

6. ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ

6.1. ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

В процессе изучения дисциплины студент должен выполнить _____ домашних заданий. Номер варианта домашнего задания и сроки сдачи определяются преподавателем. График выполнения домашних заданий студент получает у лектора потока в начале семестра.

Решения задач должны быть кратко и точно обоснованы. При решении задач следует приводить весь ход решения и математические преобразования. Каждая работа аккуратно оформляется. Для замечаний преподавателя нужно оставить достаточно широкие поля (не менее трех сантиметров). Обязательно дать номер варианта, номер задачи, полное и краткое условия задачи. Задачи приводятся в том порядке, в котором они указаны в задании. Работы должны быть датированы, подписаны студентом и представлены преподавателю для проверки.

Если домашняя работа не зачтена, то нужно исправить решение в соответствии с указаниями преподавателя, и подать работу на повторную проверку. Исправления следует выполнять в конце работы под заголовком «Работа над ошибками», указывая номер исправляемого задания.

6.2. ТЕМЫ ДОМАШНИХ ЗАДАНИЙ

№	Тема
1.	Расчет термодинамических параметров химических реакций
2.	Расчет константы равновесия при заданной температуре
3.	Расчет равновесного состояния химической реакции
4.	Двухкомпонентные диаграммы состояния жидкость-газ
5.	Двухкомпонентные диаграммы состояния жидкость-твердое
6.	Трехкомпонентные диаграммы состояния жидкость-твердое
7.	Водно-солевые диаграммы

6.3. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

6.3.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Согласно закону Гесса тепловой эффект реакции не зависит от пути процесса, а определяется только начальным и конечным состояниями системы при условии, что давление и объем в течение всего процесса остаются постоянными, а температура начала и конца процесса одинакова.

Из закона Гесса следует уравнение расчета теплового эффекта химической реакции:

$$\Delta_r H_T^\circ = \sum \nu_k \Delta_f H_{T,k}^\circ - \sum \nu_i \Delta_f H_{T,i}^\circ,$$

где ν – стехиометрический коэффициент; индекс i относится к исходным веществам, индекс k – к продуктам реакции. $\Delta_f H_T^\circ$ – тепловой эффект образования вещества, приведенный к стандартным условиям при температуре T .

За стандартные условия принято состояние вещества в чистом виде при давлении 1 атм. Стандартное состояние вещества отмечается верхним индексом «°». Тепловые эффекты образования веществ для температуры 298 К приводятся в справочной литературе.

При расчете тепловых эффектов химических реакций, протекающих в водных растворах, следует учитывать диссоциацию химических соединений. Для этого следует перейти от молекулярного уравнения реакции к сокращенному ионному уравнению. При составлении ионного уравнения реакции нужно учитывать, что малорастворимые соединения, слабые электролиты (кислоты, основания), оксиды, газообразные вещества на ионы не диссоциируют. Для тех химических соединений, которые диссоциируют в растворе, в расчетах нужно использовать стандартные теплоты образования соответствующих ионов, а для тех, которые не диссоциируют – стандартные теплоты образования соединений.

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры описывается уравнением

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT,$$

Под интегралом находится зависимость теплоемкости от температуры, которая выражается уравнением:

$$\Delta_r C_p = \Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^{-2},$$

Коэффициенты a, b, c, c' определяют из эксперимента или на основании молекулярно-статистических расчетов и приводят в справочной литературе. $\Delta_r a$, $\Delta_r b$ и $\Delta_r c'$ (или $\Delta_r c$ для органических соединений) вычисляют по закону Гесса.

Для определения направления протекания процесса пользуются величиной энергии Гиббса ΔG . Энергия Гиббса складывается из изменения энтальпии процесса и так называемого энтропийного фактора:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где ΔS – изменение энтропии.

Если $\Delta G < 0$, то считается, что процесс термодинамически возможен.

Для изолированных систем энтропия является одним из критериев возможности протекания процесса.

Для расчета изменения энтропии в ходе химической реакции применим закон Гесса:

$$\Delta_r S_T^0 = \sum \nu_k S_{T,k}^0 - \sum \nu_i S_{T,i}^0,$$

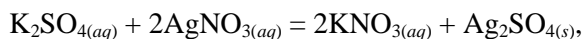
где ν – стехиометрический коэффициент; индекс i относится к исходным веществам, индекс k – к продуктам реакции. S_T^0 – энтропия образования вещества, приведенная к стандартным условиям при температуре T .

Зависимость изменения энтропии химической реакции от температуры описывается уравнением:

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT.$$

6.3.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

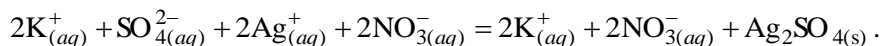
Пример 1. Вычислить тепловой эффект и изменение энергии Гиббса реакции



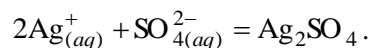
протекающей в водном растворе, при 298 К.

Решение. Для решения задачи следует перейти от молекулярного уравнения реакции к сокращенному ионному уравнению. При составлении ионного уравнения реакции следует учитывать, что малорастворимые соединения, слабые электролиты (кислоты, основания), оксиды, газообразные вещества на ионы не диссоциируют.

1. Составить полное ионное уравнение для этой реакции, учитывая, что хлорид серебра относится к малорастворимым соединениям (осадок):



2. Сократив одинаковые компоненты по обе стороны уравнения, получить сокращенное ионное уравнение:



3. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}$	$\text{Ag}_{(aq)}^+$	$\text{SO}_{4(aq)}^{2-}$
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	-715,88	105,75	-909,26
$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль			

4. Составить уравнение для расчета теплового эффекта реакции и выполнить необходимые вычисления:

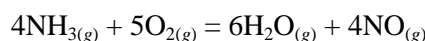
$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= \Delta_f H_{298}^0(\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}) - [2\Delta_f H_{298}^0(\text{Ag}_{(aq)}^+) + \Delta_f H_{298}^0(\text{SO}_{4(aq)}^{2-})] = \\ &= -715,88 - [2 \cdot 105,75 + (-909,26)] = -18,12 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

5. Составить уравнение для расчета изменения энергии Гиббса реакции и выполнить необходимые вычисления

$$\Delta_r G_{298}^{\circ} = \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Ag}_2\text{SO}_{4(s)}) - [2\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Ag}_{(aq)}^+) + \Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{SO}_{4(aq)}^{2-})] =$$

$$= -715,88 - [2 \cdot 105,75 + (-909,26)] = -18,12 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 2. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции



при 298 К.

Решение. 1. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{NO}_{(g)}$
$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	-45,94	0	-241,81	91,26
S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	192,66	205,04	188,72	210,64

2. Составить уравнение для расчета теплового эффекта реакции и выполнить необходимые вычисления:

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = [6\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NO}_{(g)})] - [4\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NH}_{3(g)}) + 5\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(g)})] =$$

$$= [6 \cdot (-241,81) + 4 \cdot 91,26] - [4 \cdot (-45,94) + 5 \cdot 0] = -902,06 \text{ кДж/моль.}$$

3. Составить уравнение для расчета изменения энтропии реакции в соответствии с законом Гесса и выполнить необходимые вычисления:

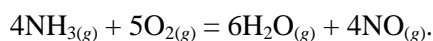
$$\Delta_r S_{298}^{\circ} = [6S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4S_{298}^{\circ}(\text{NO}_{(g)})] - [4S_{298}^{\circ}(\text{NH}_{3(g)}) + 5S_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(g)})] =$$

$$= [6 \cdot 188,72 + 4 \cdot 210,64] - [4 \cdot 192,66 + 5 \cdot 205,04] = 179,04 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

4. Вычислить изменение энергии Гиббса, учитывая разность в размерности теплового эффекта и энтропии:

$$\Delta_r G_{298}^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} - T\Delta_r S_{298}^{\circ} = -902,06 - 298 \cdot 179,04 \cdot 10^{-3} = -955,41 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 3. Вычислить изменение энергии Гиббса при 850 К для реакции



Решение. 1. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{NH}_{3(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{NO}_{(g)}$
$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	-45,94	0	-241,81	91,26
S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	192,66	205,04	188,72	210,64
a , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	29,80	31,46	30,00	29,58
$b \cdot 10^3$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	25,48	3,39	10,71	3,85
$c' \cdot 10^{-5}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	-1,67	-3,77	0,33	-0,59

2. Пользуясь законом Гесса, найти изменение коэффициентов теплоемкости в ходе процесса:

$$\Delta_r a = [6a(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4a(\text{NO}_{(g)})] - [4a(\text{NH}_{3(g)}) + 5a(\text{O}_{2(g)})] =$$

$$= (6 \cdot 30,00 + 4 \cdot 29,58) - (4 \cdot 29,80 + 5 \cdot 31,46) = 21,82 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_r b = [6b(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4b(\text{NO}_{(g)})] - [4b(\text{NH}_{3(g)}) + 5b(\text{O}_{2(g)})] =$$

$$= [(6 \cdot 10,71 + 4 \cdot 3,85) - (4 \cdot 25,48 + 5 \cdot 3,39)] \cdot 10^{-3} = -39,21 \cdot 10^{-3} \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_r c'_{298} = [6c'(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4c'(\text{NO}_{(g)})] - [4c'(\text{NH}_{3(g)}) + 5c'(\text{O}_{2(g)})] =$$

$$= [(6 \cdot 0,33 + 4 \cdot (-0,59)) - (4 \cdot (-1,67) + 5 \cdot (-3,77))] \cdot 10^5 = 25,15 \cdot 10^5 \text{ Дж·моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

3. Вычислить тепловой эффект реакции при 850 К:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_T^0 &= \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_P dT = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T (\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^{-2}) dT = \\ &= \Delta_r H_{298}^0 + \Delta_r a(T - 298) + \frac{\Delta_r b}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta_r c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= -902,06 \cdot 10^3 + 21,82 \cdot (850 - 298) - \frac{39,21 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (850^2 - 298^2) - 25,15 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{850} - \frac{1}{298} \right) = \\ &= -896,96 \text{ кДж/моль.}\end{aligned}$$

4. Вычислить изменение энтропии реакции при 850 К:

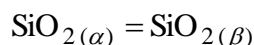
$$\begin{aligned}\Delta_r S_T^0 &= \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P}{T} dT = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r a + \Delta_r bT + \Delta_r c'T^{-2}}{T} dT = \\ &= \Delta_r S_{298}^0 + \Delta_r a \ln \frac{T}{298} + \Delta_r b(T - 298) - \frac{\Delta_r c'}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{298^2} \right) = \\ &= 179,04 + 21,82 \cdot \ln \frac{850}{298} - 39,21 \cdot 10^{-3} \cdot (850 - 298) - \frac{25,15 \cdot 10^5}{2} \cdot \left(\frac{1}{850^2} - \frac{1}{298^2} \right) = 192,74 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.\end{aligned}$$

5. Вычислить изменение энергии Гиббса, учитывая размерности теплового эффекта и энтропии:

$$\Delta G_{850}^0 = \Delta_r H_{850}^0 - T \Delta_r S_{850}^0 = -896,96 - 850 \cdot 192,74 \cdot 10^{-3} = -1060,789 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 4. Вычислить количество теплоты и объем пропана (н.у.), необходимые для нагревания 1 кг кварца от 25 до 800 °С (тепловой эффект горения пропана учитывать как для 25 °С).

Решение. 1. По справочным данным устанавливают наличие или отсутствие изменения фазовой модификации нагреваемого вещества. При температуре 573 °С кварц меняет кристаллическую модификацию:



2. Из краткого справочника физико-химических величин выписывают значения коэффициентов теплоемкости и теплового эффекта фазового перехода.

вещество	a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$	ΔH
	Дж/(моль·К)				кДж/моль
$\text{SiO}_{2(\alpha)}$	46,99	34,31	0	-11,30	$\Delta_{tr} H_{846}^{\alpha \rightarrow \beta} = 0,630$
$\text{SiO}_{2(\beta)}$	60,29	8,12	0	0	

3. При наличии фазового превращения вещества расчет количества теплоты ведут по формуле:

$$Q_p = n \cdot \left(\Delta_\alpha H_{T_i}^{T_{tr}} + \Delta_{tr} H_{T_{tr}}^{\alpha \rightarrow \beta} + \Delta_\beta H_{T_{tr}}^{T_k} \right).$$

В отсутствие фазовых превращений тепловой эффект при нагревании вещества рассчитывают по формуле

$$\Delta H_{T_i}^{T_k} = \int_{T_i}^{T_k} C_P dT = \int_{T_i}^{T_k} (a + bT + c'T^{-2}) dT = a \cdot (T_k - T_i) + \frac{b}{2} \cdot (T_k^2 - T_i^2) - c' \cdot \left(\frac{1}{T_k} - \frac{1}{T_i} \right)$$

4. Рассчитывают теплоту нагревания α -модификации кварца

$$\Delta_{\alpha} H_{298}^{846} = \left[a \cdot (846 - 298) + \frac{b}{2} \cdot (846^2 - 298^2) - c' \cdot \left(\frac{1}{846} - \frac{1}{298} \right) \right] \cdot 10^{-3} \text{ (кДж/моль)} =$$

$$= \left[46,99 \cdot (846 - 298) + \frac{34,31 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (846^2 - 298^2) + 11,3 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{846} - \frac{1}{298} \right) \right] \cdot 10^{-3} =$$

$$= 25,75 + 10,75 - 2,46 = 34,04 \text{ кДж/моль.}$$

5. Рассчитывают теплоту нагревания β -модификации кварца

$$\Delta_{\beta} H_{846}^{1073} = \left[a \cdot (1073 - 846) + \frac{b}{2} \cdot (1073^2 - 846^2) \right] \cdot 10^{-3} \text{ (кДж/моль)} =$$

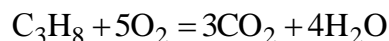
$$= \left[60,29 \cdot (1073 - 846) + \frac{8,12 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (1073^2 - 846^2) \right] \cdot 10^{-3} = 13,69 + 17,45 = 31,14 \text{ кДж/моль.}$$

6. Рассчитывают количество теплоты:

$$Q_{\text{SiO}_2} = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{SiO}_2}} \cdot \left(\Delta_{\alpha} H_{T_i}^{T_{tr}} + \Delta_{tr} H_{T_{tr}}^{\alpha \rightarrow \beta} + \Delta_{\beta} H_{T_{tr}}^{T_k} \right) =$$

$$= \frac{1000}{60} \cdot (34,04 + 0,63 + 31,14) = 16,67 \cdot 65,81 = 1097,05 \text{ кДж}$$

7. Составляют реакцию горения теплоносителя (пропана)



8. Из краткого справочника физико-химических величин выписать данные, необходимые для расчета теплового эффекта горения пропана

Компонент	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{r})$	$\text{O}_2(\text{r})$	$\text{CO}_2(\text{r})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{r})$
$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	-103,85	0	-393,51	-241,81

9. Согласно закону Гесса составить формулу расчета теплового эффекта горения пропана и выполнить вычисления

$$\Delta_r H_{298}^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_8) = [4 \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + 3 \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CO}_2)] - [5 \cdot \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{O}_2) + \Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_8)] =$$

$$= [4 \cdot (-241,81) + 3 \cdot (-393,51)] - [5 \cdot 0 + (-103,85)] = -2147,77 + 103,85 = -2043,92 \text{ кДж/моль.}$$

10. По формуле

$$Q = -n \cdot \Delta_r H$$

вычислить количество вещества пропана

$$n_{\text{C}_3\text{H}_8} = -\frac{Q_{\text{SiO}_2}}{\Delta_r H_{298}^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_8)} = \frac{1097,05}{2043,92} = 0,54 \text{ моль.}$$

11. По формуле

$$n = \frac{V}{V_M}$$

вычислить объем пропана

$$V_{\text{C}_3\text{H}_8} = n_{\text{C}_3\text{H}_8} \cdot V_M = 0,54 \cdot 22,4 = 12,1 \text{ л.}$$

6.3.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

6.3.3.1. ВЫЧИСЛИТЬ ТЕПЛОВЫЙ ЭФФЕКТ И ИЗМЕНЕНИЕ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ 298 К ДЛЯ РЕАКЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Реакции надо уравнивать (окислительно-восстановительные реакции надо опознать и применить метод полу-реакций).

№	Схема реакции
1.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{BaCl}_2 (\text{aq}) = \text{AlCl}_3 (\text{aq}) + \text{BaSO}_4 (\text{тв.})$
2.	$\text{Br}_2 (\text{aq}) + \text{KCrO}_2 (\text{aq}) + \text{KOH} (\text{aq}) = \text{KBr} (\text{aq}) + \text{K}_2\text{CrO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ для $\text{Br}_2 (\text{aq})$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -2,59$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -41,48$ кДж/моль для $\text{CrO}_2^- (\text{aq})$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -620,5$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -612,10$ кДж/моль
3.	$\text{C} (\text{графит}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{CO}_2 (\text{г}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
4.	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{CaSO}_4 (\text{тв.}) + \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{aq})$ при 25°C для $\text{H}_3\text{PO}_4 (\text{aq})$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -1277,5$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -1143,0$ кДж/моль
5.	$\text{CaCl}_2 (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{aq}) = \text{CaCO}_3 (\text{тв.}) + 2\text{NaCl} (\text{aq})$
6.	$\text{Cd} (\text{тв.}) + \text{CuSO}_4 (\text{aq}) = \text{CdSO}_4 (\text{aq}) + \text{Cu} (\text{тв.})$
7.	$\text{CuO} (\text{тв.}) + \text{NH}_4\text{OH} (\text{aq}) = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ для $\text{NH}_4\text{OH} (\text{aq})$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -362,5$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -263,0$ кДж/моль
8.	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{FeSO}_4 (\text{aq}) + \text{HMnO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$
9.	$\text{Hg} (\text{ж}) + \text{HNO}_3 (\text{aq}) = \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 (\text{aq}) + \text{NO} (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
10.	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{тв.}) + \text{KNO}_3 (\text{aq}) = \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 (\text{aq}) + \text{KCl} (\text{aq})$
11.	$\text{HI} (\text{aq}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{I}_2 (\text{aq}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$ для $\text{I}_2 (\text{aq})$: $\Delta_f H^\circ_{298} = 22,6$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = 16,0$ кДж/моль
12.	$\text{I}_2 (\text{г}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + \text{Na}_2\text{SO}_3 (\text{aq}) = 2\text{HI} (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$
13.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{aq}) + \text{FeSO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
14.	$\text{K}_2\text{CrO}_4 (\text{aq}) + \text{KI} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{I}_2 (\text{aq}) + \text{KCrO}_2 (\text{aq}) + \text{KOH} (\text{aq})$ для $\text{CrO}_2^- (\text{aq})$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -620,5$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -612,1$ кДж/моль для $\text{I}_2 (\text{aq})$: $\Delta_f H^\circ_{298} = 22,6$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = 16$ кДж/моль
15.	$\text{KI} (\text{aq}) + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{KIO}_3 (\text{aq}) + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
16.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{FeSO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
17.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$
18.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + \text{KOH} (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{aq})$
19.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
20.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{NaBr} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{NaBrO}_3 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
21.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{NaNO}_2 (\text{aq}) + \text{KOH} (\text{aq}) = \text{K}_2\text{MnO}_4 (\text{aq}) + \text{NaNO}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$; для $\text{MnO}_4^{2-} (\text{aq})$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -655,2$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -449$ кДж/моль
22.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{NaNO}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{NaNO}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
23.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{HCl} (\text{aq}) = \text{KCl} (\text{aq}) + \text{MnCl}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + \text{Cl}_2 (\text{г})$
24.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{O}_2 (\text{г})$; для $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -191,2$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -134,0$ кДж/моль
25.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{KI} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) = \text{MnSO}_4 (\text{aq}) + \text{I}_2 (\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$; для $\text{I}_2 (\text{aq})$: $\Delta_f H^\circ_{298} = 22,6$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = 16$ кДж/моль
26.	$\text{KMnO}_4 (\text{aq}) + \text{KNO}_2 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{MnO}_2 (\text{тв.}) + \text{KNO}_3 (\text{aq}) + \text{KOH} (\text{aq})$
27.	$\text{MnO}_2 (\text{тв.}) + \text{NaHSO}_4 (\text{aq}) = \text{NaMnO}_4 (\text{aq}) + \text{NaHSO}_3 (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + \text{SO}_2 (\text{г})$
28.	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ для $\text{MnO}_4^{2-} (\text{aq})$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -655,20$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -449,00$ кДж/моль

№	Схема реакции
29.	$\text{Na}_3\text{AlF}_6_{(тв., \alpha)} + \text{NaOH}_{(aq)} = \text{NaAlO}_2_{(тв)} + \text{NaF}_{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$ для $\text{NaAlO}_2_{(тв)}$ $\Delta_f H^\circ_{298} = -1133,03$ кДж/моль; $\Delta_f G^\circ_{298} = -1070,00$ кДж/моль
30.	$\text{Pt}_{(тв)} + \text{HNO}_3_{(aq)} + \text{HCl}_{(aq)} = \text{H}_2[\text{PtCl}_6]_{(aq)} + \text{NO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$

6.3.3.2. ВЫЧИСЛИТЬ ЭНЕРГИЮ ГИББСА РЕАКЦИИ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

№	Уравнение реакции	T, °C
31.	$2\text{CO}_{(г)} + \text{SO}_2_{(г)} = \text{S}_2_{(г)} + 2\text{CO}_2_{(г)}$	850
32.	$2\text{NaHCO}_3_{(тв.)} = \text{Na}_2\text{CO}_3_{(тв.)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$	900
33.	$2\text{NO}_2_{(г)} + \text{O}_3_{(г)} = \text{O}_2_{(г)} + \text{N}_2\text{O}_5_{(г)}$	800
34.	$4\text{H}_2\text{S}_{(г)} + 2\text{SO}_2_{(г)} = 3\text{S}_2_{(г)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	850
35.	$4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_2_{(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_2_{(г)}$	700
36.	$4\text{CO}_{(г)} + 2\text{SO}_2_{(г)} = \text{S}_2_{(г)} + 4\text{CO}_2_{(г)}$	850
37.	$\text{CH}_4_{(г)} + 2\text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{CS}_2_{(г)} + 4\text{H}_2_{(г)}$	850
38.	$\text{CH}_4_{(г)} + 2\text{O}_2_{(г)} = \text{CO}_2_{(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	850
39.	$\text{CH}_4_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)} = 2\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_2_{(г)}$	850
40.	$\text{CuS}_{(тв)} + \text{O}_2_{(г)} = \text{Cu}_{(г)} + \text{SO}_2_{(г)}$	800
41.	$\text{CuSO}_4_{(тв)} = \text{CuO}_{(тв)} + \text{SO}_3_{(г)}$	1000
42.	$\text{CuCO}_3_{(тв)} = \text{CuO}_{(тв)} + \text{CO}_2_{(г)}$; для $\text{CuCO}_3_{(тв)}$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -596$ кДж/моль, $S^\circ_{298} = 88$ Дж/(моль·К), $a = 92$ Дж/(моль·К), $b = 39 \cdot 10^{-3}$ Дж/(моль·К), $c' = -18 \cdot 10^5$ Дж/(моль·К)	1000
43.	$\text{Fe}_2\text{O}_3_{(тв)} + 3\text{CO}_{(г)} = 2\text{Fe}_{(г)} + 3\text{CO}_2_{(г)}$	700
44.	$\text{Fe}_2\text{O}_3_{(тв)} + \text{C}_{(графит)} = \text{Fe}_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$	1500
45.	$\text{MgCO}_3_{(г)} = \text{MgO}_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$	800
46.	$\text{Na}_2\text{SO}_4_{(г)} + 2\text{C}_{(графит)} = \text{Na}_2\text{S}_{(тв)} + 2\text{CO}_2_{(г)}$	800
47.	$\text{PbCO}_3_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{PbS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$	500
48.	$\text{SiO}_2_{(кварц-\alpha)} + 4\text{HF}_{(г)} = \text{SiF}_4_{(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	800
49.	$\text{CaCO}_3_{(кальцит)} = \text{CaO}_{(тв)} + \text{CO}_2_{(г)}$	800
50.	$\text{Al}_2\text{O}_3_{(корунд)} + \text{Na}_2\text{CO}_3_{(г)} = 2\text{NaAlO}_2_{(тв)} + \text{CO}_2_{(г)}$	450
51.	$\text{TiO}_2_{(рутил)} + \text{CCl}_4_{(г)} = \text{TiCl}_4_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$	700
52.	$2\text{Fe}(\text{OH})_3_{(тв)} = \text{Fe}_2\text{O}_3_{(тв)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(г)}$; для $\text{Fe}(\text{OH})_3_{(тв)}$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -823$ кДж/моль, $S^\circ_{298} = -105$ Дж/(моль·К), $a = 85,51$ Дж/(моль·К), $b = 123,24 \cdot 10^{-3}$ Дж/(моль·К), $c' = -15,12 \cdot 10^5$ Дж/(моль·К),	900
53.	$2\text{PbS}_{(тв)} + 3\text{O}_2_{(г)} = 2\text{PbO}_{(тв, желтый)} + 2\text{SO}_2_{(г)}$	500
54.	$\text{Ni}(\text{OH})_2_{(тв)} = \text{NiO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$; для $\text{Ni}(\text{OH})_2_{(тв)}$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -547,1$ кДж/моль, $S^\circ_{298} = 88$ Дж/(моль·К), $a = 88$ Дж/(моль·К), $b = 93 \cdot 10^{-3}$ Дж/(моль·К), $c' = 13 \cdot 10^5$ Дж/(моль·К)	1000
55.	$\text{Cu}(\text{OH})_2_{(тв)} = \text{CuO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$; для $\text{Cu}(\text{OH})_2_{(тв)}$: $\Delta_f H^\circ_{298} = -443,09$ кДж/моль, $S^\circ_{298} = 81$ Дж/(моль·К), $a = 87$ Дж/(моль·К), $b = 23,3 \cdot 10^{-3}$ Дж/(моль·К), $c' = -5,4 \cdot 10^5$ Дж/(моль·К)	1000
56.	$4\text{CuS}_{(тв)} = 2\text{Cu}_2\text{S}_{(тв)} + \text{S}_2_{(г)}$	1200
57.	$\text{Cu}_2\text{O}_{(тв)} + \text{FeS}_{(г)} = \text{Cu}_2\text{S}_{(тв)} + \text{FeO}_{(тв)}$	1200
58.	$6\text{FeO}_{(тв)} + 4\text{O}_2_{(г)} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4_{(тв)}$	1400
59.	$3\text{CaSO}_4_{(тв)} + \text{CaS}_{(тв)} = 4\text{CaO}_{(тв)} + 4\text{SO}_2_{(г)}$	1000
60.	$\text{CaSO}_4_{(тв)} + 4\text{CO}_{(г)} = \text{CaS}_{(тв)} + 4\text{CO}_2_{(г)}$	1000

6.3.3.3. РАСЧЕТ КОЛИЧЕСТВА ТЕПЛОТЫ ПРИ НАГРЕВАНИИ/ОХЛАЖДЕНИИ ВЕЩЕСТВА

Оценить объем метана (н.у.), необходимый для нагревания массы вещества от 25 °C до заданной температуры. Тепловой эффект горения метана рассчитать для 25 °C.

№	Вещество	Масса вещества, кг	Конечная температура, °C
---	----------	--------------------	--------------------------

61.	Ag	0,5	200
62.	Al ₂ O ₃ (корунд)	1000	450
63.	Au	0,2	500
64.	CaCO ₃ (кальцит)	150	900
65.	CaSO ₄	1500	800
66.	CO ₂	5	80
67.	Cu	1	800
68.	CuCO ₃	2	1000
69.	CuO	10	1200
70.	CuS	600	800
71.	CuSO ₄	150	1000
72.	Fe	15	1200
73.	Fe ₂ O ₃	1500	700
74.	FeS	15	800
75.	FeS ₂	180	1100
76.	H ₂ O (ж)	1	97
77.	KNO ₃	20	150
78.	Na ₂ CO ₃ (α)	500	450
79.	Na ₂ S	500	900
80.	Na ₂ S	50	90
81.	Na ₂ SO ₄ (α)	0,01	800
82.	Na ₃ AlF ₆	100	800
83.	NaCl	1000	1000
84.	NaF	40	400
85.	NiO	4000	1000
86.	Pb	40	800
87.	PbCO ₃	500	500
88.	PbS	40	500
89.	Pt	1	1000
90.	SiO ₂ (кварц-α)	60	600
91.	TiO ₂ (рутил)	7000	700

6.4. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

6.4.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Химическая термодинамика позволяет определить константу равновесия при какой-либо температуре, если известны константы равновесия при другой температуре и тепловой эффект реакции с применением интегральной формы уравнения изобары химической реакции

$$\ln K_{T_2} = \ln K_{T_1} + \frac{\Delta_r H_T^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

Уравнение изобары применимо для узкого температурного интервала и широко применяется для оценки констант гидролиза или диссоциации при нагревании растворов, а также для расчета изменения произведения растворимости в зависимости от температуры раствора.

Для расчета константы равновесия при заданной температуре в достаточно широком температурном интервале применяют метод Темкина-Шварцмана или метод приведенных энергий Гиббса. По методу Темкина-Шварцмана вычисляют энергию Гиббса при заданной температуре по уравнению

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T\Delta_r S_{298}^0 - T(\Delta_r aM_0 + \Delta_r bM_1 + \Delta_r c'M_{-2})$$

В этой формуле M_0 , M_1 , M_{-2} – заранее рассчитанные численные значения, являющиеся частью зависимости теплоемкости от температуры.

После расчета энергии Гиббса вычисляют константу равновесия по формуле

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G}{RT}}$$

Поэтому следует обратить внимание на размерность!!! Энергия Гиббса должна быть выражена в Дж/моль!

По методу приведенных энергий Гиббса вычисляют константу равновесия по формуле

$$\ln K_T = -\frac{1}{R} \left(\Delta_r \left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta_r H_0^0}{T} \right)$$

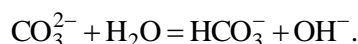
Значения $\Delta_f H_0^0$ (энтальпии при абсолютном нуле) и $\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} = -\Phi_T$ (приведенной энергии Гиббса) приводятся в справочной литературе.

6.4.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

6.4.2.1. ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ИЗОБАРЫ

Пример 5. Вычислить значение константы гидролиза карбоната натрия по первой ступени при 25 и 90°C.

Решение. 1. Составить ионное уравнение первой ступени гидролиза карбонат-иона



2. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{OH}_{(aq)}^-$	$\text{HS}_{(aq)}^-$	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$	$\text{S}_{(aq)}^{2-}$
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	-230,02	-17,57	-285,83	32,64
$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль				

3. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции гидролиза при 25°C

$$\begin{aligned} \Delta_{h_1} G_{298}^0 &= [\Delta_f G_{298}^0(\text{OH}_{aq}^-) + \Delta_f G_{298}^0(\text{HCO}_3^-, \text{aq})] - [\Delta_f G_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f G_{298}^0(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq})] = \\ &= [(-157,35) + (-586,56)] - [(-237,23) + (-527,60)] = 20,92 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

4. Вычислить значение константы гидролиза карбонат-иона по первой ступени при 25°C

$$\begin{aligned} \ln K_{h_1}^{298} &= -\frac{\Delta_{h_1} G_{298}^0}{RT} = -\frac{20920}{8,31 \cdot 298} = -8,45; \\ K_{h_1}^{298} &= e^{\ln K_{h_1}^{298}} = e^{-8,45} = 2,14 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

5. Вычислить тепловой эффект реакции гидролиза

$$\begin{aligned} \Delta_{h_1} H_{298}^0 &= [\Delta_f H_{298}^0(\text{OH}_{aq}^-) + \Delta_f H_{298}^0(\text{HCO}_3^-, \text{aq})] - [\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_l) + \Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_3^{2-}, \text{aq})] = \\ &= [(-230,02) + (-691,28)] - [(-285,83) + (-676,40)] = 40,93 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

6. По уравнению изобары химической реакции вычислить константу гидролиза при 90°C

$$\ln K_{h_1}^{363} = \ln K_{h_1}^{298} + \frac{\Delta_f H_{298}^0}{R} \cdot \frac{363-298}{363 \cdot 298} = -8,45 + \frac{40930}{8,31} \cdot \frac{363-298}{363 \cdot 298} = -5,49;$$

$$K_{h_1}^{363} = e^{\ln K_{h_1}^{363}} = e^{-5,49} = 4,13 \cdot 10^{-3}.$$

6.4.2.2. МЕТОД ТЕМКИНА-ШВАРЦМАНА

Пример 6. Вычислить энергию Гиббса реакции $4\text{NH}_3(\text{r}) + 5\text{O}_2(\text{r}) = 6\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + 4\text{NO}(\text{r})$ при 850 К.

Решение. 1. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{NH}_3(\text{r})$	$\text{O}_2(\text{r})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	$\text{NO}(\text{r})$
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	-45,94	0	-241,81	91,26
S_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	192,66	205,04	188,72	210,64
a , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	29,80	31,46	30,00	29,58
$b \cdot 10^3$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	25,48	3,39	10,71	3,85
$c \cdot 10^{-5}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	-1,67	-3,77	0,33	-0,59

2. Составить уравнение для расчета теплового эффекта реакции при 298 К и произвести необходимые вычисления:

$$\Delta_r H_{298}^0 = [6\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4\Delta_f H_{298}^0(\text{NO}_{(g)})] - [4\Delta_f H_{298}^0(\text{NH}_{3(g)}) + 5\Delta_f H_{298}^0(\text{O}_{2(g)})] =$$

$$= [6(-241,81) + 4 \cdot 91,26] - [4(-45,94) + 5 \cdot 0] = -902,06 \text{ кДж/моль}.$$

3. Составить уравнение для расчета изменения энтропии реакции в соответствии с законом Гесса и произвести необходимые вычисления:

$$\Delta_r S_{298}^0 = [6S_{298}^0(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4S_{298}^0(\text{NO}_{(g)})] - [4S_{298}^0(\text{NH}_{3(g)}) + 5S_{298}^0(\text{O}_{2(g)})] =$$

$$= [6 \cdot 188,72 + 4 \cdot 210,64] - [4 \cdot 192,66 + 5 \cdot 205,04] = 179,04 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

4. Пользуясь законом Гесса, найти изменение коэффициентов теплоемкости в ходе процесса:

$$\Delta_r a = [6a(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4a(\text{NO}_{(g)})] - [4a(\text{NH}_{3(g)}) + 5a(\text{O}_{2(g)})] =$$

$$= (6 \cdot 30,00 + 4 \cdot 29,58) - (4 \cdot 29,80 + 5 \cdot 31,46) = 21,82 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_r b = [6b(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4b(\text{NO}_{(g)})] - [4b(\text{NH}_{3(g)}) + 5b(\text{O}_{2(g)})] =$$

$$= [(6 \cdot 10,71 + 4 \cdot 3,85) - (4 \cdot 25,48 + 5 \cdot 3,39)] \cdot 10^{-3} = -39,21 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_r c'_{298} = [6c'(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) + 4c'(\text{NO}_{(g)})] - [4c'(\text{NH}_{3(g)}) + 5c'(\text{O}_{2(g)})] =$$

$$= [(6 \cdot 0,33 + 4(-0,59)) - (4(-1,67) + 5(-3,77))] \cdot 10^5 = 25,15 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

5. В таблице 45 краткого справочника физико-химических величин находят значения интегралов M_0 , M_1 и M_2 при температуре 800 К и 900 К. Величины для 850 К находят как среднее арифметическое для значений температуры 800 и 900 К.

T , К	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} \cdot 10^5$
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
850	0,3979	0,1793		0,2376

6. Подставить данные в расчетную формулу:

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

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{850}^0 &= \Delta_r H_{298}^0 - 850 \cdot \Delta_r S_{298}^0 - 850 \cdot (\Delta_r aM_0 + \Delta_r bM_1 + \Delta_r c'M_{-2}) = \\ &= -902060 - 850 \cdot 179,04 - 850 \cdot (21,82 \cdot 0,3979 + (-39,21 \cdot 10^{-3}) \cdot 0,1793 \cdot 10^3 + 25,15 \cdot 10^5 \cdot 0,2376 \cdot 10^{-5}) = \\ &= -902060 - 152184 - 850 \cdot (8,68 - 7,03 + 5,98) = \\ &= -902060 - 152184 - 850 \cdot 7,63 = -902060 - 152184 - 6486 = \\ &= -1060730 \text{ Дж / моль} = -1060,73 \text{ кДж / моль} \end{aligned}$$

7. Вычислить константу равновесия по формуле:

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}}; K_{850} = e^{-\frac{\Delta_r G_{850}^0}{850R}} = \exp\left(-\frac{-1060,73 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 850}\right) = e^{150} = 1,5 \cdot 10^{65}$$

6.4.2.3. МЕТОД ПРИВЕДЕННЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА

Пример 7. Вычислить энергию Гиббса реакции $4\text{NH}_3(\text{r}) + 5\text{O}_2(\text{r}) = 6\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + 4\text{NO}(\text{r})$ при 850 К.

Решение. Для вычисления константы равновесия методом приведенных энергий Гиббса следует воспользоваться данными таблицы 50 краткого справочника физико-химических величин.

Данная таблица содержит данные по приведенным энергиям Гиббса (Φ_T) и изменениям энтальпии образования при 0 К, которые необходимы для данного расчета.

Значения приведенных энергий Гиббса рассчитаны для определенных температур. Для температуры 850 К берется среднее арифметическое между данными для температуры 800 и 900 К. таблица справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{NH}_3(\text{r})$	$\text{O}_2(\text{r})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	$\text{NO}(\text{r})$
$\Delta_f H_0^0$, кДж/моль	-39,22	0	-238,91	90,15
$\Phi_T = -\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}$, Дж/моль·К				
800 К	194,46	205,16	188,84	210,07
900 К	199,25	208,75	192,9	213,70
850 К	196,86	206,96	190,87	211,90

2. Составить уравнение для расчета теплового эффекта реакции при 0 К и произвести необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_0^0 &= [6\Delta_f H_0^0(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) + 4\Delta_f H_0^0(\text{NO}(\text{g}))] - [4\Delta_f H_0^0(\text{NH}_3(\text{g})) + 5\Delta_f H_0^0(\text{O}_2(\text{g}))] = \\ &= [6(-238,91) + 4 \cdot 90,15] - [4(-39,22) + 5 \cdot 0] = -107286 + 156,88 = -915,98 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

2. Составить уравнение для расчета приведенной энергии Гиббса реакции при 850 К и произвести необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r \left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right) &= [6(-\Phi_T(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))) + 4(-\Phi_T(\text{NO}(\text{g})))] - [4 \cdot (-\Phi_T(\text{NH}_3(\text{g}))) + 5 \cdot (-\Phi_T(\text{O}_2(\text{g})))] = \\ &= [6 \cdot (-190,87) + 4 \cdot (-211,90)] - [4 \cdot (-196,86) + 5 \cdot (-206,96)] = -170,58 \text{ Дж/моль К}. \end{aligned}$$

Вычислить значение логарифма константы равновесия по формуле:

$$\ln K_T = -\frac{1}{R} \left(\Delta_r \left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right) + \frac{\Delta_r H_0^0}{H} \right) = -\frac{1}{8,314} \left(-170,58 + \frac{-915980}{850} \right) = 150,20$$

$$K = e^{\ln K_T} = e^{150,20} = 1,71 \cdot 10^{65}$$

6.4.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

6.4.3.1. ВЫЧИСЛИТЬ КОНСТАНТУ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩЕЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ 25°C И ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

№	Вещество	Процесс	T, °C	$\Delta_f G_{298}^{\circ}; \Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж/моль
92.	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}$	гидролиз	60	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{COO}^-_{aq}) = -369,4$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{COO}^-_{aq}) = -485,6$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{COOH}_{aq}) = -389,5$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CH}_3\text{COOH}_{aq}) = -484,1$
93.	NH_4NO_3	гидролиз	80	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{NH}_4^+_{aq}) = -79,5$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NH}_4^+_{aq}) = -132,8$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{NH}_4\text{OH}_{aq}) = -254,2$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NH}_4\text{OH}_{aq}) = -361,2$
94.	CrCl_3	гидролиз	70	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Cr}^{3+}_{aq}) = -223,06$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Cr}^{3+}_{aq}) = -236,0$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{CrOH}^{2+}_{aq}) = -436,8$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CrOH}^{2+}_{aq}) = *$
95.	AlCl_3	гидролиз	90	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Al}^{3+}_{aq}) = -489,8$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Al}^{3+}_{aq}) = -529,7$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{AlOH}^{2+}_{aq}) = -698,5$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{AlOH}^{2+}_{aq}) = *$
96.	FeCl_3	гидролиз	60	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Fe}^{3+}_{aq}) = -10,5$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Fe}^{3+}_{aq}) = -47,7$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{FeOH}^{2+}_{aq}) = -229,3$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{FeOH}^{2+}_{aq}) = -286,1$
97.	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	гидролиз	80	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Hg}^{2+}_{aq}) = +164,7$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Hg}^{2+}_{aq}) = +173,47$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{HgOH}^+_{aq}) = -53,22$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HgOH}^+_{aq}) = *$
98.	MnCl_2	гидролиз	70	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Mn}^{2+}_{aq}) = -230,0$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Mn}^{2+}_{aq}) = -220,5$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{MnOH}^+_{aq}) = -406,7$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{MnOH}^+_{aq}) = -445,6$

99.	CuCl_2	гидролиз	90	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Cu}_{aq}^{2+}) = +65,6$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Cu}_{aq}^{2+}) = +67,0$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{CuOH}_{aq}^{+}) = -129,7$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CuOH}_{aq}^{+}) = *$
100.	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	гидролиз	60	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = *$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Pb}_{aq}^{2+}) = *$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{PbOH}_{aq}^{+}) = *$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{PbOH}_{aq}^{+}) = *$
101.	$\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$	гидролиз	80	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Sn}_{aq}^{2+}) = -26,2$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Sn}_{aq}^{2+}) = -10,2$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{SnOH}_{aq}^{+}) = *$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{SnOH}_{aq}^{+}) = *$
102.	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	гидролиз	70	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{Zn}_{aq}^{2+}) = -147,2$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{Zn}_{aq}^{2+}) = -153,6$ $\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{ZnOH}_{aq}^{+}) = *$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{ZnOH}_{aq}^{+}) = *$
103.	HCOOK	гидролиз	90	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{HCOOH}_{aq}) = *$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HCOOH}_{aq}) = *$
104.	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	гидролиз	60	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{HC}_2\text{O}_4^{-}, \text{aq}) = *$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{HC}_2\text{O}_4^{-}, \text{aq}) = *$
105.	Na_2CO_3	гидролиз	80	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{PO}_4^{-}, \text{aq}) = *$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{PO}_4^{-}, \text{aq}) = *$
106.	KHCO_3	гидролиз	70	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{PO}_4^{-}, \text{aq}) = *$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{PO}_4^{-}, \text{aq}) = *$
107.	Na_2S	гидролиз	90	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{PO}_4^{-}, \text{aq}) = *$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{PO}_4^{-}, \text{aq}) = *$
108.	Na_2SO_3	гидролиз	60	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{PO}_4^{-}, \text{aq}) = *$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{PO}_4^{-}, \text{aq}) = *$
109.	NaNO_2	гидролиз	80	$\Delta_f G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{PO}_4^{-}, \text{aq}) =$ $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{PO}_4^{-}, \text{aq}) =$

6.4.3.2. ВЫЧИСЛИТЬ КОНСТАНТУ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ МЕТОДОМ ТЕМКИНА-ШВАРЦМАНА И ПО МЕТОДУ ПРИВЕДЕННЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА

№	Реакция	Температура, °C
110.	$2\text{HBr}_{(r)} = \text{H}_{2(r)} + \text{Br}_{2(r)}$	827
111.	$\text{CO}_{2(r)} + 4\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_{4(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	402
112.	$2\text{HCl}_{(r)} = \text{Cl}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$	1227
113.	$2\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{N}_2\text{O}_{(r)}$	1227
114.	$\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{NO}_{(r)}$	1127
115.	$4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{Cl}_{2(r)}$	430
116.	$\text{CO}_{(r)} + 3\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_{4(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	427
117.	$2\text{H}_2\text{S}_{(r)} = 2\text{H}_{2(r)} + \text{S}_{2(r)}$	727
118.	$\text{H}_{2(r)} + \text{CO}_{2(r)} = \text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	527
119.	$2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = 2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1327
120.	$2\text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1727
121.	$2\text{SO}_{2(r)} = 2\text{O}_{2(r)} + \text{S}_{2(r)}$	527
122.	$4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} + 2\text{Cl}_{2(r)}$	650
123.	$\text{C}_2\text{H}_{6(r)} = \text{C}_2\text{H}_{4(r)} + \text{H}_{2(r)}$	627
124.	$3\text{H}_{2(r)} + \text{N}_{2(r)} = 2\text{NH}_{3(r)}$	527
125.	$\text{CH}_{4(r)} + \text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_{2(r)}$	490
126.	$2\text{CO}_{2(r)} = 2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1127
127.	$\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$	927
128.	$2\text{HI}_{(r)} = \text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)}$	727
129.	$2\text{NO}_{2(r)} = 2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$	727
130.	$\text{H}_{2(r)} + \text{CO}_{(r)} = \text{HCOH}_{(r)}$	727
131.	$3\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(r)} + 2\text{CO}_{2(r)}$	127
132.	$\text{CO}_{2(r)} + 3\text{H}_{2(r)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	627
133.	$\text{CO}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)}$	727
134.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(r)} = \text{CH}_3\text{CHO}_{(r)} + \text{H}_{2(r)}$	523
135.	$2\text{SO}_{3(r)} = 2\text{SO}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$	1227
136.	$2\text{NO}_{2(r)} = \text{N}_{2(r)} + 2\text{O}_{2(r)}$	627
137.	$2\text{HBr} = \text{H}_2 + \text{Br}_2$	727
138.	$2\text{HI}_{(r)} = \text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)}$	927

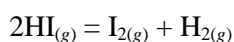
6.5. РАСЧЕТ СОСТАВА РАВНОВЕСНОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

6.5.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Для определения состава системы при установившемся равновесии, а следовательно, и выхода продукта реакции необходимо знать константу равновесия и состав исходной смеси.

6.5.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

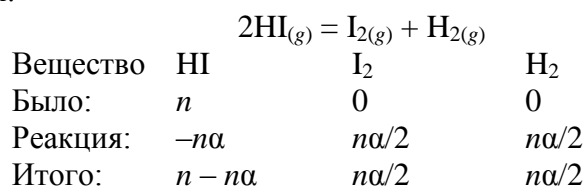
Пример 7. Определить степень диссоциации иодоводорода на водород и иод



при температуре 693 К и давлении 1 атм., если константа равновесия реакции в данных условиях равна 0,02.

Обозначим степень диссоциации иодоводорода через α .

1. Баланс реакции:



Пусть до начала реакции в системе было n моль HI.

Тогда на момент равновесия прореагировало $n\alpha$ моль этого вещества.

Согласно уравнению реакции, из 2 моль HI образуется по 1 моль H_2 и I_2 .

Следовательно, если на момент равновесия в реакцию вступает $n\alpha$ моль HI, то образуется по $\frac{n\alpha}{2}$ моль H_2 и I_2 .

2. Определить равновесные мольные доли компонентов системы по формуле:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i},$$

где n_i – количество вещества отдельного компонента системы; $\sum n_i$ – суммарное количество вещества всех компонентов системы,

$$\sum n_i = n_{HI} + n_{I_2} + n_{H_2} = n - n\alpha + \frac{n\alpha}{2} + \frac{n\alpha}{2} = n.$$

$$x_{HI} = \frac{n_{HI}}{\sum n_i} = \frac{n - n\alpha}{n} = 1 - \alpha;$$

$$x_{I_2} = \frac{n_{I_2}}{\sum n_i} = \frac{n\alpha/2}{n} = \frac{\alpha}{2};$$

$$x_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{\sum n_i} = \frac{n\alpha/2}{n} = \frac{\alpha}{2}.$$

3. Определить равновесные парциальные давления компонентов системы согласно формуле:

$$p_i = x_i P_\Sigma,$$

где P_Σ – общее давление в системе, атм.

$$p_{HI} = x_{HI} P_\Sigma = (1 - \alpha) P_\Sigma;$$

$$p_{I_2} = x_{I_2} P_\Sigma = \frac{\alpha}{2} P_\Sigma;$$

$$p_{H_2} = x_{H_2} P_\Sigma = \frac{\alpha}{2} P_\Sigma.$$

4. Составить уравнение константы равновесия процесса диссоциации иодоводорода

$$K_p = \frac{p_{H_2} p_{I_2}}{p_{HI}^2},$$

и подставить в полученное уравнение определенные в п. 3 парциальные давления компонентов:

$$K_p = \frac{\frac{\alpha}{2} P_\Sigma \cdot \frac{\alpha}{2} P_\Sigma}{(1 - \alpha)^2 P_\Sigma^2},$$

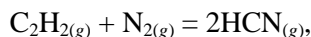
упростить полученное уравнение:

$$K_p = \frac{\alpha^2}{4(1 - \alpha)^2} = 0,02$$

и решить его относительно α :

$$\begin{aligned} \alpha^2 &= 0,02 \cdot 4(1-\alpha)^2 = 0,08(1-2\alpha+\alpha^2) = 0,08-0,16\alpha-0,08\alpha^2 \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \alpha^2 - 0,08 + 0,16\alpha + 0,08\alpha^2 &= 0 \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow 1,08\alpha^2 + 0,16\alpha - 0,08 &= 0 \Rightarrow \alpha = 0,21. \end{aligned}$$

Пример 8. Вычислить состав равновесной смеси, образующейся при протекании реакции



если процесс проводили при температуре 1500 К и давлении 1 атм. Константа равновесия реакции в данных условиях составляет $1,05 \cdot 10^{-1}$. Для проведения реакции было взято 1 моль ацетилена и 1 моль азота.

Решение. Обозначим степень превращения реакции через α .

1. Составить баланс реакции:

	C_2H_2	N_2	HCN
Вещество	C_2H_2	N_2	HCN
Было:	1	1	0
Реакция:	$-\alpha$	$-\alpha$	2α
Итого:	$1-\alpha$	$1-\alpha$	2α

2. Определить равновесные молярные доли компонентов системы:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i},$$

где n_i – количество вещества отдельного компонента системы; $\sum n_i$ – суммарное количество вещества всех компонентов системы:

$$\sum n_i = n_{\text{C}_2\text{H}_2} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{HCN}} = 1 - \alpha + 1 - \alpha + 2\alpha = 2;$$

$$x_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_2}}{\sum n_i} = \frac{1 - \alpha}{2};$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{\sum n_i} = \frac{1 - \alpha}{2};$$

$$x_{\text{HCN}} = \frac{n_{\text{HCN}}}{\sum n_i} = \frac{2\alpha}{2} = \alpha.$$

3. Определить равновесные парциальные давления компонентов системы согласно формуле:

$$p_i = x_i P_\Sigma,$$

где P_Σ – общее давление в системе, атм.

$$p_{\text{C}_2\text{H}_2} = x_{\text{C}_2\text{H}_2} P_\Sigma = \frac{1 - \alpha}{2} P_\Sigma;$$

$$p_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} P_\Sigma = \frac{1 - \alpha}{2} P_\Sigma;$$

$$p_{\text{HCN}} = x_{\text{HCN}} P_\Sigma = \alpha P_\Sigma.$$

4. Составить уравнение константы равновесия процесса диссоциации иодоводорода,

$$K_p = \frac{P_{\text{HCN}}^2}{P_{\text{C}_2\text{H}_2} P_{\text{N}_2}},$$

подставить в полученное уравнение определенные в п.3 парциальные давления компонентов,

$$K_p = \frac{4\alpha^2 P_\Sigma^2}{(1-\alpha)^2 P_\Sigma^2} = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = 1,05 \cdot 10^{-1}$$

и решить его относительно α :

$$4\alpha^2 = 0,105 \cdot (1-\alpha)^2 = 0,105(1-2\alpha+\alpha^2) \Rightarrow \alpha = 0,14.$$

5. Вычислить равновесный состав системы:

$$x_{\text{C}_2\text{H}_2} = \frac{1-\alpha}{2} = \frac{1-0,14}{2} = 0,43;$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{1-\alpha}{2} = \frac{1-0,14}{2} = 0,43;$$

$$x_{\text{HCN}} = \alpha = 0,14.$$

6. Выполнить проверку: сумма мольных долей компонентов системы должна быть равна единице.

$$x_{\text{C}_2\text{H}_2} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{HCN}} = 0,43 + 0,43 + 0,14 = 1.$$

6.5.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

6.5.3.1. ЗАДАЧИ НА РАСЧЕТ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

139. Вычислить степень диссоциации четырехоксида азота на оксид азота (IV) по реакции $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})} = 2\text{NO}_{2(\text{r})}$, если при температуре 50 °С и давлении 0,93 атм. константа равновесия равна 0,44.

140. При 2400 К для реакции $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = 2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$ $\lg K_p = -2,41$. При каком давлении степень диссоциации водяного пара уменьшится в два раза, если вначале давление равнялось 507 гПа?

141. При 49,7 °С и 348 гПа N_2O_4 диссоциирует на 63 % согласно уравнению $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})} = 2\text{NO}_{2(\text{r})}$. Определить при каком давлении степень диссоциации при указанной температуре будет равна 50%.

142. Определить степень диссоциации фосгена по реакции $\text{COCl}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})}$, если при температуре 600 °С и давлении 1,36 атм. величина константы равновесия равна 5,8.

143. Определить степень диссоциации молекулы йода на атомы, если при температуре 527 °С и давлении 0,5 атм. константа равновесия равна 0,042.

144. При 494 °С и 990 гПа степень диссоциации оксида азота (IV) на оксид азота (II) и кислород составляет 56,5 %. Вычислить давление, при котором степень диссоциации равна 80 %.

145. Вычислить степень диссоциации N_2O_4 по реакции $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})} = 2\text{NO}_{2(\text{r})}$ при температуре 50 °С и давлении 34800 Па, если константа равновесия равна 0,4.

146. Вычислить степень диссоциации хлорида фосфора (V) на хлорид фосфора (III) и хлор при температуре 230 °С и давлении $8,104 \cdot 10^5$ Па, если константа равновесия равна 3,00.

147. Вычислить давление, при котором степень диссоциации фосгена на угарный газ и хлор при температуре 600 °С составит 10 %, если константа равновесия равна 5,8.

148. Вычислить давление, при котором степень диссоциации N_2O_4 на оксид азота (IV) при температуре 27 °С составит 40 %, если константа равновесия равна 0,042.

149. Вычислить степень диссоциации N_2O_4 на оксид азота (IV) при температуре 27 °С и атмосферном давлении, если константа равновесия равна 0,042

150. Вычислить степень диссоциации хлорида фосфора (V) на хлорид фосфора (III) и хлор при температуре 212 °С если константа равновесия равна 0,042 при условии, что 9,65 г хлорида фосфора (V) при указанной температуре занимают объем 2,64 л.

151. Вычислить давление, при котором степень диссоциации N_2O_4 на оксид азота (IV) при температуре 50 °С составляет 92 %, если константа равновесия равна 0,2.

152. При 49,7 °С и 348 гПа N_2O_4 диссоциирует на 63 % по уравнению $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})} = 2\text{NO}_{2(\text{r})}$. Вычислить степень диссоциации при той же температуре и давлении 125 гПа.

153. При 830 °С и 1013 гПа степень диссоциации сероводорода $2\text{H}_2\text{S}_{(\text{r})} = 2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{S}_{2(\text{r})}$ равна 8,7 %. Определить константу равновесия K_p этой реакции.

154. При 1500 К и 1013 гПа степень диссоциации CO_2 на угарный газ и кислород равна 0,1 %. Определить константу равновесия и рассчитать степень диссоциации CO_2 при давлении $202,6 \cdot 10^3$ гПа, пренебрегая малыми значениями α по сравнению с единицей в $(1-\alpha)$ и $(1+\alpha/2)$.

155. Вычислить степень диссоциации иодоводорода на водород и йод при температуре 444 °С и давлении 20 атм., если константа равновесия равна 50. При каком давлении степень диссоциации составит 20 %?

156. Вычислить степень диссоциации молекулы брома на атомы при температуре 1000 К и атмосферном давлении, если величина константы равновесия равна 0,04.

157. Вычислить степень диссоциации молекулы хлора на атомы при температуре 1000 К и атмосферном давлении, если величина константы равновесия равна 0,14.

158. При 727 °С константа равновесия диссоциации оксида серы (VI) на оксид серы (IV) и кислород равна 3,461. Определить, под каким давлением степень диссоциации SO₃ составит 20 %?

159. При каком давлении степень превращения оксида серы (IV) в оксид серы (VI) по реакции $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}$ составит 95 % при температуре 700 °С и константе равновесия 0,29.

160. Вычислить давление, при котором степень диссоциации хлорида фосфора (V) на хлорид фосфора (III) и хлор составит 10 % при температуре 230 °С, если константа равновесия равна 3,0.

161. Вычислить общее давление в равновесной газовой смеси, при котором степень превращения метана по реакции $\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})}$ при 1100 К составит 30 %, если константа равновесия равна 287,2.

162. Вычислить степень превращения метана при по реакции $\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})}$, при температуре 900 К и давлении 1 атм., если константа равновесия равна 0,52.

163. Вычислить степень дегидрирования этана при температуре 1000 К и давлении 1 атм., если константа равновесия равна 0,32.

164. Вычислить выход этилена при дегидрировании этана при температуре 1200 К и давлении 1 атм., если константа равновесия равна 5,9.

165. Вычислить общее давление в равновесной газовой смеси, при котором степень диссоциации этана на этилен и водород при 1100 К составит 65 %; константа равновесия равна 1,6.

166. Вычислить общее давление в системе, при котором выход цианистого водорода, образующегося при реакции ацетилена и азота, при температуре 900 К составит 35 %; константа равновесия равна 0,03.

167. Вычислить общее давление в равновесной газовой системе, при котором выход оксида серы (VI), образующегося при окислении оксида серы (IV) кислородом при температуре 900 К и давлении 0,5 атм. составит 60 %; константа равновесия равна 48.

168. Вычислить степень диссоциации этанола на этилен и воду при температуре 500 К и давлении 1 атм., если константа равновесия равна 88,5.

6.5.3.1. ЗАДАЧИ НА РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ГАЗОВОЙ СМЕСИ

169. Рассчитать выход NO и равновесный состав газовой смеси после протекания реакции $\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{(\text{г})}$ при 2400 °С, если константа равновесия равна 0,0035, а объемная доля азота в исходной газовой смеси составила 60 %.

170. Рассчитать равновесный состав после взаимодействия 1 моль SO₂ и 2 моль Cl₂ по реакции $\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{г})}$ при температуре 102 °С и давлении 1,5 атм., если константа равновесия равна 0,002.

171. Рассчитать равновесный состав газовой смеси после реакции $\text{C}_{(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{(\text{г})}$, протекающей при температуре 1000 °С и давлении 46,6 атм., если константа равновесия равна 120,7.

172. Рассчитать выход эфира и равновесный состав смеси, полученной в результате взаимодействия 1 моль кислоты и 2 моль спирта по реакции $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{г})} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, протекающей при температуре 110 °С и атмосферном давлении, если константа равновесия равна 4.

173. Для реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{H}_{2(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$, протекающей при температуре 660 °С константа равновесия равна 1. Рассчитать какие объемные доли CO и H₂O должна содержать исходная смесь газов, смеси, чтобы в состоянии равновесия объемная доля CO₂ составила 20% и объемная доля водорода составила 20 %.

174. Вычислить равновесный состав газовой смеси после разложения 1 моль иодоводорода по реакции $2\text{HI}_{(\text{г})} = \text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})}$, протекающей при температуре 444 °С и давлении 2 атм., если константа равновесия равна 50.

175. Рассчитать равновесный состав смеси, образующейся по реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ при 660 °С и давлении 1,2 атм., если константа равновесия равна 1,0, а исходная смесь угарного газа и паров воды содержала объемную долю CO 20 %.

176. Рассчитать константу равновесия реакции $\text{CH}_4(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{CO}(\text{r}) + 3\text{H}_2(\text{r})$, протекающей при температуре 1100 К и давлении 1 атм., если для реакции взято по 1 моль исходных веществ, а объемная доля водорода в равновесной смеси составила 72 %.
177. Рассчитать константу равновесия реакции $4\text{HCl}(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r})$, протекающей при температуре 480 °С и давлении 0,95 атм., если для реакции взято 4,9 моль HCl и 5,1 моль O₂, а степень превращения HCl составила 76,0 %.
178. Газовую смесь, содержащую мольную долю CO 45 %, водорода 35 % и паров воды 20 % нагрели до температуры 1400 °С для проведения реакции $\text{CO}_2(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r}) = \text{CO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r})$. Рассчитать равновесный состав, если константа равновесия составила величину 2,21.
179. Определить равновесный состав, образующийся по реакции $\text{H}_2(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r}) = 2\text{HCl}(\text{r})$ из 2 л водорода и 3 л хлора, если константа равновесия равна 1.
180. Определить равновесный состав реакции $\text{CO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{CO}_2(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r})$, протекающей при 700 °С, если в исходной смеси мольная доля CO составила 40 %, паров воды 60 %, а константа равновесия реакции равна 1,37.
181. Вычислить константу равновесия реакции $2\text{CO}(\text{r}) + 2\text{H}_2(\text{r}) = \text{CH}_4(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r})$ при температуре 1000 К и давлении 20 атм., если в равновесной смеси газов объемная доля метана 22,2 %, углекислого газа 31,8 %, водорода 25,8 % и угарного газа 20,2 %.
182. Вычислить выход CO по реакции $\text{C}(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r}) = 2\text{CO}(\text{r})$ при температуре 800 °С и давлении 1 атм., если константа равновесия равна 86.
183. Определить равновесный состав смеси для реакции $\text{CO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) = \text{CO}_2(\text{r}) + \text{H}_2(\text{r})$. Если известно, что при 930,5 К константа равновесия равна 1, а до начала реакции были смешаны 3 моль CO и 4 моль H₂O.
184. Вычислить равновесный состав газовой смеси при димеризации 230 г двуокиси азота (NO₂) в четырехокись (N₂O₄) при температуре 400 К и давлении 2 атм.; константа равновесия 0,03.
185. Вычислить равновесный состав газовой смеси при диссоциации 0,3 кг четырехокиси азота (N₂O₄) на двуокись (NO₂) при температуре 400 К и давлении 2 атм.; константа равновесия 50.
186. Вычислить равновесный состав газовой смеси при диссоциации 100 г сероводорода на водород и серу при температуре 1000 К и давлении 2 атм.; константа равновесия равна $5,2 \cdot 10^{-5}$.
187. Найти состав равновесной газовой смеси, образующейся при диссоциации 50 г азота (IV) на оксид азота (II) и кислород при 800 К и давлении 1 атм.; константа равновесия равна 2,22.
188. Вычислить парциальное давление окиси углерода в процессе восстановления оксида железа (III) по реакции: $\text{CO}(\text{r}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{r}) = \text{FeO}(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r})$ при температуре 1000 К и общем давлении в системе 4 атм.; константа равновесия равна 95.
189. Вычислить равновесный состав газовой смеси при диссоциации 81 г иодистого водорода на водород и йод при температуре 600 К и давлении 2 атм.; константа равновесия равна 0,007.
190. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при синтезе фосгена из стехиометрического соотношения оксида углерода (II) и хлора при температуре 800 К и давлении 1 атм.; константа равновесия равна 0,91.
191. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при диссоциации 12,3 л SO₂Cl₂ на оксид серы (IV) и хлор при температуре 400 К и давлении 1 атм.; константа равновесия равна 0,48.
192. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при диссоциации 1 моль трехоксида серы на оксид серы (IV) и кислород при температуре 1100 К и давлении 3 атм.; константа равновесия равна 2,36.
193. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при взаимодействии 50 л водорода и 50 л йода при температуре 900 К и давлении 1 атм.; константа равновесия равна 35.
194. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при диссоциации 2 моль циановодорода на ацетилен и азот при температуре 1100 К и давлении 1 атм.; константа равновесия равна 14.
195. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при взаимодействии стехиометрических количеств метана и углекислого газа при температуре 1000 К и давлении 1 атм.; константа равновесия равна 17.
196. Вычислить равновесный состав газовой смеси при образовании SO₂Cl₂ при взаимодействии эквимольных количеств (по 2 моль) SO₂ и Cl₂ при температуре 400 К и давлении 2 атм.; константа равновесия равна 2,1.
197. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при диссоциации 100 л фосгена на угарный газ и хлор, при температуре 900 К и давлении 1 атм.; константа равновесия 6,12.

198. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при синтезе цианистого водорода из 26 г ацетилена и 28 г азота при температуре 1100 К и давлении 1 атм.; константа равновесия равна 0,07.