из двух одинаковых электродов, погруженных в растворы разной концентрации, на границе которых возникает диффузионный потенциал. Найдем в справочнике величины  $\gamma_{\pm}$  для растворов  $\text{ZnSO}_4$  с концентрацией 0,005 М ( $\gamma_{\pm}=0,477$ ) и соответственно для 0,05 М раствора  $\text{ZnSO}_4$  ( $\gamma_{\pm}=0,202$ ), а также подвижности ионов  $\lambda_{+}=54,0$  и  $\lambda_{-}=80,0 \text{ см}^2 \cdot \text{Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Определим ЭДС элемента, используя формулу Нернста для электродов 1-го рода:

$$E = \varphi_{+} - \varphi_{-} = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{0,059}{2} \cdot \lg \frac{0,05 \cdot 0,202}{0,005 \cdot 0,477} = 0,0185 \text{ В.}$$

Величину  $\varphi_d$  находим по формуле Планка-Гендерсона:

$$\varphi_d = \frac{RT}{zF} \cdot \frac{\lambda_{-}^{\infty} - \lambda_{+}^{\infty}}{\lambda_{-}^{\infty} + \lambda_{+}^{\infty}} \cdot \ln \frac{a_2}{a_1},$$

$$\varphi_d = \frac{0,059}{2} \cdot \frac{80,0 - 54,0}{80,0 + 54,0} \cdot \lg \frac{0,05 \cdot 0,202}{0,005 \cdot 0,477} = 0,0036 \text{ В.}$$

Поскольку направление электрического поля на границе двух растворов совпадает с направлением поля между электродами, общую ЭДС элемента найдем как сумму

$$E = \varphi_{+} - \varphi_{-} + \varphi_d = 0,0185 + 0,0036 = 0,0221 \text{ В.}$$

*Ответ:*  $E = 0,0221 \text{ В.}$

### Задача №2

Определить ЭДС электрохимической цепи при 298,2 К:



без учета диффузионного потенциала. Давление водорода  $P_{\text{H}_2} = 0,85 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ; нормальное давление  $1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Справочные значения  $\gamma_{\pm}$  в 0,1 М растворе HCl и в 1 М растворе KCl равны соответственно 0,796 и 0,604.

*Решение.*

Цепь состоит из газового (водородного) электрода и хлорсеребряного (электрод 2-го рода). Используя соответствующие формулы Нернста, найдем их потенциалы:

$$\varphi_{\text{H}^+, \text{H}_2} = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} = 0,059 \cdot \lg \frac{0,1 \cdot 0,796}{\left( \frac{0,85 \cdot 10^5}{1,013 \cdot 10^5} \right)^{1/2}} = -0,0626 \text{ В.}$$

$$\varphi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl, Ag}} = \varphi_{\text{Cl}^-, \text{AgCl, Ag}}^0 - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{Cl}^-} = 0,222 - 0,059 \cdot \lg(1 \cdot 0,604) = 0,2349 \text{ В.}$$

ЭДС цепи равна  $E = \varphi_+ - \varphi_- = 0,2349 - (-0,0626) = 0,2975 \text{ В.}$

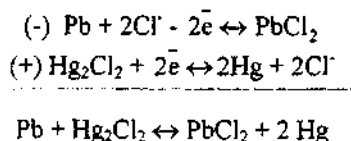
*Ответ:*  $E = 0,2975 \text{ В.}$

### Задача №3

Рассчитать  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  реакции, протекающей в электрохимической цепи  $\text{Pb, PbCl}_2 \left| \text{KCl} \right| \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}$ , если при 298 К ЭДС равна 0,536 В, а температурный коэффициент  $dE/dT = 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ В/К}$ .

*Решение.*

Цепь состоит из двух электродов 2-го рода. Напишем электродные реакции и общую реакцию, протекающую в цепи:



Рассчитаем  $\Delta G = w' = -zFE = -2 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \cdot 0,536 = -103,45$  кДж/моль.  
 Величина

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = zF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = 2 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \cdot 1,45 \cdot 10^{-4} = 27,99 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Наконец, определим  $\Delta H$  — теплоту реакции в условиях полной необратимости процесса, например, вне электрохимического элемента:  
 $\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -103,45 + 298 \cdot 27,99 \cdot 10^{-3} = -95,11$  кДж/моль. Обратимая работа элемента сопровождается тепловым эффектом  $q = \Delta H + w' = -95,11 - 103,45 = -198,56$  кДж/моль.

Ответ:  $\Delta G = -103,45$  кДж/моль;  $\Delta S = 27,99$  Дж/(моль·К);  
 $\Delta H = -95,11$  кДж/моль.

#### Задача №4

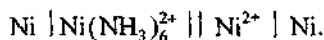
Определить константу образования комплекса  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  при 298,2 К.

Решение.

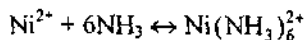
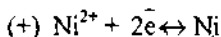
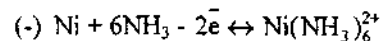
Стандартная величина  $E^0$  обратимой электрохимической цепи связана с константой равновесия  $K$  реакции, идущей в цепи, соотношением

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \cdot \ln K = \frac{0,059}{z} \cdot \lg K.$$

Составим электрохимическую цепь:



Запишем электродные реакции и общую реакцию в цепи:



Найдем  $E^0$  как разность стандартных потенциалов электродов  $\varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,23$  В и  $\varphi_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,48$  В:

$$E^0 = -0,23 - (-0,48) = 0,25 \text{ В.}$$

Величину  $K$  рассчитываем из соотношения

$$0,25 = \frac{0,059}{2} \cdot \lg K, \quad K = 2,98 \cdot 10^8.$$

Ответ:  $K = 2,98 \cdot 10^8$ .

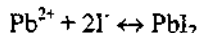
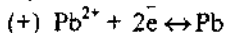
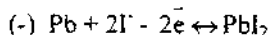
#### Задача №5

Определить ПР соли  $\text{PbI}_2$ .

Решение.

ПР может рассматриваться как константа равновесия в гетерогенной системе раствор-твердая фаза. Составим электрохимическую цепь  $\text{Pb}, \text{PbI}_2 \mid \Gamma \parallel \text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$ .

Запишем электродные реакции и общую реакцию в цепи:



Найдем  $E^0$  как разность стандартных потенциалов электродов:

$$\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = -0,126 \text{ В} \text{ и } \varphi_{\text{PbI}_2/\Gamma}^0 = -0,365 \text{ В:}$$

$$E^0 = -0,126 - (-0,365) = 0,239 \text{ В.}$$

Величину  $K$  рассчитываем из соотношения

$$0,239 = \frac{0,059}{2} \cdot \lg K, \quad K = 1,26 \cdot 10^8.$$

Однако полученная константа равновесия, как это следует из уравнения



общей реакции в цепи, представляет собой соотношение

$$K = \frac{1}{[\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{I}^-]^2} = \frac{1}{\text{ПР}}$$

Таким образом,  $\text{ПР}(\text{PbI}_2) = 7,9 \cdot 10^{-9}$  (моль/л)<sup>3</sup>.

Ответ:  $\text{ПР}(\text{PbI}_2) = 7,9 \cdot 10^{-9}$  (моль/л)<sup>3</sup>.

#### Задача №6

ЭДС электрохимической цепи  
 $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \left| \text{KCl} \right| \text{исследуемый раствор} \left| \text{хингидронный электрод} \right.$   
с=1 и

равна 0,121 В. Каков рН исследуемого раствора?

*Решение.*

Электрохимическая цепь составлена из индикаторного хингидронного электрода (хг) и каломельного электрода (кэ) сравнения. ЭДС цепи равна

$$E = \varphi_{\text{хг}} - \varphi_{\text{кэ}} = \varphi_{\text{хг}}^0 - 0,059 \text{ рН} - \varphi_{\text{кэ}} \quad \text{и}$$

$$\text{рН} = \frac{\varphi_{\text{хг}}^0 - \varphi_{\text{кэ}} - E}{0,059}$$

Стандартный потенциал хингидронного электрода  $\varphi_{\text{хг}}^0 = 0,699$  В и  $\varphi_{\text{кэ}} = 0,282$  В.

$$\text{рН} = \frac{0,699 - 0,282 - 0,121}{0,059} = 5,02$$

Ответ: рН = 5,02.

## 11. Электрохимическая кинетика

### Задача №1

Зависимость перенапряжения  $\eta$  от плотности тока  $i$  для двухэлектронной катодной реакции при 298,2 К следующая:

$i \cdot 10^4, \text{A/cm}^2$	2	10	20	50	120	200
$-\eta, \text{В}$	0,212	0,258	0,277	0,307	0,326	0,341

Определить константы  $a$  и  $b$  в уравнении Тафеля, а также кинетические параметры  $\beta$  и  $i_0$ .

*Решение.*

При перенапряжении катодного процесса, превышающем 0,1 В, имеет место тафелевская зависимость

$$\eta = a - b \lg i.$$

$$\text{Здесь константы } b = \frac{2,3 \cdot RT}{\beta \cdot z \cdot F} \text{ и } a = \frac{2,3 \cdot RT}{\beta \cdot z \cdot F} \cdot \lg i_0 = b \cdot \lg i_0,$$

где  $i_0$  - плотность тока обмена и  $\beta$  - коэффициент переноса электрона.

Построив график в координатах  $\eta - \lg i$  или методом МНК, определим константы

$$a = -0,45 \text{ В и } b = 0,064 \text{ В.}$$

Величины  $\beta$  и  $i_0$  рассчитываем как

$$\beta = \frac{2,3 \cdot RT}{b \cdot z \cdot F} = \frac{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298,2}{0,064 \cdot 2 \cdot 9,65 \cdot 10^4} = 0,46;$$

$$\lg i_0 = \frac{a}{b} = -\frac{0,45}{0,064} = -7 \text{ и } i_0 = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2.$$

*Ответ:*  $a = -0,45 \text{ В}$ ;  $b = 0,064 \text{ В}$ ;  $\beta = 0,46$ ;  $i_0 = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ .

### Задача №2

Вычислить  $i$  анодного растворения никеля при 25°C, если  $\eta$  на аноде равно 0,1 В;  $i_0 = 1 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  и коэффициент переноса  $\alpha = 0,5$ .

*Решение.*

В условиях лимитирующей электрохимической реакции  $i_a$  рассчитывается по уравнению поляризационной зависимости Фольмера:

$$i_a = i_0 \cdot \exp \frac{\alpha \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta_a = 1 \cdot 10^{-8} \cdot \exp \left( \frac{0,5 \cdot 2 \cdot 9,65 \cdot 10^4}{8,314 \cdot 298,2} \cdot 0,1 \right) = 4,92 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2.$$

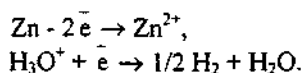
*Ответ:*  $i_a = 4,92 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ .

### Задача №3

Пластика из технического цинка площадью  $20 \text{ см}^2$  за 30 мин уменьшилась в весе на  $0,1464 \text{ г}$  в растворе  $1 \text{ н}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При этом выделился водород объемом  $V_{\text{H}_2} = 50,1 \text{ мл}$  в пересчете на н. у. Рассчитать весовой  $K_m$ , объемный  $K_v$  и токовый  $i$  показатели коррозии.

*Решение.*

Цинк в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  корродирует по электрохимическому механизму в соответствии с двумя сопряженными реакциями:



Весовой показатель определяется по убыли массы  $\Delta m$  образца в единицу времени на единицу поверхности:

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau} = \frac{0,1464}{20 \cdot 10^{-4} \cdot 30 \cdot 60} = \frac{0,1464}{3,6} = 4,067 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}.$$

Количество прокорродировавшего металла эквивалентно объему выделившегося водорода, соответственно объемный показатель

$$K_v = \frac{V_{\text{H}_2}}{S \cdot \tau} = \frac{50,1}{3,6} = 13,9 \frac{\text{мл}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}.$$

Токковый показатель коррозии можно рассчитать из величины  $K_m$ :

$$i = \frac{K_m}{k_3} = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau \cdot k_3},$$

где  $k_3$  - электрохимический эквивалент металла, здесь  $k_3 = \frac{M_{\text{Zn}}}{2F}$ .

$$i = \frac{4,067 \cdot 10^{-2}}{65,38 / (2 \cdot 96484)} = 120 \text{ А/м}^2.$$

*Ответ:*  $K_m = 4,067 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}}$ ;  $K_v = 13,9 \text{ мл/м}^2 \cdot \text{с}$ ;  $i = 120 \text{ А/м}^2$ .

#### Задача №4

При получении 16,6 г гальванического цинкового покрытия через электролизер пропустили ток силой  $I=24$  А в течение 40 мин. Определить выход по току  $V_t$  электрохимического процесса.

*Решение.*

По закону Фарадея на катоде должен выделиться осадок массой  $m_t$ :

$$m_t = \frac{I \cdot t \cdot M}{z \cdot F} = \frac{24 \cdot 40 \cdot 60 \cdot 65,38}{2 \cdot 96484} = 19,5 \text{ г.}$$

На практике масса получаемого покрытия ( $m_{np}$ ) меньше вследствие протекания химических и побочных электрохимических реакций. Эффективность электрохимического процесса оценивается величиной  $V_t$ :

$$V_t = \frac{m_{np}}{m_t} \cdot 100 = \frac{16,6}{19,5} \cdot 100 = 84,6 \text{ \%}$$

*Ответ:*  $V_t = 84,6 \text{ \%}$ .

#### Задача №5

В растворе 1н  $\text{CuSO}_4$  и 0,1н  $\text{H}_2\text{SO}_4$  проводят электролиз с медным катодом и платиновым анодом. Можно ли провести осаждение меди без выделения водорода?

*Решение.*

При электролизе на катоде идет процесс восстановления  $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$  ( $\varphi_p=0,34$  В) практически без перенапряжения. На инертном аноде выделяется кислород  $2\text{H}_2\text{O} - 4\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ , равновесный потенциал  $\varphi_p = \varphi^0 - 0,059\text{pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 1 = 1,17$  В. Перенапряжение этой реакции на платине  $\eta_{\text{O}_2} = 0,46$  В. При этом образуется цепь  $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 || \text{H}_2\text{SO}_4 | \text{O}_2, \text{Pt}$ . Для этой цепи напряжение разложения  $U_p = (\varphi_{p,a} - \varphi_{p,k}) + (\eta_a + \eta_k) = 1,17 - 0,34 + 0,46 = 0,83$  В.

На катоде может выделяться водород по реакции  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$

( $\varphi_p = -0,59$  рН =  $-0,06$  В). Перенапряжение  $\eta_{H_2}$  на меди определяется по формуле Тафеля:  $\eta_{H_2} = a + b \lg i = 0,87 + 0,12 \lg i = 0,75$  В при  $i = 0,1$  А/см<sup>2</sup>. В этом случае образуется цепь Cu, H<sub>2</sub> | H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | O<sub>2</sub>, Pt, для нее  $U_p = 1,17 - (-0,06) + 0,46 + 0,75 = 2,44$  В. При сравнении величин  $U_p$  очевидно, что при напряжении на электролизере, на превышающем 2,4 В, можно выделить медь из раствора без побочной реакции выделения водорода.

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Идеальные и реальные газы .....	3
2. Теплота, работа. Законы термодинамики .....	6
3. Применение уравнения Клапейрона и Клаузиуса-Клапейрона к фазовым переходам первого рода .....	13
4. Химическое равновесие .....	16
5. Растворы .....	24
6. Статистическая термодинамика .....	30
7. Кинетика и катализ .....	40
8. Равновесие в растворах электролитов .....	56
9. Неравновесные явления в растворах электролитов. Электропроводность .....	59
10. Гетерогенное электрохимическое равновесие .....	61
11. Электрохимическая кинетика .....	66

Печатается в авторской редакции

Компьютерная верстка, макет Е.А.Колосова

Л.Р. № 020316 от 04.12.96. Подписано в печать 29.05.2001. Формат 60x84/16. Бумага  
офсетная. Усл. печ. л. 4,2. уч.-изд. л.4,5. Тираж 150 экз. Заказ № 649  
Издательство «Самарский университет», 443011,  
г. Самара, ул. Акад. Павлова, 1  
УОП СамГУ, ПЛД № 67-43 от 19.02.98.