

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Химический факультет
Кафедра физической химии**

**СБОРНИК
ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Химическая термодинамика (Часть II)**

Для студентов химических факультетов

**Составители:
Проф. Т.А. Кравченко
Проф. А.В. Введенский
Асс. О.А. Козадеров**

**ВОРОНЕЖ
2002 г.**

Сборник примеров и задач по физической химии. Химическая термодинамика (Часть II). Для студентов химических факультетов университетов.

Составители: проф. Кравченко Тамара Александровна, проф. Введенский Александр Викторович, асс. Козадеров Олег Александрович.

Воронеж, 2002. – 67 с.

Сборник содержит фундаментальные положения и уравнения, необходимые для понимания и решения задач по химической термодинамике. В нем приведено большое количество примеров с подробным изложением хода решения задач. Даны наиболее типичные задачи и ответы на них по термохимии и термодинамическим потенциалам химических процессов (часть I), термодинамике растворов, фазовым и химическим равновесиям (часть II). Задания, включенные в настоящий сборник, апробированы на кафедре физической химии Воронежского государственного университета.

Рецензент: доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета Шапошник Владимир Алексеевич.

СОДЕРЖАНИЕ

3. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ	4
3.1. Химический потенциал.....	4
3.2. Давление насыщенного пара	6
3.3. Растворимость веществ.....	7
3.4. Криоскопия. Эбулиоскопия. Осмотическое давление	8
3.5. Фазовые равновесия.....	9
3.6. Примеры решения задач	10
3.7. Задачи.....	25
4. ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ.....	36
4.1. Химическое сродство и константа равновесия.....	36
4.2. Равновесный выход продуктов реакции. Влияние состава реакционной смеси, давления и температуры	39
4.3. Примеры решения задач	42
4.4. Задачи.....	55
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	65
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	67

3. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

3.1. Химический потенциал

Всякое экстенсивное свойство Z зависит от массы и состава раствора:

$$Z = \sum_i n_i \bar{z}_i$$

Приращение экстенсивного свойства при увеличении массы i -го компонента на 1 моль и постоянстве числа моль n_j остальных компонентов, температуры и давления характеризует собой парциальную молярную величину \bar{z}_i , представленную уравнением (1.1).

Если раствор меняет свой состав, то

$$n_1 d\bar{z}_1 + n_2 d\bar{z}_2 + \dots + n_i d\bar{z}_i = 0. \quad (3.1)$$

Уравнение (3.1) известно как **уравнение Гиббса-Дюгема**. Для двухкомпонентного раствора оно имеет вид

$$n_1 d\bar{z}_1 + n_2 d\bar{z}_2 = 0$$

или

$$x_1 d\bar{z}_1 + x_2 d\bar{z}_2 = 0, \quad (3.2)$$

где x_i – молярная доля i -го компонента раствора, рассчитываемая по формуле

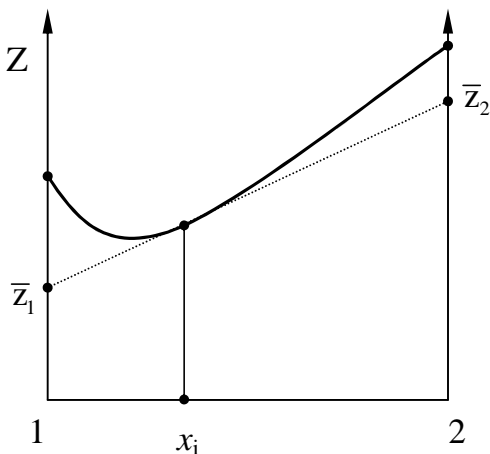


Рис. 2. Зависимость экстенсивного свойства раствора Z от молярной доли компонентов x_i . \bar{z}_1 и \bar{z}_2 – парциальное молярное свойство компонентов 1 и 2.

$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$. Из (3.2) нетрудно найти зависимость парциальной молярной величины одного компонента от концентрации, если эта зависимость известна для другого компонента. По методу пересечений экстенсивное свойство раствора представляется графически в виде функции состава раствора (рис. 2). В точке, отвечающей заданному составу, касательная к кривой при пересечении с ординатами $x_1 = 1$ и $x_2 = 1$ дает соответствующие парциальные молярные величины.

Парциальная молярная энергия Гиббса \bar{G}_i называется химическим по-

Парциальная молярная энергия Гиббса \bar{G}_i называется химическим по-

тенциалом и обозначается μ_i

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} . \quad (3.3)$$

Химический потенциал есть молярное приращение термодинамического потенциала (энергии) системы при увеличении массы данного вещества на единицу при условии постоянства независимых переменных и масс остальных компонентов. Из (3.3) следует

$$dG_{T,P} = \sum_i \mu_i dn_i . \quad (3.4)$$

Учитывая, что $dG_{T,P} \leq 0$, в отсутствие равновесия компонент самопроизвольно переходит из фазы, в которой его химический потенциал больше, в фазу с меньшим химическим потенциалом данного компонента. При равновесии химические потенциалы i -го компонента во всех n фазах системы равны между собой

$$\mu_i' = \mu_i'' = \dots = \mu_i^n . \quad (3.5)$$

Химический потенциал связан с парциальным давлением p_i или летучестью f_i i -го компонента в идеальной и реальной смеси газов соответственно

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i , \quad (3.6)$$

$$\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i . \quad (3.7)$$

Здесь $\mu_i^0(T)$ – стандартный химический потенциал i -го компонента, то есть химический потенциал при $p_i=1$ или $f_i=1$.

Основываясь на уравнении Гиббса-Дюгема (3.2), химические потенциалы компонентов можно связать друг с другом соотношением

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (3.8)$$

или с учетом (3.6) и (3.7)

$$d \ln p_2 = - \frac{x_1}{x_2} d \ln p_1 , \quad (3.9)$$

$$d \ln f_2 = - \frac{x_1}{x_2} d \ln f_1 . \quad (3.10)$$

3.2. Давление насыщенного пара

В идеальных жидких растворах химический потенциал i -го компонента зависит от его молярной доли

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i. \quad (3.11)$$

При равновесии жидкость–пар

$$\mu_i(\text{ж.}) = \mu_i(\text{г.}).$$

С учетом (3.6) и (3.11) имеем

$$\mu_i^0(\text{ж.}) + RT \ln x_i = \mu_i^0(\text{г.}) + RT \ln p_i.$$

Для $x_i=1$ $p_i=p_i^0$ и

$$p_i = x_i \cdot p_i^0. \quad (3.12)$$

Уравнение (3.12) представляет собой **закон Рауля**, устанавливающий линейную связь между парциальным давлением и молярной долей i -го компонента в растворе. Это уравнение достаточно хорошо описывает давление пара растворителя (избыточного компонента) вблизи $x_i \approx 1$. Давление пара компонента, присутствующего в идеальном растворе в небольшом количестве (растворенное вещество), также согласуется с законом Рауля.

В неидеальных растворах давление пара растворенного вещества также линейно зависит от количества вещества, находящегося в низких концентрациях (предельно разбавленные растворы), но подчиняются **закону Генри**

$$p_i = K \cdot x_i, \quad (3.13)$$

в котором K – некоторая константа (с размерностью давления).

Когда раствор отклоняется от закона Рауля, молярная доля в уравнениях (3.11) и (3.12) заменяется на активность a_i :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (3.14)$$

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0}. \quad (3.15)$$

Активность связана с молярной долей с коэффициентом активности

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i, \quad (3.16)$$

Для растворителя, когда $x_i \rightarrow 1$, то $\gamma_i \rightarrow 1$ и $a_i \rightarrow 1$. Для растворенного вещества, когда $x_i \rightarrow 0$, то $\gamma_i \rightarrow 1$, и $a_i \rightarrow x_i$.

Основываясь на (3.15), запишем

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i. \quad (3.17)$$

Используя уравнение Гиббса-Дюгема (3.8), будем иметь

$$d \ln a_2 = -\frac{x_1}{x_2} d \ln a_1$$

Для чистого растворителя $a_1 = 1$, поэтому

$$\ln a_2 = -\int_0^{\ln a_1} \frac{x_1}{x_2} \cdot d \ln a_1. \quad (3.18)$$

Равновесие жидкость-пар подчиняется законам Коновалова, связывающими общее давление насыщенного пара с составами жидкой и газовой фаз,

$$\frac{dp}{dx_i(\text{ж.})} = \frac{x_i(\text{г.}) - x_i(\text{ж.})}{x_i(\text{г.}) \cdot [1 - x_i(\text{ж.})]} \cdot \frac{dp_i}{dx_i(\text{ж.})}, \quad (3.19)$$

Производная $\frac{dp_i}{dx_i(\text{ж.})} > 0$. Если $x_i(\text{г.}) > x_i(\text{ж.})$, то $\frac{dp}{dx_i(\text{ж.})} > 0$. В паре преобладает

более летучий компонент. Если $x_i(\text{г.}) = x_i(\text{ж.})$, то $\frac{dp}{dx_i(\text{ж.})} = 0$. Азеотропные со-

ставы пара и жидкости совпадают.

3.3. Растворимость веществ

При добавлении к жидкости (1) твердого вещества (2) происходит его самопроизвольное растворение. После того, как раствор станет насыщенным, установится равновесие, характеризующееся равенством химических потенциалов растворенного вещества в растворе и твердой фазе

$$\mu_2(\text{ж.}) = \mu_2(\text{тв.}). \quad (3.20)$$

Основываясь на зависимости химического потенциала от молярной доли и температуры, для идеальных растворов получено **уравнение Шредера**, связывающее растворимость твердого тела с температурой

$$\ln x_2 = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T - T_{\text{пл}}}{T \cdot T_{\text{пл}}}. \quad (3.21)$$

Здесь ΔH и $T_{\text{пл}}$ – теплота и температура плавления растворенного вещества. Аналогичный подход в оценке растворимости газа в жидкости дает

$$\ln \frac{x_2''}{x_2'} = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{T'' - T'}{T' \cdot T''}, \quad (3.22)$$

где x_2' и x_2'' – молярные доли газа в жидкости при T' и T'' соответственно, ΔH – молярная энтальпия растворения.

Растворимость газа в жидкости зависит от его парциального давления, согласно **закону Генри** (3.13)

$$x_2 = K' \cdot p_2. \quad (3.23)$$

Здесь K' – константа при выбранной температуре.

Если вещество растворяется в жидкостях, не смешивающихся между собой, то по достижении равновесия растворившееся вещество (3) будет находиться в обеих жидкостях в различной концентрации. Условием равновесного распределения вещества между двумя фазами является равенство его химических потенциалов в обеих фазах

$$\mu_3' = \mu_3''. \quad (3.24)$$

С использованием (3.14) получается **уравнение Нернста**

$$\frac{a_3''}{a_3'} = K, \quad (3.25)$$

где K – константа распределения. Распределение каждого из растворенных веществ между двумя фазами определяется индивидуальной константой распределения, величина которой не зависит от присутствия других веществ.

3.4. Криоскопия. Эбулиоскопия. Осмотическое давление

С понижением давления пара связано понижение температуры замерзания разбавленного раствора ΔT по сравнению с чистым растворителем, если растворенный компонент нелетуч:

$$\Delta T = i \cdot K \cdot m. \quad (3.26)$$

Здесь m – моляльность раствора, K – криоскопическая постоянная, i – изотонический коэффициент, связывающий между собой степень диссоциации молекул на ионы α и число частиц ν , на которое диссоциирует молекула,

$$i = 1 + \alpha \cdot (\nu - 1). \quad (3.27)$$

Повышение температуры кипения разбавленного раствора по сравнению с чистым растворителем описывается уравнением:

$$\Delta T = i \cdot E \cdot m, \quad (3.28)$$

где E – эбулиоскопическая константа.

Для осмотического давления, возникающего при самопроизвольном переходе растворителя через полупроницаемую мембрану в раствор, **выполняется уравнение Вант-Гоффа:**

$$\pi = i \cdot R \cdot T \cdot c, \quad (3.29)$$

где π – осмотическое давление, c – молярная концентрация раствора.

3.5. Фазовые равновесия

Условием равновесия фаз в многокомпонентной и многофазной системе является равенство химических потенциалов одного и того же компонента во всех фазах n , согласно (3.5). Химический потенциал является функцией температуры, давления и концентрации. Подсчет всех переменных и уравнений, их связывающих, дает число степеней свободы f :

$$f = K + 2 - n, \quad (3.30)$$

Здесь: K – число компонентов, 2 – число нефиксированных внешних переменных (T , P), n – число фаз. Уравнение (3.30) представляет собой математическое выражение **правила фаз Гиббса**. Оно определяет число независимых переменных, которое можно произвольно изменять, не нарушая при этом числа и равновесия фаз.

Из уравнения (3.30) видно, что число степеней свободы при данном числе компонентов будет максимальным, если число фаз равно 1. Если равновесие исследуется при постоянстве P или T , то уравнение (3.30) преобразуется к виду

$$f = K + 1 - n, \quad (3.31)$$

а при постоянстве T и P к виду

$$f = K - n. \quad (3.32)$$

3.6. Примеры решения задач

Пример 3.1. Плотность 25%-го водного раствора NaBr равна 1,223 г/см³. Выразить состав раствора в молярных долях, в молях соли на 1000 г воды и в молях на 1 л раствора.

Решение:

1) Молярная доля компонента раствора рассчитывается по формуле:

$$x_{\text{NaBr}} = \frac{n_{\text{NaBr}}}{n_{\text{NaBr}} + n_{\text{H}_2\text{O}}}. \quad (\text{П-3.1})$$

Количество вещества рассчитывается по формуле

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}, \quad (\text{П-3.2})$$

где m_i – масса i -го компонента, связанная с массой раствора соотношением

$$m_i = m_p \cdot \frac{\omega_i}{100}. \quad (\text{П-3.3})$$

Здесь M_i – молярная масса, ω_i – массовая доля (%) i -го компонента. Таким образом, для молярной доли можно записать:

$$\begin{aligned} x_{\text{NaBr}} &= \frac{\frac{m_{\text{NaBr}}}{M_{\text{NaBr}}}}{\frac{m_{\text{NaBr}}}{M_{\text{NaBr}}} + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} = \frac{\frac{m_p \cdot \omega_{\text{NaBr}}}{M_{\text{NaBr}} \cdot 100}}{\frac{m_p \cdot \omega_{\text{NaBr}}}{M_{\text{NaBr}} \cdot 100} + \frac{m_p \cdot \omega_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 100}} = \\ &= \frac{\frac{\omega_{\text{NaBr}}}{M_{\text{NaBr}}}}{\frac{\omega_{\text{NaBr}}}{M_{\text{NaBr}}} + \frac{100 - \omega_{\text{NaBr}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}} = \frac{1}{1 + \frac{100 - \omega_{\text{NaBr}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{M_{\text{NaBr}}}{\omega_{\text{NaBr}}}}; \\ x_{\text{NaBr}} &= \frac{1}{1 + \frac{100 - 25}{18 \text{ (г/моль)}} \cdot \frac{102,9 \text{ (г/моль)}}{25}} = 0,0551. \end{aligned}$$

2) Число моль растворенного вещества в 1000 г растворителя – это моляльность раствора m :

$$m = \frac{n_2}{m_1}. \quad (\text{П-3.4})$$

Здесь m_1 – масса растворителя, [m] = кг. Учитывая (П-3.2) и (П-3.3), можно записать:

$$m = \frac{\frac{m_{\text{NaBr}}}{M_{\text{NaBr}}}}{\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{NaBr}}}} = \frac{\omega_{\text{NaBr}} \cdot m_p}{M_{\text{NaBr}} \cdot (100 - \omega_{\text{NaBr}}) \cdot m_p} = \frac{\omega_{\text{NaBr}}}{M_{\text{NaBr}} \cdot (100 - \omega_{\text{NaBr}})};$$

$$m = \frac{25}{102,9 \text{ г/моль} \cdot (100 - 25)} = 0,00324 \text{ моль/г} = 3,24 \text{ моль/кг}.$$

3) Число моль в 1 литре раствора – это молярность раствора:

$$c = \frac{n_{\text{NaBr}}}{V}. \quad (\text{П-3.5})$$

Здесь V – объем раствора, [V] = л. Используя (П-3.2) (П-3.3), имеем:

$$c = \frac{\frac{m_{\text{NaBr}}}{M_{\text{NaBr}}}}{V} = \frac{\omega_{\text{NaBr}} \cdot m_p}{100 \cdot M_{\text{NaBr}} \cdot V} = \frac{\omega_{\text{NaBr}} \cdot 1000}{100 \cdot M_{\text{NaBr}}} \cdot \rho (\text{г/см}^3)$$

$$c = \frac{25 \cdot 1000}{102,9 (\text{г/моль}) \cdot 100} \cdot 1,223 (\text{г/см}^3) = 2,97 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}.$$

Пример 3.2. Определить плотность 40%-го водного раствора метилового спирта, если известно, что парциальные молярные объемы воды и спирта в этом растворе соответственно равны 17,5 и 39 см³/моль.

Решение:

Плотность раствора ρ определяется как отношение массы раствора m_p к его объему V :

$$\rho = \frac{m_p}{V}. \quad (\text{П-3.6})$$

Общий объем данного количества раствора выражается через парциальные молярные объемы компонентов уравнением

$$V = n_1 \cdot \bar{V}_1 + n_2 \cdot \bar{V}_2, \quad (\text{П-3.7})$$

где n_1 и n_2 – числа молей первого (обычно растворитель) и второго (обычно растворенное вещество) компонентов; \bar{V}_1 и \bar{V}_2 – парциальные молярные

объемы первого и второго компонентов. Подставляя выражение (П–3.7) в (П–3.6), получаем:

$$\rho = \frac{m_p}{n_1 \cdot \bar{V}_1 + n_2 \cdot \bar{V}_2}.$$

Учтем, что количество вещества есть отношение массы вещества к его молярной массе, а также то, что массы компонентов связаны с массой раствора соотношениями:

$$m_1 = \frac{m_p \cdot \omega}{100};$$

$$m_2 = \frac{m_p \cdot (100 - \omega)}{100}.$$

где ω – массовая доля растворенного вещества (метилового спирта) в процентах.

Получим:

$$\rho = \frac{m_p}{\frac{m_1}{M_1} \cdot \bar{V}_1 + \frac{m_2}{M_2} \cdot \bar{V}_2} = \frac{m_p}{\frac{m_p \cdot (1 - \omega)}{M_1 \cdot 100} \cdot \bar{V}_1 + \frac{m_p \cdot \omega}{M_2 \cdot 100} \cdot \bar{V}_2};$$

$$\rho = \frac{100}{(1 - \omega) \cdot \frac{\bar{V}_1}{M_1} + \omega \cdot \frac{\bar{V}_2}{M_2}} =$$

$$= \frac{100}{(100 - 40) \cdot \left(17,5 \frac{\text{см}^3}{\text{МОЛЬ}} / 18 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} \right) + 40 \cdot \left(39 \frac{\text{см}^3}{\text{МОЛЬ}} / 32 \frac{\text{Г}}{\text{МОЛЬ}} \right)} = \frac{100}{107,08 \frac{\text{см}^3}{\text{Г}}} = 0,9339 \frac{\text{Г}}{\text{см}^3}.$$

Пример 3.3. Оцените растворимость кислорода в воде (в молях O_2 на 1000 г воды) при 298 К и парциальном давлении 25331 Па. Константа Генри для O_2 при 298 К равна $4,4 \cdot 10^9$ Па.

Решение:

Рассчитаем молярную долю кислорода в растворе, определяемую законом Генри (3.13):

$$x_{O_2} = \frac{p_{O_2}}{k_{O_2}},$$

где k_{O_2} – константа Генри для кислорода, p_{O_2} – парциальное давление O_2 .

$$x_{\text{O}_2} = \frac{25331 \text{ Па}}{4,4 \cdot 10^9 \text{ Па}} = 5,78 \cdot 10^{-6}.$$

Согласно формуле (П–3.1),

$$x_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2}}{n_{\text{O}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}},$$

где $n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль}$ (по условию). Так как $n_{\text{H}_2\text{O}} \gg n_{\text{O}_2}$, то число моль кислорода, растворенного в воде, определяется выражением

$$n_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Таким образом,

$$n_{\text{O}_2} = 5,78 \cdot 10^{-6} \cdot 55,56 \text{ моль} = 3,21 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Пример 3.4. Хлороформ CHCl_3 кипит при $T_{\text{кип.,CHCl}_3}^{\circ} = 333,35 \text{ К}$. Давление его пара при этой температуре $p_{\text{CHCl}_3}^{\circ} = 104000 \text{ Па}$. Определить давление пара и температуру кипения раствора, содержащего 0,2 моль нелетучего растворенного вещества в 1000 г хлороформа. Молярная теплота испарения хлороформа $\Delta H_{\text{исп.,CHCl}_3} = 31,64 \text{ кДж/моль}$.

Решение:

По закону Рауля (3.12) $p_{\text{CHCl}_3} = p_{\text{CHCl}_3}^{\circ} \cdot x_{\text{CHCl}_3}$, где x_{CHCl_3} – молярная доля хлороформа, $x_{\text{CHCl}_3} = 1 - x_{\text{в}}$, где $x_{\text{в}}$ – молярная доля нелетучего растворенного вещества:

$$x_{\text{CHCl}_3} = 1 - x_{\text{в}} = 1 - \frac{n_{\text{в}}}{n_{\text{в}} + n_{\text{CHCl}_3}} = 1 - \frac{n_{\text{в}}}{n_{\text{в}} + \frac{m_{\text{CHCl}_3}}{M_{\text{CHCl}_3}}};$$

$$x_{\text{CHCl}_3} = 1 - \frac{0,2 \text{ моль}}{0,2 \text{ моль} + \frac{1000 \text{ г}}{119,5(\text{г/моль})}} = 1 - \frac{0,2 \text{ моль}}{8,5682 \text{ моль}} = 0,9767 \text{ моль}.$$

Таким образом, давление пара хлороформа над раствором равно

$$p_{\text{CHCl}_3} = 104000 \text{ Па} \cdot 0,9767 \text{ моль} = 101577 \text{ Па}.$$

Повышение температуры кипения раствора определяется выражением (3.26). Для недиссоциирующего вещества изотонический коэффициент $i = 1$, тогда

$$\Delta T = E \cdot m, \quad (\text{П-3.8})$$

Эбулиоскопическая постоянная E рассчитывается по формуле

$$E = \frac{R \cdot (T_{\text{кип, CHCl}_3}^0)^2 \cdot M_{\text{CHCl}_3}}{\Delta H_{\text{исп., CHCl}_3}}; \quad (\text{П-3.9})$$

$$E = \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot (333,35 \text{ К})^2 \cdot 119,5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{31640 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}} = 3489,3 \frac{\text{г} \cdot \text{К}}{\text{моль}} = 3,4893 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}.$$

Моляльность раствора равна

$$m = \frac{n_{\text{в}}}{m_{\text{CHCl}_3}} = \frac{0,2 \text{ моль}}{1000 \text{ г}} = 2 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{г}} = 0,2 \frac{\text{моль}}{\text{кг}}.$$

Повышение температуры кипения

$$\Delta T = 3,4893 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}} \cdot 0,2 \frac{\text{моль}}{\text{кг}} = 0,698 \text{ К}.$$

Температура кипения раствора

$$T = T_{\text{кип., CHCl}_3}^0 + \Delta T = 333,35 \text{ К} + 0,698 \text{ К} = 334,048 \text{ К}.$$

Пример 3.5. С целью определения средней молекулярной массы полимера измерено осмотическое давление растворов полистирола в толуоле. При 298 К были получены следующие результаты:

$c, \text{ г/см}^3$	2,042	6,613	9,521	12,602
$\pi, \text{ Па}$	58310	188120	270850	354570

Какова средняя молярная масса полистирола?

Решение:

Осмотическое давление разбавленных растворов неэлектролитов (изотонический коэффициент $i = 1$) определяется по уравнению (3.29) в форме

$$\pi = R \cdot T \cdot c, \quad (\text{П-3.10})$$

где c – молярная концентрация раствора (моль/м³):

$$c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V} = \frac{c(\text{г/см}^3) \cdot 10^6}{M}. \quad (\text{П-3.11})$$

Здесь M – молярная масса полимера, г/моль; m – масса полимера, г; V – объем раствора, м³. Подставляя (П-3.11) в (П-3.10), получаем

$$\pi = \frac{c \cdot 10^6}{M} \cdot RT,$$

$$M = \frac{c \cdot 10^6}{\pi} \cdot RT.$$

Средняя молярная масса рассчитывается следующим образом (k – число измерений):

$$M_{\text{ср}} = \frac{1}{k} \cdot \sum_k M_k = \frac{1}{k} \cdot \sum_k \frac{c_k \cdot 10^6}{\pi_k} \cdot RT = \frac{10^6 \cdot RT}{k} \cdot \sum_k \frac{c_k}{\pi_k},$$

$$M_{\text{ср}} = \frac{10^6 \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 298 \text{ К}}{4} \cdot \left(\frac{2,042 \text{ г/см}^3}{58310 \text{ Па}} + \frac{6,613 \text{ г/см}^3}{188120 \text{ Па}} + \frac{9,521 \text{ г/см}^3}{270850 \text{ Па}} + \frac{12,602 \text{ г/см}^3}{354570 \text{ Па}} \right) = 87334 \text{ г/моль}.$$

Пример 3.6. При 293 К 1 г иода растворен в 3,45 л воды. Какая масса иода останется в 1 л водного раствора после взбалтывания его с 0,1 л сероуглерода? Коэффициент распределения иода между сероуглеродом и водой при 293 К равен 590.

Решение:

В 1 л водного слоя первоначальное содержание иода равно

$$c_{\text{J}_2, \text{исх.}} = \frac{m_{\text{J}_2}}{V_{\text{H}_2\text{O}, \text{исх.}}} = \frac{1 \text{ г}}{3,45 \text{ л}} = 0,29 \frac{\text{г}}{\text{л}}.$$

При взбалтывании 1 л этого раствора с 0,1 л сероуглерода часть иода перейдет в слой CS₂; обозначим эту часть через x . В водном слое концентрация иода будет равна

$$c_{J_2}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{c_{J_2, \text{исх.}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} - x}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = (0,29 - x),$$

так как здесь $V_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ л. В слое сероуглерода концентрация иода равна

$$c_{J_2}(\text{CS}_2) = \frac{x}{V_{\text{CS}_2}} = \frac{x}{0,1} = 10 \cdot x.$$

Согласно закону распределения (3.25) имеем, полагая $a_i \cong c_i$.

$$\frac{c_{J_2}(\text{CS}_2)}{c_{J_2}(\text{H}_2\text{O})} = K,$$

или в нашем случае

$$\frac{10 \cdot x}{0,29 - x} = 590.$$

Отсюда $x = 0,285$ (г). В 1 л водного слоя останется $0,29 \text{ г} - 0,285 \text{ г} = 0,005 \text{ г}$. Таким образом, концентрация иода в водном слое уменьшится в $(0,29/0,005) = 58$ раз.

Пример 3.7. Считая, что C_6H_6 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ образуют идеальный раствор, определить: 1) молярную долю бензола в парах, если в растворе она равна 0,5; 2) молярную долю бензола в растворе, если в парах она равна 0,5. Давление пара бензола равно 35864 Па. Давление пара дибромэтана равно 5733 Па.

Решение:

Пусть x и y – молярные доли компонента в растворе и паре соответственно. Молярная доля в растворе определяется законом Рауля (3.12):

$$x_{\text{C}_6\text{H}_6} = \frac{p_{\text{C}_6\text{H}_6}}{p_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\circ}}, \quad (\text{П-3.12})$$

$$x_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2} = \frac{p_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2}}{p_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2}^{\circ}}, \quad (\text{П-3.13})$$

где p и p° – парциальное давление компонента над раствором и над чистым компонентом соответственно.

Молярная доля компонента в паре определяется как отношение парциального давления компонента к общему давлению:

$$y_{C_6H_6} = \frac{p_{C_6H_6}}{P}, \quad (\text{П-3.14})$$

$$y_{C_2H_4Br_2} = \frac{p_{C_2H_4Br_2}}{P}. \quad (\text{П-3.15})$$

Комбинируя выражения (П-3.12) и (П-3.14), (П-3.13) и (П-3.15), получаем:

$$y_{C_6H_6} \cdot P = p_{C_6H_6}^0 \cdot x_{C_6H_6},$$

$$y_{C_2H_4Br_2} \cdot P = p_{C_2H_4Br_2}^0 \cdot x_{C_2H_4Br_2}.$$

Преобразование последних уравнений приводит к равенству, связывающему молярные доли компонентов в паровой и жидкой фазах:

$$\frac{p_{C_2H_4Br_2}^0}{p_{C_6H_6}^0} \cdot \frac{x_{C_2H_4Br_2}}{x_{C_6H_6}} = \frac{y_{C_2H_4Br_2}}{y_{C_6H_6}}. \quad (\text{П-3.16})$$

Исходя из того, что $x_{C_2H_4Br_2} = 1 - x_{C_6H_6}$ и $y_{C_2H_4Br_2} = 1 - y_{C_6H_6}$, перепишем (П-3.16) в виде

$$\frac{p_{C_2H_4Br_2}^0}{p_{C_6H_6}^0} \cdot \frac{1 - x_{C_6H_6}}{x_{C_6H_6}} = \frac{1 - y_{C_6H_6}}{y_{C_6H_6}}$$

Отсюда получаем связь между молярной долей компонента в паре и молярной долей компонента в растворе:

$$\left. \begin{aligned} x_{C_6H_6} &= \frac{p_{C_2H_4Br_2}^0 \cdot y_{C_6H_6}}{p_{C_6H_6}^0 + y_{C_6H_6} \cdot (p_{C_2H_4Br_2}^0 - p_{C_6H_6}^0)}; \\ y_{C_6H_6} &= \frac{p_{C_6H_6}^0 \cdot x_{C_6H_6}}{p_{C_2H_4Br_2}^0 + x_{C_6H_6} \cdot (p_{C_6H_6}^0 - p_{C_2H_4Br_2}^0)} \end{aligned} \right\} \quad (\text{П-3.17})$$

$$1) \ y_{C_6H_6} = \frac{p_{C_6H_6}^0 \cdot x_{C_6H_6}}{p_{C_2H_4Br_2}^0 + x_{C_6H_6} \cdot (p_{C_6H_6}^0 - p_{C_2H_4Br_2}^0)} =$$

$$= \frac{35864 \text{ Па} \cdot 0,5}{5733 \text{ Па} + 0,5 \cdot (35864 \text{ Па} - 5733 \text{ Па})} = 0,862.$$

$$\begin{aligned}
 2) x_{C_6H_6} &= \frac{p_{C_2H_4Br_2}^0 \cdot y_{C_6H_6}}{p_{C_6H_6}^0 + y_{C_6H_6} \cdot (p_{C_2H_4Br_2}^0 - p_{C_6H_6}^0)} = \\
 &= \frac{5733 \text{ Па} \cdot 0,5}{35864 \text{ Па} + 0,5 \cdot (5733 \text{ Па} - 35864 \text{ Па})} = 0,138.
 \end{aligned}$$

Пример 3.8. Температура кристаллизации эвтектической смеси нафталина с бензолом равна 269,6 К. Считая эту систему во всех интервалах концентрации идеальным раствором, найти молярную теплоту плавления нафталина, если температура плавления бензола $T_{C_6H_6} = 278,6 \text{ К}$, молярная теплота плавления бензола $\Delta H_{C_6H_6} = 9832,4 \text{ Дж/моль}$, температура плавления нафталина $T_{C_{10}H_8} = 353,2 \text{ К}$.

Решение:

Воспользуемся уравнением Шредера (3.21):

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{\Delta H_{C_6H_6}}{RT^2}. \quad (\text{П-3.18})$$

После интегрирования от $T_{\text{пл.}}$ до $T_{\text{эвт.}}$ (считая $\Delta H = \text{const}$), получаем:

$$\ln x = \frac{\Delta H \cdot (T_{\text{эвт.}} - T_{\text{пл.}})}{R \cdot T_{\text{пл.}} \cdot T_{\text{эвт.}}} \quad (\text{П-3.19})$$

Графической интерпретацией этого выражения является кривая растворимости (кристаллизации) раствора на эвтектической диаграмме. Найдем координаты эвтектической точки, в которой пересекаются кривые растворимости нафталина и бензола. Преобразовав (П-3.19), будем иметь:

$$\begin{aligned}
 x_{C_6H_6, \text{эвт.}} &= \exp \left\{ \frac{9832,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \cdot (269,6 \text{ К} - 278,6 \text{ К})}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 269,6 \text{ К} \cdot 278,6 \text{ К}} \right\} = \exp(-0,1417) = 0,8679; \\
 x_{C_{10}H_8, \text{эвт.}} &= 1 - x_{C_6H_6, \text{эвт.}} = 1 - 0,8679 = 0,1321.
 \end{aligned}$$

Используя уравнение (П-3.19) для нафталина, найдем его молярную теплоту плавления:

$$\Delta H_{C_{10}H_8} = \frac{R \cdot T_{\text{эвт.}} \cdot T_{C_{10}H_8}}{T_{\text{эвт.}} - T_{C_{10}H_8}} \cdot \ln x_{C_{10}H_8, \text{эвт.}};$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{C_{10}H_8} &= \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 269,6 \text{ К} \cdot 353,2 \text{ К}}{269,6 \text{ К} - 353,2 \text{ К}} \cdot \ln(0,1321) = \\ &= -9469,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \cdot (-2,0242) = 19169 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.\end{aligned}$$

Пример 3.9. C_6H_5Cl перегоняется с водяным паром при 101325 Па. Отгон содержит 71% хлорбензола. Определить парциальные давления паров компонентов.

Решение:

Вода и хлорбензол являются взаимно нерастворимыми веществами, поэтому давление пара смеси будет равно сумме давлений паров чистых компонентов:

$$P = p_{H_2O}^0 + p_{C_6H_5Cl}^0, \quad (\text{П-3.20})$$

Присутствие другого компонента приводит к тому, что два вещества вместе будут кипеть при более низкой температуре, чем каждое в отдельности, поскольку кипение начнется, когда *общее* давление пара будет равно атмосферному ($P = 101325 \text{ Па}$).

Состав пара будет определяться выражениями

$$y_{H_2O} = \frac{p_{H_2O}^0}{P}; \quad (\text{П-3.21})$$

$$y_{C_6H_5Cl} = \frac{p_{C_6H_5Cl}^0}{P}. \quad (\text{П-3.22})$$

Разделив (П-3.21) на (П-3.22), получим:

$$\frac{y_{H_2O}}{y_{C_6H_5Cl}} = \frac{p_{H_2O}^0}{p_{C_6H_5Cl}^0}. \quad (\text{П-3.23})$$

Выражая молярные доли компонентов через их массу и молярную массу, получаем:

$$\frac{m_{H_2O}}{m_{C_6H_5Cl}} = \frac{p_{H_2O}^0}{p_{C_6H_5Cl}^0} \cdot \frac{M_{H_2O}}{M_{C_6H_5Cl}}. \quad (\text{П-3.24})$$

Исходя из того, что

$$m_i = \frac{\omega_{i,\%} \cdot m_{\text{смеси}}}{100},$$

получаем систему уравнений, связывающих массовый процент с парциальными давлениями компонентов:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}}}{\omega_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^0}{p_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}^0} \cdot \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}}, \\ P = p_{\text{H}_2\text{O}}^0 + p_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}^0, \end{array} \right. \quad (\text{П-3.25})$$

решая которую относительно $p_{\text{H}_2\text{O}}^0$, получаем:

$$\begin{aligned} p_{\text{H}_2\text{O}}^0 &= \frac{\omega_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}}{\omega_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} + \omega_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot P = \\ &= \frac{29\% \cdot 112,5 \text{ г/моль}}{29\% \cdot 112,5 \text{ г/моль} + 71\% \cdot 18 \text{ г/моль}} \cdot 101325 \text{ Па} = 72805 \text{ Па}, \\ p_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}}^0 &= P - p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 101325 \text{ Па} - 72805 \text{ Па} = 28520 \text{ Па}. \end{aligned}$$

Пример 3.10. При 308 К давление пара ацетона равно 45918 Па, давление пара хлороформа равно 39067 Па. Парциальные давления паров этих компонентов над раствором, содержащим 36% (мол.) хлороформа, равны соответственно 26765 Па и 9637 Па. Определить активности и коэффициенты активности компонентов в растворе.

Решение:

Активность компонента в растворе определяется как отношение давления пара компонента над раствором к давлению пара чистого компонента:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0}. \quad (\text{П-3.26})$$

Для ацетона имеем

$$a_1 = \frac{26765 \text{ Па}}{45918 \text{ Па}} = 0,583.$$

Для хлороформа

$$a_2 = \frac{9637 \text{ Па}}{39067 \text{ Па}} = 0,247.$$

Молярная доля хлороформа, как следует из условия задачи, равна 0,36. Следовательно, молярная доля ацетона равна $(1-0,36) = 0,64$. Таким образом, коэффициент активности, определенный по уравнению (3.16), равен:

$$\gamma_1 = \frac{a_1}{x_1} = \frac{0,583}{0,64} = 0,911;$$

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2} = \frac{0,247}{0,36} = 0,686.$$

Пример 3.11. Определить число фаз и компонентов в следующих системах: 1) смесь H_2 и O_2 при комнатной температуре; 2) смесь H_2 и O_2 при высокой температуре; 3) ненасыщенный водный раствор KCl ; 4) насыщенный водный раствор KCl , в котором присутствует избыток твердого хлорида калия.

Решение:

1) При комнатной температуре H_2 и O_2 не взаимодействуют друг с другом. Смесь газов образует одну фазу, так как они смешиваются во всех отношениях. Число компонентов, необходимое для приготовления смеси, равно двум – это водород и кислород.

2) Система так же, как и в первом случае, является однофазной. В смеси водорода и кислорода при высокой температуре имеется, по крайней мере, четыре сорта частиц – H_2 , O_2 , H_2O и H , – но они связаны двумя уравнениями реакций ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2 = 2\text{H}$), так что число компонентов равно двум. Если исходным веществом был чистый водяной пар, то система состоит лишь из одного компонента, так как прибавляется еще одно стехиометрическое уравнение: сумма количеств атомов водорода ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2 + 2\text{H}$), как и во взятой воде, всегда вдвое больше суммы количеств атомов кислорода ($\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2$). Число компонентов не изменится от того, что мы примем во внимание присутствие небольших количеств атомарного кислорода: прибавляется один род молекул, но также и новое уравнение $\text{O}_2 = 2\text{O}$.

3) Жидкий ненасыщенный раствор сам по себе образует одну фазу, но система из такого раствора и пара над ним состоит из двух фаз. В растворе KCl в воде присутствуют разные ионы и молекулы, например, K^+ , Cl^- , H_3O^+ , OH^- , H_2O , $(\text{H}_2\text{O})_2$ и др. Тем не менее, раствор будет двухкомпонентной системой, так как все эти ионы и молекулы в любой возможной комбинации можно получить из двух компонентов – KCl и H_2O .

4) Если раствор насыщен и присутствует избыток твердого насыщающего вещества, то система состоит из трех фаз. Число компонентов равно двум.

Пример 3.12. Постройте кривые равновесий “лед – вода” от 272,26 до 273,16 К, “пар – вода” от 273,16 до 277,66 К, “лед – пар” от 272,26 до 273,16 К (диаграмму состояния воды вблизи тройной точки), используя следующие данные:

- 1) тройная точка воды $T^\circ = 273,16 \text{ К}$, $P^\circ = 608 \text{ Па}$;
- 2) молярная энтальпия плавления льда вблизи тройной точки $\Delta H_{\text{пл.}} = 6010 \text{ Дж/моль}$;

- 3) изменение молярного объема при плавлении льда $\Delta v_{\text{пл.}} = -1,7 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$;
- 4) температура замерзания воды при атмосферном давлении ($P_{\text{атм.}} = 101325 \text{ Па}$)
 $T_3 = 273,15 \text{ К}$;
- 5) температура кипения воды при атмосферном давлении $T_k = 373,15 \text{ К}$;
- 6) молярная энтальпия испарения воды вблизи тройной точки $\Delta H_{\text{исп.}} = 45050 \text{ Дж/моль}$.

Определите число и природу фаз, а также число степеней свободы в точках 1) $T_1 = 275 \text{ К}$, $P_1 = 900 \text{ Па}$; 2) $T_2 = 277,16 \text{ К}$, $P_2 = 810 \text{ Па}$; 3) $T_3 = 273,16 \text{ К}$, $P_3 = 608 \text{ Па}$.

Решение:

Математически кривые указанных равновесий выражаются уравнением Клапейрона-Клаузиуса (2.33) в виде

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta v}, \quad (\text{П-3.27})$$

где ΔH – молярная энтальпия фазового перехода, Дж/моль; T – температура фазового перехода, К; Δv – изменение молярного объема при фазовом переходе, $\text{м}^3/\text{моль}$. Выведем соответствующие уравнения, связывающие давление фазового перехода с температурой, проинтегрировав (П-3.27).

- 1) Равновесие “лед – вода”. Разделим переменные в (П-3.27) и проинтегрируем в пределах от тройной точки воды до произвольных давления и температуры плавления

$$\int_{P^0}^{P_{\text{пл.}}} dP = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{\Delta v_{\text{пл.}}} \cdot \int_{T^0}^{T_{\text{пл.}}} \frac{dT}{T};$$

$$P_{\text{пл.}} = P^0 + \frac{\Delta H_{\text{пл.}}}{\Delta v_{\text{пл.}}} \cdot \ln \frac{T_{\text{пл.}}}{T^0}. \quad (\text{П-3.28})$$

Выражение (П-3.28) – это *уравнение кривой плавления-кристаллизации воды вблизи тройной точки*. Подставляя числовые значения, получаем:

$$P_{\text{пл.}} = 608 + \frac{6010}{-1,7 \cdot 10^{-6}} \cdot \ln \frac{T_{\text{пл.}}}{273,16} = 608 - 3,5 \cdot 10^9 \cdot \ln(3,661 \cdot 10^{-3} \cdot T_{\text{пл.}}) \text{ [Па]}. \quad (\text{П-3.28a})$$

2) Равновесие “пар – вода”. Преобразуем уравнение (П–3.27) с учетом того, что $\Delta v_{\text{исп.}} \cong v_{\text{пара}} = \frac{R \cdot T}{P}$ (принимая, что водяной пар является идеальным газом), разделим переменные и проинтегрируем полученное выражение:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{T_{\text{исп.}} \cdot \frac{RT}{P}}; \\ \int_{P^0}^{P_{\text{исп.}}} \frac{dP}{P} &= \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R} \cdot \int_{T^0}^{T_{\text{исп.}}} \frac{dT}{T^2}; \\ \ln\left(\frac{P_{\text{исп.}}}{P^0}\right) &= \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T^0} - \frac{1}{T_{\text{исп.}}}\right) = \frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R} \cdot \left(\frac{T_{\text{исп.}} - T^0}{T_{\text{исп.}} \cdot T^0}\right) \\ P_{\text{исп.}} &= P^0 \cdot \exp\left\{\frac{\Delta H_{\text{исп.}}}{R} \cdot \frac{T_{\text{исп.}} - T^0}{T_{\text{исп.}} \cdot T^0}\right\}. \end{aligned} \quad (\text{П–3.29})$$

Выражение (П–3.29) – это *уравнение кривой испарения-конденсации воды вблизи тройной точки*. После подстановки числовых значений получаем

$$P_{\text{исп.}} = 608 \cdot \exp\left\{\frac{45050}{8,314} \cdot \frac{T_{\text{исп.}} - 27316}{T_{\text{исп.}} \cdot 27316}\right\} = 608 \cdot \exp\left\{\frac{19,837 \cdot T_{\text{исп.}} - 5418675}{T_{\text{исп.}}}\right\} [\text{Па}]. \quad (\text{П–3.29a})$$

3) Равновесие “лед – пар”. С учетом того, что в процессе сублимации (возгонки) объем образующегося пара намного больше объема твердой фазы, и принимая, что пар подчиняется уравнению Менделеева-Клапейрона, можно записать

$$\begin{aligned} \Delta v_{\text{субл.}} \cong v_{\text{пара}} &= \frac{R \cdot T}{P}; \\ \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta H_{\text{субл.}}}{T_{\text{субл.}} \cdot \frac{RT}{P}}; \\ \int_{P^0}^{P_{\text{субл.}}} \frac{dP}{P} &= \frac{\Delta H_{\text{субл.}}}{R} \cdot \int_{T^0}^{T_{\text{субл.}}} \frac{dT}{T^2}; \\ P_{\text{субл.}} &= P^0 \cdot \exp\left\{\frac{\Delta H_{\text{субл.}}}{R} \cdot \frac{T_{\text{субл.}} - T^0}{T_{\text{субл.}} \cdot T^0}\right\}. \end{aligned} \quad (\text{П–3.30})$$

Полученное выражение – это *уравнение кривой сублимации-десублимации*. Входящую в него молярную теплоту сублимации найдем, пользуясь законом Гесса. Ясно, что

$$\Delta H_{\text{субл.}} = \Delta H_{\text{плав.}} + \Delta H_{\text{исп.}};$$

$$\Delta H_{\text{субл.}} = 6010 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} + 45050 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 51060 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Таким образом, для равновесия “лед – пар” давление зависит от температуры по уравнению

$$P_{\text{субл.}} = 608 \cdot \exp \left\{ \frac{51060 \cdot T_{\text{субл.}} - 273,16}{8,314 \cdot T_{\text{субл.}} \cdot 273,16} \right\} = 608 \cdot \exp \left\{ \frac{22,483 \cdot T_{\text{субл.}} - 6141,448}{T_{\text{субл.}}} \right\}. \quad (\text{П-3.30a})$$

Для построения диаграммы состояния составим таблицы значений давления фазового перехода, рассчитанных по уравнениям (П-3.28a), (П-3.29a) и (П-3.30a) для трех равновесий:

1) “Лед – вода”

Т, К	272,26	272,46	272,56	272,66	272,76	272,86	272,96	273,06	273,16
Р, кПа	11668	9072	7774	6478	5181	3885	2590	1295	0,608

2) “Пар – вода”

Т, К	273,16	273,66	274,16	274,66	275,16	275,66	276,16	276,66	277,66
Р, Па	608	630	654	678	702	728	754	781	839

3) “Лед – пар”

Т, К	273,16	273,66	274,16	274,66	275,16	275,66	276,16	276,66	277,66
Р, Па	564	569	574	579	583	588	593	598	608

На основании данных таблиц строится диаграмма состояния воды (рис. 3). Отметим, что кривая плавления-кристаллизации (вблизи тройной точки!) практически вертикальна. Это объясняется весьма малой величиной изменения

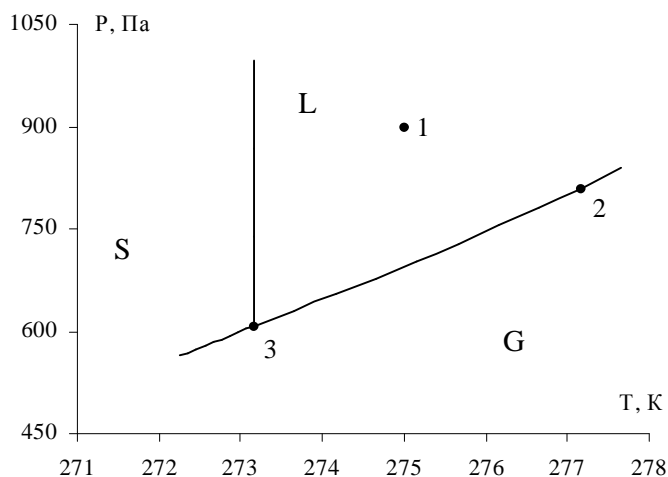


Рис. 3. Теоретическая диаграмма состояния воды вблизи тройной точки.

молярного объема, стоящего в знаменателе в уравнении (П–3.28). Так как объем воды при плавлении уменьшается, то наклон этой линии отрицательный. Кривые равновесий “вода – пар” и “лед – пар” имеют положительный наклон, так как при испарении и возгонке энтропия и объем увеличиваются.

В точке 1 имеется одна (жидкая) фаза, поэтому по правилу фаз Гиббса (3.30) имеем $f = K + 2 - n = 1 + 2 - 1 = 2$ степени свободы. Это означает, что давление и температуру можно менять независимо друг от друга, при этом число фаз не изменится. Система в точке 1 является *дивариантной*. Точка 2 находится на кривой равновесия двух (жидкой и газообразной) фаз, поэтому $f = 1 + 2 - 2 = 1$. Следовательно, давление пара над водой в этой точке и его температура не могут быть произвольно выбраны, то есть они не являются независимыми параметрами. Для того, чтобы система оставалась двухфазной, необходимо поддерживать P и T , определяемые уравнением Клапейрона-Клаузиуса, что уменьшает число степеней свободы на единицу. Система с одной степенью свободы называется *моновариантной*. Наконец, в точке 3 имеется трехфазное (лед, вода, пар) равновесие: $f = 1 + 2 - 3 = 0$. Это тройная точка воды, которая определяется лишь определенной совокупностью температуры и давления. Изменение любого параметра приводит к уменьшению числа фаз. Система в тройной точке является *нонвариантной*.

3.7. Задачи

- 141.** Плотность 10%-ного раствора NaCl равна $1,071 \text{ г/см}^3$. Выразить состав раствора: 1) в молях соли на 1000 г воды; 2) в молях соли на 1 л раствора.
Ответ: 1,899 моль/кг; 1,83 моль/л.
- 142.** Раствор хлористого калия содержит 250 г KCl в 1000 г H_2O . Плотность раствора равна $1,133 \text{ г/см}^3$. Выразить состав раствора: 1) в молях соли на 1 л раствора; 2) в молях соли на 1000 г воды; 3) в процентах; 4) в молярных долях.
Ответ: 1) 3,0395 моль/л; 2) 3,353 моль/кг; 3) 20%; 4) 0,057.
- 143.** Определить моляльность и молярную долю H_2SO_4 в 10%-ном растворе серной кислоты.
Ответ: 1,134 моль/кг; 0,02.
- 144.** Плотность раствора сульфата меди, содержащего 4,462% CuSO_4 , равна $1,045 \text{ г/см}^3$. Определить молярность и моляльность раствора.
Ответ: 0,292 моль/л; 0,293 моль/кг.
- 145.** Плотность 20%-ного водного раствора метилового спирта равна $0,9681 \text{ г/см}^3$. Выразить состав раствора: 1) в молях спирта на 1 л раствора; 2) в молях спирта на 1000 г воды; 3) в молярных долях.
Ответ: 6,05 моль/л; 7,8 моль/кг; 0,123.
- 146.** Раствор Na_2CO_3 получен путем растворения 22,5 г $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и последующего прибавления воды до 200 см^3 . Плотность раствора равна

- 1,040 г/см³. Выразить состав раствора: 1) в молях безводной соли на 1 л раствора; 2) в молярных долях.
Ответ: 1) 0,3932 моль/л; 2) 0,007.
147. Выразить концентрацию 4%-ного раствора сахарозы C₁₂H₂₂O₁₁ в воде в молях на 1 л раствора, приняв, что при образовании раствора объем не изменяется. Удельный объем твердой сахарозы равен 0,615 см³/г; удельный объем воды равен 1 см³/г.
Ответ: 0,1188 моль/л.
148. Моляльность насыщенного раствора хлорида калия при 293 К равна 4,652 моль/кг, а при 323 К – 5,738 моль/кг. Определить, сколько хлорида калия можно растворить при 323 К в 1 кг раствора, насыщенного при 293 К.
Ответ: 60,12 г.
149. Плотность 5,18%-ного раствора фенола в воде равна 1,0042 г/см³. Плотность воды равна 0,9991 г/см³. Выразить состав раствора в молях фенола на 1 моль воды и в молях воды на 1 моль раствора. Чему равен удельный объем фенола в растворе, если считать, что удельный объем воды не изменяется при образовании раствора?
Ответ: 0,0104 моль/1 моль H₂O; 0,5501 моль/л; 0,9028 см³/г.
150. При 289 К плотность анилина равна 1,025 г/см³, плотность спирта равна 0,8081 г/см³ и плотность x%-ного раствора анилина в спирте равна 0,9763 г/см³. Определить x, считая, что раствора образуется без изменения объема.
Ответ: 81,37%.
151. Плотность CS₂ при 293 К равна 1,264 г/см³, плотность C₂H₅OH равна 0,8040 г/см³. Чему равна плотность смеси, содержащей 80% CS₂, если удельный объем смеси является аддитивной функцией ее состава?
Ответ: 1,134 г/см³.
152. Каков удельный объем КОН в растворе, моляльность которого $m = 1$ моль/кг, если плотность раствора равна 1,052 г/см³, плотность воды равна 1 г/см³, и если удельный объем воды при образовании раствора не изменяется?
Ответ: 0,0696 см³/г.
153. Сколько весит 1 моль раствора, полученного путем смешения 1 моль CCl₄ с 3 моль SnCl₄?
Ответ: 234 г.
154. Плотность 60%-ного водного раствора метилового спирта равна при 293 К 0,8946 г/см³. Парциальный молярный объем воды в этом растворе равен 16,8 см³/моль. Определить парциальный молярный объем спирта.
Ответ: 39,7 см³/моль.
155. В 20%-ном растворе метилового спирта парциальные молярные объемы воды и спирта соответственно равны 18 и 37,8 см³/моль. Определить молярный объем раствора.
Ответ: 20,44 см³/моль.
156. Парциальные молярные объемы ацетона и хлороформа в растворе, содержащем молярную долю хлороформа, равную 0,4693, составляют

соответственно 74,166 и 80,235 см³/моль. Каков объем раствора массой 1 кг? Каков объем несмешанных компонентов, если их молярные объемы равны соответственно 73,993 и 80,665 см³/моль?

Ответ: 886,77 см³; 888,03 см³.

157. Рассчитать изменение парциальной молярной энтальпии уксусной кислоты, если при смешении 79,4 г уксусной кислоты и 20,6 г воды выделяется 805,00 Дж теплоты. Изменение парциальной молярной энтальпии воды в этом растворе составляет -133,9 Дж/моль.

Ответ: -493,05 Дж/моль.

158. При смешении 125,4 г висмута с 9,73 г магния выделяется 16200 Дж теплоты. Определить парциальную молярную энтальпию растворения висмута, если парциальная молярная энтальпия растворения магния в этом растворе равна -1435 Дж/моль.

Ответ: -26043 Дж/моль.

159. Объем водного раствора хлорида натрия при 298 К был измерен в шкале моляльностей m . Было найдено, что данные можно описать выражением

$$V(\text{см}^3) = 1003 + 16,62 \cdot m + 1,77 \cdot m^2 + 0,12 \cdot m^3 \quad ([m] = \text{моль/кг}),$$

где V обозначает объем раствора, образованного из 1 кг воды. Используя точное дифференцирование, найдите парциальные молярные объемы компонентов при $m = 0,1$ моль/кг.

Ответ: 17,48 см³/моль; 18,05 см³/моль.

160. Водный раствор сульфата магния, образующийся из 1 кг воды, имеет объем, который при 291 К приблизительно дается формулой

$$V(\text{см}^3) = 1001,21 + 34,69 \cdot (m - 0,07)^2 \quad ([m] = \text{моль/кг}),$$

и эта формула применима до 0,1 моль/кг. Каков парциальный молярный объем: 1) соли; 2) растворителя при $m = 0,05$ моль/кг?

Ответ: 1) -1,39 см³/моль; 2) 18,02 см³/моль.

161. Определить относительное понижение давления пара для раствора, содержащего 0,01 моль нелетучего растворенного вещества в 500 г воды.

Ответ: 0,036%.

162. Сколько процентов глицерина C₃H₈O₃ должно быть растворено в воде, чтобы давление пара раствора было на 1% ниже пара чистой воды?

Ответ: 4,91%.

163. Вычислить давление пара 5%-ного раствора сахарозы C₁₂H₂₂O₁₁ в воде при 373,15 К и найти, сколько процентов глицерина должно содержаться в водном растворе, чтобы давление пара этого раствора было равно давлению пара 5%-ного раствора сахарозы.

Ответ: 101045 Па; 1,4%.

164. Сколько олова нужно растворить в 50 г ртути, чтобы давление пара ртути понизилось от 94645 до 93325 Па?

Ответ: 0,4185 г.

165. Водный раствор кипит при 374,15 К. Чему равно внешнее давление, если давление пара воды при 374,15 К равно 104991 Па, и молярная доля растворенного вещества равна 0,043?

Ответ: 100476 Па.

- 166.** Растворимость кислорода в воде при давлении 40 кПа и температуре 298 К равна 0,016 г/л. Определить коэффициент Генри для кислорода.

Ответ: $4,494 \cdot 10^3$ МПа.

- 167.** При 291 К 0,001 м³ воды растворяет 0,001 м³ СО₂, если давление СО₂ равно 98066,5 Па. Определить молярность раствора, над которым давление СО₂ при 291 К равно 29 кПа.

Ответ: 8,262 ммоль/л.

- 168.** Какова растворимость диоксида углерода в воде при 298 К, когда его парциальное давление равно: 1) 10132,5 Па; 2) 101,325 кПа? Константа Генри для СО₂ при 298 К равна 167 МПа.

Ответ: 1) 3,37 ммоль/л; 2) 0,0337 моль/л.

- 169.** Молярные доли азота и кислорода в воздухе при температуре 298 К составляют 0,782 и 0,209. Каковы концентрации (в молях) в сосуде с водой, оставленном открытым на атмосферном воздухе при 298 К? Константы Генри $k_{N_2} = 8,68 \cdot 10^9$ Па, $k_{O_2} = 4,4 \cdot 10^9$ Па.

Ответ: 0,51 ммоль/кг; 0,27 ммоль/кг.

- 170.** Прибор для газирования воды работает, выделяя СО₂ при давлении 10 МПа. Оцените состав газированной воды в молях СО₂ на 1 кг Н₂О, которая при этом получается. Константа Генри $k_{CO_2} = 1,67 \cdot 10^8$ Па.

Ответ: 0,333 моль/кг.

- 171.** Давление пара 500 г бензола при 333,75 К равно 53330 Па, но оно упало до 51460 Па, когда в бензоле растворили 19 г нелетучего органического вещества. Какова молярная масса этого вещества?

Ответ: 81,7 г/моль.

- 172.** Рассчитать криоскопическую и эбулиоскопическую константы для четыреххлористого углерода на основе следующих данных: энтальпия плавления 2,5 кДж/моль; температура плавления 250,28 К; энтальпия испарения 29,96 кДж/моль; температура кипения 349,9 К.

Ответ: 32 (К·кг/моль); 5,23 (К·кг/моль).

- 173.** Температура кипения бензола равна 353,25 К. Его молярная энтальпия испарения при температуре кипения равна 30773 Дж/моль. Определить температуру кипения раствора некоторого нелетучего вещества в бензоле, если его молярная масса равна 0,02.

Ответ: 353,94 К.

- 174.** Раствор, содержащий 5 г нелетучего растворенного вещества в 25 г ССl₄, кипит при 354,6 К. Определить молярную массу растворенного вещества, если известно, что ССl₄ кипит при 349,9 К, и его эбулиоскопическая константа равна 5,23 (К·кг/моль).

Ответ: 222,55 г/моль.

- 175.** Температура кипения чистого сероуглерода равна 319,39 К. Раствор, содержащий 0,21 г серы в 19,18 г сероуглерода, кипит при 319,496 К. Эбулиоскопическая константа сероуглерода равна 2,41 (К·кг/моль).

Сколько атомов содержится в молекуле серы, растворенной в сероуглероде?

Ответ: 8.

- 176.** Раствор, содержащий 0,5 г нелетучего растворенного вещества с молярной массой 182 г/моль в 42 г бензола, кипит при 353,422 К. Температура кипения чистого бензола равна 353,25 К. Определить молярную энтальпию испарения бензола.

Ответ: 30,8 кДж/моль.

- 177.** 68,4 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ растворено в 1000 г воды. Чему равно давление пара этого раствора при 373,15 К? Чему равна его температура кипения, если энтальпия испарения воды при температуре кипения равна 40,6 кДж/моль?

Ответ: 100961 Па; 373,253 К.

- 178.** При растворении 0,6 г некоторого вещества в 25 г воды температура кипения повышается на 0,204 К. При растворении 0,3 г этого же вещества в 20 г бензола температура кипения повышается на 0,654 К. Найти эбулиоскопическую константу бензола, если эбулиоскопическая константа воды равна 0,513 (К·кг/моль).

Ответ: 2,63 (К·кг/моль).

- 179.** Энтальпия испарения ртути при температуре кипения (629,81 К) равна 272 Дж/г. Определить давление паров ртути при 629,81 К над раствором, содержащим 10% олова, и температуру кипения этого раствора.

Ответ: 85306 Па; 641,16 К.

- 180.** Хлороформ кипит при 334,3 К. Давление его пара при 335,1 К равно 104117 Па. Определить: а) давление пара при 334,3 К раствора, содержащего 0,2 моль нелетучего растворенного вещества в 1000 г хлороформа; б) температуру кипения этого раствора; в) эбулиоскопическую константу хлороформа; г) его молярную энтальпию испарения.

Ответ: а) 98962 Па; б) 335 К; в) 3,506 (К·кг/моль); г) 31636 Дж/моль.

- 181.** Сколько глицерина $C_3H_8O_3$ нужно растворить в 1000 г воды, чтобы понизить ее температуру замерзания на 0,1 К? Криоскопическая константа воды равна 1,86 (К·кг/моль).

Ответ: 4,9511 г.

- 182.** Какова температура замерзания стакана воды (250 см³), подслащенной пятью кусочками сахара (7,5 г сахарозы)? Криоскопическая константа воды 1,86 (К·кг/моль).

Ответ: 272,987 К.

- 183.** Проба уксусной кислоты замерзает при 289,62 К. Температура замерзания уксусной кислоты равна 289,90 К, ее криоскопическая константа равна 3,639 (К·кг/моль). Определить, сколько моль примесей приходится на 1000 г уксусной кислоты.

Ответ: 0,077 моль.

184. Водный раствор содержит 0,5% мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и 1% глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Какова его температура замерзания, если криоскопическая константа воды равна 1,86 (К·кг/моль)?

Ответ: 272,888 К.

185. Бензол замерзает при 278,68 К и кипит при 353,25 К. Его энтальпия испарения при температуре кипения равна 394,5 Дж/г. Раствор, содержащий 12,8 г нафталина в 1000 г бензола, замерзает при 277,867 К. Определить: а) при какой температуре закипит этот раствор?; б) чему равно давление пара бензола над этим раствором при 353,25 К?; в) чему равна удельная энтальпия плавления бензола?

Ответ: а) 353,51 К; б) 100541 Па; в) 127,44 Дж/г.

186. Чистый кадмий затвердевает при 594,15 К, 10%-ный раствор висмута в кадмии – при 585,15 К. Определить молярную энтальпию плавления кадмия.

Ответ: 19,5 кДж/моль.

187. Давление пара воды при 293 К равно 2,337 кПа; давление пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, равно 2,296 кПа. Определить осмотическое давление раствора при 313 К, если его плотность при этой температуре равна 1,01 г/см³, и молярная масса растворенного вещества равна 60 г/моль.

Ответ: 2,453 МПа.

188. Давление пара раствора тростникового сахара в 1 кг воды составляет 98,88% давления пара чистой воды при той же температуре. Вычислить температуру кипения и осмотическое давление этого раствора при 373 К; плотность раствора 1,0 г/см³.

Ответ: 1,605 МПа.

189. Какова точка замерзания 100 г воды, содержащей 2 г хлорида натрия? Криоскопическая константа воды равна 1,86 (К·кг/моль).

Ответ: 271,88 К.

190. Водный раствор хлористого аммония, моляльность которого 0,1 моль/кг, замерзает при 272,806 К. Определить его температуру кипения, если для воды криоскопическая константа равна 1,86 (К·кг/моль), а эбулиоскопическая – 0,513 (К·кг/моль).

Ответ: 373,245 К.

191. Давление пара воды над раствором, содержащим 6,41 г MgCl_2 в 100 г воды, равно 98140 Па при 373,15 К. Определить температуру кипения этого раствора, если $E = 0,513$ (К·кг/моль).

Ответ: 374,057 К.

192. Водный раствор хлористого калия, содержащий 14,92 г KCl в 1000 г воды, замерзает при 272,47 К. Определить изотонический коэффициент, если криоскопическая константа для воды $K = 1,86$ (К·кг/моль).

Ответ: 1,828.

- 193.** Раствор, содержащий 2,45 г H_2SO_4 в 500 г воды, замерзает при 272,9445 К. Криоскопическая константа воды равна 1,86 (К·кг/моль). Определить изотонический коэффициент.
Ответ: 2,21.
- 194.** Коэффициент распределения SO_2 между водой и хлороформом равен 0,953. Сколько воды нужно добавить к 1000 см^3 раствора SO_2 в хлороформе, чтобы извлечь 25% SO_2 ?
Ответ: 349,77 см^2 .
- 195.** Коэффициент распределения лимонной кислоты между водой и эфиром равен 155. Сколько воды нужно добавить к 25 см^3 раствора кислоты в эфире, чтобы извлечь из него 25% кислоты?
Ответ: 0,0538 см^3 .
- 196.** Коэффициент распределения уксусной кислоты между водой и эфиром равен 1,87. Сколько эфира нужно прибавить к 100 см^3 водного раствора, чтобы извлечь из него половину кислоты?
Ответ: 187 см^3 .
- 197.** При 298 К раствор иода в воде, содержащий 0,1524 г иода в 1000 см^3 , находится в равновесии с раствором иода в хлороформе, содержащем 19,63 г иода в 1000 см^3 . Растворимость иода в воде равна 0,340 г/л. Какова растворимость иода в хлороформе?
Ответ: 43,79 г/л.
- 198.** Какое количество иода останется в 100 см^3 водного раствора, который был насыщен при 298 К, после взбалтывания с 100 см^3 сероуглерода? Растворимость иода в воде при 298 К равна 0,340 г/л. Коэффициент распределения иода между сероуглеродом и водой равен 590.
Ответ: $5,76 \cdot 10^{-5}$ г.
- 199.** Коэффициент распределения иода между водой и четыреххлористым углеродом равен 0,012. Сколько иода можно извлечь из 500 см^3 водного раствора, содержащего 0,1 г иода, с помощью 50 см^3 четыреххлористого углерода?
Ответ: 0,0893 г.
- 200.** К 500 см^3 раствора иода в эфире, содержащего 1,7272 г иода, прибавлено 200 см^3 раствора иода в глицерине, содержащего 2,0726 г иода. Определить молярность иода в равновесных растворах, если известно, что коэффициент распределения иода между глицерином и эфиром равен 0,2.
Ответ: 0,00554 моль/л; 0,0277 моль/л.
- 201.** Коэффициент распределения HgBr_2 между водой и бензолом равен 0,89 при 298 К. Сколько HgBr_2 можно извлечь из 100 см^3 0,01М водного раствора с помощью 300 см^3 бензола: а) однократным извлечением; б) тремя последовательными извлечениями 100 см^3 бензола?
Ответ: а) 0,7712 ммоль; б) 0,8956 ммоль.
- 202.** Определить, сколько воды потребуется для извлечения уксусной кислоты из 500 см^3 ее раствора в амиловом спирте, содержащего 0,1 моль кислоты, если ее концентрация в водном растворе должна быть доведена до 0,05

моль/л. Коэффициент распределения CH_3COOH между амиловым спиртом и водой равен 0,914.

Ответ: 1,543 л.

- 203.** При 363 К давление пара толуола равно 53329 Па, а *o*-ксилола – 19998 Па. Каков состав жидкой смеси, которая будет кипеть при 363 К, если давление равно 50663 Па? Каков состав образующихся паров?

Ответ: жидкость 0,92 : 0,08; пар 0,968 : 0,032.

- 204.** Бензол и толуол образуют идеальный раствор. При 303 К давление пара бензола равно 16025 Па, давление пара толуола 4893 Па. Определить давление пара раствора и парциальные давления паров компонентов, если раствор получен путем смешения 100 г бензола со 100 г толуола.

Ответ: 10917 Па; 8672 Па; 2245 Па.

- 205.** Смесь толуола и бензола содержит 30% (масс.) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$. При 303 К давление пара чистого толуола 4890 Па, бензола 15750 Па. Принимая, что две жидкости образуют идеальный раствор, рассчитать общее и парциальные давления каждого компонента над раствором при этой температуре.

Ответ: 12859 Па; 1302 Па; 11557 Па.

- 206.** Считая, что CCl_4 и SnCl_4 образуют идеальный раствор, определить состав раствора, кипящего при 373,15 К под давлением 98066,5 Па. Давления паров CCl_4 и SnCl_4 при 373,15 К соответственно равны 193317 и 66661 Па.

Ответ: 0,248; 0,752.

- 207.** При 413 К давление пара $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ равно 125190 Па, а давление пара $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ 66261 Па. Приняв, что эти вещества образуют идеальный раствор, определить состав раствора, кипящего при 413 К под давлением 101325 Па, и состав равновесного с ним пара.

Ответ: жидкость 0,595 : 0,405; пар 0,735 : 0,265.

- 208.** Давления паров А и В соответственно равны 46663 и 101325 Па. Определить состав пара над раствором, полученным путем смешения 0,5 моль А с 0,7 моль В.

Ответ: 0,248 : 0,752.

- 209.** При 323 К давление пара бензола равно 35864 Па, а давление пара бромбензола 2266 Па. Сколько процентов бензола содержится в парах над раствором, в котором молярная доля бензола равна 0,5?

Ответ: 88,81%.

- 210.** При 323 К давление пара бензола равно 35864 Па, давление пара дихлорэтана равно 31464 Па. Каково должно быть внешнее давление, чтобы раствор, содержащий равные весовые количества обоих компонентов, кипел при 323 К? Какова молярная доля бензола в парах?

Ответ: 33923 Па; 0,591.

- 211.** Предсказать идеальную растворимость свинца в висмуте при 553 К на основе того, что для свинца температура плавления 600,55 К, энтальпия плавления 5,2 кДж/моль.

Ответ: 0,914.

212. Антрацен имеет энтальпию плавления 28,87 кДж/моль и плавится при 490 К. Какова его идеальная растворимость в бензоле при 298 К?

Ответ: 0,0104.

213. Температура плавления *o*-динитробензола и *m*-динитробензола соответственно равна 389,65 К и 363,05 К. Координаты эвтектической точки таковы: температура $T_3 = 337,15$ К, молярная доля *m*-динитробензола 0,65. Определить энтальпию плавления обоих компонентов.

Ответ: 21841 Дж/моль; 16926 Дж/моль.

214. При смешении 100 г анилина со 100 г воды смесь разделяется на два слоя, из которых один содержит 6%, а другой 88% анилина. Определить: 1) массу каждого слоя; 2) минимальное количество воды, которое нужно добавить к исходной смеси, чтобы она стала однородной.

Ответ: 1) 92,69 г; 107,31 г; 2) 1466,67 г.

215. Смесь бензола и воды кипит при 342 К. Сколько пара нужно, чтобы отогнать 100 г бензола, если давление пара чистого бензола при 342 К равно 70661 Па, а давление пара воды 30664 Па?

Ответ: 10 г.

216. Вода и хлорбензол не растворяются друг в друге. При 363 К давление пара воды равно 69994 Па, а давление пара хлорбензола 27864 Па. Определить состав пара над смесью H_2O и C_6H_5Cl при 363 К, выразив его в массовых процентах.

Ответ: 71,3%; 28,7%.

217. Чему равна активность воды в растворе, если давление водяного пара над ним равно 93326 Па при 373,15 К?

Ответ: 0,921.

218. Определить активности компонентов в смеси ацетона и сероуглерода, если парциальные давления паров сероуглерода и ацетона соответственно равны 58395 и 28931 Па, а давления паров чистых CS_2 и $(CH_3)_2CO$ при той же температуре равны 68301 и 45930 Па соответственно.

Ответ: 0,63; 0,855.

219. Температура замерзания водного раствора сахара, моляльность которого 0,8 моль/кг, равна 271,55 К. Криоскопическая константа воды равна 1,86 (кг·К/моль). Определить коэффициент активности сахара в растворе.

Ответ: 1,162.

220. В закрытом сосуде содержится насыщенный раствор сульфата натрия с избытком этой соли при его температуре кипения. Сколько фаз и компонентов имеется? Сколько здесь степеней свободы и что они собой представляют?

Ответ: 3; 2; 1.

221. Сколько компонентов, фаз и степеней свободы в равновесных системах:

1) $MgCO_3$ (тв.) ! MgO (тв.) + CO_2 (г.);

2) N_2O_4 (газ) ! $2NO_2$ (г.)?

Ответ: 1) 1, 2, 1; 2) 1, 1, 2.

222. Кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при нагревании разлагается и выделяет воду. Сколько фаз и компонентов содержится в нагретом сосуде, пустом в других отношениях?

Ответ: 2; 1.

223. Хлорид аммония при нагревании диссоциирует. Сколько имеется фаз и компонентов, когда эта соль нагревается в сосуде, пустом в других отношениях? Сколько имеется фаз и компонентов, если перед нагреванием соли в сосуд добавить аммиак?

Ответ: 2, 1; 2, 2.

224. На основании приведенных ниже данных постройте диаграмму температура – состав для системы $\text{MgO} - \text{NiO}$ (x – состав твердой фазы, y – состав жидкости в молярных долях).

T, K	2233	2473	2673	2873	3073
$x(\text{MgO})$	0	0,35	0,60	0,83	1,00
$y(\text{MgO})$	0	0,18	0,38	0,65	1,00

225. На основе построенной в предыдущей задаче фазовой диаграммы $\text{MgO} - \text{NiO}$ установите: а) точку плавления состава $x(\text{MgO})=0,30$; б) состав системы (выраженный через природу, состав и соотношение фаз), которая образуется при нагревании твердого вещества, содержащего $x(\text{MgO})=0,30$, до 2473 К; в) температуру, при которой начинает затвердевать жидкость состава $y(\text{MgO}) = 0,70$.

Ответ: а) 2423 К; б) жидкость+тв.раствор, $x(\text{MgO})=0,35$, $y(\text{MgO})=0,18$, жидкость+тв.раствор=0,42; в) 2923 К.

226. Фазовая диаграмма “твердое вещество – жидкость”, полученная на основе уравнения Клапейрона-Клаузиуса для системы $\text{Bi} - \text{Cd}$, очень близка к экспериментальной во всем интервале составов. Постройте эту диаграмму, используя следующие данные: $T_{\text{пл.}}(\text{Bi}) = 544,5$ К; $T_{\text{пл.}}(\text{Cd}) = 594$ К; $\Delta H_{\text{пл.,мол.}}(\text{Bi}) = 10,88$ кДж/моль; $\Delta H_{\text{пл.,мол.}}(\text{Cd}) = 6,07$ кДж/моль. В твердом состоянии металлы не растворяются друг в друге.

227. На основе построенной в предыдущей задаче диаграммы сформулируйте, что бы вы наблюдали, если бы жидкость, содержащая $x(\text{Bi}) = 0,70$, медленно охладили до 550 К. Какие относительные количества твердого вещества и жидкости имеются при а) 460 К и б) 350 К? Что представляло бы собой твердое вещество, если бы охлаждение проводилось очень быстро?

Ответ: жидкость : тв.раствор = 5; б) жидкость : тв.раствор = 0.

228. В опытах, из которых получены приведенные ниже данные, были приготовлены растворы *m*-толуидина в глицерине; затем эти растворы нагревались, начиная с $T = 298$ К. Наблюдалось, что мутная смесь становится прозрачной при температуре T_1 , а затем вновь мутнеет при дальнейшем нагревании до температуры T_2 . На основе этих данных

постройте фазовую диаграмму и найдите верхнюю и нижнюю температуры взаиморастворения.

$100 \cdot \omega$	18	20	40	60	80	85
T_1, K	321	291	281	283	292	298
T_2, K	326	363	393	391	356	326

$100 \cdot \omega$ – вес *m*-толуидина в смеси, выраженный в процентах.

Ответ: 395 К; 281 К.

- 229.** Используя фазовую диаграмму предыдущей задачи, скажите, что произойдет при добавлении *m*-толуидина по каплям к глицерину при 363 К. Установите число фаз при каждой концентрации, их состав и относительное количество.

Ответ: одна фаза до $\omega=0,18$; две фазы до $\omega=0,84$; затем одна фаза.

- 230.** Метанол (М), диэтиловый эфир (Э) и вода (В) образуют частично смешивающуюся тройную систему. Фазовая диаграмма при 293 К была определена путем добавления метанола к различным бинарным смесям эфир – воды и измерения молярных долей метанола x_M^* , при которых происходит полное смешивание. Постройте фазовую диаграмму по следующим данным:

$x_{\text{Э}}(\text{Э}, \text{В})$	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80	0,90
$x_{\text{Э}}^*(\text{М}, \text{Э}, \text{В})$	0,20	0,27	0,30	0,28	0,26	0,22	0,17	0,12	0,07

$x_{\text{Э}}(\text{Э}, \text{В})$ – молярная доля эфира в исходной бинарной смеси;
 $x_{\text{Э}}^*(\text{М}, \text{Э}, \text{В})$ – молярная доля метанола в тройной смеси.

Сколько фаз будет в смеси 5 г метанола, 30 г диэтилового эфира и 50 г воды при 293 К? Сколько граммов воды нужно удалить или добавить, чтобы изменить число фаз?

Ответ: две фазы; добавить 81 г или удалить 46 г.

4. ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

4.1. Химическое сродство и константа равновесия

Химическое сродство A – функция состояния, определяющая способность химической реакции к самопроизвольному протеканию. При самопроизвольных процессах внутри системы выделяется теплота (некомпенсированная теплота Клаузиуса), и возникает энтропия. Согласно (2.5),

$$\delta Q' = TdS_{\text{внутр.}} > 0. \quad (4.1)$$

Прирост энтропии происходит за счет самопроизвольно протекающей химической реакции:

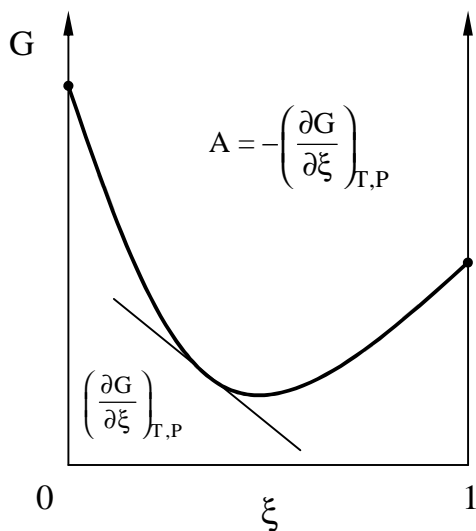
$$\delta Q' = TdS_{\text{внутр.}} = Ad\xi > 0. \quad (4.2)$$

Тогда для самопроизвольно протекающей реакции

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV - Ad\xi, \\ dH &= TdS + VdP - Ad\xi, \\ dF &= -SdT - PdV - Ad\xi, \\ dG &= -SdT + VdP - Ad\xi. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Отсюда

$$A = -\left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,P} = -\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}. \quad (4.4)$$



Химическое сродство определяется по тангенсу угла наклона касательной к кривой в координатах $U, H, F, G - \xi$. (рис. 4). По мере увеличения координаты реакции ξ убывает химическое сродство. В состоянии равновесия $A = 0$.

Если ξ изменяется от 0 до 1, то при $\Delta\xi=1$ из (4.4) имеем

$$\begin{aligned} -\Delta F_{T,V} &= A \geq 0, \\ -\Delta G_{T,P} &= A \geq 0 \end{aligned}$$

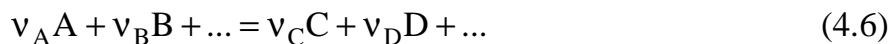
Рис. 4. Зависимость энергии Гиббса и химического сродства от координаты химической реакции.

и

$$\Delta F_{T,V} \leq 0, \Delta G_{T,P} \leq 0. \quad (4.5)$$

Энергия Гиббса химической реакции, как любого другого термодинамического процесса, убывает при его самопроизвольном протекании и становится равной нулю по достижении равновесия в системе.

Для химической реакции



числа моль каждого участника изменяются в стехиометрическом соотношении. Химическое сродство оказывается связанным с химическими потенциалами участников реакции. Например,

$$A = -\sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} \cdot \frac{dn_i}{d\xi} = -\sum_i v_i \mu_i \geq 0, \quad (4.7)$$

С учетом (4.5)

$$\begin{aligned} \Delta F_{T,V} &= \sum_i v_i \mu_i \leq 0, \\ \Delta G_{T,P} &= \sum_i v_i \mu_i \leq 0. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Принимая во внимание связь химического потенциала с активностью (концентрацией) реагента (3.14), будем иметь выражения для константы равновесия

$$K_a = e^{-\frac{\sum_i v_i \mu_i^0}{RT}}, \quad (4.9)$$

или

$$K_a = \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D} \cdot \dots}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B} \cdot \dots}, \quad (4.10)$$

в котором a_i – равновесная активность i -го участника реакции.

Для идеальных газовых реакций константа равновесия выражается через парциальные давления ее участников

$$K_P = \frac{p_C^{v_C} \cdot p_D^{v_D} \cdot \dots}{p_A^{v_A} \cdot p_B^{v_B} \cdot \dots}, \quad (4.11)$$

реальных газовых систем – через летучесть

$$K_f = \frac{f_C^{v_C} \cdot f_D^{v_D} \cdot \dots}{f_A^{v_A} \cdot f_B^{v_B} \cdot \dots} \quad (4.12)$$

или коэффициент летучести K_g

$$K_f = K_p \cdot K_\gamma, \quad (4.13)$$

где

$$K_\gamma = \frac{\gamma_C^{v_C} \cdot \gamma_D^{v_D} \cdot \dots}{\gamma_A^{v_A} \cdot \gamma_B^{v_B} \cdot \dots}. \quad (4.14)$$

Для жидкофазных реакций при $c_i \rightarrow 0$ вместо константы равновесия, выраженной через активности по уравнению (4.10), используется концентрационная константа равновесия

$$K_C = \frac{c_C^{v_C} \cdot c_D^{v_D} \cdot \dots}{c_A^{v_A} \cdot c_B^{v_B} \cdot \dots} \quad (4.15)$$

или в общем случае

$$K_a = K_C \cdot K_\gamma. \quad (4.16)$$

В общем виде из (4.8) получим уравнения **изотермы химической реакции Вант-Гоффа**

$$\left. \begin{aligned} A = -\Delta F_{T,V} &= RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D} \cdot \dots}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B} \cdot \dots} \\ A = -\Delta G_{T,P} &= RT \ln K_a - RT \ln \frac{a_C^{v_C} \cdot a_D^{v_D} \cdot \dots}{a_A^{v_A} \cdot a_B^{v_B} \cdot \dots} \end{aligned} \right\} \quad (4.17)$$

Здесь a_i' – исходная активность i -го реагента. Уравнения (4.17) показывают, что чем больше активности веществ, вступающих в реакцию, тем меньше энергия Гельмгольца или Гиббса. Отрицательное значение ΔF или ΔG свидетельствует о возможности самопроизвольного протекания реакции. Изменяя соотношение активностей участников реакции, можно менять знак ΔF или ΔG и менять направление реакции.

При $a_i' = 1$ имеем стандартные величины химического средства и энергии Гиббса реакции

$$A^0 = -\Delta G_{T,P}^0 = RT \cdot \ln K. \quad (4.18)$$

Отсюда

$$K = e^{-\frac{\Delta G_{T,P}^{\circ}}{RT}}. \quad (4.19)$$

По уравнению (4.19) константа равновесия может быть рассчитана для $T=298,15$ К и $P=101,325$ кПа по справочным данным о стандартных энтальпиях и энтропиях участников реакции и уравнению (2.18).

4.2. Равновесный выход продуктов реакции.

Влияние состава реакционной смеси, давления и температуры

Знание константы равновесия позволяет оценить выход продуктов реакции и влияние на него различных факторов, прежде всего состава, давления и температуры. Равновесный выход продукта определяется как отношение числа моль i -го вещества к общему числу моль всех веществ в равновесной смеси, то есть как молярная доля вещества в состоянии равновесия

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}. \quad (4.20)$$

Максимальный выход x_{\max} имеет место при стехиометрическом соотношении реагентов в исходном состоянии (рис. 5). Присутствие одного из компонентов в избытке против стехиометрического соотношения понижает выход продукта.

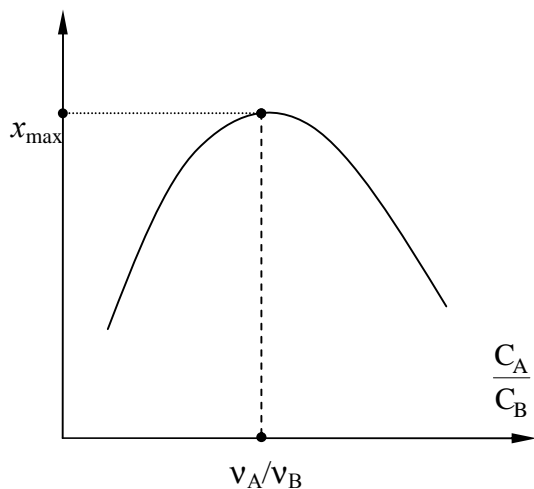


Рис. 5. Зависимость равновесного выхода продукта А от соотношения реагентов в исходном состоянии.

Посредством соответствующего изменения давления и температуры может быть достигнуто увеличение равновесного выхода продукта многих химических реакций. Для реакций, протекающих в газовой фазе или с участием газообразных веществ, давление может оказывать существенное влияние на равновесный выход продуктов. Учитывая, что по закону Дальтона парциальное давление пропорционально молярной доле

$$p_i = x_i \cdot P,$$

константу равновесия K_P из выражения (4.11) представим в виде

$$K_P = K_x \cdot P^{\sum v_i}, \quad (4.21)$$

в котором

$$K_x = \frac{x_C^{v_C} \cdot x_D^{v_D} \cdot \dots}{x_A^{v_A} \cdot x_B^{v_B} \cdot \dots};$$

$$\sum_i v_i = \sum_i v_{i,\text{прод.}} - \sum_i v_{i,\text{исх.}}$$

После логарифмирования и взятия производной по Р получим

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_T = - \frac{\sum_i v_i}{P}. \quad (4.22)$$

С учетом уравнения Клапейрона-Менделеева $P\Delta V = \sum_i v_i RT$ уравнение (4.22)

примет вид

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P} \right)_T = - \frac{\Delta v}{RT}. \quad (4.23)$$

Уравнения (4.22) или (4.23) показывают, что равновесный выход продуктов реакций, протекающих с изменением числа моль, зависит от давления или от изменения объема реакционной системы. Если газы идеальные, то константа равновесия K_p не зависит от давления, в то же время с изменением давления меняется величина K_x и, соответственно, равновесный выход продукта x_i .

Влияние температуры сказывается прежде всего на изменении константы равновесия. Из уравнения Гиббса-Гельмгольца (2.22) и (4.18) находим

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (4.24)$$

Уравнение (4.24) называется уравнением **изобары химической реакции Вант-Гоффа**. В нем ΔH^0 – стандартный тепловой эффект реакции при температуре Т. Полагая, что в узком температурном интервале ΔH^0 не зависит от температуры, получаем

$$\ln K = - \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const} \quad (4.25)$$

или

$$\ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}. \quad (4.26)$$

При больших температурных интервалах необходимо учитывать зависимость энтальпии от температуры, согласно (1.24) и (1.25). С учетом этих уравнений интегрирование (4.24) дает

$$\ln K = - \frac{\Delta H_J^0}{RT} + \frac{\sum_i v_i a_i}{R} \cdot \ln T + \frac{\sum_i v_i b_i}{2R} \cdot T + \frac{\sum_i v_i c_i}{6R} \cdot T^2 + \dots + J, \quad (4.27)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H_J^0}{RT} + \frac{\sum_i v_i a_i}{R} \cdot \ln T + \frac{\sum_i v_i b_i}{2R} \cdot T + \frac{\sum_i v_i c_i'}{2R} \cdot T^{-2} + \dots + J. \quad (4.28)$$

Здесь ΔH_J^0 и J – постоянные интегрирования. Величина ΔH_J^0 находится по закону Кирхгофа (1.24) или (1.25). Для конденсированных систем (твердые и жидкие) $J = 0$, для газообразных эта величина выражается через химические постоянные j , входящие в уравнение Клапейрона-Клаузиуса (2.36)

$$J = \sum_i v_i j_i. \quad (4.29)$$

При расчетах константы равновесия по стандартным энтальпиям ΔH_{298}^0 и энтропиям ΔS_{298}^0 реакции при высоких температурах удобно воспользоваться **методом Темкина-Шварцмана**, согласно которому

$$\ln K = \frac{1}{R} \cdot \left(-\frac{\Delta H_{298}^0}{T} + \Delta S_{298}^0 + \sum_i v_i a_i M_0 + \sum_i v_i b_i M_1 + \sum_i v_i c_i M_2 + \sum_i v_i c_i' M_{-2} \right). \quad (4.30)$$

Интегралы M_0 , M_1 , M_2 и M_{-2} зависят только от температуры и их числовые значения приведены в справочной литературе.

Когда для всех реагентов известны стандартные приведенные энергии Гиббса $\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right)_i$ при температуре T и стандартные энтальпии образования $\Delta H_{0,i}^0$ при $T = 0$ К, расчет константы равновесия можно провести по уравнению

$$\ln K = -\frac{1}{R} \cdot \left[\sum_i v_i \left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right)_i + \frac{\sum_i v_i \Delta H_{0,i}^0}{T} \right]. \quad (4.31)$$

Значения $\left(\frac{G_T^0 - H_0^0}{T} \right)_i$ и $\Delta H_{0,i}^0$ приведены в справочной литературе.

Зная K при выбранной температуре, можно рассчитать равновесный выход целевого продукта по уравнению (4.21).

4.3. Примеры решения задач

Пример 4.1. Определить равновесный состав смеси для химической реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г.}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, если известно, что при 930,5 К константа равновесия $K_p = 1$, а до начала реакции были смешаны 3 моль CO и 4 моль H_2O .

Решение:

Отметим, что реакция протекает без изменения числа моль реагентов. Составим схему реакции:

Реагенты	CO	H_2O	CO_2	H_2	Общее число моль
Исходное число моль	3	4	0	0	7
Равновесное число моль	$3-x$	$4-x$	x	x	7

Здесь учтено, что до взаимодействия было взято 3 и 4 моль CO и H_2O соответственно. Принимается, что равновесное количество вещества CO_2 равно x . По уравнению реакции равновесное количество H_2 тоже равно x , CO – $(3-x)$, а H_2O – $(4-x)$. Константа равновесия K_p рассчитывается по формуле (4.11):

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (\text{П-4.1})$$

где p_i – парциальное давление участника реакции в состоянии равновесия.

По закону Дальтона парциальное давление компонента газовой смеси связано с общим давлением P уравнением

$$p_i = x_i \cdot P. \quad (\text{П-4.2})$$

Здесь x_i – молярная доля реагента, количество вещества которого равно n_i ; P – общее давление в системе. Общее число моль в системе в состоянии равновесия

$$\sum_i n_i = n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2} = (3-x) + (4-x) + x + x = 7 \text{ (моль)}.$$

Рассчитываем молярные доли реагентов в состоянии равновесия:

$$x_{\text{CO}} = \frac{3-x}{7}; \quad x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4-x}{7}; \quad x_{\text{CO}_2} = \frac{x}{7}; \quad x_{\text{H}_2} = \frac{x}{7}.$$

Согласно определению, парциальные давления реагентов равны

$$p_{\text{CO}} = \left(\frac{3-x}{7}\right) \cdot P; \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = \left(\frac{4-x}{7}\right) \cdot P; \quad p_{\text{CO}_2} = \frac{x}{7} \cdot P; \quad p_{\text{H}_2} = \frac{x}{7} \cdot P.$$

Подстановкой этих выражений в уравнение (П-4.1) получаем формулу для расчета константы равновесия:

$$K_p = \frac{\frac{x}{7} \cdot P \cdot \frac{x}{7} \cdot P}{\frac{3-x}{7} \cdot P \cdot \frac{4-x}{7} \cdot P} = \frac{x^2}{(3-x) \cdot (4-x)}. \quad (\text{П-4.3})$$

Заметим, что K_p не зависит от общего давления: при увеличении P парциальные давления всех реагентов меняются так, что их отношение остается постоянным.

Учитывая, что по условию задачи $K_p = 1$, находим x :

$$\begin{aligned} \frac{x^2}{(3-x) \cdot (4-x)} &= 1, \\ x^2 &= 12 - 7x + x^2, \\ x &= 1,71 \text{ (моль)}. \end{aligned}$$

Состав равновесной смеси находим, пользуясь таблицей:

$$x_{\text{CO}} = \frac{3-1,71}{7} = 0,18; \quad x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{4-1,71}{7} = 0,58; \quad x_{\text{CO}_2} = x_{\text{H}_2} = \frac{1,71}{7} = 0,24.$$

Пример 4.2. При 767 К и 99 кПа диоксид азота диссоциирует на 0,565 по уравнению $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$. Определить давление, при котором степень диссоциации равна 0,8, а также значения констант равновесия K_p и K_c .

Решение:

Реакция протекает с изменением числа моль реагентов. Примем для определенности, что до начала реакции имелось $2n_0$ NO_2 . Согласно уравнению реакции, при диссоциации 1 моль NO_2 образуется 2α моль NO и α моль O_2 , где α – степень диссоциации. Соответственно, при диссоциации $2n_0$ моль NO_2 образуется $2\alpha n_0$ моль NO и αn_0 O_2 . При этом в равновесной смеси остается $(2n_0 - 2\alpha n_0)$ моль NO_2 . Составим схему реакции:

Реагенты	2NO_2	2NO	O_2	Общее число моль
Исходное число моль	$2n_0$	0	0	$2n_0$
Равновесное число моль	$2n_0 - 2\alpha n_0$	$2\alpha n_0$	αn_0	$n_0(\alpha+2)$
Парциальное давление	$\frac{2-2\alpha}{(\alpha+2)} \cdot P$	$\frac{2\alpha}{(\alpha+2)} \cdot P$	$\frac{\alpha}{(\alpha+2)} \cdot P$	

Константа равновесия K_p для данной реакции выражается формулой

$$K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2}. \text{ Подставляя парциальные давления реагентов, найденные в}$$

таблице, получим:

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha}{\alpha+2} \cdot P \right)^2 \cdot \frac{\alpha}{\alpha+2} \cdot P}{\left(\frac{2-2\alpha}{\alpha+2} \cdot P \right)^2} = \frac{\alpha^3 \cdot P}{(1-\alpha)^2 \cdot (\alpha+2)}. \quad (\text{II-4.4})$$

При постоянной температуре $K_p = \text{const}$, поэтому при изменении давления будет меняться степень диссоциации. Если при давлении P_1 степень диссоциации равна α_1 , а при давлении P_2 степень диссоциации принимает значение α_2 , то можно записать:

$$\frac{\alpha_1^3 \cdot P_1}{(1-\alpha_1)^2 \cdot (\alpha_1+2)} = \frac{\alpha_2^3 \cdot P_2}{(1-\alpha_2)^2 \cdot (\alpha_2+2)}.$$

Отсюда выражаем давление P_2 :

$$P_2 = \frac{\alpha_1^3 \cdot (1-\alpha_2)^2 \cdot (\alpha_2+2)}{\alpha_2^3 \cdot (1-\alpha_1)^2 \cdot (\alpha_1+2)} \cdot P_1.$$

По условию задачи $P_1 = 99$ кПа, $\alpha_1 = 0,565$, $\alpha_2 = 0,8$. Следовательно,

$$P_2 = \frac{0,565^3 \cdot (1-0,8)^2 \cdot (0,8+2)}{0,8^3 \cdot (1-0,565)^2 \cdot (0,565+2)} \cdot 99 \text{ кПа} = 8041 \text{ Па}.$$

Константа равновесия K_p в соответствии с уравнением (II-4.4) будет равна

$$K_p = \frac{\alpha^3 \cdot P}{(1-\alpha)^2 \cdot (\alpha+2)} = \frac{0,8^3 \cdot 8041 \text{ Па}}{(1-0,8)^2 \cdot (0,8+2)} = 36759 \text{ Па}.$$

Константа равновесия K_c по определению для данной реакции равна

$$K_p = \frac{c_{\text{NO}}^2 \cdot c_{\text{O}_2}}{c_{\text{NO}_2}^2}, \quad (\text{II-4.5})$$

где c_i – равновесная концентрация реагента в смеси объемом V :

$$c_i = \frac{n_i}{V}. \quad (\text{П-4.6})$$

Если допустить, что реакционная газовая смесь подчиняется законам идеальных газов, то общий объем смеси можно выразить, пользуясь уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$V = \frac{\sum_i n_i \cdot RT}{P}. \quad (\text{П-4.7})$$

Таким образом, равновесные концентрации реагентов будут равны:

$$c_i = \frac{n_i \cdot P}{\sum_i n_i \cdot RT} = \frac{x_i \cdot P}{RT} = \frac{p_i}{RT}. \quad (\text{П-4.8})$$

Подставляя (П-4.8) в (П-4.5), получаем:

$$K_C = \frac{\left(\frac{p_{\text{NO}}}{RT}\right)^2 \cdot \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{RT}\right)}{\left(\frac{p_{\text{NO}_2}}{RT}\right)^2} = \frac{p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}_2}^2} \cdot (RT)^{-2-1+2} = K_P \cdot (RT)^{-1};$$

$$K_C = 36759 \text{ Па} \cdot \left(8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 767 \text{ К}\right)^{-1} = 5,764 \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}.$$

Пример 4.3. Константа равновесия K_P реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ при 336 К равна 128683 Па. Определить состав равновесной смеси в молярных долях: 1) под общим давлением 101325 Па; 2) под общим давлением 1013250 Па.

Решение:

Константа равновесия реакции выражается уравнением

$$K_P = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}. \quad (\text{П-4.9})$$

Общее давление в состоянии равновесия определяется как сумма парциальных давлений компонентов реакционной смеси, поэтому

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = P - p_{\text{NO}_2}.$$

Подставляя это выражение в формулу (П–4.9), получаем:

$$K_P = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{P - p_{\text{NO}_2}} \quad (\text{П–4.10})$$

или

$$p_{\text{NO}_2}^2 + K_P \cdot p_{\text{NO}_2} - K_P \cdot P = 0,$$

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{1}{2} \cdot \left(-K_P + \sqrt{K_P^2 + 4 \cdot K_P \cdot P} \right).$$

Молярную долю реагента находим как отношение его парциального давления к общему давлению в системе $x_i = \frac{p_i}{P}$.

1) $P = 101325$ Па;

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{1}{2} \cdot \left(-K_P + \sqrt{K_P^2 + 4 \cdot K_P \cdot P} \right) =$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \left(-128683 + \sqrt{128683^2 + 4 \cdot 128683 \cdot 101325} \right) = 66726 \text{ (Па)};$$

$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = P - p_{\text{NO}_2} = 101325 \text{ Па} - 66726 \text{ Па} = 34599 \text{ Па};$$

$$x_{\text{NO}_2} = \frac{p_{\text{NO}_2}}{P} = \frac{66726 \text{ Па}}{101325 \text{ Па}} = 0,6585;$$

$$x_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P} = \frac{34599 \text{ Па}}{101325 \text{ Па}} = 0,3415.$$

2) $P = 1013250$ Па;

$$p_{\text{NO}_2} = \frac{1}{2} \cdot \left(-K_P + \sqrt{K_P^2 + 4 \cdot K_P \cdot P} \right) =$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \left(-128683 + \sqrt{128683^2 + 4 \cdot 128683 \cdot 1013250} \right) = 302439 \text{ (Па)};$$

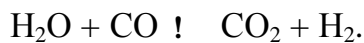
$$p_{\text{N}_2\text{O}_4} = P - p_{\text{NO}_2} = 1013250 \text{ Па} - 302439 \text{ Па} = 710811 \text{ Па};$$

$$x_{\text{NO}_2} = \frac{p_{\text{NO}_2}}{P} = \frac{302439 \text{ Па}}{1013250 \text{ Па}} = 0,2985;$$

$$x_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P} = \frac{710811 \text{ Па}}{1013250 \text{ Па}} = 0,7015.$$

Заметим, что с возрастанием давления молярная доля диоксида азота уменьшается, что вполне согласуется с законами смещения химического равновесия в применении к данной реакции, протекающей с увеличением объема.

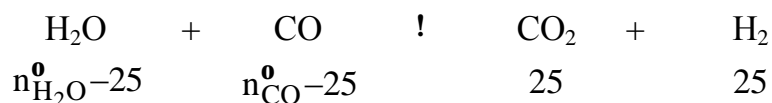
Пример 4.4. Процесс получения водяного газа идет по уравнению



При 1000 К константа равновесия равна 1,54. Какой состав должна иметь исходная смесь, состоящая из водяного пара и СО, чтобы при 1000 К равновесная система содержала по объему 25% CO_2 и 25% H_2 ?

Решение:

Обозначим исходное содержание водяного пара и СО через $n_{\text{H}_2\text{O}}^0(\%)$ и $n_{\text{CO}}^0(\%)$. Напишем содержание компонентов в процентах в равновесной системе:



Константа равновесия рассматриваемой реакции определяется выражением (П–4.3). Так как реакция протекает без изменения числа моль, выражение для K_p принимает вид:

$$K_p = \frac{25^2}{(n_{\text{H}_2\text{O}}^0 - 25) \cdot (n_{\text{CO}}^0 - 25)}. \quad (\text{П–4.11})$$

Учитывая, что исходная смесь состояла только из H_2O и СО, имеем:

$$n_{\text{H}_2\text{O}}^0 + n_{\text{CO}}^0 = 100. \quad (\text{П–4.12})$$

Решая систему уравнений (П–4.11) и (П–4.12) относительно $n_{\text{H}_2\text{O}}^0$, получаем:

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2\text{O}}^0 &= \frac{100 \cdot K_p + \sqrt{10000 \cdot K_p^2 - 4 \cdot K_p \cdot (1875 \cdot K_p + 625)}}{2 \cdot K_p} = \\ &= \frac{100 \cdot 1,54 + \sqrt{10000 \cdot 1,54^2 - 4 \cdot 1,54 \cdot (1875 \cdot 1,54 + 625)}}{2 \cdot 1,54} = 64,8\%, \\ n_{\text{CO}}^0 &= 100 - n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 100 - 64,8 = 35,2\%. \end{aligned}$$

Пример 4.5. Константа равновесия K_p реакции $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ при температуре 1000 К равна 188667. Определить состав газовой фазы при 1200 К и общем давлении 101325 Па, если среднее значение теплового эффекта $\overline{\Delta H} = 170$ кДж.

Решение:

Воспользуемся приближенным уравнением для расчета константы равновесия реакции (4.26), из которого следует, что

$$K_{T_2} = K_{T_1} \cdot \exp\left(\frac{\overline{\Delta H} \cdot (T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1}\right).$$

Таким образом, константа равновесия реакции при 1200 К равна

$$K_{1200} = 188667 \cdot \exp\left(\frac{170000 \text{ Дж} \cdot (1200 \text{ К} - 1000 \text{ К})}{8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}) \cdot 1200 \text{ К} \cdot 1000 \text{ К}}\right) = 5697743.$$

С другой стороны, константа равновесия для данной реакции определяется выражением $K_P = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} (P - p_{\text{CO}})}$, которое аналогично уравнению (П-4.10), поэтому можно сразу записать, что

$$p_{\text{CO}} = \frac{1}{2} \cdot \left(-K_P + \sqrt{K_P^2 + 4 \cdot K_P \cdot P} \right) =$$

$$= \frac{1}{2} \cdot \left(-5697743 + \sqrt{5697743^2 + 4 \cdot 5697743 \cdot 101325} \right) = 99584 \text{ (Па)},$$

$$x_{\text{CO}} = \frac{p_{\text{CO}}}{P} = \frac{99584 \text{ Па}}{101325 \text{ Па}} = 0,9828,$$

$$x_{\text{CO}_2} = 1 - x_{\text{CO}} = 1 - 0,9828 = 0,0172.$$

Пример 4.6. Для реакции $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ зависимость константы равновесия от температуры выражается уравнением

$$\lg K_P = -\frac{5749}{T} + 1,75 \cdot \lg T - 5,0 \cdot 10^{-4} \cdot T + 0,407.$$

Определить тепловой эффект данной реакции при 1000 К. Вычислить константу равновесия реакции при этой температуре и степень диссоциации NO_2 при 101325 Па.

Решение:

Согласно уравнению зависимости константы равновесия от температуры (4.24), имеем:

$$\Delta H = RT^2 \cdot \frac{d \ln K_P}{dT} = 2,303 \cdot RT^2 \cdot \frac{d \lg K_P}{dT} = 2,303 \cdot RT^2 \cdot \left(\frac{5749}{T^2} + \frac{1,75}{2,303 \cdot T} - 5,0 \cdot 10^{-4} \right),$$

$$\Delta H_{1000} = 2,303 \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К}} \cdot 1000^2 \text{К}^2 \cdot \left(\frac{5749}{1000^2} + \frac{1,75}{2,303 \cdot 1000} - 5,0 \cdot 10^{-4} \right) \text{К} = 123669 \text{ Дж}.$$

Константа равновесия реакции при 1000 К определяется уравнением

$$K_P = 10^{-\frac{5749}{T} + 1,75 \cdot \lg T - 5,0 \cdot 10^{-4} \cdot T + 0,407} =$$

$$= 10^{-\frac{5749}{1000} + 1,75 \cdot \lg 1000 - 5,0 \cdot 10^{-4} \cdot 1000 + 0,407} = 0,7211 \text{ [Па]}.$$

С другой стороны, константа равновесия данной реакции выражается уравнением (П-4.4). Учитывая, что $K_P \ll P$, получаем неравенство

$$(1 - \alpha)^2 \cdot (\alpha + 2) \neq \alpha^3;$$

$$\alpha^3 - 3\alpha + 2 \neq \alpha^3; \alpha \neq \frac{2}{3},$$

следовательно, в выражении для K_P величиной α в знаменателе можно пренебречь. Таким образом, будем иметь:

$$\alpha \cong \sqrt[3]{\frac{2 \cdot K_P}{P}} = \sqrt[3]{\frac{2 \cdot 0,7211}{101325}} = 0,024.$$

Пример 4.7. Реакция $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PCl}_5$ между газообразными веществами совершается при температуре 500 К, для нее $K_P = 3,28 \text{ МПа}^{-1}$. Будет ли происходить образование PCl_5 в газовой смеси, содержащей PCl_3 , Cl_2 и PCl_5 , если парциальные давления реагентов соответственно равны 0,05; 0,20 и 0,01 МПа?

Решение:

Воспользуемся уравнением изотермы химической реакции (4.17) для $P = \text{const}$, используя вместо активностей парциальные давления газообразных участников реакции:

$$\Delta G_{P,T} = RT \cdot \left(\ln \frac{P_{\text{PCl}_5}}{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}} - \ln K_P \right) =$$

$$= 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 500 \text{ К} \cdot \left(\ln \frac{0,05 \text{ МПа}}{0,20 \text{ МПа} \cdot 0,01 \text{ МПа}} - \ln 3,28 \text{ МПа}^{-1} \right) = 8439 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

Расчет показывает, для процесса $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCl}_5$ в данных условиях изменение свободной энергии Гиббса больше нуля. Это означает, что при заданных парциальных давлениях компонентов рассматриваемая реакция будет протекать справа налево, в сторону образования исходных веществ. Следовательно, образования PCl_5 происходить не будет.

Пример 4.8. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ константа равновесия $K_C = 50$ при 717 К. Определить направление процесса, если исходная смесь имеет следующий состав: $c_{\text{H}_2} = 2$ моль/л, $c_{\text{I}_2} = 5$ моль/л, $c_{\text{HI}} = 10$ моль/л.

Решение: Используем уравнение изотермы химической реакции (4.17) при $V = \text{const}$:

$$\begin{aligned} \Delta F_{V,T} &= RT \cdot \left(\ln \frac{c_{\text{HI}}^2}{c_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{I}_2}} - \ln K_C \right) = \\ &= 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 717 \text{ К} \cdot \left(\ln \frac{100 (\text{моль/л})^2}{4 (\text{моль/л}) \cdot 25 (\text{моль/л})} - \ln 50 \right) = -23308 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}. \end{aligned}$$

Отрицательное значение изменения свободной энергии Гельмгольца говорит об уменьшении $F_{V,T}$ при образовании HI. Следовательно, рассматриваемая реакция будет идти слева направо, в прямом направлении.

Пример 4.9. Вычислить при температуре 298,15 К константу равновесия K_p реакции $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ по стандартной энергии Гиббса.

Решение: Из уравнения (4.18) имеем $\ln K = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$, где K – стандартная константа равновесия. Стандартную энергию Гиббса ΔG_T^0 реакции находим по (2.18) с использованием таблицы 2 Приложения (Часть I). Для реакции, протекающей при 298,15 К и 101325 Па

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta H_{298}^0 - 298,15 \cdot \Delta S_{298}^0, \quad (\text{П-4.13})$$

где

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= \Delta H_{\text{обр.CO}_2,298}^0 - \Delta H_{\text{обр.CO},298}^0 = \\ &= -393,51 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} - \left(-110,52 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right) = -282,99 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{298}^{\circ} &= S_{\text{CO}_2}^{\circ} - \frac{1}{2} S_{\text{O}_2}^{\circ} - S_{\text{CO}}^{\circ} = \\ &= 213,68 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} - \frac{1}{2} \left(205,03 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \right) - 197,54 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} = -86,38 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}.\end{aligned}$$

Подставим числовые значения в (П–4.13) и рассчитаем стандартную константу реакции:

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^{\circ} &= -282,99 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} - 298,15 \text{ К} \cdot \left(-86,38 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \right) = -257236 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}. \\ \ln K &= - \frac{-257236 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot 298,15 \text{ К}} = 103,77, \\ K &= 1,087 \cdot 10^{45}.\end{aligned}$$

Учтем, что стандартная константа равновесия связана с константой равновесия K_p соотношением

$$K_p = K^{\circ} \cdot (p_i^{\circ})^{\Delta \nu}, \quad (\text{П–4.14})$$

где p_i° – стандартное парциальное давление, $p_i^{\circ} = 101325 \text{ Па}$; $\Delta \nu$ – приращение числа моль во время реакции; для рассматриваемой реакции $\Delta \nu = 1 - 1 - 1/2 = -1/2$. Таким образом,

$$K_p = 1,087 \cdot 10^{45} \cdot (101325 \text{ Па})^{-\frac{1}{2}} = 3,416 \cdot 10^{42} \text{ Па}^{-\frac{1}{2}}.$$

Большое значение K_p указывает на то, что при стандартных условиях равновесие рассматриваемой реакции сильно сдвинуто вправо, в сторону образования продуктов реакции.

Пример 4.10. Для расчета ΔG° реакций образования хлорида свинца из твердого свинца было предложено уравнение:

$$\Delta G_{\text{T},1}^{\circ} = 356493 - 34,656 \cdot T \cdot \ln T + 15,113 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 12,468 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 100,46 \cdot T,$$

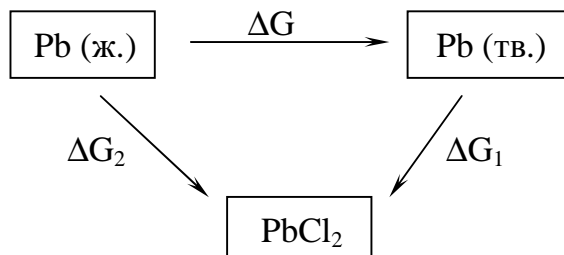
а из жидкого свинца – уравнение

$$\Delta G_{\text{T},2}^{\circ} = 347573 - 39,133 \cdot T \cdot \ln T + 5,908 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 24,476 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 214,22 \cdot T.$$

Найти уравнение зависимости $\ln K = f(T)$ для процесса $\text{Pb (ж.)} \rightarrow \text{Pb (тв.)}$.

Решение:

Составим замкнутую схему трех указанных в условии процессов:



Исходя из того, что энергия Гиббса является функцией состояния, имеем:

$$\Delta G = \Delta G_2 - \Delta G_1,$$

$$\begin{aligned} \Delta G_T^0 &= \Delta G_{T,2}^0 - \Delta G_{T,1}^0 = 347573 - 39,133 \cdot T \cdot \ln T + 5,908 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 24,476 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + \\ &+ 214,22 \cdot T - 356493 + 34,656 \cdot T \cdot \ln T - 15,113 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 12,468 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 100,46 \cdot T = \\ &= -8920 - 4,477 \cdot T \cdot \ln T - 9,205 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 36,945 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 113,76 \cdot T. \end{aligned}$$

Из уравнения (4.18) находим зависимость $\ln K$ от температуры:

$$\begin{aligned} \ln K &= -\frac{\Delta G_T^0}{RT} = -\frac{-8920 - 4,477 \cdot T \cdot \ln T - 9,205 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 36,945 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 + 113,76 \cdot T}{RT}, \\ \ln K &= \frac{1073}{T} + 0,538 \cdot \ln T + 1,107 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,444 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 13,683. \end{aligned}$$

Пример 4.11. Вычислить по методу Темкина-Шварцмана константу равновесия K_p для реакции $\text{C(тв.)} + \text{CO}_2(\text{г.}) \rightarrow 2\text{CO(г.)}$, протекающей при 1200 К и 101325 Па, и найти состав равновесной смеси в объемных процентах. Зависимость теплоемкости от температуры для реагентов выражаются уравнениями:

$$\begin{aligned} C_p(\text{CO}) &= 26,53 + 7,68 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))}; \\ C_p(\text{CO}_2) &= 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,535 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))}; \\ C_p(\text{C}) &= 17,15 + 4,27 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8,786 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))}; \end{aligned}$$

Решение:

Из уравнения (4.30), считая CO_2 и CO при указанных условиях идеальными газами, имеем

$$\ln K = -\frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^{\circ}}{R} + \frac{1}{R} \cdot \left(\sum_i v_i a_i M_0 + \sum_i v_i b_i M_1 + \sum_i v_i c_i M_1 + \sum_i v_i c'_i M_{-2} \right). \quad (\text{П-4.15})$$

Пользуясь таблицей 2 Приложения (Часть I) по формулам (1.14) и (2.8) вычисляем ΔH_{298}° и ΔS_{298}° :

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= 2 \cdot \Delta H_{\text{обр. CO, 298}}^{\circ} - \Delta H_{\text{обр. CO}_2, 298}^{\circ} - \Delta H_{\text{обр. C, 298}}^{\circ} = \\ &= 2 \cdot (-110,52 \text{ кДж}) - (-393,51 \text{ кДж}) - 0 = 172,47 \text{ кДж.} \\ \Delta S_{298}^{\circ} &= 2 \cdot S_{\text{CO, 298}}^{\circ} - S_{\text{CO}_2, 298}^{\circ} - S_{\text{C, 298}}^{\circ} = \\ &= 2 \cdot 197,54 \text{ Дж/К} - 213,68 \text{ Дж/К} - 5,74 \text{ Дж/К} = 175,66 \text{ Дж/К.} \end{aligned}$$

По уравнениям для теплоемкостей вычисляем $\sum_i v_i a_i$, $\sum_i v_i b_i$, $\sum_i v_i c'_i$:

$$\begin{aligned} \sum_i v_i a_i &= 2 \cdot 26,53 - 44,14 - 17,15 = -8,23; \\ \sum_i v_i b_i &= (2 \cdot 7,68 - 9,04 - 4,27) \cdot 10^{-3} = 2,05 \cdot 10^{-3}; \\ \sum_i v_i c'_i &= (8,535 + 8,786) \cdot 10^5 = 17,321 \cdot 10^5. \end{aligned}$$

По таблице 5 находим M_0 , M_1 и M_{-2} для $T = 1200 \text{ К}$: $M_0 = 0,6410$; $M_1 = 0,3389 \cdot 10^3$; $M_{-2} = 0,3176 \cdot 10^{-5}$. Подставив найденные значения в уравнение (П-4.15), получим $\ln K = 3,952$; $K = 52,039$.

Вычисляем K_p по уравнению (П-4.14)

$$K_p = K \cdot \left(p_i^{\circ} \right)_i^{\sum v_i} = 52,039 \cdot 101325 \text{ Па} = 5272852 \text{ Па}.$$

Находим состав равновесной смеси для рассматриваемой гетерогенной реакции, пользуясь тем, что

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = 5272852 \text{ Па}.$$

Если взять для реакции 1 моль CO_2 и обозначить через x число моль образовавшегося CO , то в равновесной смеси будет находиться $(1-0,5x)$ моль CO_2 . Общее число моль этой смеси составит $\sum n_i = 1 - 0,5x + x = 1 + 0,5x$.

Парциальные давления реагентов определяются выражениями

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{1-0,5x}{1+0,5x} \cdot P; \quad p_{\text{CO}} = \frac{x}{1+0,5x} \cdot P.$$

Таким образом, получаем уравнение для расчета x :

$$K_p = \frac{x^2}{1 - 0,25x^2} = 5272852 \text{ Па,}$$

решение которого дает $x = 1,99$ моль. Число моль CO_2 в равновесии будет равно $1 - 0,5x = 0,005$ моль. Всего в смеси имеется $1 + 0,5x = 1,995$ моль, следовательно, объемный процент CO равен $(1,99/1,995) \cdot 100 = 99,99\%$; объемный процент CO_2 $100 - 99,99 = 0,01\%$.

Пример 4.12. Рассчитать константу равновесия для образования HCl при 298,16 К, пользуясь значениями стандартных приведенных энергий Гиббса при 298,16 К и стандартных энтальпий образования при 0 К.

Решение:

Хлороводород образуется по уравнению реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HCl}$. Для поиска константы равновесия этой реакции воспользуемся уравнением (4.31) в форме

$$\ln K = -\frac{1}{R} \cdot \left[2 \cdot \left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right)_{\text{HCl}} - \left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right)_{\text{H}_2} - \left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right)_{\text{Cl}_2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{T} \cdot \left(2 \cdot \Delta H_{0,\text{HCl}}^\circ - \Delta H_{0,\text{H}_2}^\circ - \Delta H_{0,\text{Cl}_2}^\circ \right) \right].$$

По таблице 2 Приложения находим для $T = 298,16$ К:

Вещество	$\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T} \right)$, Дж/(К·моль)	$\Delta H_{0,i}^\circ$, кДж/моль
H_2	-102,257	0
Cl_2	-192,255	0
HCl	-157,862	91,38

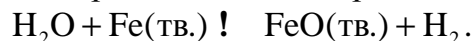
Подставляя соответствующие значения в уравнение, получаем:

$$\ln K = -\frac{1}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}} \cdot \left[2 \cdot \left(-157,862 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \right) - \left(-102,257 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \right) - \right. \\ \left. - \left(-192,255 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \right) + \frac{1}{298,16 \text{ К}} \cdot \left(2 \cdot \left(-91380 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right) \right) \right] = 76,28;$$

$$K = 1,34 \cdot 10^{33}.$$

4.4. Задачи

231. Железо-паровой способ производства водорода основан на реакции:



При температуре 973 К и давлении 101325 Па в равновесной смеси содержится 63% H_2 . Определите константу K_p .

Ответ: 1,7027.

232. Для реакции $\text{C(тв.)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ при температуре 973 К и давлении 101325 Па доля CO в равновесной системе составляет 0,418. Определите K_p при этой температуре.

Ответ: 107951 Па.

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

Ответ: 0,2264 моль.

234. Константа равновесия реакции $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PCl}_5$ при 500 К равна $K_p = 2,961 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$. Определить степень диссоциации при этой температуре, если общее давление равно 810600 Па.

Ответ: 0,2.

235. При 1103 К и 101325 Па степень диссоциации сероводорода согласно уравнению $2\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{S}_2$ равна 0,087. Определить константу равновесия K_p этой реакции.

Ответ: 38,354 Па.

236. Железо и водяной пар реагируют по уравнению: $\text{H}_2\text{O} + \text{Fe(тв.)} \rightleftharpoons \text{FeO(тв.)} + \text{H}_2$. При $T = 1000 \text{ К}$ и общем давлении 101325 Па парциальное давление водорода равно 65260 Па. Вычислить константу равновесия.

Ответ: 1,8095.

237. Под давлением 101325 Па и при 1000 К константа равновесия K_p реакции $\text{C(графит)} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$

равна $1,886 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Определить состав газовой фазы в состоянии равновесия.

Ответ: 27,92%; 72,08%.

238. При 329 К и 34800 Па N_2O_4 диссоциирует на 63% согласно уравнению $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$.

Определить, под каким давлением степень диссоциации при указанной температуре будет равна 0,5.

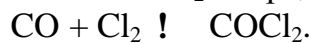
Ответ: 68706 Па.

239. В газовой смеси, состоящей из 1 моль CO и 1 моль H_2O , протекает реакция $\text{CO} + \text{H}_2\text{O(г.)} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$.

Число моль CO в состоянии равновесия равно 0,16. Найти константу равновесия указанной реакции.

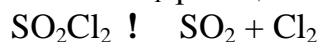
Ответ: 27,56.

240. При 823 К и 101325 Па из 1 моль СО и 1 моль Cl_2 к моменту достижения равновесия образуется 0,2 моль COCl_2 . Определить K_p и K_c реакции



Ответ: $5,551 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1}$; $0,03798 \text{ м}^3/\text{моль}$.

241. При 303 К константа равновесия K_p реакции



равна 2938 Па. Вычислить степень диссоциации SO_2Cl_2 при 303 К и общем давлении 50663 Па.

Ответ: 0,234.

242. При 510 К константа равновесия K_p реакции $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PCl}_5$ равна $9,869 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1}$. Определить: 1) степень диссоциации PCl_5 под общим давлением 506625 Па; 2) при каком давлении степень диссоциации PCl_5 будет равна 20%.

Ответ: 1) 0,408; 2) 2431,8 кПа.

243. Константа равновесия реакции $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ при 718 К равна 0,02. Определить степень диссоциации HI при указанной температуре.

Ответ: 0,22.

244. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ при 718 К равна 50. Сколько моль HI получится, если нагреть до этой температуры 1,27 г йода и 0,02 г водорода? Чему будут равны парциальные давления всех газов, если объем равновесной смеси равен $0,001 \text{ м}^3$?

Ответ: 9,344 ммоль; 31804 Па, 1957 Па, 55789 Па.

245. В сосуд, содержащий некоторое количество твердого йода, введен водород. Сосуд запаян и нагрет до 718 К. После наступления равновесия газовая смесь содержала 62,33% (объемн.) HI; 35,48% (объемн.) H_2 и 2,19% (объемн.) I_2 . Определить константу равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ и степень диссоциации HI при этой температуре.

Ответ: 50; 0,22.

246. Под общим давлением 101325 Па NO_2 распадается на 5% по уравнению



Определить константу равновесия K_p .

Ответ: 6,846 Па.

247. При температуре 2773 К и давлении 101325 Па степень диссоциации водяного пара равна 4,25%. Определить K_p реакции $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$.

Ответ: 4,154 Па.

248. Вычислить выход аммиака, если исходная смесь состояла из 3 моль H_2 и 1 моль N_2 . Константа равновесия K_p реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ равна $1,334 \cdot 10^{-13} \text{ Па}^{-2}$. Равновесное давление 1013250 Па.

Ответ: 17,82%.

249. Газовая смесь, состоящая из равных объемов HCl и O_2 , реагирует при 1073 К. После наступления равновесия в равновесной смеси содержится 18,66% (мол.) Cl_2 при давлении 101325 Па. Определить константу равновесия реакции $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ при 1073 К.

Ответ: $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$.

- 250.** Под давлением, равным 98659 Па, при $T = 453 \text{ К}$ из печи для сжигания серы выходит равновесная газовая смесь следующего состава: 1,1% (объемн.) SO_3 ; 8,2% (объемн.) SO_2 ; 10% (объемн.) O_2 ; 80,7% (объемн.) N_2 . Определить K_p реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$.

Ответ: $1,824 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1}$.

- 251.** Константа равновесия реакции $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ K_p равна 0,78 при $T = 1400 \text{ К}$. Определить состав равновесной газовой фазы под общим давлением 101325 Па.

Ответ: 27,12%; 24,29%; 48,59%.

- 252.** Углерод взаимодействует с CO_2 по уравнению $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$. В состоянии равновесия при $T = 900 \text{ К}$ и $P = 101325 \text{ Па}$ газовая фаза содержит 35,28% (мол.) CO . Определить K_p и процентное содержание CO в равновесии под общим давлением, равным 1013250 Па.

Ответ: 19487 Па; 12,94%.

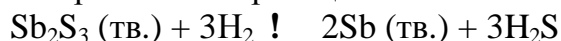
- 253.** Константа равновесия K_p реакции



равна 1,35 Па при 333 К. Чему равна мольная доля HI в газовой фазе при 333 К и давлении 101325 Па?

Ответ: $3,643 \cdot 10^{-3}$.

- 254.** При 713 К константа равновесия реакции



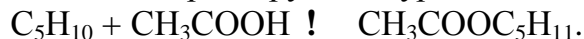
равна 0,429. Чему равна мольная доля водорода в газовой фазе? Будет ли равновесный состав газовой фазы зависеть от общего давления?

Ответ: 0,5701; нет.

- 255.** При 375 К константа равновесия реакции $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2$ равна $K_c = 0,00927 \text{ м}^3/\text{моль}$. Определить концентрацию SO_2Cl_2 при равновесии, если исходные концентрации SO_2 и Cl_2 равны $1 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ и $2 \text{ кмоль}/\text{м}^3$ соответственно.

Ответ: $910 \text{ моль}/\text{м}^3$.

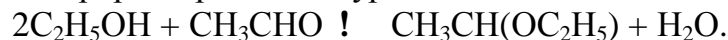
- 256.** Амилен и уксусная кислота реагируют по уравнению



Чему равна K_c , если 0,00645 моль амилена и 0,001 моль уксусной кислоты, растворенные в 845 мл инертного растворителя, реагируют, образуя 0,000784 моль эфира?

Ответ: $0,541 \text{ м}^3/\text{моль}$.

- 257.** При 298 К 1 моль этанола смешивают с 0,091 моль ацетальдегида; объем смеси 63 мл. Найдено, что по достижении равновесия 90,72% ацетальдегида прореагировало по уравнению



Рассчитать константу равновесия, предполагая, что раствор идеальный. Каков будет процент прореагировавшего ацетальдегида, если реакционная смесь разбавлена до 100 мл инертным растворителем?

Ответ: $0,073 \text{ м}^3/\text{кмоль}$; 86,77%.

258. Константа равновесия K_p реакции



при 373 К равна $1,46 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$, а при 413 К – $5,4 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1}$. Оцените среднее значение теплового эффекта в указанном интервале температур для этой реакции.

Ответ: –31847 Дж/моль.

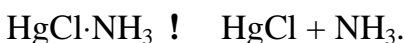
259. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ при 633 К равна 61,6, а при 718 К – 41,7. Сравнить среднее значение теплового эффекта и сродство этой реакции при температуре 718 К. Вычислить изменение энтропии.

Ответ: –17345 Дж/моль; 22269 Дж/моль; 6,858 Дж/(К·моль)

260. Константа равновесия реакции $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$ K_p равна $4 \cdot 10^{-16} \text{ Па}$ при $T = 1000 \text{ К}$. Вычислить константу равновесия этой реакции при $T = 2000 \text{ К}$, если среднее значение теплового эффекта равно 561325 Дж.

Ответ: 0,1832 Па.

261. Давление диссоциации $\text{HgCl} \cdot \text{NH}_3$ равно 4693 Па при 440 К и 8825 Па при 458 К. Определить среднее значение теплового эффекта реакции



Ответ: 58781 Дж/моль.

262. Тепловой эффект реакции $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ в температурном интервале от 475 до 575 К может быть принят равным 91546 Дж. Степень диссоциации PCl_5 при 475 К и 101325 Па равна 0,428. Определить степень диссоциации PCl_5 при 575 К и 202650 Па.

Ответ: 0,929.

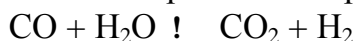
263. Оксид ртути диссоциирует по реакции $2\text{HgO}(\text{тв.}) \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{г.}) + \text{O}_2(\text{г.})$. При 693 К давление диссоциации равно 51596 Па, а при 723 К – 107991 Па. Рассчитать: 1) константы равновесия при этих температурах; 2) энтальпию диссоциации 1 моль HgO .

Ответ: 1) $2,035 \cdot 10^{13} \text{ Па}^3$, $1,866 \cdot 10^{14} \text{ Па}^3$; 2) 154 кДж.

264. Давление диссоциации PbO при 600 К равно $9,525 \cdot 10^{-26} \text{ Па}$, а при 800 К – $2,33 \cdot 10^{-16} \text{ Па}$. Определить температуру, при которой PbO будет разлагаться на воздухе.

Ответ: 2739 К.

265. При какой температуре константа равновесия реакции



равна 27,56, если при $T = 1080 \text{ К}$ константа равновесия $K_p = 1$? Тепловой эффект реакции считать равным 41204 Дж.

Ответ: 627 К.

266. Давление диссоциации CaCO_3 при 1150 К равно 66875 Па. Энтальпия диссоциации $\Delta H = -167360 \text{ Дж}$. Определить температуру, при которой давление диссоциации CaCO_3 равно 101325 Па.

Ответ: 1178 К.

267. Константа равновесия реакции $2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Cl}_2$ может быть выражена уравнением $\lg K_p = \frac{-9586}{T} + 0,44 \cdot \lg T - 2,16$. Определить тепловой эффект этой реакции при $T = 1000 \text{ K}$.

Ответ: 187203 Дж.

268. Зависимость константы равновесия реакции $2\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ от температуры выражается уравнением

$$\lg K_p = \frac{11088}{T} + 3,113 \cdot \lg T - 2,85 \cdot 10^{-3} \cdot T - 13,22 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 8,528.$$

Найти тепловой эффект данной реакции при 298 К.

Ответ: -222833 Дж.

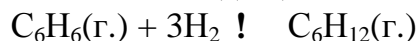
269. Константа равновесия реакции $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$ выражается уравнением

$$\lg K_p = -\frac{3348}{T} + 5,957 \cdot \lg T - 1,861 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,11 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 11,79.$$

Найти уравнение зависимости ΔH от T для данной реакции.

Ответ: $\Delta H_T = 64105 + 49,535 \cdot T - 3,563 \cdot 10^{-2} \cdot T^2 + 4,212 \cdot 10^{-6} \cdot T^3$.

270. Для реакции гидрирования бензола до циклогексана



при 101325 Па в интервале 496÷549 К было предложено уравнение

$$\lg K_p = \frac{9590}{T} - 9,9194 \cdot \lg T + 0,002285 \cdot T + 8,565.$$

Найти уравнение зависимости теплового эффекта от температуры для данной реакции и рассчитать ΔH_{298}^0 .

Ответ: $\Delta H = -183621 - 82,485 \cdot T + 0,04375 \cdot T^2$; -204316 Дж.

271. Константа равновесия реакции $2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$ может быть выражена уравнением

$$\lg K_p = \frac{22570}{T} - 1,504 \cdot \lg T - 5,773.$$

Определите тепловой эффект реакции при 800 К.

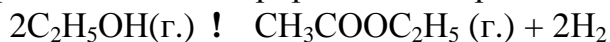
Ответ: -442156 Дж.

272. Константа равновесия K_p реакции $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ при 1400 К равна 79034 Па. Определить состав газовой фазы при 1800 К, если ΔH изменяется с температурой по уравнению

$$\Delta H_T = 86559 + 5,36 \cdot T + 16,53 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 7,11 \cdot 10^{-6} \cdot T^3.$$

Ответ: 12,67%; 29,11%; 58,22%; (мол.)

273. При изучении равновесия дегидрирования спирта



в интервале температур 454÷475 К было предложено приближенное уравнение

$$\lg K_p = -\frac{2100}{T} + 4,66.$$

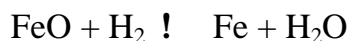
Найти стандартную энтальпию образования эфира, если стандартная энтальпия образования спирта равна -236440 Дж/моль.

Ответ: -432671 Дж/моль.

274. Зависимость константы равновесия от температуры для реакции

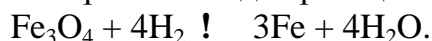


выражается уравнением $\lg K_p = -\frac{3378}{T} + 3,648$, а для реакции



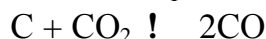
уравнением $\lg K_p = -\frac{748}{T} + 0,573$. Определить равновесный состав газовой

фазы в мольных процентах при 1073 К для реакции



Ответ: $51,83\%$; $48,17\%$.

275. Зависимость константы равновесия K_p от температуры для реакции



выражается уравнением

$$\lg K_p = -\frac{8750}{T} + 2,475 \cdot \lg T - 1,082 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,111 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 2,67,$$

а для реакции



уравнением

$$\lg K_p = -\frac{2117}{T} + 0,917 \cdot \lg T - 9,72 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1,49 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 0,113.$$

Найти: 1) уравнение зависимости $\lg K_p$ от T для реакции $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$;

2) константу равновесия последней реакции при 1000 К; 3) равновесный состав газовой фазы под общим давлением 101325 Па.

Ответ: 1) $\lg K_p = -\frac{6633}{T} + 1,558 \cdot \lg T - 1,1 \cdot 10^{-4} \cdot T - 0,38 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 5,456$;

2) 285759 Па; 3) $7,58\%$; $46,21\%$; $46,21\%$.

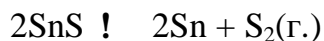
276. В результате исследования диссоциации различных сульфидов предложили рассчитывать давление диссоциации для реакции



по уравнению

$$\lg p_{\text{S}_2} = -\frac{14330}{T} + 5,8,$$

а для реакции



по уравнению

$$\lg p_{\text{S}_2} = -\frac{15430}{T} + 8,1.$$

Какое количество сульфида олова необходимо было бы получить из олова и серы для того, чтобы разложить 1 кг сульфида железа? Потери теплоты принять равными 30% .

Ответ: 2,28 кг.

277. Для расчета константы равновесия реакции

$$2\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4$$

предложено уравнение

$$\lg K_p = -\frac{2413}{T} - 5,589 \cdot \lg T + 1,025 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,175 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 13,04,$$

а для реакции $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6$ уравнение

$$\lg K_p = \frac{6366}{T} - 2,961 \cdot \lg T + 0,7668 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,1764 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 2,344.$$

Найти уравнение зависимости $\lg K_p$ от температуры для реакции



и вычислить ΔG_{1000}° .

Ответ: $\lg K_p = \frac{16539}{T} - 35,773 \cdot \lg T + 7,497 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,00586 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 64,367;$
 86595 Дж.

278. При нагревании платины в газообразном хлоре происходит реакция

$$\text{Pt (тв.)} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PtCl}_2 \text{ (г.)}$$

При 1000 К $\Delta G_{1000}^\circ = 58,576$ кДж. Каково будет парциальное давление PtCl_2 , если давление хлора равно 101325 Па?

Ответ: 88 Па.

279. Рассчитайте константу равновесия при 298 К для реакции

$$\text{CO (г.)} + \text{H}_2 \text{ (г.)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO (г.)}$$
,

приняв, что ΔG_{298}° для образования жидкого продукта равна 28,95 кДж/моль и что давление пара формальдегида при 298 К равно 199984 Па.

Ответ: $1,662 \cdot 10^{-5}$.

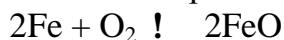
280. Реакция $2\text{NOCl (г.)} \rightleftharpoons 2\text{NO (г.)} + \text{Cl}_2 \text{ (г.)}$ достигает равновесия при 500 К и общем давлении 101325 Па, когда парциальное давление нитрозилхлорида равно 64848 Па. Первоначально в системе находился лишь NOCl . 1) Рассчитать ΔG_{500}° ; 2) При каком общем давлении парциальное давление хлора равно 10133 Па?

Ответ: 1) 16970 Дж; 2) 79747 Па.

281. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ при 573 К $K_p = 80$. Вычислить при этой температуре стандартное изменение изобарного потенциала, если парциальное давление каждого из газов равно 101325 Па.

Ответ: -20880 Дж/моль.

282. Рассчитать сродство железа к кислороду (парциальное давление O_2 равно 20260 Па) при 1000 К, если константа равновесия реакции

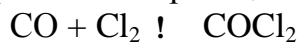


при этой температуре равна $2,418 \cdot 10^{15} \text{ Па}^{-1}$.

Ответ: 377 кДж/моль.

283. Определить изменение свободной энергии при превращении 1 моль CO , взятого под давлением 202650 Па, и 1 моль Cl_2 , взятого под давлением

303975 Па, в 1 моль COCl_2 под давлением 50663 Па, если температура равна 873 К и константа равновесия реакции



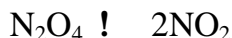
$$K_p = 7,56 \cdot 10^{-6} \text{ Па}^{-1}.$$

Ответ: -16104 Дж.

- 284.** Найти парциальное давление NH_3 в равновесной смеси, состоящей из NH_3 , H_2 и N_2 при 298 К, если парциальные давления H_2 и N_2 равны 101325 Па (каждое) и если $\Delta G_{298}^0 = -16710$ Дж.

Ответ: 85,96 МПа.

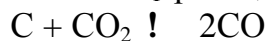
- 285.** При 298 К стандартное изменение свободной энергии для реакции



равно 5397 Дж. Чему равна степень диссоциации N_2O_4 : 1) при 298 К и 101325 Па; 2) при 298 К и 1013250 Па?

Ответ: 0,166; 0,0531.

- 286.** Определить константу равновесия K_p реакции



при 873 К на основании следующих данных:

$$\Delta H = 167502 + 20,5 \cdot T - 20,71 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 4,27 \cdot 10^{-6} \cdot T^3;$$

$$\Delta G_{298}^0 = 119370 \text{ Дж.}$$

Ответ: 0,104.

- 287.** Для реакции сгорания графита зависимость ΔH от температуры выражается уравнением

$$\Delta H = -393806 - 2,51 \cdot T + 2,72 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 0,92 \cdot 10^{-6} \cdot T^3.$$

Найти для этой реакции уравнение зависимости ΔG^0 от T и вычислить константу равновесия при $T = 3000$ К, если $\Delta G_{400}^0 = -395727$ Дж.

Ответ: $\Delta G_T^0 = -393806 - 18,827 \cdot T - 2,72 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 4,6 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 2,51 \cdot T \cdot \ln T$;
 $K_{3000} = 10^7$.

- 288.** Зависимость ΔG^0 от температуры для реакции $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$

выражается уравнением

$$\Delta G_T^0 = -280654 + 11,51 \cdot T \cdot \lg T - 11,72 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 12,97 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 16,11 \cdot T,$$

а для реакции $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ уравнением

$$\Delta G_T^0 = 167502 - 20,5 \cdot T \cdot \ln T + 20,71 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 - 21,34 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 51,04 \cdot T.$$

Определить константу равновесия реакции $2\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ при $T = 2000$ К.

Ответ: $2,2 \cdot 10^{20}$.

- 289.** Найти константу равновесия при 600 К для реакции $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8$ по данным о стандартных приведенных энергиях Гиббса при 600 К и стандартных энтальпиях образования при 0 К.

Ответ: 9788.

290. Рассчитать константу равновесия для диссоциации газообразного кислорода при 2000 К по уравнению $O_2 (г.) \rightleftharpoons 2O (г.)$, пользуясь данными о стандартных приведенных энергиях Гиббса при 2000 К и стандартных энтальпиях образования при 0 К.

Ответ: $5,3 \cdot 10^{-7}$.

291. Пользуясь данными о стандартных приведенных энергиях Гиббса и энтальпиях образования, рассчитать константу равновесия при 1000 К для реакции в газовой фазе $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$.

Ответ: 16,83.

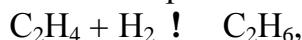
292. Рассчитать степень диссоциации $H_2O (г.)$ при 2000 К и 101325 Па, пользуясь данными о стандартных приведенных энергиях Гиббса и энтальпиях образования.

Ответ: 0,214.

293. Рассчитайте константу равновесия для реакции $4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2Cl_2 + 2H_2O$ при 298,16 К, используя данные о стандартных приведенных энергиях Гиббса и энтальпиях образования участников реакции.

Ответ: $1,2 \cdot 10^{15}$.

294. Определите константу равновесия при 1000 К для реакции



используя данные о стандартных приведенных энергиях Гиббса и энтальпиях образования участников реакции.

Ответ: 2,89.

295. На основе следующих данных рассчитайте ΔH_0° при 298,16 К для реакции



Давление пара воды над моногидратом равно 20 Па.

Вещество	$-\left(\frac{G_T^\circ - H_{298,16}^\circ}{T}\right)$
NaOH·H ₂ O (тв.)	47,2
NaOH (тв.)	29,3
H ₂ O (г.)	155,5

Ответ: 62173 Дж/моль.

296. Методом Темкина-Шварцмана определить константу равновесия K_p реакции



при 600 К, воспользовавшись следующими данными:

$$C_p (NiS) = 38,7 + 14,2 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

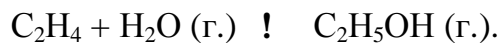
$$C_p (H_2O) = 30,1 + 11,3 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p (NiO) = 57,3 + 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot T - 12,2 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p (H_2S) = 29,3 + 15,7 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

Ответ: $8,65 \cdot 10^{-6}$.

297. Методом Темкина-Шварцмана найти K_p при 500 К для реакции гидратации этилена



Зависимости теплоемкости от температуры для участников реакции выражаются следующими уравнениями:

$$C_p (C_2H_5OH (г.)) = 9,04 + 0,208 \cdot T - 6,5 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p (C_2H_4) = 8,7 + 0,13 \cdot T - 4,46 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p (H_2O) = 31,6 + 5,7 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3,6 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

Ответ: $1,27 \cdot 10^{-2}$.

298. Методом Темкина-Шварцмана определить константу равновесия K_p реакции



при 400 К, если

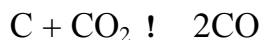
$$C_p (PbSO_4) = 45,8 + 0,129 \cdot T + 1,8 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p (PbO) = 44,4 + 0,017 \cdot T \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p (SO_3) = 57,3 + 0,027 \cdot T + 1,3 \cdot 10^6 \cdot T^{-2} \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

Ответ: $4 \cdot 10^{-26}$ Па.

299. Методом Темкина-Шварцмана найти константу равновесия K_p реакции



при $T = 400, 800$ и 1200 К, если

$$C_p (CO) = 28,8 - 8,4 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,3 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p (C) = 2,48 + 0,056 \cdot T + 5,2 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p (CO_2) = 1,93 - 2,67 \cdot 10^{-2} \cdot T - 2 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

Ответ: $5,47 \cdot 10^{-9}$ Па; 3607 Па; 45,92 МПа.

300. Определить константу равновесия K_p реакции $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$ при 700 К, 1000 К и 1500 К методом Темкина-Шварцмана на основании следующих данных:

$$C_p (H_2) = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,502 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p (Cl_2) = 36,69 + 1,05 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2,52 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ (Дж/(К·моль))};$$

$$C_p (HCl) = 26,53 + 4,6 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,09 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ (Дж/(К·моль))}.$$

Ответ: $3,47 \cdot 10^{-3}$; 0,031; 0,156.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

Константы уравнения Темкина-Шварцмана

$$\ln K = \frac{1}{R} \cdot \left(-\frac{\Delta H_{298}^{\circ}}{T} + \Delta S_{298}^{\circ} + \sum_i v_i a_i M_0 + \sum_i v_i b_i M_1 + \sum_i v_i c_i M_2 + \sum_i v_i c'_i M_{-2} \right)$$

T, К	M ₀	M ₁ ·10 ⁻³	M ₂ ·10 ⁻⁶	M ₋₂ ·10 ⁵
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,3484
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723
1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824
1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
1900	1,0090	0,6752	0,5619	0,3998
2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
2100	1,0940	0,7730	0,6948	0,4140
2200	1,1340	0,8220	0,7662	0,4203
2300	1,1730	0,8711	0,8411	0,4260
2400	1,2100	0,9203	0,9192	0,4314
2500	1,2460	0,9696	1,0008	0,4363
2600	1,2800	1,0189	1,0856	0,4408
2700	1,3140	1,0383	1,1738	0,4451
2800	1,3460	1,1177	1,2654	0,4490
2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
3000	1,4080	1,2166	1,4585	0,4562

Стандартные приведенные энергии Гиббса $\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_i$

при температуре T и стандартные энтальпии образования $\Delta H_{0,i}^\circ$

при $T = 0$ К для некоторых веществ

Вещество	$\left(\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}\right)_i$, Дж/(К·моль)				$\Delta H_{0,i}^\circ$, кДж/моль
	$T=298,16$ К	$T = 600$ К	$T=1000$ К	$T = 2000$ К	
H ₂	-102,257	-122,185	-137,026	-157,653	0
Cl ₂	-192,255	-214,627	-232,003	-256,730	0
O	-138,407		-165,101	-179,912	245,12
O ₂	-176,063	-196,514	-212,171	-234,806	0
HCl	-157,862	-178,188	-193,175	-214,430	-91,38
H ₂ O (г.)	-155,645	-178,933	-196,857	-223,467	-238,95
CO	-168,657	-189,209	-204,556	-226,313	-113,72
CO ₂	-182,297	-206,012	-226,522	-258,906	-414,01
C ₂ H ₄	-184,012	-212,129	-239,701		60,76
C ₂ H ₆	-189,410	-222,087	-255,684		-69,11
C ₃ H ₆	-221,543	-259,617	-299,449		35,43
C ₃ H ₈	-220,622	-263,299	-310,034		-81,51

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учеб. для хим. спец. вузов/ Под ред. А.Г. Стромберга. – М.: Высш. шк., 2001. – 527 с.
2. Стромберг А.Г., Лельчук Х.А., Картушинская А.И. Сборник задач по химической термодинамике. – М.: Высш. шк., 1985. – 192 с.
3. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Химия, 1975. – 584 с.
4. Карапетьянц М.Х. Примеры и задачи по химической термодинамике. – М.: Химия, 1974. – 302 с.
5. Эткинс П. Физическая химия. – М.: Мир, 1980. Т.1. – 580 с.
6. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. – 510 с.
7. Пономарева К.С. Сборник задач по физической химии. – М.: ГНТИ, 1962. – 232 с.
8. Лабовиц П., Аренс Дж. Задачи по физической химии с решениями. – М.: Мир, 1972. – 443 с.

Составители: Кравченко Тамара Александровна
 Введенский Александр Викторович
 Козадеров Олег Александрович

Редактор Бунина Т.Д.