

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ГЛАВЫ ХИМИИ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

*Методические указания для самостоятельной
работы студентов специальности 21.05.04*

Санкт-Петербург
2016

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
Высшего профессионального образования
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

Кафедра общей и физической химии

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ГЛАВЫ ХИМИИ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

*Методические указания для самостоятельной
работы студентов специальности 21.05.04*

Санкт-Петербург
2016

СПЕЦИАЛЬНЫЕ ГЛАВЫ ХИМИИ. ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА (часть I): Методические указания для самостоятельной работы/ Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». Сост.: О.В. Черемисина, Т.Е. Литвинова. СПб, 2016. – 54 с.

Изложены общие требования к самостоятельной работе, сведения о лабораторном практикуме и темах практических занятий, приводятся примеры решения задач и задания для самостоятельной работы студентов по дисциплине «Специальные главы химии».

Методические указания предназначены для студентов направления 21.05.04 «Горное дело» специализации «Горнопромышленная экология».

Научный редактор проф. *О.В. Черемисина*.

© Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», 2016

ВВЕДЕНИЕ

Специальные главы химии – обязательная дисциплина федерального государственного образовательного стандарта, являющаяся комплексной общетехнической дисциплиной, включающей, в качестве естественнонаучной дисциплины, основы физической и коллоидной химии необходимые для последующего логического перехода к изучению цикла профессиональных дисциплин по направлению «Горное дело» специализации «Горнопромышленная экология».

Цель изучения дисциплины – формирование у студентов базовых знаний в области физической и коллоидной химии, подготовка выпускников к решению профессиональных задач, связанных с выполнением инженерно-химических расчетов.

Основными задачами дисциплины являются:

- изучение теоретических основ, общих законов и закономерностей химических превращений;

- овладение методами выполнения расчетов материальных и тепловых балансов химических реакций, основными методами исследования состава и свойств веществ, а также использованием полученных знаний при организационно-управленческой деятельности;

- формирование представлений в области описания химических явлений с помощью законов физики, термодинамических расчетов и прогнозирования протекания химических процессов, их кинетики и продуктов при формировании комплекса природоохранных мероприятий; навыков обращения со специальной литературой, поиска сведений и данных в библиотечных и информационно-коммуникационных электронных ресурсах; навыков практического применения полученных знаний.

Изучение дисциплины «Специальные главы химии» базируется на знаниях и умениях, полученных при изучении дисциплин «Химия» и «Аналитическая химия» в соответствии с ФГОСЗ и ВПО и программой.

Дисциплина «Специальные главы химии» входит в состав базовой части дисциплин математического и естественнонаучного цикла подготовки специалистов по направлению «Горное дело»,

специализации «Горнопромышленная экология» и изучается в 4 и 5 семестрах.

Курс преподавания дисциплины включает проведение аудиторных занятий: (лекций, лабораторных работ и семинаров) и выполнение студентами некоторого объема самостоятельной работы. Самостоятельная работа состоит из подготовки к лабораторным работам и составления отчетов, выполнения домашнего задания, подготовки к контрольным работам, зачетам и экзаменам.

1. ОБЩАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ

1.1. ТЕМЫ ЛЕКЦИОННЫХ ЗАНЯТИЙ

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела
1.	Основы химической термодинамики	<p>Предмет и задачи термодинамики, основные понятия: система, теплота и работа, внутренняя энергия.</p> <p>Тепловой эффект изохорного и изобарного процессов, понятие об энтальпии. Закон Гесса. Теплоемкость, её использование для расчетов тепловых эффектов процессов. Закон Кирхгофа.</p> <p>Понятие об энтропии. Закономерности изменения энтропии. Термодинамические потенциалы Гельмгольца и Гиббса, их вычисление. Определение направления протекания химических реакций.</p> <p>Парциальные молярные величины. Химический потенциал. Понятие об активности и фугитивности.</p> <p>Константа равновесия. Расчет равновесного состава реакционной смеси. Влияние внешних условий на равновесие. Уравнение изотермы реакции. Вычисление константы равновесия по уравнению изобары реакции, по приведенным энергиям Гиббса и по методу Темкина и Шварцмана.</p>
2.	Равновесия в растворах.	<p>Закон Рауля. Растворимость газов, законы Генри и Сивертса. Температуры замерзания и кипения растворов. Уравнение Шредера. Осмотическое давление растворов. Сильные и слабые электролиты. Активности в растворах электролитов, методы их расчета.</p>

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела
3.	Фазовые равновесия	Основные понятия: фаза, составляющее вещество и компонент системы, термодинамические степени свободы. Правило фаз Гиббса. Равновесия в однокомпонентных системах, уравнение Клапейрона – Клаузиуса, диаграмма состояния воды. Фазовые диаграммы водно-солевых систем.
4.	Скорость химических реакций; электрохимия	Зависимость скорости реакции от концентрации реагентов. Порядок реакции, способы его определения. Уравнения формальной кинетики. Зависимость скорости реакции от температуры. Кинетика гетерогенных реакций. Влияние температуры на скорость гетерогенной реакции. Процессы в диффузионно-кинетическом режиме. Законы и закономерности электролиза. Понятие об электрохимическом потенциале. Уравнение Нернста.

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела
5.	Коллоидная химия	<p>Классификация дисперсных систем. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем. Термодинамика дисперсных систем. Поверхностное натяжение, его измерение и зависимость от температуры. Смачивание. Краевой угол. Уравнения Дюпре и Юнга. Капиллярные явления. Адсорбция, её значение для очистки сточных вод и газовых выбросов. Фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса. Адсорбция на поверхности раздела фаз жидкость/газ. Изотерма адсорбции Гиббса. Поверхностная активность веществ. Строение поверхностного слоя. Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ, уравнение Шишковского. Адсорбция газов. Изотерма полимолекулярной адсорбции БЭТ. Определение удельной поверхности сыпучих материалов. Адсорбция ионов. Образование и строение двойного электрического слоя. Ионообменная адсорбция. Классификация ионитов, их использование в гидрометаллургии и для очистки стоков. Электрокинетический потенциал, его зависимость от ионной силы раствора. Электрокинетические явления. Устойчивость дисперсных систем, коагуляция и флокуляция. Мицеллообразование.</p>

1.2. ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

1.2.1. ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

В начале семестра студенты получают у преподавателя график выполнения лабораторных работ (или могут ознакомиться с ним на доске объявлений кафедры общей и физической химии). Студенты должны приходить на лабораторную работу заранее подготовленными: иметь при себе методические указания к лабораторной работе и бланк протокола лабораторной работы. Протокол заполняется студентом в ходе выполнения лабораторного практикума. Содержание протокола имеется в методических указаниях к лабораторной работе.

Перед выполнением лабораторной работы студенты должны получить к ней допуск. Для допуска требуется знание теоретических основ выполняемой работы в пределах данных методических указаний, хода ее выполнения, порядка записи и обработки результатов измерений и вычисления погрешностей, наличие протокола ведения эксперимента, содержащего необходимые исходные данные и таблицы для записи экспериментальных данных.

Для выполнения экспериментов после получения допуска студент получает от преподавателя индивидуальное задание. Полученные результаты эксперимента должны быть сразу занесены в протокол. Он должен быть выполнен по возможности аккуратно, в протокол необходимо занести используемое оборудование, реактивы, все экспериментальные данные, концентрации использованных растворов и др. В конце работы экспериментальные данные предъявляются преподавателю. Протокол является неотъемлемой частью отчета и должен быть подписан преподавателем с указанием даты выполнения работы. Исправления, подтирки, корректор в протоколе не допускаются. Новые измерения должны заноситься ниже прежних и опять подписываться преподавателем. Отчет без подписанного протокола на проверку не принимается, а лабораторная работа выполняется вновь.

Отчет по лабораторной работе вместе с черновиком сдается преподавателю не позднее начала следующей лабораторной работы. Отчет должен быть оформлен в соответствии с индивидуальным заданием согласно методическим указаниям к конкретной работе.

Преподаватель проверяет отчет и может вернуть его для исправления ошибок либо для переделки лабораторной работы. Возврат отчета на исправление допускается не более двух раз и только в течение месяца со дня выполнения работы. По истечении этого срока, если отчет не принят, работа подлежит переделке с новым персональным заданием. Принятый отчет подлежит защите. На защите требуется знание теоретического материала по данной работе и хода эксперимента.

1.2.2. ТЕМЫ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

№	Наименование лабораторных работ	№ лаб. работы
1	Техника безопасности	
2	Определение интегральной теплоты растворения и гидратации соли	1
3	Определение теплоты диссоциации слабого электролита	2
4	Определение теплоты нейтрализации сильной кислоты щелочью	3
5	Определение константы нестойкости роданидного комплекса железа	4
6	Химическая кинетика	5
7	Определение константы диссоциации кондуктометрическим методом	6
8	Определение стандартных электродных потенциалов	7
9	Исследование поверхности раздела фаз раствор ПАВ – воздух	8
10	Исследование молекулярной адсорбции	9
11	Исследование обменной адсорбции	10

1.3. СЕМИНАРСКИЕ ЗАНЯТИЯ

1.3.1. ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

Семинарские занятия проводятся в часы лабораторных занятий. На семинарских занятиях дополнительно прорабатывают некоторые разделы лекционного курса, разбирают примеры решения задач домашнего задания. На семинарские занятия рекомендуется

приносить методические указания к самостоятельной работе, справочную литературу, средства вычислительной техники.

1.3.2. ТЕМЫ СЕМИНАРСКИХ ЗАНЯТИЙ

№	Тема
1	Расчет термодинамических параметров химических реакций
2	Расчет равновесного состояния химической реакции
3	Подготовка к контрольной работе
4	Контрольная работа по термодинамике
5	Фазовые равновесия в двухкомпонентных конденсированных системах

1.4. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА

1.4.1. ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

На выполнение контрольной работы отводится два академических часа. Контрольная работа должна быть датирована, подписана студентом и представлена преподавателю для проверки. Если 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. Неправильно выполненное задание контрольной работы подлежит переписке в часы консультаций преподавателя после сдачи работы над ошибками. Контрольная работа охватывает объем знаний по расчету константы равновесия и равновесного состава реакционной газовой смеси

1.4.2. ПРИМЕР ЗАДАНИЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Вычислить степень превращения оксида азота (IV) в оксид азота N_2O_4 по реакции $2NO_{2(g)} = N_2O_{4(g)}$ при температуре 400 К и давлении 0,1 атм.

1.5. ДОМАШНИЕ ЗАДАНИЯ

1.5.1. ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ

В процессе изучения дисциплины студент должен выполнить 11 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.

1.5.2. ТЕМЫ ДОМАШНИХ ЗАДАНИЙ

№	Тема
1.	Расчет термодинамических параметров химических реакций
2.	Расчет константы равновесия при заданной температуре
3.	Расчет выхода и равновесного состава химической реакции
4.	Расчет термодинамических свойств растворов
5.	Расчет рН в растворах электролитов
6.	Расчет равновесного состава в растворах электролитов
7.	Расчет растворимости
8.	Расчет по уравнению Клаузиуса-Клапейрона
9.	Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах
10.	Расчеты кинетики химических реакций
11.	Расчеты в коллоидной химии

2. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

2.1. 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 « $^\circ$ ». 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:

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

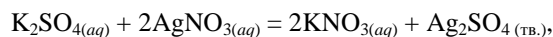
где ν – стехиометрический коэффициент; индекс i относится к исходным веществам, индекс k – к продуктам реакции. S_T° – энтропия образования вещества, приведенная к стандартным условиям при температуре T .

Зависимость изменения энтропии химической реакции от температуры описывается уравнением:

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

2.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

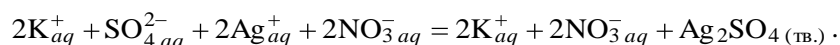
Пример 1. Вычислить тепловой эффект и изменение энергии Гиббса реакции



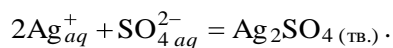
протекающей в водном растворе, при 298 К.

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



2. Сокращают одинаковые компоненты по обе стороны уравнения и получают сокращенное ионное уравнение:



3. Составляют таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	$\text{Ag}_2\text{SO}_{4(\text{тв.})}$	Ag_{aq}^+	SO_{4aq}^{2-}
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-715,88	105,75	-909,26
$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	-618,36	77,10	-743,99

4. Составляют уравнение для расчета теплового эффекта реакции и выполняют необходимые вычисления:

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

5. Составляют уравнение для расчета изменения энергии Гиббса реакции и выполняют необходимые вычисления

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^{\circ} &= \Delta_f G_{298}^{\circ} (\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{тв.})) - \\ &- [2\Delta_f G_{298}^{\circ} (\text{Ag}^+_{aq}) + \Delta_f G_{298}^{\circ} (\text{SO}_4^{2-}_{aq})] = \\ &= -618,36 - [2 \cdot 77,10 + (-743,99)] = -28,57 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

Пример 2. Вычислить изменение энергии Гиббса реакции
 $4\text{NH}_3(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) = 6\text{H}_2\text{O}(\text{г}) + 4\text{NO}(\text{г})$

при 298 К.

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

Компонент	$\text{NH}_3(\text{г})$	$\text{O}_2(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	$\text{NO}(\text{г})$
$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, 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. Составляют уравнение для расчета теплового эффекта реакции и выполняют необходимые вычисления:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^{\circ} &= [6\Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}(\text{г})) + 4\Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{NO}(\text{г}))] - \\ &- [4\Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{NH}_3(\text{г})) + 5\Delta_f H_{298}^{\circ} (\text{O}_2(\text{г}))] = \\ &= [6 \cdot (-241,81) + 4 \cdot 91,26] - [4 \cdot (-45,94) + 5 \cdot 0] = -902,06 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

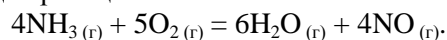
3. Составляют уравнение для расчета изменения энтропии реакции в соответствии с законом Гесса и выполняют необходимые вычисления:

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{298}^{\circ} &= [6S_{298}^{\circ} (\text{H}_2\text{O}(\text{г})) + 4S_{298}^{\circ} (\text{NO}(\text{г}))] - \\ &- [4S_{298}^{\circ} (\text{NH}_3(\text{г})) + 5S_{298}^{\circ} (\text{O}_2(\text{г}))] = \\ &= [6 \cdot 188,72 + 4 \cdot 210,64] - [4 \cdot 192,66 + 5 \cdot 205,04] = 179,04 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.\end{aligned}$$

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

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

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



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

Компонент	$\text{NH}_{3(\text{r})}$	$\text{O}_{2(\text{r})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$	$\text{NO}_{(\text{r})}$
$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, 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, находят изменение коэффициентов теплоемкости в ходе процесса:

$$\begin{aligned}\Delta_r a &= [6a(\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}) + 4a(\text{NO}_{(\text{r})})] - [4a(\text{NH}_{3(\text{r})}) + 5a(\text{O}_{2(\text{r})})] = \\ &= (6 \cdot 30,00 + 4 \cdot 29,58) - (4 \cdot 29,80 + 5 \cdot 31,46) = 21,82 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r b &= [6b(\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}) + 4b(\text{NO}_{(\text{r})})] - [4b(\text{NH}_{3(\text{r})}) + 5b(\text{O}_{2(\text{r})})] = \\ &= [(6 \cdot 10,71 + 4 \cdot 3,85) - (4 \cdot 25,48 + 5 \cdot 3,39)] \cdot 10^{-3} = \\ &= -39,21 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r c'_{298} &= [6c'(\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}) + 4c'(\text{NO}_{(\text{r})})] - [4c'(\text{NH}_{3(\text{r})}) + 5c'(\text{O}_{2(\text{r})})] = \\ &= [(6 \cdot 0,33 + 4 \cdot (-0,59)) - (4 \cdot (-1,67) + 5 \cdot (-3,77))] \cdot 10^5 = \\ &= 25,15 \cdot 10^5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.\end{aligned}$$

3. Вычисляют 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. Вычисляют изменение энтропии реакции при 850 К:

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

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

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

2.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

2.3.1. РАСЧЕТ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

ПРИ 298 К

Вычислить тепловые эффекты химических реакций при температуре 298 К по стандартным теплотам образования химических соединений

№	Реакция
1.	$2\text{HBr}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \text{Br}_{2(г)}$
2.	$\text{CO}_{2(г)} + 4\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_{4(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$
3.	$2\text{HCl}_{(г)} = \text{Cl}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$
4.	$2\text{N}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{N}_2\text{O}_{(г)}$; $\text{N}_2\text{O}: \Delta_f H_0^\circ = 85,44 \text{ кДж/моль}; \Phi_{1500} = 251 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$
5.	$\text{N}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{(г)}$
6.	$4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$
7.	$\text{CO}_{(г)} + 3\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_{4(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$
8.	$2\text{H}_2\text{S}_{(г)} = 2\text{H}_{2(г)} + \text{S}_{2(г)}$
9.	$\text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$
10.	$2\text{H}_2\text{O}_{(г)} = 2\text{H}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)}$
11.	$2\text{CO}_{2(г)} = 2\text{CO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)}$
12.	$2\text{SO}_{2(г)} = 2\text{O}_{2(г)} + \text{S}_{2(г)}$
13.	$\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_4\text{O}_{(г)}$, метанол
14.	$\text{C}_2\text{H}_{6(г)} = \text{C}_2\text{H}_{4(г)} + \text{H}_{2(г)}$
15.	$3\text{H}_{2(г)} + \text{N}_{2(г)} = 2\text{NH}_{3(г)}$
16.	$\text{CH}_{4(г)} + \text{CO}_{2(г)} = 2\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)}$
17.	$2\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_{4(г)} + \text{CO}_{2(г)}$
18.	$\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$
19.	$2\text{HI}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)}$
20.	$2\text{NO}_{2(г)} = 2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)}$
21.	$\text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{(г)} = \text{HCOH}_{(г)}$ (формальдегид)
22.	$3\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(г)} + 2\text{CO}_{2(г)}$
23.	$\text{CO}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$
24.	$2\text{CH}_{4(г)} = \text{C}_2\text{H}_{2(г)} + 3\text{H}_{2(г)}$

№	Реакция
25.	$C_2H_6O_{(г)} = C_2H_4O_{(г)} + H_2_{(г)}$ этанол ацетальдегид
26.	$2SO_3_{(г)} = 2SO_2_{(г)} + O_2_{(г)}$
27.	$2NO_2_{(г)} = N_2_{(г)} + 2O_2_{(г)}$
28.	$C_2H_2 + H_2O_{(г)} = C_2H_4O$ ацетальдегид
29.	$C_2H_4_{(г)} + H_2O_{(г)} = C_2H_6O_{(г)}$ этанол
30.	$C_2H_6_{(г)} = C_2H_4_{(г)} + H_2_{(г)}$

2.3.2. РАСЧЕТ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА И ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ 298 К ДЛЯ РЕАКЦИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Уравнять окислительно-восстановительную реакцию, протекающую в водном растворе методом полу-реакций; вычислить изменение энтальпии и изменение энергии Гиббса при температуре 298 К.

№	Схема реакции
1.	$Br_2_{(aq)} + KCrO_2_{(aq)} + KOH_{(aq)} = KBr_{(aq)} + K_2CrO_4_{(aq)} + H_2O_{(ж)}$
2.	$C_{(графит)} + K_2Cr_2O_7_{(aq)} + H_2SO_4_{(aq)} =$ $= CO_2_{(г)} + Cr_2(SO_4)_3_{(aq)} + K_2SO_4_{(aq)} + H_2O_{(ж)}$
3.	$Ca_3(PO_4)_2_{(тв.)} + H_2SO_4_{(aq)} = CaSO_4_{(тв.)} + H_3PO_4_{(aq)}$ при 25°C
4.	$Cd_{(тв.)} + CuSO_4_{(aq)} = CdSO_4_{(aq)} + Cu_{(тв.)}$
5.	$CuO_{(тв.)} + NH_4OH_{(aq)} = [Cu(NH_3)_4](OH)_2_{(aq)} + H_2O_{(ж)}$
6.	$Fe_2(SO_4)_3_{(aq)} + MnO_2_{(тв.)} + H_2O_{(ж)} = FeSO_4_{(aq)} + HMnO_4_{(aq)} + H_2SO_4_{(aq)}$
7.	$Hg_{(ж)} + HNO_3_{(aq)} = Hg(NO_3)_2_{(aq)} + NO_{(г)} + H_2O_{(ж)}$
8.	$Hg_2Cl_2_{(тв.)} + KNO_3_{(aq)} = Hg_2(NO_3)_2_{(aq)} + KCl_{(aq)}$
9.	$HI_{(aq)} + K_2Cr_2O_7_{(aq)} + H_2SO_4_{(aq)} =$ $= I_2_{(aq)} + Cr_2(SO_4)_3_{(aq)} + K_2SO_4_{(aq)} + H_2O_{(ж)}$
10.	$I_2_{(г)} + H_2O_{(ж)} + Na_2SO_3_{(aq)} = 2HI_{(aq)} + Na_2SO_4_{(aq)}$
11.	$K_2Cr_2O_7_{(aq)} + FeSO_4_{(aq)} + H_2SO_4_{(aq)} =$ $= Fe_2(SO_4)_3_{(aq)} + Cr_2(SO_4)_3_{(aq)} + K_2SO_4_{(aq)} + H_2O_{(ж)}$
12.	$K_2CrO_4_{(aq)} + KI_{(aq)} + H_2O_{(ж)} = I_2_{(aq)} + KCrO_2_{(aq)} + KOH_{(aq)}$
13.	$KI_{(aq)} + K_2Cr_2O_7_{(aq)} + H_2SO_4_{(aq)} =$ $= KIO_3_{(aq)} + Cr_2(SO_4)_3_{(aq)} + K_2SO_4_{(aq)} + H_2O_{(ж)}$
14.	$KMnO_4_{(aq)} + FeSO_4_{(aq)} + H_2SO_4_{(aq)} =$

№	Схема реакции
	$= \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
15.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{MnO}_2(\text{тв}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
16.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{MnO}_2(\text{тв}) + \text{KOH}(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$
17.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) =$ $= \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{aq})$
18.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{NaBr}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) =$ $= \text{NaBrO}_3(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
19.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{NaNO}_2(\text{aq}) + \text{KOH}(\text{aq}) = \text{K}_2\text{MnO}_4(\text{aq}) + \text{NaNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
20.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{NaNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) =$ $= \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{NaNO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
21.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) = \text{KCl}(\text{aq}) + \text{MnCl}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{Cl}_2(\text{r})$
22.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{r})$
23.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{KI}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) =$ $= \text{MnSO}_4(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{aq}) + \text{K}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
24.	$\text{KMnO}_4(\text{aq}) + \text{KNO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{MnO}_2(\text{тв}) + \text{KNO}_3(\text{aq}) + \text{KOH}(\text{aq})$
25.	$\text{MnO}_2(\text{тв}) + \text{NaHSO}_4(\text{aq}) = \text{NaMnO}_4(\text{aq}) + \text{NaHSO}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{SO}_2(\text{r})$
26.	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{KOH} = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
27.	$\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{тв., а}) + \text{NaOH}(\text{aq}) = \text{NaAlO}_2(\text{тв}) + \text{NaF}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
28.	$\text{Pt}(\text{тв}) + \text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) = \text{H}_2[\text{PtCl}_6](\text{aq}) + \text{NO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
29.	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + \text{HNO}_3(\text{aq}) = \text{Fe}(\text{NO}_3)_3(\text{aq}) + \text{NO}(\text{r}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
30.	$\text{HNO}_3(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) = \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{NOCl}(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r})$

2.3.3. РАСЧЕТ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА И ЭНЕРГИИ ГИББСА РЕАКЦИИ ПРИ ЗАДАНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

№	Уравнение реакции	T, °C
1.	$2\text{CO}(\text{r}) + \text{SO}_2(\text{r}) = \text{S}_2(\text{r}) + 2\text{CO}_2(\text{r})$	850
2.	$2\text{NaHCO}_3(\text{тв.}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{тв.}) + \text{H}_2\text{O}(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r})$	900
3.	$2\text{NO}_2(\text{r}) + \text{O}_3(\text{r}) = \text{O}_2(\text{r}) + \text{N}_2\text{O}_5(\text{r})$	800
4.	$4\text{H}_2\text{S}(\text{r}) + 2\text{SO}_2(\text{r}) = 3\text{S}_2(\text{r}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	850
5.	$4\text{HCl}(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) + 2\text{Cl}_2(\text{r})$	700
6.	$4\text{CO}(\text{r}) + 2\text{SO}_2(\text{r}) = \text{S}_2(\text{r}) + 4\text{CO}_2(\text{r})$	850
7.	$\text{CH}_4(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{S}(\text{r}) = \text{CS}_2(\text{r}) + 4\text{H}_2(\text{r})$	850
8.	$\text{CH}_4(\text{r}) + 2\text{O}_2(\text{r}) = \text{CO}_2(\text{r}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	850
9.	$\text{CH}_4(\text{r}) + \text{CO}_2(\text{r}) = 2\text{CO}(\text{r}) + 2\text{H}_2(\text{r})$	850
10.	$\text{CuS}(\text{тв}) + \text{O}_2(\text{r}) = \text{Cu}(\text{r}) + \text{SO}_2(\text{r})$	800
11.	$\text{CuSO}_4(\text{тв}) = \text{CuO}(\text{тв}) + \text{SO}_3(\text{r})$	1000

№	Уравнение реакции	T, °C
12.	$\text{CuCO}_3_{(тв)} = \text{CuO}_{(тв)} + \text{CO}_2_{(г)}$	1000
13.	$\text{Fe}_2\text{O}_3_{(тв)} + 3\text{CO}_{(г)} = 2\text{Fe}_{(а)} + 3\text{CO}_2_{(г)}$	700
14.	$\text{Fe}_2\text{O}_3_{(тв)} + \text{C}_{(графит)} = \text{Fe}_{(а)} + \text{CO}_2_{(г)}$	1500
15.	$\text{MgCO}_3_{(г)} = \text{MgO}_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$	800
16.	$\text{Na}_2\text{SO}_4_{(а)} + 2\text{C}_{(графит)} = \text{Na}_2\text{S}_{(тв)} + 2\text{CO}_2_{(г)}$	800
17.	$\text{PbCO}_3_{(тв)} + \text{H}_2\text{S}_{(г)} = \text{PbS}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$	500
18.	$\text{SiO}_2_{(кварц-а)} + 4\text{HF}_{(г)} = \text{SiF}_4_{(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	800
19.	$\text{CaCO}_3_{(кальцит)} = \text{CaO}_{(тв)} + \text{CO}_2_{(г)}$	800
20.	$\text{Al}_2\text{O}_3_{(корунд)} + \text{Na}_2\text{CO}_3_{(а)} = 2\text{NaAlO}_2_{(тв)} + \text{CO}_2_{(г)}$	450
21.	$\text{TiO}_2_{(рутил)} + \text{CCl}_4_{(г)} = \text{TiCl}_4_{(г)} + \text{CO}_2_{(г)}$	700
22.	$2\text{Fe}(\text{OH})_3_{(тв)} = \text{Fe}_2\text{O}_3_{(тв)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	900
23.	$2\text{PbS}_{(тв)} + 3\text{O}_2_{(г)} = 2\text{PbO}_{(тв, желтый)} + 2\text{SO}_2_{(г)}$	500
24.	$\text{Ni}(\text{OH})_2_{(тв)} = \text{NiO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	1000
25.	$\text{Cu}(\text{OH})_2_{(тв)} = \text{CuO}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	1000
26.	$4\text{CuS}_{(тв)} = 2\text{Cu}_2\text{S}_{(тв)} + \text{S}_2_{(г)}$	1200
27.	$\text{Cu}_2\text{O}_{(тв)} + \text{FeS}_{(а)} = \text{Cu}_2\text{S}_{(тв)} + \text{FeO}_{(тв)}$	1200
28.	$6\text{FeO}_{(тв)} + 4\text{O}_2_{(г)} = 2\text{Fe}_3\text{O}_4_{(тв)}$	1400
29.	$3\text{CaSO}_4_{(тв)} + \text{CaS}_{(тв)} = 4\text{CaO}_{(тв)} + 4\text{SO}_2_{(г)}$	1000
30.	$\text{CaSO}_4_{(тв)} + 4\text{CO}_{(г)} = \text{CaS}_{(тв)} + 4\text{CO}_2_{(г)}$	1000

3. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

3.1. 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

$$\ln K_{T_2} = \ln K_{T_1} + \frac{\Delta_r H_T^0}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right).$$

Уравнение изобары применимо для узкого температурного интервала. Его используют для расчета констант равновесия реак-

ций, протекающих в водных растворах: гидролиза, диссоциации, растворимости осадков 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

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

В этой формуле M_0, M_1, M_2 и M_{-2} – заранее рассчитанные численные значения, являющиеся частью зависимости теплоемкости от температуры.

После расчета энергии Гиббса константу равновесия вычисляют по формуле

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

По методу приведенных энергий Гиббса константу равновесия вычисляют по формуле

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

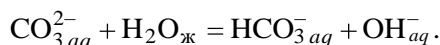
Значения $\Delta_f H_0^0$ (энтальпии при абсолютном нуле) и $\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} = -\Phi_T$ (приведенной энергии Гиббса) приводятся в справочной литературе.

3.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

3.2.1. ПРИМЕНЕНИЕ УРАВНЕНИЯ ИЗОБАРЫ

Пример 4. Вычислить значение константы гидролиза карбоната натрия по первой ступени при 25 и 90 °С.

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



2. Составить таблицу справочных данных, необходимых для расчета:

Компонент	OH_{aq}^-	HCO_3^-	$\text{H}_2\text{O}_{\text{ж}}$	CO_3^{2-}
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-230,02	-691,28	-285,83	-676,64
$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	-157,35	-586,56	-237,23	-527,6

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

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

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

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

5. Вычислить тепловой эффект реакции гидролиза

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

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

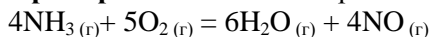
$$\ln K_{h_1}^{363} = \ln K_{h_1}^{298} + \frac{\Delta_{h_1} H_{298}^{\circ}}{R} \cdot \frac{363 - 298}{363 \cdot 298} =$$

$$= -8,45 + \frac{40930}{8,31} \cdot \frac{363 - 298}{363 \cdot 298} = -5,49;$$

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

3.2.2. МЕТОД ТЕМКИНА-ШВАРЦМАНА

Пример 5. Вычислить энергию Гиббса реакции



при 850 К.

Решение. 1. Составляют 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. Составляют уравнение для расчета теплового эффекта реакции при 298 К и производят необходимые вычисления:

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

$$- [4\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{NH}_{3(g)}) + 5\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(g)})] =$$

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

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

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

$$- [4S_{298}^{\circ}(\text{NH}_{3(g)}) + 5S_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(g)})] =$$

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

4. Пользуясь законом Гесса, вычисляют изменение коэффициентов теплоемкости:

$$\Delta_r a = [6a(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 4a(\text{NO}_{(г)})] - [4a(\text{NH}_{3(г)}) + 5a(\text{O}_{2(г)})] = \\ = (6 \cdot 30,00 + 4 \cdot 29,58) - (4 \cdot 29,80 + 5 \cdot 31,46) = 21,82 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_r b = [6b(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 4b(\text{NO}_{(г)})] - [4b(\text{NH}_{3(г)}) + 5b(\text{O}_{2(г)})] = \\ = [(6 \cdot 10,71 + 4 \cdot 3,85) - (4 \cdot 25,48 + 5 \cdot 3,39)] \cdot 10^{-3} = \\ = -39,21 \cdot 10^{-3} \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

$$\Delta_r c'_{298} = [6c'(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 4c'(\text{NO}_{(г)})] - [4c'(\text{NH}_{3(г)}) + 5c'(\text{O}_{2(г)})] = \\ = [(6 \cdot 0,33 + 4(-0,59)) - [4(-1,67) + 5(-3,77)]] \cdot 10^5 = \\ = 25,15 \cdot 10^5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

5. В таблице 45 краткого справочника физико-химических величин выписывают значения интегралов M_0 , M_1 и M_{-2} при температуре 800 К и 900 К. Величины для 850 К вычисляют как среднее арифметическое для значений температуры 800 и 900 К.

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

6. Подставить данные в расчетную формулу:

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

$$\Delta_r G_{850}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 850 \cdot \Delta_r S_{298}^0 - 850 \cdot (\Delta_r a M_0 + \Delta_r b M_1 + \Delta_r c' M_{-2}) = \\ = -902060 - 850 \cdot 179,04 - 850 \cdot (21,82 \cdot 0,3979 + \\ + (-39,21 \cdot 10^{-3}) \cdot 0,1793 \cdot 10^3 + 25,15 \cdot 10^5 \cdot 0,2376 \cdot 10^{-5}) = \\ = -902060 - 152184 - 850 \cdot (8,68 - 7,03 + 5,98) = \\ = -902060 - 152184 - 850 \cdot 7,63 = -902060 - 152184 - 6486 = \\ = -1060730 \text{ Дж/моль} = -1060,73 \text{ кДж/моль}.$$

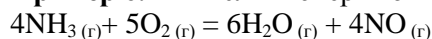
7. Вычислить константу равновесия по формуле:

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G_T^0}{RT}};$$

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

3.2.3. МЕТОД ПРИВЕДЕННЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА

Пример 6. Вычислить энергию Гиббса реакции



при 850 К.

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

Компонент	$\text{NH}_3(\text{r})$	$\text{O}_2(\text{r})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{r})$	$\text{NO}(\text{r})$
$\Delta_f H_0^0$, кДж/моль	- 39,22	0	- 238,91	90,15

$$\Phi_T = -\frac{G_T^0 - H_0^0}{T}, \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

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

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 веществ при 0 К. Значения приведенных энергий Гиббса приведены для определенных температур. Для температуры 850 К берут среднее арифметическое между данными для температуры 800 и 900 К.

2. Составляют уравнение для расчета теплового эффекта реакции при 0 Кв соответствии с законом Гесса и делают необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_0^\circ &= [6\Delta_f H_0^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) + 4\Delta_f H_0^\circ(\text{NO}_{(г)})] - \\ &- [4\Delta_f H_0^\circ(\text{NH}_{3(г)}) + 5\Delta_f H_0^\circ(\text{O}_{2(г)})] = \\ &= [6(-238,91) + 4 \cdot 90,15] - [4(-39,22) + 5 \cdot 0] = \\ &= -1072,86 + 156,88 = -915,98 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

2. В соответствии с законом Гесса составляют уравнение для расчета приведенной энергии Гиббса реакции при 850 К и делают необходимые вычисления:

$$\begin{aligned} \Delta_r \left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right) &= [6(-\Phi_T(\text{H}_2\text{O}_{(г)})) + 4(-\Phi_T(\text{NO}_{(г)}))] - \\ &- [4 \cdot (-\Phi_T(\text{NH}_{3(г)})) + 5 \cdot (-\Phi_T(\text{O}_{2(г)}))] = \\ &= [6 \cdot (-190,87) + 4 \cdot (-211,90)] - \\ &- [4 \cdot (-196,86) + 5 \cdot (-206,96)] = -170,58 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Вычислить значение логарифма константы равновесия по формуле:

$$\begin{aligned} \ln K_T &= -\frac{1}{R} \left(\Delta_r \left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right) + \frac{\Delta_r H_0^\circ}{H} \right) = \\ &= -\frac{1}{8,314} \left(-170,58 + \frac{-915980}{850} \right) = 150,20. \\ K &= e^{\ln K_T} = e^{150,20} = 1,71 \cdot 10^{65}. \end{aligned}$$

3.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

3.3.1. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩЕЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПРИ 25°C И ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

№	Вещество	Процесс	T, °C
1.	(CH ₃ COO) ₂ Ba	гидролиз	60
2.	Ag ₂ CO ₃	растворимость	80
3.	NH ₄ NO ₃	гидролиз	80
4.	Hg ₂ CrO ₄	растворимость	90
5.	Na ₃ PO ₄	гидролиз	70
6.	CaCO ₃	растворимость	60

№	Вещество	Процесс	T, °C
7.	Na ₂ HPO ₃	гидролиз	90
8.	CaSO ₄	растворимость	70
9.	FeCl ₃	гидролиз	60
10.	PbCl ₂	растворимость	80
11.	MnCl ₂	гидролиз	70
12.	Li ₃ PO ₄	растворимость	90
13.	Sn(NO ₃) ₂	гидролиз	80
14.	PbI ₂	растворимость	80
15.	Zn(NO ₃) ₂	гидролиз	70
16.	HCOOK	гидролиз	90
17.	K ₂ C ₂ O ₄	гидролиз	60
18.	Ca ₃ (PO ₄) ₂	растворимость	60
19.	Na ₂ CO ₃	гидролиз	80
20.	AgCN	растворимость	80
21.	KHCO ₃	гидролиз	70
22.	BaCO ₃	растворимость	60
23.	Na ₂ S	гидролиз	90
24.	Zn(OH) ₂	растворимость	90
25.	Na ₂ SO ₃	гидролиз	60
26.	CaC ₂ O ₄	растворимость	70
27.	NaNO ₂	гидролиз	80
28.	MgCO ₃	растворимость	70
29.	Fe(OH) ₂	растворимость	70
30.	FeCO ₃	растворимость	90

3.3.2. РАСЧЕТ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ПРИ ЗАДАННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ МЕТОДОМ ТЕМКИНА-ШВАРЦМАНА И ПО МЕТОДУ ПРИВЕДЕННЫХ ЭНЕРГИЙ ГИББСА

№	Реакция	T, °C
1.	$2\text{HBr}_{(г)} = \text{H}_{2(г)} + \text{Br}_{2(г)}$	827
2.	$\text{CO}_{2(г)} + 4\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_{4(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	427
3.	$2\text{HCl}_{(г)} = \text{Cl}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$	1227
4.	$2\text{N}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{N}_2\text{O}_{(г)}$	1227

№	Реакция	T, °C
	N_2O : $\Delta_f H_0^\circ = 85,44$ кДж/моль; $\Phi_{1500} = 251$ Дж/(моль·К)	
5.	$\text{N}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{NO}_{(g)}$	1127
6.	$4\text{HCl}_{(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + 2\text{Cl}_{2(g)}$	427
7.	$\text{CO}_{(g)} + 3\text{H}_{2(g)} = \text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	427
8.	$2\text{H}_2\text{S}_{(g)} = 2\text{H}_{2(g)} + \text{S}_{2(g)}$	727
9.	$\text{H}_{2(g)} + \text{CO}_{2(g)} = \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	527
10.	$2\text{H}_2\text{O}_{(g)} = 2\text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$	1327
11.	$2\text{CO}_{2(g)} = 2\text{CO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$	1727
12.	$2\text{SO}_{2(g)} = 2\text{O}_{2(g)} + \text{S}_{2(g)}$	527
13.	$\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)} = \text{CH}_4\text{O}_{(g)}$, метанол	427
14.	$\text{C}_2\text{H}_{6(g)} = \text{C}_2\text{H}_{4(g)} + \text{H}_{2(g)}$	627
15.	$3\text{H}_{2(g)} + \text{N}_{2(g)} = 2\text{NH}_{3(g)}$	527
16.	$\text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)} = 2\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$	527
17.	$2\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)} = \text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)}$	727
18.	$\text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)}$	927
19.	$2\text{HI}_{(g)} = \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$	727
20.	$2\text{NO}_{2(g)} = 2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$	727
21.	$\text{H}_{2(g)} + \text{CO}_{(g)} = \text{HCOH}_{(g)}$ (формальдегид)	727
22.	$3\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(g)} + 2\text{CO}_{2(g)}$	127
23.	$\text{CO}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	627
24.	$2\text{CH}_{4(g)} = \text{C}_2\text{H}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$	1273
25.	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(g)} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$ этанол ацетальдегид	523
26.	$2\text{SO}_{3(g)} = 2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)}$	1227
27.	$2\text{NO}_{2(g)} = \text{N}_{2(g)} + 2\text{O}_{2(g)}$	627
28.	$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ацетальдегид	727
29.	$\text{C}_2\text{H}_4(g) + \text{H}_2\text{O}_{(g)} = \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_{(g)}$ этанол	927
30.	$\text{C}_2\text{H}_6(g) = \text{C}_2\text{H}_4(g) + \text{H}_2(g)$	727

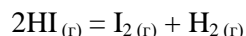
4. РАСЧЕТ ВЫХОДА И РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

4.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

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

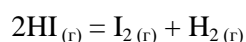
4.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 7. Определить степень диссоциации (α) иодоводорода на водород и иод



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

1. Составляют материальный баланс реакции



Вещество	HI	I ₂	H ₂
Было:	n	0	0
Реакция:	$-n\alpha$	$n\alpha/2$	$n\alpha/2$
Итого:	$n-n\alpha$	$n\alpha/2$	$n\alpha/2$

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 H₂ и I₂. Следовательно, если на момент равновесия в реакцию вступает $n\alpha$ моль HI, то образуется по $\frac{n\alpha}{2}$ моль H₂ и I₂.

2. Составляют выражения для равновесных мольных долей 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,

$$\sum n_i = n_{\text{HI}} + n_{\text{I}_2} + n_{\text{H}_2} = n - n\alpha + \frac{n\alpha}{2} + \frac{n\alpha}{2} = n.$$

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

$$x_{\text{I}_2} = \frac{n_{\text{I}_2}}{\sum n_i} = \frac{n\alpha/2}{n} = \frac{\alpha}{2};$$

$$x_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{\sum n_i} = \frac{n\alpha/2}{n} = \frac{\alpha}{2}.$$

3. Составляют выражения для равновесных парциальных давлений компонентов системы согласно формуле

$$p_i = x_i P_{\Sigma},$$

где P_{Σ} – общее давление в системе, атм.

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

$$p_{\text{I}_2} = x_{\text{I}_2} P_{\Sigma} = \frac{\alpha}{2} P_{\Sigma};$$

$$p_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} P_{\Sigma} = \frac{\alpha}{2} P_{\Sigma}.$$

4. Составить уравнение константы равновесия процесса диссоциации иодоводорода

$$K_P = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{I}_2}}{p_{\text{HI}}^2},$$

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:

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

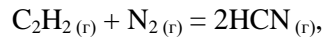
и решить его относительно α :

$$\alpha^2 = 0,02 \cdot 4(1-\alpha)^2 = 0,08(1-2\alpha+\alpha^2) = 0,08 - 0,16\alpha - 0,08\alpha^2 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow \alpha^2 - 0,08 + 0,16\alpha + 0,08\alpha^2 = 0 \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow 1,08\alpha^2 + 0,16\alpha - 0,08 = 0 \Rightarrow \alpha = 0,21.$$

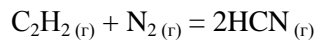
Пример 8. Вычислить состав равновесной смеси, образующейся при протекании реакции



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:



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; Σn_i – суммарное количество вещества всех компонентов системы:

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

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

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

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

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.

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

4.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

4.3.1. РАСЧЕТ СТЕПЕНИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

1. 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°C и давлении $0,93$ атм. константа равновесия равна $0,83$.

2. При 3000 К для реакции $2\text{H}_2\text{O}(\text{r}) = 2\text{H}_2(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$ $pK_p = 2,71$. При каком давлении степень диссоциации водяного пара уменьшится в два раза, если вначале давление равнялось $50,7$ кПа?

3. При 50°C и $34,8$ кПа степень диссоциации N_2O_4 на две молекулы оксида азота (IV) равна $61,56\%$. Определить, при каком давлении степень диссоциации N_2O_4 при указанной температуре будет равна 50% .

4. Определить степень диссоциации фосгена по реакции $\text{COCl}_2(\text{r}) = \text{CO}(\text{r}) + \text{Cl}_2(\text{r})$, если при температуре 600°C и давлении $1,36$ атм. величина константы равновесия равна $6,39$.

5. Определить степень диссоциации молекулы йода на атомы, если при температуре 1227 °С и давлении 0,5 атм. константа равновесия равна 1,47.

6. При 494 °С и 99,0 кПа степень диссоциации оксида азота (IV) на оксид азота (II) и кислород составляет 74,33 %. Вычислить давление, при котором степень диссоциации равна 80 %.

7. Вычислить степень превращения оксида углерода (II) по реакции $2\text{CO}_{(г)} = \text{C}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)}$ при температуре 727 °С и давлении 202,6 кПа, если константа равновесия равна 0,61.

8. 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 0,553.

9. Вычислить давление, при котором степень диссоциации фосгена на угарный газ и хлор при температуре 427 °С составит 10 %, если константа равновесия равна 0,1.

10. Вычислить выход CO, образующегося по реакции $\text{CH}_{4(г)} + \text{CO}_{2(г)} = 2\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)}$ при температуре 727 °С и атмосферном давлении, если константа равновесия равна 18,47.

11. Вычислить давление, при котором выход угарного газа, образующегося по реакции $\text{CH}_{4(г)} + \text{CO}_{2(г)} = 2\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)}$ при температуре 727 °С и константе равновесия 18,47 составит 90 %.

12. Вычислить выход хлорида фосфора (V), образующегося из хлорида фосфора (III) и хлора при температуре 227 °С и давлении 2 атм., если константа равновесия равна 1,81.

13. Вычислить выход метанола по реакции $\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$ при температуре 177 °С и давлении 1 атм., если константа равновесия равна 0,11.

14. Вычислить давление, при котором выход метанола по реакции $\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$ при температуре 127 °С и константе равновесия 2,01 составит 90 %.

15. При 830 °С и 101,3 кПа степень диссоциации сероводорода $2\text{H}_2\text{S}_{(г)} = 2\text{H}_{2(г)} + \text{S}_{2(г)}$ равна 8,7 %. Определить константу равновесия K_p этой реакции.

16. При 1900 К и 101,3 кПа степень диссоциации CO_2 на угарный газ и кислород равна 1 %. Определить константу равнове-

сия и рассчитать степень диссоциации CO_2 при давлении $202,6 \cdot 10^3$ Па.

17. Вычислить степень диссоциации йодоводорода на водород и йод при температуре 444°C и давлении 20 атм., если константа равновесия равна 0,02. При каком давлении степень диссоциации составит 20 %?

18. Вычислить степень диссоциации молекулы брома на атомы при температуре 1440 К и атмосферном давлении, если величина константы равновесия равна 0,04.

19. Вычислить степень диссоциации молекулы хлора на атомы при температуре 1500 К и атмосферном давлении, если величина константы равновесия равна 0,14.

20. При 727°C константа равновесия диссоциации оксида серы (VI) на оксид серы (IV) и кислород равна 2,36. Определить, при каком давлении степень диссоциации SO_3 составит 20 %?

21. При каком давлении степень превращения оксида серы (IV) в оксид серы (VI) по реакции $2\text{SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} = 2\text{SO}_{3(g)}$ составит 60 % при температуре 700°C и константе равновесия 0,29.

22. Вычислить давление, при котором степень диссоциации хлорида фосфора (V) на хлорид фосфора (III) и хлор составит 40 % при температуре 227°C , если константа равновесия равна 0,553.

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

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

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

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

27. 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.

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

29. 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 90 %; константа равновесия равна 48.

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

4.3.2. РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ГАЗОВОЙ СМЕСИ

1. Рассчитать выход NO и равновесный состав газовой смеси после протекания реакции $N_{2(g)} + O_{2(g)} = 2NO_{(g)}$ при 2500 °С, если константа равновесия равна 0,0035, а объемная доля азота в исходной газовой смеси составила 60 %.

2. Рассчитать равновесный состав после взаимодействия 1 моль $SO_{2(g)}$ и 2 моль $Cl_{2(g)}$ по реакции $SO_{2(g)} + Cl_{2(g)} = SO_2Cl_{2(g)}$ при температуре 102 °С и давлении 1,5 атм., если константа равновесия равна 0,002.

3. Рассчитать равновесный состав газовой смеси после реакции $C_{(g)} + CO_{2(g)} = CO_{(g)}$, протекающей при температуре 1000 °С и давлении 46,6 атм., если константа равновесия равна 120,7.

4. Рассчитать выход эфира и равновесный состав смеси, полученной в результате взаимодействия 1 моль кислоты и 2 моль спирта по реакции $CH_3COOH_{(g)} + C_2H_5OH_{(g)} = CH_3COOC_2H_5_{(g)} + H_2O_{(g)}$, протекающей при температуре 110 °С и атмосферном давлении, если константа равновесия равна 4.

5. Для реакции $CO_{(g)} + H_2O_{(g)} = H_{2(g)} + CO_{2(g)}$, 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 %.

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

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

8. Рассчитать константу равновесия реакции $\text{CH}_{4(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{(г)} + 3\text{H}_{2(г)}$, 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 %.

9. Рассчитать константу равновесия реакции $4\text{HCl}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)}$, протекающей при температуре $480\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 0,95 атм., если для реакции взято 4,9 моль HCl и 5,1 моль O_2 , а степень превращения HCl составила 76,0 %.

10. Газовую смесь, содержащую мольную долю CO 45 %, водорода 35 % и паров воды 20 % нагрели до температуры $1400\text{ }^\circ\text{C}$ для проведения реакции $\text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)} = \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$. Рассчитать равновесный состав, если константа равновесия составила величину 2,21.

11. Определить равновесный состав, образующийся по реакции $\text{H}_{2(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = 2\text{HCl}_{(г)}$ из 2 л водорода и 3 л хлора, если константа равновесия равна 1.

12. Определить равновесный состав реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$, протекающей при $700\text{ }^\circ\text{C}$, если в исходной смеси мольная доля CO составила 40 %, паров воды 60 %, а константа равновесия реакции равна 1,37.

13. Вычислить константу равновесия реакции $2\text{CO}_{(г)} + 2\text{H}_{2(г)} = \text{CH}_{4(г)} + \text{CO}_{2(г)}$ 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 %.

14. Вычислить выход CO по реакции $\text{C}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)} = 2\text{CO}_{(г)}$ при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 1 атм., если константа равновесия равна 86.

15. Определить равновесный состав смеси для реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2_{(г)}$. Если известно, что при 930,5 К константа равновесия равна 1, а до начала реакции были смешаны 3 моль CO и 4 моль H_2O .

16. Вычислить равновесный состав газовой смеси при димеризации 230 г двуокиси азота (NO_2) в четырехокись (N_2O_4) при температуре 400 К и давлении 2 атм.; константа равновесия 0,03.

17. Вычислить равновесный состав газовой смеси при диссоциации 0,3 кг четырехокиси азота (N_2O_4) на двуокись (NO_2) при температуре 400 К и давлении 2 атм.; константа равновесия 50.

18. 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 $5,2 \cdot 10^{-5}$.

19. Найти состав равновесной газовой смеси, образующейся при диссоциации 50 г оксида азота (IV) на оксид азота (II) и кислород при 800 К и давлении 1 атм.; константа равновесия равна 2,22.

20. Вычислить парциальное давление окиси углерода в процессе восстановления оксида железа (III) по реакции: $\text{CO}_{(г)} + \text{Fe}_2\text{O}_{3(г)} = \text{FeO}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)}$ при температуре 1000 К и общем давлении в системе 4 атм.; константа равновесия равна 95.

21. 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.

22. 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.

23. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при диссоциации 12,3 л SO_2Cl_2 на оксид серы (IV) и хлор при температуре 400 К и давлении 1 атм.; константа равновесия равна 0,48.

24. Вычислить равновесный состав газовой смеси, образующейся при диссоциации 1 моль трехокиси серы на оксид серы (IV) и кислород при температуре 1100 К и давлении 3 атм.; константа равновесия равна 2,36.

25. 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.

26. 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.

27. 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.

28. Вычислить равновесный состав газовой смеси при образовании SO_2Cl_2 при взаимодействии эквимольных количеств (по 2 моль) SO_2 и Cl_2 при температуре 400 К и давлении 2 атм.; константа равновесия равна 2,1.

29. 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.

30. 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.

5. РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

5.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

5.1.1. ЗАКОН РАУЛЯ

Закон Рауля для идеальных и предельно разбавленных растворов выражают формулой:

$$p_i = p_i^0 \cdot x_i,$$

где p_i - давление насыщенного пара растворителя и растворенного вещества над раствором, Па; p_i^0 - давление насыщенного пара над индивидуальным компонентом раствора, взятым в том же агрегатном состоянии, давлении и температуре, что и в растворе; x_i - мольная доля компонента раствора.

Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором описывают формулой

$$\frac{p_{\text{р-ль}}^0 - p_{\text{р-ль}}}{p_{\text{р-ль}}^0} = \frac{\Delta p_{\text{р-ль}}}{p_{\text{р-ль}}^0} = x_{\text{р.в.}},$$

где $p_{\text{р-ль}}^0$ - давление насыщенного пара чистого растворителя, Па; $p_{\text{р-ль}}$ - давление насыщенного пара растворителя над раствором, Па; $x_{\text{р.в.}}$ - мольная доля растворённого вещества.

Закон Рауля применим к растворителю в предельно разбавленных и идеальных растворах и к растворенному веществу только в идеальных растворах.

5.1.2. ИЗМЕНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ РАСТВОРОВ

Жидкость начинает кипеть при такой температуре, при которой давление пара растворителя над чистым растворителем или раствором будет равно внешнему давлению. Из закона Рауля следует, что давление насыщенного пара растворителя над раствором меньше давления насыщенного пара растворителя над ним самим, следо-

вательно, температура кипения раствора будет больше, чем чистого растворителя. Для разбавленного раствора, содержащего растворитель и одно растворенное вещество, изменение температуры кипения вычисляют по формуле

$$\Delta T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип.}}^0 - T_{\text{кип.}} = \frac{R(T_{\text{кип.}}^0)^2}{\Delta_{\text{исп.}}H_{\text{р-ль}}^0} x_{\text{р.в.}} = C_m \cdot K_{\text{эб}},$$

где $\Delta_{\text{кип.}}T$ – повышение температуры кипения, К; $T_{\text{кип.}}^0$ и $T_{\text{кип.}}$ – температура кипения индивидуального растворителя и раствора соответственно, К; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль·К); $\Delta_{\text{исп.}}H_{\text{р-ль}}^0$ – молярная теплота испарения растворителя, Дж/моль; $x_{\text{р.в.}}$ – молярная доля растворенного вещества в растворе; C_m – молярная концентрация растворенного вещества, моль/кг; $K_{\text{эб}}$ – эбуллиоскопическая константа растворителя.

Эбуллиоскопическая постоянная (константа кипения) численно равна повышению температуры кипения одномолярного раствора со свойствами предельно разбавленного раствора, зависит только от природы растворителя. Эбуллиоскопическая постоянная для водных растворов равна $0,52 \text{ К} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Значение $K_{\text{эб}}$ может быть вычислено по уравнению:

$$K_{\text{эб.}} = \frac{R(T_{\text{кип.}}^0)^2}{\Delta_{\text{исп.}}H_{\text{р-ль}}^0} M_{\text{р-ль}},$$

где $M_{\text{р-ль}}$ – молярная масса растворителя, кг/моль.

Раствор замерзает при температуре меньшей, чем чистый растворитель. Для разбавленного раствора, содержащего растворитель и одно растворенное вещество, изменение температуры кипения вычисляют по формуле

$$T_{\text{кр}} - T_{\text{кр}}^0 = \Delta T_{\text{кр}} = \frac{R(T_{\text{пл}}^0)^2}{\Delta_{\text{пл}}H_{\text{р-ля}}^0} \cdot x_{\text{р.в.}} = K_{\text{кр}} C_m,$$

где $T_{кр}$ – температура кристаллизации раствора, К; $T_{кр}^0$ – температура кристаллизации (плавления) чистого растворителя, К; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,314$ Дж/(моль·К); $\Delta_{пл} H_{р-ля}^0$ – молярная теплота плавления растворителя, Дж/моль; $x_{р.в.}$ – молярная доля растворенного вещества; C_m – молярная концентрация растворенного вещества; $K_{кр}$ – криоскопическая постоянная растворителя (константа замерзания), $K \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, которую можно вычислить по уравнению:

$$K_{кр} = \frac{R(T_{пл}^0)^2}{\Delta_{пл} H_{р-ля}^0} M_{р-ля}.$$

5.1.3. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Процесс самопроизвольного перехода растворителя в раствор через полупроницаемую мембрану называется осмосом. Давление π , которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился, называется осмотическим давлением.

Осмотическое давление для предельно разбавленных и идеальных растворов не зависит от природы компонентов и возрастает пропорционально концентрации растворенного вещества и температуре, причем коэффициент пропорциональности оказался универсальной константой, численно равной газовой постоянной R .

$$\pi = \frac{R \cdot T}{V_{р-ля}^0} \cdot x_{р.в.} = C_M \cdot R \cdot T,$$

где V_1^0 – молярный объем (объем одного моля) растворителя, м^3 ; C_M – молярная концентрация растворенного вещества, $\text{моль}/\text{м}^3$.

Осмотическое давление равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно, находясь в газообразном состоянии при той же температуре занимало объем, который занимает раствор (принцип Вант-Гоффа).

5.1.4. ИЗОТОНИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ

Вант-Гофф установил, что в растворах электролитов изменение осмотического давления превышает вычисленное. Подобные отклонения наблюдаются при определении давления насыщенного пара растворителя над раствором электролита, а также при измерении температур кристаллизации и кипения растворов электролитов. Для того, чтобы сделать существующие уравнения пригодными для расчетов растворов электролитов, Вант-Гофф ввел в них множитель i , названный изотоническим коэффициентом. С учетом изотонического коэффициента для растворов электролитов получим:

$$\frac{p_{\text{р-ль}}^0 - p_{\text{р-ль}}}{p_{\text{р-ль}}^0} = \frac{\Delta p_{\text{р-ль}}}{p_{\text{р-ль}}^0} = i \cdot x_{\text{р.в.}};$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип.}}^0 - T_{\text{кип.}} = i \cdot \frac{R(T_{\text{кип.}}^0)^2}{\Delta_{\text{исп.}} H_{\text{р-ль}}^0} x_{\text{р.в.}} = i \cdot C_m \cdot K_{\text{эб}};$$

$$T_{\text{кр}} - T_{\text{кр}}^0 = \Delta T_{\text{кр}} = i \cdot \frac{R(T_{\text{пл}}^0)^2}{\Delta_{\text{пл}} H_{\text{р-ля}}^0} \cdot x_{\text{р.в.}} = i \cdot K_{\text{кр}} C_m;$$

$$\pi = i \cdot \frac{R \cdot T}{V_{\text{р-ль}}^0} \cdot x_{\text{р.в.}} = i \cdot C_M \cdot R \cdot T.$$

Изотонический коэффициент является показателем изменения числа частиц вследствие диссоциации или ассоциации. Значение $i > 1$ свидетельствует о наличии процесса диссоциации (увеличении числа частиц), а $i < 1$ – о процессе ассоциации (уменьшении числа частиц). Численное значение изотонического коэффициента позволяет для случая диссоциации вычислить степень диссоциации α :

$$\alpha = \frac{i - 1}{\nu - 1}$$

и для случая ассоциации вычислить степень ассоциации β :

$$\beta = \frac{\sum_{i=1}^n i \nu_i'}{\nu' - 1}$$

где ν – число частиц, получающихся из одной частицы при диссоциации; ν' – число частиц, объединяющихся в одну при ассоциации. Например, при диссоциации хлорида бария по уравнению



из одной молекулы соли получается три иона: два аниона хлора и один катион бария, следовательно, $\nu = 3$.

Свойства растворов используются для определения молярной массы растворенных веществ, а также для определения изменения состояния вещества в растворе по сравнению с чистым веществом.

5.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 9. Относительное понижение давления пара над раствором тростникового сахара ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) в воде составляет 2%. Определить осмотическое давление этого раствора при температуре 47 °С, изменение температуры плавления и кристаллизации. Плотность раствора равна 1,15 г/см³; $K_{эб} = 0,52 \text{ К}/(\text{кг}\cdot\text{моль})$; $K_{кр} = 1,86 \text{ К}/(\text{кг}\cdot\text{моль})$; $\Delta_{\text{исп}}H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 40 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_{\text{пл}}H_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 6 \text{ кДж/моль}$; $V_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 18,16 \text{ мл}$.

Решение. 1. По формуле закона Рауля

$$\frac{\Delta p_{\text{р-ль}}}{p_{\text{р-ль}}^0} = x_{\text{р.в.}}$$

находят мольную долю растворенного вещества, которая составляет 0,02.

2. По уравнению

$$\Delta T_{\text{кип.}} = \frac{R(T_{\text{кип.}}^0)^2}{\Delta_{\text{исп.}}H_{\text{р-ль}}^0} x_{\text{р.в.}}$$

вычисляют изменение температуры кипения раствора:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = \frac{8,31 \cdot (373)^2}{40,02 \cdot 10^3} \cdot 0,02 = 0,58 \text{ K} .$$

3. По уравнению

$$\Delta T_{\text{кр}} = \frac{R(T_{\text{пл}}^0)^2}{\Delta_{\text{пл}} H_{\text{р-ля}}^0} \cdot x_{\text{р.в.}}$$

вычисляют изменение температуры кристаллизации раствора:

$$\Delta T_{\text{кр}} = \frac{8,31 \cdot (273)^2}{6 \cdot 10^3} \cdot 0,02 = 2,06 \text{ K} .$$

4. По уравнению

$$\pi = \frac{R \cdot T}{V_{\text{р-ль}}^0} \cdot x_{\text{р.в.}}$$

вычисляют величину осмотического давления:

$$\pi = \frac{8,31 \cdot 320}{18,16 \cdot 10^{-6}} \cdot 0,02 = 2929 \text{ кПа} = 2,93 \text{ МПа} .$$

Пример 10. Давление насыщенного пара над раствором, содержащим 5 г едкого натра в 180 г воды, при температуре 100 °С составляет $0,99 \cdot 10^5$ Па. Давление насыщенного пара над чистой водой при температуре 100 °С составляет $1,01 \cdot 10^5$ Па. Определить состояние едкого натра в растворе и вычислить величину кажущейся степени диссоциации.

Решение. 1. По формуле

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

вычисляют мольную долю растворенного вещества

$$x_{\text{NaOH}} = \frac{n_{\text{NaOH}}}{n_{\text{NaOH}} + n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{NaOH}} / M_{\text{NaOH}}}{m_{\text{NaOH}} / M_{\text{NaOH}} + m_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}} =$$

$$= \frac{5/40}{\frac{5}{40} + \frac{180}{18}} = \frac{0,125}{0,125 + 10} = 0,012.$$

2. По уравнению закона Рауля

$$\frac{p_{\text{р-ль}}^0 - p_{\text{р-ль}}}{p_{\text{р-ль}}^0} = i \cdot x_{\text{р.в.}}$$

вычисляют величину изотонического коэффициента

$$i = \frac{1}{x_{\text{NaOH}}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^0 - p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^0} = \frac{1}{0,012} \cdot \frac{(1,01 - 0,99) \cdot 10^5}{1,01 \cdot 10^5} = 1,65.$$

Состояние едкого натра в растворе устанавливают по величине изотонического коэффициента: полученное значение $i > 1$ указывает на наличие диссоциации NaOH.

3. Вычисляют кажущуюся степень диссоциации по формуле

$$\alpha_{\text{каж}} = \frac{i - 1}{z - 1} = \frac{1,65 - 1}{2 - 1} = 0,65.$$

5.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

1. Определить осмотическое давление раствора глицерина в воде, содержащего 30 г глицерина в 120 г воды, если плотность этого раствора близка к единице, температура 27 °С.

2. Определить осмотическое давление водного раствора с массовой долей хлорида натрия 5 %, если плотность раствора 1,04 г/см³, температура 17 °С, кажущаяся степень диссоциации хлорида натрия 95 %.

3. Вычислить осмотическое давление в растворе сахарозы (C₁₂H₂₂O₁₁) при 25 °С, полученном при добавлении 300 мл воды к 100 мл 0,5 М водного раствора сахарозы.

4. Вычислить молярную концентрацию и температуру замерзания водного раствора сахарозы ($C_{12}H_{22}O_{11}$), если его температура кипения равна $101,4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5. Определить осмотическое давление водного раствора с массовой долей хлорида бария 5% при температуре $7\text{ }^{\circ}\text{C}$, если плотность этого раствора $1,08\text{ г/см}^3$, кажущаяся степень диссоциации соли 97% .

6. Определить кажущуюся степень диссоциации хлорида калия в его $0,1\text{ н.}$ водном растворе, если при температуре $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ осмотическое давление раствора составляет $4,72 \cdot 10^5\text{ Па}$.

7. Определить концентрацию раствора сульфата натрия в воде и выразить ее всеми способами, если известно, что осмотическое давление раствора при температуре $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $32,5 \cdot 10^5\text{ Па}$, кажущаяся степень диссоциации 91% .

8. Какую массу хлорида кальция надо растворить в одном литре воды, чтобы полученный раствор при температуре $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ имел осмотическое давление, равное $23,7 \cdot 10^5\text{ Па}$? Кажущаяся степень диссоциации 95% .

9. Определить давление паров воды над водным раствором с массовой долей хлорида натрия 5% при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, кажущаяся степень диссоциации соли 98% , $p_1^0 = 2,3 \cdot 10^5\text{ Па}$.

10. Определить кажущуюся степень диссоциации сульфата калия в его водном растворе концентрацией 3% , если относительное понижение давления паров воды над раствором составляет $9,23 \cdot 10^{-3}$.

11. Определить давление паров воды над $0,5\%$ раствором хлорида бария при $15\text{ }^{\circ}\text{C}$, если кажущаяся степень диссоциации составляет 96% , $p_1^0 = 1,683 \cdot 10^5\text{ Па}$.

12. Определить концентрацию сульфата цинка в водном растворе, если относительное понижение давления пара над этим раствором составляет $0,1\%$, соль диссоциирована нацело.

13. Какова концентрация хлорида алюминия в растворе, если относительное понижение давления пара над раствором составляет $0,16\%$, степень диссоциации соли – 100% ?

14. Осмотическое давление раствора хлорида натрия при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ составляет $8,4 \cdot 10^5\text{ Па}$. Определить давление паров

воды над этим раствором, если плотность раствора $1,05 \text{ г/см}^3$, кажущаяся степень диссоциации соли 92 %, $p_1^0 = 2,31 \cdot 10^3 \text{ Па}$.

15. Раствор хлорида калия в воде имеет осмотическое давление $9,44 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Определить давление паров воды над этим раствором, если его температура $27 \text{ }^\circ\text{C}$, плотность раствора $1,07 \text{ г/см}^3$, кажущаяся степень диссоциации соли 92 %, $p_1^0 = 3,5 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

16. Определить давление паров воды над раствором глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, если в 100 г воды растворено 20 г глицерина, плотность раствора $1,1 \text{ г/см}^3$, $p_1^0 = 1,95 \cdot 10^5 \text{ Па}$.

17. При какой температуре закипит водный раствор хлорида меди (II) концентрацией 2 %, если кажущаяся степень диссоциации 97 %?

18. Определить температуру кипения раствора сульфата натрия в воде, если при $27 \text{ }^\circ\text{C}$ раствор этой соли имеет осмотическое давление $7,16 \cdot 10^5 \text{ Па}$, плотность $1,06 \text{ г/см}^3$, кажущаяся степень диссоциации 96 %.

19. Раствор хлорида алюминия в воде концентрацией 0,2 моль/кг кипит при температуре $100,406 \text{ }^\circ\text{C}$. Определить осмотическое давление этого раствора при температуре кипения, если его плотность $1,06 \text{ г/см}^3$.

20. В 100 г воды содержится 0,58 г хлорида натрия. При какой температуре закипит этот раствор, если кажущаяся степень диссоциации 96 %?

21. Определить относительное понижение давления водяного пара над раствором хлорида кобальта (II), если при кажущейся степени диссоциации 93 % данный раствор кипит при температуре $100,30 \text{ }^\circ\text{C}$.

22. Определить, сколько граммов глицерина надо добавить к 100 г воды, чтобы получившийся раствор не замерзал до температуры $-3,2 \text{ }^\circ\text{C}$.

23. При какой температуре начнется кристаллизация воды из раствора хлорида калия концентрацией 3 %, если кажущаяся степень диссоциации 89 %?

24. Определить кажущуюся степень диссоциации сульфата магния в его 0,1 н. растворе плотностью $1,02 \text{ г/см}^3$, если этот раствор начинает кристаллизоваться при температуре $-0,153^\circ\text{C}$.

25. При какой температуре начнет кристаллизоваться раствор сульфата железа (II) концентрацией 2 %, если его температура кипения $100,136^\circ\text{C}$?

26. При какой температуре закипит раствор глицерина в воде, если он кристаллизуется при температуре $-1,5^\circ\text{C}$?

27. Раствор хлорида калия в воде концентрацией 0,8 % плотностью $1,02 \text{ г/см}^3$ при температуре 27°C имеет осмотическое давление $5,13 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Определить при какой температуре начнется кристаллизация этого раствора.

28. Температура кристаллизации бензола составляет $+5,5^\circ\text{C}$, а раствора, содержащего 0,2242 г камфары в 30,55 г бензола $+5,254^\circ\text{C}$. Определить молярную массу камфары, если для бензола константа кристаллизации составляет $5,16 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

29. Сколько граммов хлористого натрия надо добавить к 100 г воды, чтобы получившийся раствор не замерзал до температуры $-1,8^\circ\text{C}$? Считать, что соль диссоциировала на 100%.

30. Осмотическое давление раствора глицерина в воде при температуре 7°C составляет $5,3 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Определить при какой температуре закипит этот раствор, если его плотность $1,02 \text{ г/см}^3$.

6. РАСЧЕТЫ ПО УРАВНЕНИЮ КЛАУЗИУСА-КЛАПЕЙРОНА

6.1. КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Фазовые равновесия однокомпонентных систем описывают уравнением Клапейрона-Клаузиуса, которое в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_{tr}}{\Delta_r H} \Delta V = \frac{T_{tr}}{\Delta_r H} \cdot \frac{M(d_i - d_k)}{d_k d_i},$$

где $\Delta_r H$ – изменение энтальпии (теплота) фазового перехода, Дж/моль; T_{tr} – температура фазового перехода, К; ΔV – изменение молярного объема в процессе фазового перехода, $\text{м}^3/\text{моль}$, M –

молярная масса вещества, кг/моль; d_k и d_i – плотности вещества в исходном и конечном фазовом состояниях, кг/м³.

На практике используют различные формы уравнения Клаузиуса-Клайперона, учитывающие особенности протекания того или иного процесса. Для описания переходов между конденсированными фазами (процессы плавления-кристаллизации), учитывая сравнительно небольшую зависимость температуры перехода между конденсированными фазами от давления, применяют следующую форму уравнения Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dT}{dP} \approx \frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T_m \Delta V}{\Delta_m H},$$

где T_m – температура плавления, К; $\Delta_m H$ – теплота плавления, Дж/моль.

При фазовых превращениях «жидкость – газ» (испарение, конденсация) и «твердое – газ» (возгонка, сублимация), если процесс протекает вдали от критической точки, то объем данного количества вещества в парообразном состоянии намного больше его объема в жидком и тем более твердом состоянии и $\Delta V \approx V_g = RT/P$. В этом случае уравнение Клаузиуса-Клапейрона может быть преобразовано к виду:

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

или

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

где $\Delta_v H$ – теплота испарения, Дж/моль; $\Delta_s H$ – теплота сублимации (возгонки), Дж/моль.

6.2. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

Пример 11. Рассчитать молярную теплоту плавления дифениламина, если плавление 1 кг дифениламина сопровождается уве-

личением объема на $9,58 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$, $dT/dP = 2,67 \text{ К} \cdot \text{Па}^{-1}$. Температура плавления дифениламина 54°С , молярная масса 169 г/моль .

Решение. 1. Вычисляют изменение объема при плавлении 1 моль дифениламина:

$$\Delta V = \frac{\Delta V_{\text{обц.}}}{n} = \Delta V_{\text{обц.}} \cdot \frac{M}{m} = 9,58 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{169}{1000} = \frac{9,58 \cdot 10^{-5}}{5,92} = 1,62 \cdot 10^{-5}.$$

2. По формуле

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_m \Delta V}{\Delta_m H}$$

вычисляют молярную теплоту плавления дифениламина:

$$\Delta_m H = \frac{T_m \Delta V}{dT/dP} = \frac{327 \cdot 1,62 \cdot 10^{-5}}{2,67 \cdot 10^{-7}} = 19,84 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 12. Под каким давлением будет кипеть диэтиламин при 20°С , если под давлением 1 атм. вещество кипит при 58°С , а теплота испарения 27844 Дж/моль ?

Решение. Из формулы

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

выразить давление, при котором диэтиламин закипит при 20°С , обозначив его как P_2 , и вычислить его значение:

$$\begin{aligned} \ln P_2 &= \ln P_1 + \frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) = \\ &= \ln 1,013 \cdot 10^5 + \frac{27844}{8,31} \left(\frac{293 - 331}{293 \cdot 331} \right) = 10,235. \end{aligned}$$

Следовательно, давление составит 27861 Па или $0,275 \text{ атм}$.

6.3. ЗАДАЧИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ

6.3.1. ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ФАЗАМИ

1. Определить тепловой эффект перехода ромбической серы в моноклинную при температуре $95,39\text{ }^\circ\text{C}$, если при этом изменение объема составляет $1,38 \cdot 10^{-5}\text{ м}^3/\text{кг}$, а $dT/dP = 1,85 \cdot 10^{-5}\text{ К/Па}$.
2. Рассчитать тепловой эффект плавления нафталина, если зависимость температуры плавления от давления выражается уравнением $T_{\text{пл}} = 80,1 + 0,0371 \cdot 10^{-5} \cdot P - 186,99 \cdot 10^{-18} \cdot P^2$ (давление в Па), а изменение объема равно $145,8\text{ см}^3/\text{кг}$.
3. Определить теплоту плавления метана при $90,67\text{ К}$, если изменение объема составляет $2,69\text{ см}^3/\text{моль}$ зависимость температуры плавления метана от давления в интервале $101,33 - 20266\text{ кПа}$ выражается уравнением $T_{\text{пл}} = 90,667 + 2,6 \cdot 10^{-7} \cdot P - 6,147 \cdot 10^{-16} \cdot P^2$.
4. Определить изменение объема при плавлении 10 кг олова; теплота плавления $7,03\text{ кДж/моль}$, температура плавления $232\text{ }^\circ\text{C}$, плотность твердого олова $7,29\text{ г/см}^3$, $dT/dP = 3,26 \cdot 10^{-8}\text{ К/Па}$.
5. Рассчитать давление, при котором температура плавления анетол $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ составит $100\text{ }^\circ\text{C}$, если при атмосферном давлении анетол плавится при температуре $21,5\text{ }^\circ\text{C}$, тепловой эффект 108 Дж/г , изменение объема при плавлении $79,3\text{ см}^3/\text{кг}$ (при $75 \cdot 10^3\text{ гПа}$).
6. Вычислить теплоту парообразования этана при температуре $-88,6\text{ }^\circ\text{C}$; температура кипения этана $88,6\text{ }^\circ\text{C}$, плотность кипящего этана $0,546\text{ г/см}^3$, его насыщенного пара при температуре кипения $0,00206\text{ г/см}^3$, зависимость давления насыщенного пара этана от температуры выражается уравнением (P в гПа) $\lg P = 6,933 - 661,088/(256,504 + T)$.
7. Определить удельный объем жидкого олова; $T_{\text{пл}} = 232\text{ }^\circ\text{C}$ ($P = 1\text{ атм}$), теплота плавления $7,03\text{ кДж/моль}$, плотность твердого олова $7,29\text{ г/см}^3$, $dT/dP = 3,26 \cdot 10^{-8}\text{ К/Па}$.
8. Определить расход теплоты в процессе изобарного нагревания 1 кг гексана от 20 до $100\text{ }^\circ\text{C}$; зависимости удельной теплоемкости от температуры подчиняются уравнениям $C_p^{\text{ж}} = 2,073 + 3,917 \cdot 10^{-3} T$ и $C_p^{\text{г}} = 1,226 + 4,569 \cdot 10^{-3} T$; зависимость

давления насыщенного пара (гПа) от температуры:
 $\lg P = 7,281 - 1322/(240,4 + T)$.

9. Найти температуру кипения метанола при увеличении давления на 0,25 атм.; при атмосферном давлении метанол кипит при температуре 64,7 °С, зависимость молярной теплоты испарения от температуры описывается уравнением $\Delta_{\text{исп.}}H = 1116 - 173,6 \ln T$.

10. Определить температурный коэффициент (dT/dP) и температуру плавления нафталина при давлении 1,15 атм.; теплота плавления 19,29 кДж/моль, нормальная температура плавления 80,29 °С, изменение объема при плавлении составляет $0,146 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$.

11. Вычислить температуру плавления висмута при давлении 50 атм.; при атмосферном давлении висмут плавится при температуре 271 °С; плотности твердого и жидкого висмута равны 9,8 и 10,27 г/см³ соответственно; молярная теплота плавления 11 кДж/моль.

12. Определить температуру плавления воска при давлении 10 атм.; при давлении 1 атм. удельная теплота плавления воска 147,9 кДж/кг, температура плавления 52,7 °С, изменение удельного объема $0,125 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$.

13. Вычислить температуру плавления висмута при давлении 100 атм.; при атмосферном давлении висмут плавится при температуре 271 °С; плотности твердого и жидкого висмута равны 9,8 и 10,27 г/см³ соответственно; молярная теплота плавления 11 кДж/моль.

14. Определить температуру плавления воска при давлении 20 атм.; при давлении 1 атм. удельная теплота плавления воска 147,9 кДж/кг, температура плавления 52,7 °С, изменение удельного объема $0,125 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$.

15. Вычислить температуру плавления висмута при давлении 200 атм.; при атмосферном давлении висмут плавится при температуре 271 °С; плотности твердого и жидкого висмута равны 9,8 и 10,27 г/см³ соответственно; молярная теплота плавления 11 кДж/моль.

16. Вычислить изменение объема при превращении ромбической серы в моноклинную при атмосферном давлении; тепловой

эффект фазового перехода $0,071$ кДж/моль, температура фазового перехода $95,39$ °С, $dT/dP = 1,85 \cdot 10^{-5}$ К/Па.

17. Определить температурный коэффициент (dT/dP) и температуру фазового перехода нитрата аммония из ромбической модификации (IV) в ромбоэдрическую (III) при давлении 10 атм.; при давлении 1 атм. температура фазового перехода $32,2$ °С, тепловой эффект $1,7$ кДж/моль, плотность модификации IV $1,72$ г/см³, модификации III – $1,66$ г/см³.

18. Вычислить теплоту испарения воды при температуре 100 °С; давление паров воды при температуре $99,5$ °С составляет 99500 Па, при температуре $100,5$ °С составляет 103100 Па; удельный объем насыщенного пара при 100 °С составляет $1,658$ м³/кг, плотность жидкой воды при 100 °С $958,4$ кг/м³.

19. Найти температуру плавления бензола при давлении $1,4$ атм.; при атмосферном давлении температура плавления равна $5,5$ °С, разность удельных объемов в жидком и твердом состоянии составляет $1,301 \cdot 10^{-5}$ м³/кг, теплота плавления $9,843$ кДж/моль.

20. Рассчитать удельную теплоту плавления нафталина при давлении $50,66 \cdot 10^5$ Па; зависимость температуры плавления нафталина от давления (Па): $T = 79,8 + 0,0276 \cdot 10^{-5} \cdot P + 1,04 \cdot 10^{-16} \cdot P^2$, разность удельных объемов в жидком и твердом состоянии равна $0,146 \cdot 10^{-3}$ м³/кг.

21. Вычислить температуру плавления висмута при давлении 500 атм.; при атмосферном давлении висмут плавится при температуре 271 °С; плотности твердого и жидкого висмута равны $9,8$ и $10,27$ г/см³ соответственно; молярная теплота плавления 11 кДж/моль.

22. Определить температуру плавления воска при давлении $50,66 \cdot 10^5$ Па; удельная теплота плавления воска при $52,7$ °С и $1,0133 \cdot 10^5$ Па равна $147,9$ кДж/кг, изменение удельного объема при плавлении составляет $0,125 \cdot 10^{-3}$ м³/кг.

23. Определить плотность твердого олова; зависимость температуры плавления олова от давления (Па) описывается уравнением $T_{пл} = 231,8 + 0,326 \cdot 10^{-7} \cdot P$, теплота плавления олова $7,03$ кДж/моль, плотность жидкого олова при температуре плавления под давлением 1 атм. $6,988$ г/см³.

24. Вычислить теплоту испарения хлорбензола при температуре кипения ($131,68\text{ }^{\circ}\text{C}$); при этом плотность жидкого хлорбензола $0,9814\text{ г/см}^3$, плотность насыщенного пара $0,00359\text{ г/см}^3$, $dT/dP = 3,51 \cdot 10^{-4}\text{ К/Па}$.

25. Найти изменение давления пара при увеличении температуры на 1° вблизи температуры кипения под атмосферным давлением. Теплота испарения воды при температуре кипения при давлении 1013 гПа равна $2255,1\text{ кДж/кг}$.

26. Определить количество теплоты, необходимое для плавления 1 кг железа; плотность твердого и жидкого железа $7,87$ и $7,02\text{ г/см}^3$ соответственно, $dT/dP = 1,214 \cdot 10^7\text{ К/Па}$, температура плавления железа $1535\text{ }^{\circ}\text{C}$.

27. Вычислить плотность насыщенного пара хлорбензола при температуре кипения ($131,68\text{ }^{\circ}\text{C}$); плотность жидкого хлорбензола $0,9814\text{ г/см}^3$, $dP/dT = 2,848 \cdot 10^3\text{ Па/К}$, теплота испарения $337,3\text{ кДж/кг}$.

28. Изменение давления пара воды при увеличении температуры на 1° вблизи температуры кипения под атмосферным давлением равно $0,0347 \cdot 10^5\text{ Па/К}$. Вычислить теплоту испарения воды при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1,0133 \cdot 10^5\text{ Па}$.

29. Определить тепловой эффект фазового перехода серы из ромбической модификации в моноклинную; разность удельных объемов ромбической и моноклинной серы равна $1,38 \cdot 10^{-5}\text{ м}^3/\text{кг}$, температура превращения ромбической серы в моноклинную под давлением $1,0133 \cdot 10^5\text{ Па}$ равна $95,39\text{ }^{\circ}\text{C}$, $dT/dP = 1,85 \cdot 10^{-5}\text{ К/Па}$.

30. Определить изменение объема при плавлении нафталина; теплота плавления нафталина $19,29\text{ кДж/моль}$, температуре плавления $80,29\text{ }^{\circ}\text{C}$, $dT/dP = 0,0346 \cdot 10^{-5}\text{ К/Па}$.

6.3.2. ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ НЕКОНДЕНСИРОВАННЫМИ ФАЗАМИ

1. Удельная теплота испарения амилового спирта $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ при температуре кипения $138\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 1013 гПа равна 592 кДж/кг . Определить давление пара при $140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. При каком давлении будет кипеть диэтиламин при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, если нормальная температура кипения $58\text{ }^{\circ}\text{C}$, а теплота парообразования 27844 Дж/моль ?

3. Температура кипения жидкого метанола при 26700 Па равна 34,7 °С, а при давлении 53300 Па – 49,9 °С. Вычислить температуру кипения при нормальном давлении.
4. Давление паров кристаллического ацетилена при 132 К равно 2,3 гПа, а при 153 К – 36,8 гПа. Рассчитать молярную теплоту плавления ацетилена, если удельная теплота парообразования его составляет 828,0 Дж/г.
5. Какой объем воздуха необходимо пропустить через сероуглерод при 96000 Па и 40 °С для извлечения 30 г его, если теплота парообразования при нормальной температуре кипения 46,5 °С равна 355,8 Дж/г?
6. Давление пара теллура при 671 и 578 °С соответственно равно 1885 и 446 Па. Определить среднее значение молярной теплоты испарения в этом температурном интервале.
7. Давление пара BCl_3 при 10 и 20 °С соответственно равно 75000 и 107600 Па. Какова молярная теплота испарения BCl_3 ?
8. Давление пара этанола при 70 и 80 °С соответственно равно 721 и 1082 гПа. Рассчитать удельную теплоту испарения.
9. Давление пара бензола при 20 и 30 °С соответственно равно 100 и 157 гПа. Рассчитать молярную теплоту испарения.
10. Давление пара BCl_3 при 10 °С равно 750,3 гПа. Молярная теплота испарения BCl_3 24886 кДж/кмоль. При какой температуре BCl_3 закипит под атмосферным давлением?
11. Температура кипения бутанола под давлением 1013 гПа 117,8 °С и теплота испарения 591,2 кДж/кг. Какая температура кипения бутанола при давлении 1000 гПа?
12. Теплота испарения диэтилового эфира 360,2 кДж/кг при температуре кипения 34,66 °С под давлением 1013 гПа. Вычислить температуру кипения при 986 гПа.
13. Удельная теплота испарения диэтилового эфира 360,2 кДж/кг при температуре кипения 34,66 °С под давлением 1013 гПа. Определить давление пара при 36,50 °С.
14. Давление пара CCl_4 828 гПа при 70 °С и 1122 гПа при 80 °С. Рассчитать теплоту испарения для 1 моль CCl_4 .

15. Давление этиламина при температуре $-22,9$ и $-13,9$ °С соответственно равно 148 и 244 гПа. Определить теплоту испарения в этом температурном интервале.

16. Давление пара четыреххлористого углерода 828 гПа при 70 °С, теплота испарения 1 кмоль CCl_4 30781 кДж/кмоль. Рассчитать нормальную температуру кипения.

17. Давление пара этиламина при $-13,9$ и $-5,6$ °С соответственно равно 244 и 376 гПа. Определить теплоту испарения в этом температурном интервале.

18. Давление пара этиламина при $-5,6$ и $-5,8$ °С соответственно равно 376 и 641 гПа. Определить теплоту испарения этиламина.

19. Давление пара этиламина при $5,8$ и $16,2$ °С соответственно равно 642 и 1000 гПа. Рассчитать теплоту испарения этиламина в этом температурном интервале.

20. Определить давление насыщенного пара CCl_4 при 60 °С, если CCl_4 кипит при 75 °С и 1013 гПа и теплота парообразования $30833,03$ Дж/моль.

21. Давление пара этилового эфира при -10 °С 153 гПа, а при 0 °С 246 гПа. Рассчитать молярную теплоту испарения эфира.

22. Давление пара этилового эфира при 0 °С 246 гПа, а при 10 °С 383 гПа. Определить молярную теплоту испарения эфира.

23. Давление пара этилового эфира при 20 °С 577 гПа, а при 30 °С 846 гПа. Определить молярную теплоту испарения эфира.

24. Давление пара этилового эфира при 10 °С 382 гПа, а при 20 °С 577 гПа. Определить молярную теплоту испарения эфира.

25. Воздух насыщен парами воды при 25 °С. При какой температуре при неизменном содержании водяных паров относительная влажность воздуха равна 80% , если при 25 °С давление водяного пара равно $31,7$ гПа, удельная теплота испарения воды $-2421,28$ кДж/кг?

26. Определить нормальную температуру кипения этилового эфира, если давление его паров при 30 °С равно 846 гПа, молярная теплота испарения $-28367,52$ кДж/кмоль.

27. Давление пара хлороформа при 20 °С равно 215 гПа, а при 30 °С – 331 гПа. Определить теплоту испарения хлороформа.

28. Давление пара хлороформа при 50 °С 713 гПа, теплота испарения хлороформа 30836 кДж/кмоль. Определить нормальную теплоту кипения хлороформа.

29. Давление пара хлороформа при 30 °С 331 гПа, при 40 °С 492 гПа. Рассчитать теплоту испарения хлороформа.

30. Давление пара хлороформа при 40 °С равно 492 гПа, а при 50 °С – 713 гПа. Вычислить теплоту испарения хлороформа.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Ипполитов Е.Г.* Физическая химия/ Е.Г. Ипполитов, А.В. Артемов, В.В. Батраков. - М.: Академия, 2005. – 448 с.

2. Физическая химия. Фазовые диаграммы. Учебное пособие / Д.Э. Чиркст, О.В. Черемисина, И.И. Иванов, О.Л. Лобачева, Н.В. Джевага. СПб. Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». 2014. – 97 с.

3. Физическая химия. Лабораторный практикум / Д.Э. Чиркст, О.В. Черемисина, И.И. Иванов, О.Л. Лобачева, СПб. СПбГИ. 2010. – 124 с.

4. Коллоидная химия. Методические указания по выполнению лабораторных работ. / О.В. Черемисина, И.И. Иванов, О.Л. Лобачева, И.В. Берлинский, Д.С. Луцкий. СПб. Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». 2014. – 87 с.

5. Физическая химия. Химическая термодинамика. Сборник задач / И.И. Иванов, И.Т. Жадовский, М.В. Иванов. СПб. СПбГИ. 2007. – 124 с.

6. Физическая химия: Учебник/В.Е. Коган, Т.Е. Литвинова, Д.Э. Чиркст, Т.С. Шахпаронова/Национальный минерально-сырьевой университет «Горный» [Электронный ресурс]. - СПб, 2014. – 344 с.

7. Физическая химия. Равновесная термодинамика: Учебное пособие/ О.В. Черемисина, Т.С. Шахпаронова. – СПб.: ЛЕМА, 2015. – 181 с.

8. Физическая химия. Химическая кинетика и катализ: Учебное пособие/ В.Е. Коган, Т.Е. Литвинова. – СПб.: ЛЕМА, 2015. – 191 с.

9. *Стромберг А.Г.* Физическая химия/ А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. Издание 4. - М.: Высшая школа, 2003. – 526 с.

10. Краткий справочник физико-химических величин/ Ред. Равдель А.А., Пономарева А.М. Издание 10. СПб: Специальная литература, 2003. – 240 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЕЩЕСТВ И
ИОНОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

Вещество	$-\Delta_f H_{298}^{\circ}$	$-\Delta_f G_{29}^{\circ}$	S_{298}°	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$
	кДж/моль		Дж/(моль·К)			
Ag ₂ CO ₃ (тв.)	506,11	437,23				
AgCN (тв.)	145,91	156,9				
BaCO ₃ (тв.)	1201	1123				
Br ₂ , аq	2,59	412,48				
CaC ₂ O ₄ (тв.)	1351,85	1276,82				
CH ₃ COOH (aq)	485,20	396,50				
CrO ₂ ⁻ (aq)	620,50	612,1				
Cu(OH) ₂ (тв.)	443,09		81	87	23,3	- 5,4
CuCO ₃ (тв.)	596,00	-	88,0 0	92	39	- 18
Fe(OH) ₂ (тв.)	561,68	479,74				
Fe(OH) ₃ (тв.)	823		105	85,51	123,24	- 15,12
FeOH ²⁺ (aq)	286,2	229,4				
H ₂ CO ₃ (aq)	699	623,3				
H ₂ O ₂ (aq)	191,20	134,0				
H ₃ PO ₄ (aq)	1277,50	1143,0				
HCOOH	426,2	373,0				
Hg ₂ CrO ₄ (тв.)	735,65	629,69				
HNO ₂ (aq)	55,8	115,9				

I_2 (aq)	22,60	16,0				
Li_3PO_4 (ТВ.)	2095,35	1965,97				
MnO_4^{2-} (aq)	655,20	449,0				
$MnOH^+$ (aq)	445,6	406,8				
$NaAlO_2$ (ТВ)	1133,03	1070,00				
NH_4OH (aq)	366,20	264,0				
$Ni(OH)_2$ (ТВ)	547,1		88	88	93	13
NO_2^- (aq)	37,07	104,6				
Pb^{2+} (aq)	0,92	24,4				
$SnOH^+$ (aq)	287,0	255,2				
$ZnOH^+$ (aq)	383,3	333,3				

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Общая программа дисциплины.....	5
1.1. Темы лекционных занятий.....	5
1.2. Лабораторный практикум.....	8
1.2.1. Общие рекомендации.....	8
1.2.2. Темы лабораторных работ.....	9
1.3. Семинарские занятия.....	9
1.3.1. Общие рекомендации.....	9
1.3.2. Темы семинарских занятий.....	10
1.4. Контрольная работа.....	10
1.4.1. Общие рекомендации.....	10
1.4.2. Пример задания контрольной работы.....	10
1.5. Домашние задания.....	11
1.5.1. Общие рекомендации.....	11
1.5.2. Темы домашних заданий.....	11
2. Расчет термодинамических параметров химических реакций.....	12
2.1. Краткие теоретические сведения.....	12
2.2. Примеры решения задач.....	14
2.3. Задачи для решения.....	18
2.3.1. Расчет теплового эффекта химических реакций при 298 К.....	18
2.3.2. Расчет теплового эффекта и изменения энергии Гиббса при 298 К для реакции в водном растворе.....	19
2.3.3. Расчет теплового эффекта и энергии Гиббса реакции при заданной температуре.....	20
3. Расчет константы равновесия при заданной температуре.....	21
3.1. Краткие теоретические сведения.....	21
3.2. Примеры решения задач.....	22
3.2.1. Применение уравнения изобары.....	22
3.2.2. Метод Темкина-Шварцмана.....	24
3.2.3. Метод приведенных энергий Гиббса.....	26
3.3. Задачи для решения.....	27
3.3.1. Расчет константы равновесия реакции, протекающей в водном растворе при 25°C и заданной температуре.....	27

3.3.2. Расчет константы равновесия реакции при заданной температуре методом Темкина-Шварцмана и по методу приведенных энергий Гиббса	28
4. Расчет выхода и равновесного состава химической реакции	30
4.1. Краткие теоретические сведения	30
4.2. Примеры решения задач	30
4.3. Задачи для решения.....	34
4.3.1. Расчет степени превращения вещества	34
4.3.2. Расчет равновесного состава газовой смеси	37
5. Расчет термодинамических свойств растворов электролитов	41
5.1. Краткие теоретические сведения	41
5.1.1. Закон Рауля.....	41
5.1.2. Изменение температуры фазовых переходов растворов	41
5.1.3. Осмотическое давление	43
5.1.4. Изотонический коэффициент	44
5.2. Примеры решения задач	45
5.3. Задачи для решения.....	47
6. Расчеты по уравнению Клаузиуса-Клапейрона.....	50
6.1. Краткие теоретические сведения	50
6.2. Примеры решения задач	51
6.3. Задачи для решения.....	53
6.3.1. Переходы между конденсированными фазами.....	53
6.3.2. Переходы между неконденсированными фазами.....	56
Библиографический список.....	59
Приложение	61