

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Основные вопросы и задания к коллоквиумам по
физической химии для студентов специальностей
1-48 01 01 «Химическая технология неорганических
веществ, материалов и изделий», 1-57 01 01 «Охрана
окружающей среды и рациональное использование
природных ресурсов»**

Минск 2008

УДК 544(073)

ББК 24.5я73

Ф 50

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета.

Составители: *Л. А. Башкиров, Г. С. Петров,
С. В. Шевченко*

Рецензент доцент кафедры общей и
неорганической химии, кандидат химических наук
В. А. Ашуйко

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы университета на 2008 год. Поз. 57.

Для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов».

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2008

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Составители: **Башкиров** Леонид Андреевич
Петров Геннадий Стефанович
Шевченко Светлана Валерьевна

Редактор О. П. Соломевич

Подписано в печать .2008. Формат 60x84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 3,0. Уч.-изд. л. 3,1.
Тираж экз. Заказ .

Учреждение образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13а.
ЛИ 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220006. Минск, Свердлова, 13.
ЛП 02330/0056739 от 22.01.2004.

ПРЕДИСЛОВИЕ

В соответствии с рабочей программой курса «Физическая химия», читаемого на кафедре физической и коллоидной химии БГТУ для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», контроль знаний студентов на лабораторных занятиях по этой дисциплине проводится в форме сдачи коллоквиумов. В программу коллоквиумов по основным разделам физической химии (первый закон термодинамики, термохимия, второй закон термодинамики и термодинамические потенциалы, химическое равновесие, фазовые равновесия, электропроводность растворов электролитов, электродные потенциалы и электродвижущие силы гальванических элементов, химическая кинетика) входят перечень теоретических положений (вопросов) и типовые задачи. В данных методических указаниях впервые сведены вместе программы всех коллоквиумов по основным разделам курса «Физическая химия», читаемого для студентов специальностей 1-48 01 01, 1-57 01 01, а также приводятся типовые задачи с решениями и даются задачи для самостоятельного решения.

Представленный в издании материал полностью соответствует образовательным стандартам, типовой программе по дисциплине «Физическая химия», утвержденной 24.05.2001 г. Министерством образования Республики Беларусь (регистрационный № ТД – 104/тип) и рабочей программе по данной дисциплине для студентов специальностей 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов».

ПРОГРАММЫ КОЛЛОКВИУМОВ И ТИПОВЫЕ ЗАДАЧИ

КОЛЛОКВИУМ № 1

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ, ТЕРМОХИМИЯ

1. Основные понятия и термины термодинамики. Первое начало термодинамики. Внутренняя энергия, энтальпия, теплота, работа.

2. Работа расширения (сжатия) идеального газа в изотермических, изобарических, изохорических и адиабатических условиях.

3. Тепловой эффект при постоянном объеме и при постоянном давлении, их взаимосвязь. Закон Гесса и его термодинамическое обоснование.

4. Стандартная энтальпия (теплота) образования соединений из простых веществ; стандартная теплота сгорания, расчет тепловых эффектов реакций по 1-му и 2-му следствиям из закона Гесса.

5. Теплоты растворения и разбавления. Расчет тепловых эффектов реакций в растворах.

6. Понятие о теплоемкости. Средняя и истинная теплоемкость. Теплоемкость при постоянном объеме и при постоянном давлении, их взаимосвязь для идеального газа. Температурная зависимость тепловых эффектов химических реакций (уравнение Кирхгофа).

Задача 1

Определить работу расширения до объема $97,832 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ для 88 г оксида углерода CO_2 , находящегося в газообразном состоянии при $T = 298 \text{ К}$ и давлении $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, при проведении следующих равновесных процессов:

- а) изотермического;
- б) изобарического;
- в) адиабатического.

Определить для конечного состояния давление (процесс *а*) и температуру (процессы *б*, *в*). При этих условиях CO_2 считать идеальным газом.

Решение

- а) Изотермический процесс протекает при постоянной темпера-

туре ($T = \text{const}$). Работа A равновесного процесса расширения определяется формулой $A = \int_{V_1}^{V_2} PdV$. Для идеального газа $PV = \nu RT$ и

$$P = \frac{\nu}{V} RT \quad (\nu - \text{количество идеального газа в молях}). \text{ Отсюда следует,}$$

что $A = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\nu RT}{V} dV = \nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$. По условию задачи $V_2 = 97,832 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Начальный объем V_1 определяем по формуле $V_1 = \frac{\nu RT}{P_1}$, где

$$\nu = \frac{88}{44} = 2 \text{ моль } \text{CO}_2 \quad (44 \text{ г/моль} - \text{молярная масса } \text{CO}_2),$$

$$P_1 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}, \quad T = 298 \text{ К}. \quad \text{Таким образом,}$$

$$V_1 = \frac{2 \cdot 8,314 \cdot 298}{1,013 \cdot 10^5} = 48,916 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3. \quad \text{Отсюда}$$

$$A = 2 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{97,832 \cdot 10^{-3}}{48,916 \cdot 10^{-3}} = 3433,9 \text{ (Дж)}.$$

Учитывая, что при $T = \text{const}$ $P_1 V_1 = P_2 V_2$, получаем $\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$. Так

$$\text{как } \frac{V_2}{V_1} = \frac{97,832 \cdot 10^{-3}}{48,916 \cdot 10^{-3}} = 2, \text{ то } P_2 = \frac{P_1}{2} = \frac{1,013 \cdot 10^5}{2} = 0,5065 \cdot 10^5 \text{ (Па)}.$$

б) Изобарический процесс протекает при постоянном давлении ($P = \text{const}$) и $A = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V_2 - V_1)$. Из уравнения состояния идеального газа при $P = \text{const}$ следует, что $PV_1 = \nu RT_1$ и $PV_2 = \nu RT_2$. Следовательно, $V_1 = \frac{\nu RT_1}{P}$, $V_2 = \frac{\nu RT_2}{P}$, $(V_2 - V_1) = \frac{\nu R}{P}(T_2 - T_1)$ и $A = \nu R(T_2 - T_1)$.

По формуле $A = P(V_2 - V_1)$ рассчитываем работу изобарического расширения 2 моль CO_2 от $V_1 = 48,916 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ до $V_2 = 97,832 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. $A = 1,013 \cdot 10^5 (97,832 \cdot 10^{-3} - 48,916 \cdot 10^{-3}) = 4955,2 \text{ (Дж)}$. Из уравнения

$$A = \nu R(T_2 - T_1) \text{ находим, что } T_2 = \frac{A}{\nu R} + T_1 = \frac{4955,2}{2 \cdot 8,314} + 298 = 596 \text{ (К)}.$$

в) Адиабатическому процессу соответствует условие $Q = 0$. Из первого закона термодинамики ($\Delta U = Q - A$) следует, что работа адиабатического расширения идеального газа ($A = -\Delta U$) происходит за счет уменьшения внутренней энергии, приводящему к уменьшению температуры. Так как $C_V = \frac{dU}{dT}$, то $dU = C_V dT$,

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1) \text{ и } A = -\Delta U = C_V (T_1 - T_2) \text{ (для одного моля}$$

идеального газа). Из уравнений $dU = -\delta A$, $\delta A = PdV$, $dU = C_V dT$ следует, что $C_V dT = -PdV$. Для ν молей идеального газа $PV = \nu RT$,

$$P = \frac{\nu}{V} RT \text{ и } \nu C_V dT = -\frac{\nu RT}{V} dV. \text{ После преобразования получаем}$$

$$C_V \ln \frac{T_2}{T_1} = -R \ln \frac{V_2}{V_1}. \text{ Согласно таблице 44 справочника [7],}$$

$$C_{p,298,CO_2}^\circ = 37,11 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right). \text{ Для идеального газа } C_p^\circ - C_V^\circ = R. \text{ Следова-$$

$$\text{тельно, } C_{V,298,CO_2}^\circ = 37,11 - 8,314 = 28,796 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right) \text{ и}$$

$$28,796 \ln \frac{T_2}{298} = -8,314 \ln \frac{97,832 \cdot 10^{-3}}{48,916 \cdot 10^{-3}}. \text{ Находим, что } T_2 = 244 \text{ К, и ра-}$$

боту адиабатического расширения 2 молей CO_2 рассчитываем по формуле $A = 2 \cdot 28,796(298 - 244) = 3110 \text{ (кДж)}$.

Задача 2

Вычислить тепловой эффект реакции $Ca(OH)_{2(тв)} = CaO_{(тв)} + H_2O_{(газ)}$ при 700 К и давлении $P = 1$ атм. Уравнения температурной зависимости веществ $C_{p,i}^\circ$ взять из справочника [7].

Решение

Выпишем из табл. 44 [7] значения стандартных теплот образования из простых веществ и коэффициенты a , b , c зависимости теплоемкости от температуры соединений, участвующих в реакции:

	Ca(OH) _{2(ТВ)}	CaO _(ТВ)	H ₂ O _(газ)
$\Delta H_{f,298}^{\circ}, \frac{\text{кДж}}{\text{МОЛЬ}}$	-985,12	-635,09	-241,81
a	105,19	49,62	30,00
$b \cdot 10^3$	12,01	4,52	10,71
$c' \cdot 10^{-5}$	-19,00	-6,95	0,33

Тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях ΔH_{298}° можно рассчитать по первому следствию из закона Гесса, используя стандартные теплоты образования участников реакции $\Delta H_{f,298,i}^{\circ}$: тепловой эффект реакции при стандартных условиях ΔH_{298}° равен разности между суммой стандартных теплот образования продуктов реакции и суммой стандартных теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \sum_{\text{продукты}} \nu_i \Delta H_{f,298,i}^{\circ} - \sum_{\text{исходные}} \nu_j \Delta H_{f,298,j}^{\circ},$$

где ν_i и ν_j – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции для продуктов и исходных веществ соответственно. В случае указанной реакции имеем (с учетом табл. 44 [7]):

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= \Delta H_{f,298,\text{CaO}_{(тв)}}^{\circ} + \Delta H_{f,298,\text{H}_2\text{O}_{(газ)}}^{\circ} - \Delta H_{f,298,\text{Ca(OH)}_2(тв)}^{\circ} = \\ &= -635,09 + (-241,81) - (-985,12) = 108,22 \text{ (кДж)}. \end{aligned}$$

Тепловой эффект химической реакции, протекающей при температуре T , рассчитывают по уравнению Кирхгофа:

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

где ΔC_p° – изменение молярной изобарической истинной теплоемкости веществ в результате протекания химической реакции, которое рассчитывают по формуле:

$$\Delta C_p^{\circ} = \sum_{\text{продукты}} \nu_i C_{p,i}^{\circ} - \sum_{\text{исходные}} \nu_j C_{p,j}^{\circ}.$$

Для неорганических веществ зависимость $C_p^{\circ} = f(T)$ часто выражается с помощью уравнения

$$C_p^{\circ} = a + bT + \frac{\tilde{n}'}{T^2},$$

поэтому $\Delta C_p^\circ = \Delta a + \Delta bT + \frac{\Delta \tilde{n}'}{T^2}$, где

$$\Delta a = \sum_{\text{ĩđĩä}} \nu_i a_i - \sum_{\text{èñð}} \nu_j a_j = a_{\text{CaO}_{(\text{òä})}} + a_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{äâç})}} - a_{\text{Ca(OH)}_2(\text{òä})} =$$

$$= 49,62 + 30,00 - 105,19 = -25,57.$$

$$\Delta b = \sum_{\text{ĩđĩä}} \nu_i b_i - \sum_{\text{èñð}} \nu_j b_j = b_{\text{CaO}_{(\text{òä})}} + b_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{äâç})}} - b_{\text{Ca(OH)}_2(\text{òä})} =$$

$$= (4,52 + 10,71 - 12,01)10^{-3} = 3,22 \cdot 10^{-3}.$$

$$\Delta c' = \sum_{\text{ĩđĩä}} \nu_i c'_i - \sum_{\text{èñð}} \nu_j c'_j = c'_{\text{CaO}_{(\text{òä})}} + c'_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{äâç})}} - c'_{\text{Ca(OH)}_2(\text{òä})} =$$

$$= (-6,95 + 0,33 - (-19,00))10^5 = 12,38 \cdot 10^5.$$

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p^\circ dT = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta a dT + \int_{298}^T \Delta b T dT + \int_{298}^T \frac{\Delta c'}{T^2} dT =$$

$$= \Delta H_{298}^\circ + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) + \Delta c' \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) =$$

$$= 108,22 \cdot 10^3 + (-25,57)(700 - 298) + \frac{3,22 \cdot 10^{-3}}{2}(700^2 - 298^2) +$$

$$+ 12,38 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{700} \right) = 108,22 \cdot 10^3 - 10\,279,14 + 3,22 \cdot 10^{-3} \cdot 200\,598 +$$

$$+ 12,38 \cdot 10^5 \cdot 0,001\,927\,128 = 100\,972,57(\text{Äæ}) = 100,97(\text{êÄæ}).$$

В термодинамике принято считать, что если $\Delta H^\circ > 0$, то процесс идет с поглощением теплоты и называется эндотермическим, а если $\Delta H^\circ < 0$, то процесс идет с выделением теплоты и называется экзотермическим. Так как для данной реакции $\Delta H_{700}^\circ > 0$, то реакция является эндотермической.

Задача 3

Вычислить тепловой эффект реакции $2\text{H}_{2(\text{газ})} + \text{CO}_{(\text{газ})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{жид})}$ при 298 К:

- $P = \text{const} = 1 \text{ атм};$
- $V = \text{const}.$

Решение

Выпишем из табл. 44 [7] значения стандартных теплот образования из простых веществ соединений, участвующих в реакции:

$\Delta H_{f,298}^\circ$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$\text{H}_{2(\text{газ})}$	$\text{CO}_{(\text{газ})}$	$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{жид})}$
	0	-110,53	-238,57

Вычислим тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях:

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum_{\text{продукты}} \nu_i \Delta H_{f,298,i}^\circ - \sum_{\text{реагенты}} \nu_j \Delta H_{f,298,j}^\circ = \Delta H_{f,298,\text{CH}_3\text{OH}}^\circ - 2\Delta H_{f,298,\text{H}_2}^\circ - \Delta H_{f,298,\text{CO}}^\circ = -238,57 - 2 \cdot 0 - (-110,53) = -128,04 \text{ (кДж)} = Q_p.$$

$$Q_V = Q_p - \Delta \nu RT.$$

$$\Delta \nu = \sum_{\text{продукты}} \nu_i - \sum_{\text{реагенты}} \nu_j = 0 - 1 - 2 = -3 \text{ (моль)}.$$

$$Q_V = -128,04 \cdot 10^3 - (-3) \cdot 8,314 \cdot 298 = -120\,607 \text{ (Дж)} = -120,61 \text{ (кДж)}.$$

Задача 4

Рассчитать количество теплоты, которое выделится или поглотится при добавлении 1,1 кг воды к раствору, содержащему 8 г CuSO_4 в 900 г воды ($T = 298 \text{ К}$, $P = 1 \text{ атм}$).

Решение

Зная молярную массу CuSO_4 , определим количество моль CuSO_4 в 8 г соли:

$$\nu(\text{CuSO}_4) = \frac{8}{63,546 + 32,06 + 15,999 \cdot 4} = 0,05 \text{ (моль)}.$$

Установим молярную концентрации двух растворов:

$$m_1 = \frac{0,05 \text{ моль}}{0,9 \text{ л H}_2\text{O}} = 0,0556 \frac{\text{моль}}{\text{л H}_2\text{O}},$$

$$m_2 = \frac{0,05 \text{ моль}}{2 \text{ л H}_2\text{O}} = 0,025 \frac{\text{моль}}{\text{л H}_2\text{O}}.$$

Теплота, которая поглощается или выделяется при растворении одного моля вещества в таком количестве растворителя, чтобы обра-

зовался раствор с определенной молярностью m , называется интегральной молярной теплотой растворения (ΔH_m), которая зависит от концентрации образующегося раствора.

Для данных молярных концентраций по таблице 31 [7] находим величины интегральных молярных теплот растворения соли, используя метод линейной интерполяции (графический или аналитический):

$$\Delta H_{m_1} = -68,629 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$\Delta H_{m_2} = -69,225 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Рассчитаем, в каком количестве воды нужно растворить 1 моль CuSO_4 , чтобы получить растворы с молярностями

$$m_1 = 0,0556 \frac{\text{моль}}{\text{кг H}_2\text{O}}, \quad m_2 = 0,025 \frac{\text{моль}}{\text{кг H}_2\text{O}}.$$

Для этого составим пропорции:

$$0,0556 \text{ моль CuSO}_4 - 1 \text{ кг H}_2\text{O}$$

$$1 \text{ моль CuSO}_4 - x \text{ кг H}_2\text{O}$$

$$x = \frac{1}{0,0556} = 17,99 \text{ (кг)}.$$

$$0,025 \text{ моль CuSO}_4 - 1 \text{ кг H}_2\text{O}$$

$$1 \text{ моль CuSO}_4 - y \text{ кг H}_2\text{O}$$

$$y = \frac{1}{0,025} = 40 \text{ (кг)}.$$

Раствор с концентрацией $m_2 = 0,025 \frac{\text{моль}}{\text{кг H}_2\text{O}}$ можно получить в

одну стадию путем растворения 1 моль CuSO_4 в 40 кг H_2O . При этом выделится 69,225 кДж теплоты. Раствор с концентрацией

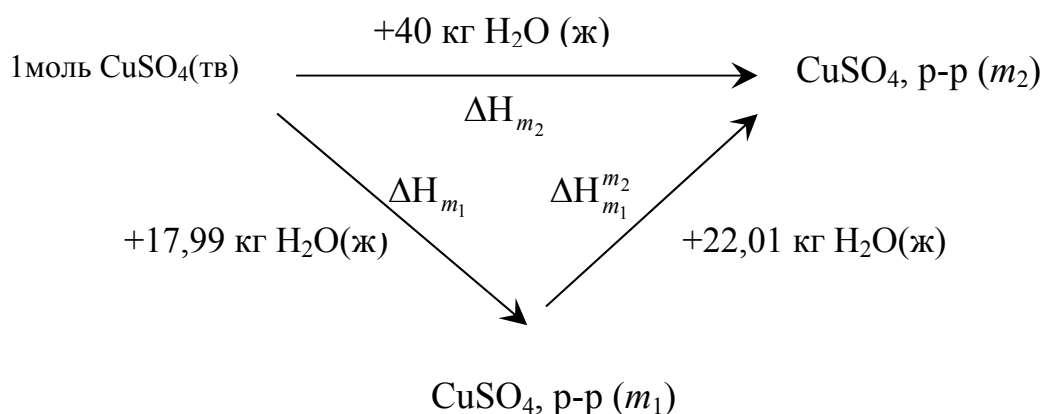
$m_2 = 0,025 \frac{\text{моль}}{\text{кг H}_2\text{O}}$ можно получить и в два этапа. Сначала получаем

раствор с концентрацией $m_1 = 0,0556 \frac{\text{моль}}{\text{кг H}_2\text{O}}$ путем растворения

1 моль CuSO_4 в 17,99 кг H_2O . При этом выделится 68,629 кДж теплоты.

Затем к раствору с $m_1 = 0,0556 \frac{\text{г}}{\text{г H}_2\text{O}}$ добавляем 22,01 кг $(40,0 - 17,99 = 22,01) \text{ H}_2\text{O}$ и получаем раствор с $m_2 = 0,025 \frac{\text{г}}{\text{г H}_2\text{O}}$.

Для определения количества теплоты, выделившейся или поглощенной при таком разбавлении, используем закон Гесса и составляем схему получения раствора с $m_2 = 0,025 \frac{\text{г}}{\text{г H}_2\text{O}}$ вышеуказанным способом.



Из приведенной схемы на основании закона Гесса следует, что $\Delta H_{m_2} = \Delta H_{m_1} + \Delta H_{m_1}^{m_2}$ и $\Delta H_{m_1}^{m_2} = \Delta H_{m_2} - \Delta H_{m_1} = -69,225 - (-68,629) = -0,596 \left(\frac{\text{кДж}}{\text{г}} \right)$.

По условию задачи растворено 0,05 моль CuSO_4 . Следовательно, при разбавлении взятого количества раствора с $m_1 = 0,0556 \frac{\text{г}}{\text{г H}_2\text{O}}$ до концентрации $m_2 = 0,025 \frac{\text{г}}{\text{г H}_2\text{O}}$ выделится теплота в количестве $-0,596 \cdot 0,05 = -0,0298 \text{ (кДж)} = -29,8 \text{ (Дж)}$.

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1.1. Вычислите тепловой эффект реакции $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{тв})} = \text{MgO}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$ при 800 К и давлении $P = 1$ атм. Уравнения температурной зависимости веществ $C_{p,i}^\circ$ взять из справочника [7].

1.2. Определите тепловой эффект реакции $\text{CO}_{(\text{газ})} + 1/2\text{O}_{2(\text{газ})} = \text{CO}_{2(\text{газ})}$ при 500 К. При расчете воспользуйтесь справочными данными [7], в том числе и температурной зависимостью теплоемкостей участников реакции.

1.3. Определите тепловой эффект реакции $\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{тв})} = \text{MgO}_{(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$, протекающей в открытом сосуде при 400 К и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Принять, что теплоемкость $C_{p,i}^\circ$ всех веществ от температуры не зависит и равна $C_{p,298,i}^\circ$. Будет ли и как будет отличаться от этого значения величина теплового эффекта, если реакция будет проходить при той же температуре, но в закрытом сосуде.

1.4. Вычислите тепловой эффект реакции $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{тв})} = \text{NH}_3_{(\text{газ})} + \text{HCl}_{(\text{газ})}$ при 298 К:

а) $P = \text{const} = 1$ атм;

б) $V = \text{const}$.

1.5. При 298 К и давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па испаряются 1 г жидкой воды и 1 г жидкого метанола. Пользуясь справочными данными [7], рассчитайте, для какого из этих веществ и на сколько потребуется больше теплоты на испарение.

1.6. Теплота растворения 1 моль $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 1 моль $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 800 молей H_2O соответственно равны $-18,58$ кДж/моль и $-4,06$ кДж/моль при 298 К и $P = 1$ атм. Найдите при этих условиях теплоту гидратации одноводного гидрата лития.

1.7. Пользуясь справочными данными [7], рассчитайте тепловой эффект ΔH° реакции $2\text{Cl}_{2(\text{газ})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})} = 4\text{HCl}_{(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})}$, протекающей при 728 К при $P = 1$ атм, считая C_p° всех веществ в интервале температур 298–728 К величиной постоянной и равной $C_{p,298}^\circ$.

1.8. Определите изменение энтальпии при нагревании 10 моль газообразного метанола от 400 до 700 К при давлении $1,0133 \cdot 10^5$ Па. Зависимость теплоемкости от температуры возьмите из справочника [7].

КОЛЛОКВИУМ № 2

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

1. Понятие обратимых и необратимых процессов. Второе начало термодинамики. Энтропия и ее физический смысл. Энтропия как критерий направленности процессов в изолированных системах.
2. Расчет изменения энтропии в различных обратимых процессах.
3. Постулат Планка. Абсолютная энтропия. Стандартная энтропия и ее использование для расчета изменения энтропии при протекании различных процессов.
4. Объединенное выражение для первого и второго начала термодинамики. Энергия Гельмгольца (изохорно-изотермический потенциал). Зависимость энергии Гельмгольца от температуры и объема.
5. Энергия Гельмгольца (изобарно-изотермический потенциал). Зависимость энергии Гиббса от температуры и давления.
6. Уравнение Гиббса – Гельмгольца.

Задача 1

Рассчитать тепловой эффект, изменение энтропии и ΔG_T° для реакции $\text{CO}_{(\text{газ})} + 3\text{H}_{2(\text{газ})} = \text{CH}_{4(\text{газ})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$ при $T = 950 \text{ K}$, $P = 1 \text{ атм}$. Принять, что $C_{p,i}^\circ = \text{const} = C_{p,i,298}^\circ$.

Решение

Выпишем из табл. 44 [7] значения стандартных теплот образования из простых веществ, стандартных молярных изобарических истинных теплоемкостей и стандартных молярных энтропий соединений, участвующих в реакции:

	$\text{CO}_{(\text{газ})}$	$\text{H}_{2(\text{газ})}$	$\text{CH}_{4(\text{газ})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$
$\Delta H_{f,298}^\circ$	-110,53	0	-74,85	-241,81
$\frac{\hat{c}_p}{R}$				
$\frac{\hat{s}^\circ}{R}$				

$S_{298}^{\circ}, \frac{\text{Äæ}}{\text{îëü} \cdot \hat{E}}$	197,55	130,52	186,27	188,72
$C_{p,298}^{\circ}, \frac{\text{Äæ}}{\text{îëü} \cdot \hat{E}}$	29,14	28,83	35,71	33,61

Вычислим тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^{\circ} &= \sum_{\text{îðîä}} \nu_i \Delta H_{f,298,i}^{\circ} - \sum_{\text{ëñð}} \nu_j \Delta H_{f,298,j}^{\circ} = \Delta H_{f,298,\text{CH}_4(\text{äâç})}^{\circ} + \Delta H_{f,298,\text{H}_2\text{O}(\text{äâç})}^{\circ} - \\ &- \Delta H_{f,298,\text{CO}(\text{äâç})}^{\circ} - 3\Delta H_{f,298,\text{H}_2(\text{äâç})}^{\circ} = -241,81 - 74,85 + 110,53 = \\ &= -206,13 (\text{êÄæ}). \end{aligned}$$

Изменение энтропии химической реакции, протекающей при стандартных условиях ΔS_{298}° , рассчитывают как разность между суммой стандартных молярных энтропий продуктов реакции и суммой стандартных молярных энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \sum_{\text{îðîä}} \nu_i S_{298,i}^{\circ} - \sum_{\text{ëñð}} \nu_j S_{298,j}^{\circ}.$$

Для реакции $\text{CO}_{(\text{газ})} + 3\text{H}_{2(\text{газ})} = \text{CH}_{4(\text{газ})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$ имеем:

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^{\circ} &= S_{298,\text{CH}_4(\text{äâç})}^{\circ} + S_{298,\text{H}_2\text{O}(\text{äâç})}^{\circ} - S_{298,\text{CO}(\text{äâç})}^{\circ} - 3S_{298,\text{H}_2(\text{äâç})}^{\circ} = \\ &= 186,27 + 188,72 - 197,55 - 3 \cdot 130,52 = -214,12 (\text{Дж/К}). \end{aligned}$$

Рассчитаем изменение стандартной молярной изобарической теплоемкости веществ:

$$\begin{aligned} \Delta C_{p,298}^{\circ} &= \sum_{\text{îðîä}} \nu_i C_{p,298,i}^{\circ} - \sum_{\text{ëñð}} \nu_j C_{p,298,j}^{\circ} = C_{p,298,\text{CH}_4(\text{äâç})}^{\circ} + C_{p,298,\text{H}_2\text{O}(\text{äâç})}^{\circ} - C_{p,298,\text{CO}(\text{äâç})}^{\circ} - \\ &- 3C_{p,298,\text{H}_2(\text{äâç})}^{\circ} = 35,71 + 33,61 - 29,14 - 3 \cdot 28,83 = -46,31 (\text{Дж/К}). \end{aligned}$$

По уравнению Кирхгофа $\Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT$ рассчитаем

тепловой эффект химической реакции, протекающей при температуре 950 К:

$$\begin{aligned} \Delta H_{950}^{\circ} &= \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta C_{p,298}^{\circ} (950 - 298) = -206,13 \cdot 10^3 - 46,31(950 - 298) = \\ &= -236\,324 (\text{Äæ}) = -236,324 (\text{êÄæ}). \end{aligned}$$

Изменение энтропии химической реакции ΔS_T° , протекающей при температуре 950 К, вычисляем по формуле

$$\begin{aligned}\Delta S_{950}^{\circ} &= \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta C_{p,298}^{\circ} \ln(T/298) = -214,12 - 46,31 \cdot \ln(950/298) = \\ &= -267,81 \text{ (Дж/К)}.\end{aligned}$$

Изменение стандартной энергии Гиббса рассчитываем по формуле

$$\begin{aligned}\Delta G_T^{\circ} &= \Delta H_T^{\circ} - T \cdot \Delta S_T^{\circ} \\ \Delta G_{950}^{\circ} &= \Delta H_{950}^{\circ} - 950 \cdot \Delta S_{950}^{\circ} = -236,324 \cdot 10^3 - 950 \cdot (-267,81) = \\ &= 18\,096 \text{ (Дж)} = 18,1 \text{ (кДж)}.\end{aligned}$$

Так как $\Delta G_T^{\circ} > 0$, то реакция может самопроизвольно протекать в обратном направлении при указанных условиях до состояния равновесия ($\Delta G_{950}^{\circ} = 0$).

Задача 2

Вычислить абсолютную энтропию 1 моль газообразного NO_2 при температуре 650 К и давлении $0,835 \cdot 10^5$ Па. При этом полагается, что $C_{p,\text{NO}_2}^{\circ}$ от температуры не зависит и равна $C_{p,298,\text{NO}_2}^{\circ}$.

Решение

Выпишем из табл. 44 [7] значения стандартной молярной истинной изобарической теплоемкости и стандартной молярной энтропии для газообразного NO_2 :

$$\begin{aligned}C_{p,298}^{\circ} &= 36,66 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \\ S_{298}^{\circ} &= 240,06 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.\end{aligned}$$

Абсолютную молярную энтропию 1 моль газа рассчитываем по формуле:

$$\begin{aligned}S_T &= S_{298}^{\circ} + C_{p,298}^{\circ} \ln(T/298) + R \ln \frac{P_1}{P_2} \\ S_{650} &= S_{298}^{\circ} + C_{p,298}^{\circ} \ln(T/298) + R \ln \frac{P_1}{P_2} = 240,06 + 36,66 \cdot \ln(650/298) + \\ &+ 8,314 \cdot \ln \frac{1,013 \cdot 10^5}{0,835 \cdot 10^5} = 270,26 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.\end{aligned}$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

2.1. Вычислите абсолютную энтропию 1 моль газа C_6H_5Cl при температуре 485 К и давлении 1550 Па.

2.2. Определите изменение энтропии при нагревании 3 молей хлороформа $CHCl_3$ от температуры 313 К до 353 К при $P = 1$ атм и последующем уменьшении давления до 0,45 атм. Температура кипения хлороформа при $P = 1$ атм равна 334,3 К. Считать, что теплоемкость $CHCl_3$ не зависит от температуры $C_{p,i,298}^\circ$, а величина $\Delta H_{\text{энт}}^\circ$ зависит от температуры. Для расчета $\Delta H_{\text{энт}, 298}^\circ$ и $\Delta H_{\text{энт}, 334,3}^\circ$ воспользуйтесь справочными данными.

2.3. Рассчитайте тепловой эффект, изменение энтропии и ΔG_T° для реакции $C_6H_6(\text{жид}) + 3H_2(\text{газ}) = C_6H_{12}(\text{газ})$ при $P = 1$ атм и $T = 350$ К. Принять, что $C_{p,i}^\circ = \text{const} = C_{p,i,298}^\circ$.

КОЛЛОКВИУМ № 3

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

1. Понятие о химическом потенциале, его физический смысл.
2. Химический потенциал идеального и реального газа.
3. Уравнение изотермы химической реакции.
4. Константа химического равновесия. Способы выражения константы равновесия для гомогенных и гетерогенных реакций. Вычисление состава равновесной смеси, выхода продукта, степени превращения исходных веществ.
5. Связь константы равновесия со стандартными термодинамическими характеристиками реакции.
6. Зависимость константы равновесия от температуры. Уравнение изобары химической реакции.
7. Влияние давления, температуры, введения газообразных инертных примесей на химическое равновесие (принцип Ле-Шателье).

Задача 1

Для реакции $\text{CO}_{2(\text{газ})} + \text{H}_{2(\text{газ})} = \text{CO}_{(\text{газ})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$ при $T = 700 \text{ К}$ считать K_P, K_C . При расчетах воспользоваться значениями $C_{p,298}^\circ$ веществ. По уравнению изотермы химической реакции рассчитать ΔG_{700} , если начальные давления газообразных веществ равны $P_{0,\text{CO}_{2(\text{газ})}} = 0,7 \text{ атм}$, $P_{0,\text{H}_{2(\text{газ})}} = 0,3 \text{ атм}$, $P_{0,\text{CO}_{(\text{газ})}} = 0,1 \text{ атм}$, $P_{0,\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}} = 0,15 \text{ атм}$. Определить равновесный выход CO , равновесную степень превращения CO_2 .

Решение

Выпишем из табл. 44 [7] значения стандартных теплот образования из простых веществ, стандартных молярных изобарических истинных теплоемкостей и стандартных молярных энтропий соединений, участвующих в реакции:

	$\text{CO}_{2(\text{газ})}$	$\text{H}_{2(\text{газ})}$	$\text{CO}_{(\text{газ})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$
$\Delta H_{f,298}^\circ, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	-393,51	0	-110,53	-241,81
$S_{298}^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	213,66	130,52	197,55	188,72
$C_{p,298}^\circ, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	37,11	28,83	29,14	33,61

Вычислим тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях:

$$\Delta H_{298}^\circ = \sum_{\text{продукты}} \nu_i \Delta H_{f,298,i}^\circ - \sum_{\text{реагенты}} \nu_j \Delta H_{f,298,j}^\circ = \Delta H_{f,298,\text{CO}_{(\text{газ})}}^\circ + \Delta H_{f,298,\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}}^\circ - \Delta H_{f,298,\text{CO}_{2(\text{газ})}}^\circ - \Delta H_{f,298,\text{H}_{2(\text{газ})}}^\circ = -110,53 - 241,81 + 393,51 = 41,17 \text{ (кДж)}.$$

Рассчитаем изменение энтропии химической реакции, протекающей при стандартных условиях, ΔS_{298}° :

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ &= S_{298,\text{CO}_{(\text{газ})}}^\circ + S_{298,\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}}^\circ - S_{298,\text{CO}_{2(\text{газ})}}^\circ - S_{298,\text{H}_{2(\text{газ})}}^\circ = \\ &= 197,55 + 188,72 - 213,66 - 130,52 = 42,09 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{К}} \right). \end{aligned}$$

Рассчитаем изменение стандартной молярной изобарической теплоемкости веществ:

$$\Delta C_{p,298}^{\circ} = \sum_{\text{вещ}} \nu_i C_{p,298,i}^{\circ} - \sum_{\text{вещ}} \nu_j C_{p,298,j}^{\circ} = C_{p,298,\text{CO}}^{\circ} + C_{p,298,\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - C_{p,298,\text{CO}_2}^{\circ} - C_{p,298,\text{H}_2}^{\circ} = 29,14 + 33,61 - 37,11 - 28,83 = -3,19 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right).$$

По уравнению Кирхгофа рассчитаем тепловой эффект химической реакции, протекающей при температуре 700 К:

$$\Delta H_{700}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta C_{p,298}^{\circ} (700 - 298) = 41,17 \cdot 10^3 - 3,19(700 - 298) = 39887,6 \text{ (Дж)} = 39,89 \text{ (кДж)}.$$

Определим изменение энтропии химической реакции ΔS_T° , протекающей при температуре 700 К:

$$\Delta S_{700}^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta C_{p,298}^{\circ} \ln(T/298) = 42,09 - 3,19 \cdot \ln(700/298) = 39,37 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right).$$

Рассчитаем изменение стандартной энергии Гиббса:

$$\Delta G_{700}^{\circ} = \Delta H_{700}^{\circ} - 700 \cdot \Delta S_{700}^{\circ} = 39887,6 - 700 \cdot 39,37 = 12328,6 \text{ (Дж)} = 12,3 \text{ (кДж)}.$$

Так как $\Delta G_T^{\circ} > 0$, то реакция может самопроизвольно протекать в обратном направлении при указанных условиях.

$$\Delta G_{700}^{\circ} = -RT \ln K_p$$

$$K_p = e^{\frac{-\Delta G_{700}^{\circ}}{RT}} = e^{\frac{-12328,6}{8,314 \cdot 700}} = 0,12.$$

$$K_C = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta \nu}} = \frac{0,12}{(0,082 \cdot 700)^0} = 0,12 = K_p \text{ (так как для рассматриваемой реакции } \Delta \nu = 0.)$$

Для того чтобы установить, в каком направлении будет протекать реакция при условиях, отличающихся от стандартных ($P_{0,i} \neq 1$), рассчитывают величину ΔG_T по уравнению изотермы химической реакции:

$$\Delta G_T = \Delta G_T^{\circ} + RT \ln \frac{\prod P_{0,i}^{\nu_i}}{\prod P_{0,j}^{\nu_j}},$$

где ΔG_T – изменение энергии Гиббса реакции, Дж;

R – универсальная газовая постоянная (в этом уравнении

$R = 8,314 \text{ Дж/К}$;

$\prod P_{0,i}^{\nu_i}$ – произведение начальных парциальных давлений продуктов реакции $P_{0,i}$, взятых в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам ν_i ;

$\prod P_{0,j}^{\nu_j}$ – произведение начальных парциальных давлений исходных веществ $P_{0,j}$, взятых в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам ν_j .

При проведении расчетов необходимо учитывать, что в выражения $\prod P_{0,i}^{\nu_i}$ и $\prod P_{0,j}^{\nu_j}$ подставляют начальные парциальные давления реагентов только газообразных участников реакции.

$$\Delta G_{700} = 12\,328,6 + 8,314 \cdot 700 \ln \frac{0,1^1 \cdot 0,15^1}{0,7^1 \cdot 0,3^1} = 12\,328,6 - 15\,358,78 = -3030 \text{ (Дж)}.$$

Так как $\Delta G_{700} < 0$, то реакция при заданных начальных парциальных давлениях реагентов и температуре 700 К может протекать самопроизвольно в прямом направлении.

Обозначим через ΔP количество веществ (в единицах давления), прореагировавших к моменту наступления равновесия:

$$\Delta P_{\text{CO}} = \Delta P_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta P_{\text{CO}_2} = \Delta P_{\text{H}_2} = x \text{ (атм)}.$$

Тогда равновесные парциальные давления участников реакции равны (в атм):

$$P_{\text{CO}_2} = 0,7 - x, P_{\text{H}_2} = 0,3 - x, P_{\text{CO}} = 0,1 + x, P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,15 + x,$$

$$K_P = \left(\frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}} \right)_{\text{равн}} = \frac{(0,1 + x)(0,15 + x)}{(0,7 - x)(0,3 - x)} = 0,12,$$

$$\frac{0,015 + 0,1x + 0,15x + x^2}{0,21 - 0,7x - 0,3x + x^2} = 0,12,$$

$$0,88x^2 + 0,37x - 0,0102 = 0,$$

Дискриминант квадратного уравнения рассчитывают по формуле:

$$D = (0,37)^2 - 4 \cdot 0,88 \cdot (-0,0102) = 0,172\,804.$$

Корни квадратного уравнения:

$$x_1 = \frac{-0,37 + \sqrt{0,172804}}{2 \cdot 0,88} = 0,026,$$

$$x_2 = \frac{-0,37 - \sqrt{0,172804}}{2 \cdot 0,88} = -0,446.$$

Из рассчитанных величин выбираем $x = 0,026$ (атм).

Определим равновесный выход CO:

$$P_{\text{CO}_2} = 0,7 - 0,026 = 0,674 \text{ (àì)}, \quad P_{\text{H}_2} = 0,3 - 0,026 = 0,274 \text{ (àì)},$$

$$P_{\text{CO}} = 0,1 + 0,026 = 0,126 \text{ (àì)}, \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = 0,15 + 0,026 = 0,176 \text{ (àì)}.$$

$$x_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{CO}}}{\sum P_i} 100\% = \frac{0,126}{0,126 + 0,176 + 0,674 + 0,274} 100\% = 10,1\%.$$

Определим равновесную степень превращения CO₂:

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{\Delta P_{\text{CO}_2}}{P_{0, \text{CO}_2}} 100\% = \frac{0,026}{0,7} 100\% = 3,7\%.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

3.1. При некоторой температуре парциальные давления CO₂, H₂, CO и H₂O_(газ) в состоянии равновесия соответственно равны 0,116, 0,484, 0,200, 0,200 атм. Определите:

а) константу равновесия реакции $\text{CO}_{(\text{газ})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})} = \text{CO}_2_{(\text{газ})} + \text{H}_2_{(\text{газ})}$;

б) число молей водорода, находящегося в равновесии с 15 молями CO, 15 молями H₂O и 65,15 молями CO₂.

3.2. При какой температуре константа равновесия реакции $\text{CO}_{(\text{газ})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})} = \text{CO}_2_{(\text{газ})} + \text{H}_2_{(\text{газ})}$ равна 27,56, если при $T = 1080$ К константа равновесия $K_p = 1$. Тепловой эффект реакции принять равным $\Delta H^\circ = 41,164$ кДж и не зависящим от температуры.

3.3. Гетерогенная реакция $2\text{CuCl}_{(\text{тв})} + \text{H}_2_{(\text{газ})} = 2\text{HCl}_{(\text{газ})} + 2\text{Cu}_{(\text{тв})}$ протекает при 673 К и $P = 1$ атм. Определите ΔG_{298}° , ΔG_0° и K_p при 673 К.

3.4. При 1000 К общее равновесное давление идеальных газов, взаимодействующих по уравнению $\text{CH}_4_{(\text{газ})} = \text{C}_{(\text{графит})} + 2\text{H}_2_{(\text{газ})}$, равно 1 атм. Найдите K_p , K_x и степень диссоциации метана, используя необходимые справочные данные.

3.5. Рассчитайте K_p реакции $N_2O_{4(г)} = 2NO_{2(г)}$ при $T = 350$ К. По уравнению изотермы химической реакции рассчитайте ΔG_{350} , если начальные парциальные давления газообразных веществ равны $P_{0, N_2O_4} = 3,8 \cdot 10^4$ Па, $P_{0, NO_2} = 5,1 \cdot 10^3$ Па. Сделать вывод о направлении протекания реакции. Определить равновесный выход NO_2 в данных условиях.

КОЛЛОКВИУМ № 4

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ

1. Понятие «фаза», «компонент», «степень свободы».
2. Основное условие термодинамического равновесия в гетерогенных системах (вывод этого условия).
3. Правило фаз Гиббса, его термодинамическое обоснование и применение для анализа в одно- и многокомпонентных системах.
4. Диаграммы состояния однокомпонентных систем.
5. Связь между равновесным давлением, изменением объема и теплотой фазового перехода. Уравнение Клапейрона – Клаузиуса.
6. Графический способ изображения состава двухкомпонентных систем. Правило рычага. Понятие коноды (ноды).
7. Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем с кристаллизацией чистых компонентов (диаграмма эвтектического типа), с образованием конгруэнтно и инконгруэнтно плавящихся химических соединений.
8. Диаграммы плавкости двухкомпонентных систем с неограниченной взаимной растворимостью в твердом состоянии и ограниченной растворимостью в твердом состоянии (эвтектического типа и с перитектической точкой).
9. Графический способ изображения состава трехкомпонентных систем.
10. Диаграмма состояния тройной системы с кристаллизацией чистых компонентов (тройная система с наличием тройной эвтектики).
11. Диаграмма растворимости двух солей с общим ионом.
12. Кривые охлаждения (нагрева). Принцип непрерывности, принцип соответствия Н. С. Курнакова.

Задача 1

Пользуясь справочными табличными данными (табл. 24) [7], найти энтальпии испарения ($\Delta H_{\text{исп}}$), сублимации ($\Delta H_{\text{суб}}$) и плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$) брома.

Решение

В табл. 24 находим температуру плавления брома $t_{\text{пл}} = -7,3^\circ\text{C}$.

Следовательно, все данные для $t < -7,3^\circ\text{C}$ относятся к возгонке, а для $t > -7,3^\circ\text{C}$ – к испарению брома.

Для нахождения энтальпий испарения и сублимации необходимо воспользоваться уравнением Клапейрона – Клаузиуса:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{д.и}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

откуда
$$\Delta H_{\text{д.и}} = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{P_2}{P_1}}{T_2 - T_1}.$$

Для этого необходимо располагать данными о давлении насыщенного пара над жидким и твердым бромом при двух различных температурах.

1. Для определения энтальпии сублимации возьмем, например, следующие данные:

$$t_1 = -25^\circ\text{C} (T_1 = 248 \text{ К}); P_1 = 10 \text{ мм рт.ст.}$$

$$t_2 = -16,8^\circ\text{C} (T_2 = 256,2 \text{ К}); P_2 = 20 \text{ мм рт.ст.}$$

$$\text{Тогда } \Delta H_{\text{суб}} = \frac{8,314 \cdot 248 \cdot 256,2 \cdot \ln \frac{20}{10}}{256,2 - 248} = 44\,653 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right).$$

2. Для определения энтальпии испарения выберем, например, следующие данные:

$$t_1 = 9,3^\circ\text{C} (T_1 = 282,3 \text{ К}); P_1 = 100 \text{ мм рт.ст.}$$

$$t_2 = 24,3^\circ\text{C} (T_2 = 297,3 \text{ К}); P_2 = 200 \text{ мм рт.ст.}$$

$$\text{Тогда } \Delta H_{\text{эф}} = \frac{8,314 \cdot 282,3 \cdot 297,3 \cdot \ln \frac{200}{100}}{297,3 - 282,3} = 32\,244 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right).$$

Энтальпию плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ можно найти из соотношения

$$\Delta H_{\text{исп}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{эф}},$$

$$\text{откуда } \Delta H_{\text{пл}} = \Delta H_{\text{исп}} - \Delta H_{\text{эф}} = 44\,653 - 32\,244 = 12\,409 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \right).$$

Заметим, что энтальпии испарения и сублимации можно определить и графически из температурных зависимостей давления насыщенного пара над жидким и твердым бромом:

$$\ln P = \text{const} - \frac{\Delta H_{\text{д.л}}}{R} \frac{1}{T}.$$

Задача 2

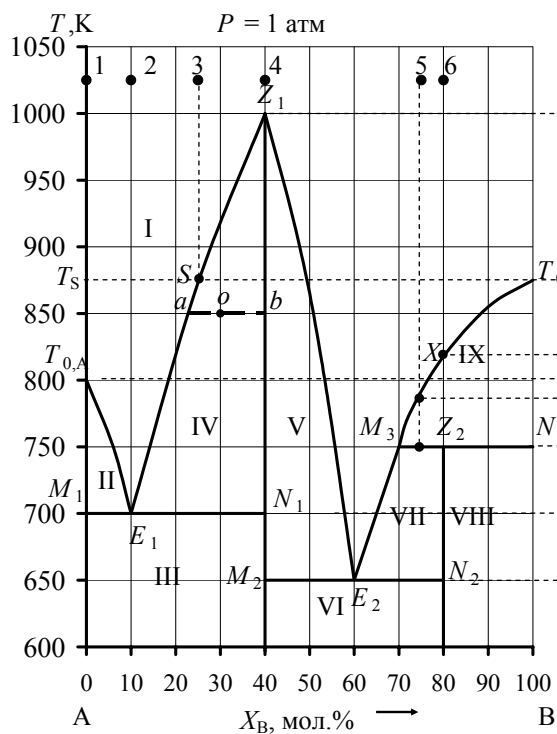


Рис. 1. Диаграмма плавкости двойной системы А–В

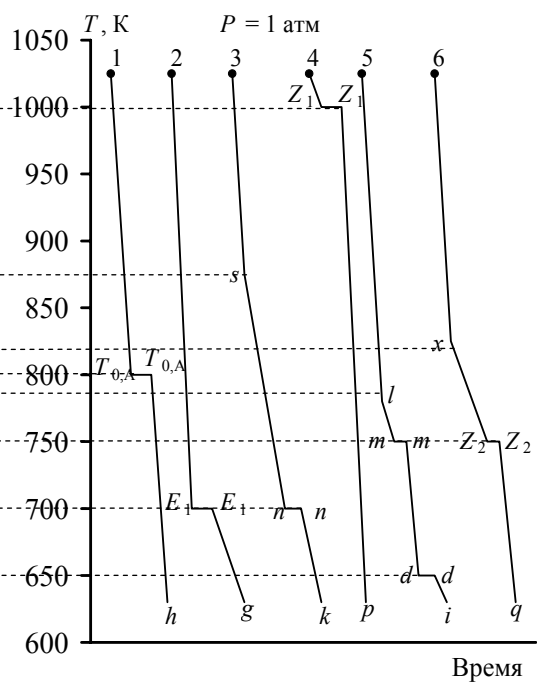


Рис. 2. Кривые охлаждения двойной системы А–В

Дать общую характеристику приведенной диаграммы состояния (рис. 1). Найти температуры плавления чистых компонентов А и В. Указать, сколько соединений образуется в данной системе, какова их химическая формула, каковы температуры их плавления и состав расплава, находящегося в равновесии с твердой фазой соответствующего соединения. Какие фазы находятся в равновесии в областях I–IX. Указать, какие фазовые превращения будут происходить при охлаждении фаз, имеющих состав, заданный точками 1–7 (постройте кривые охлаждения). Рассчитать, сколько молей компонента А и компонента В будет находиться в расплаве и в твердой фазе, если смесь, содержащую 14 молей компонента А и 6 молей компонента В, нагреть до температуры 850 К.

Решение

Общая характеристика системы. Приведенная диаграмма показывает, что компоненты А и В образуют два химических соединения. Одно соединение плавится конгруэнтно, другое – инконгруэнтно. В системе отсутствуют области существования твердых растворов. Компоненты А, В и образующиеся химические соединения кристаллизуются в чистом виде. Компонент А и конгруэнтно плавящееся соединение образуют эвтектику E_1 , конгруэнтно плавящееся соединение и инконгруэнтно плавящееся соединение образуют эвтектику E_2 .

1. Компонент А плавится при температуре $T = T_{0,A} = 800 \text{ } \hat{E}$, компонент В – при температуре $T = T_{0,B} = 875 \text{ } \hat{E}$.

2. Состав одного химического соединения: 60 мол. % А и 40 мол. % В. В этом соединении соотношение молей компонентов А и В равно $\frac{60}{40} = \frac{3}{2}$, и состав второго соединения выражается формулой A_3B_2 . Состав второго соединения: 20 мол. % А и 80 мол. % В. У этого химического соединения молярное соотношение компонентов А и В равно $\frac{20}{80} = \frac{1}{4}$. Отсюда следует, что состав второго соединения выражается формулой AB_4 . Соединение A_3B_2 плавится конгруэнтно (без разложения) при температуре 1000 К, и образующийся при плавлении расплав (точка Z_1) имеет такой же состав, как и твердая фаза соединения A_3B_2 . В связи с этим для этого состояния двухкомпонентной сис-

темы А–В, выражаемого фигуративной точкой Z_1 , число компонентов уменьшается на 1, система становится однокомпонентной (состоит из соединения A_3B_2), и соединение A_3B_2 плавится при постоянной температуре (число степеней свободы $f = 1 - 2 + 1 = 0$). Соединение AB_4 плавится инконгруэнтно (с разложением) по перитектической реакции $AB_{4(ТВ)} \rightarrow L$ (расплав состава точки M_3) + $B_{(ТВ)}$. При плавлении образуется расплав, обогащенный компонентом А за счет выделения в отдельную фазу кристаллов компонента В. Состав этого расплава отличается от состава соединения AB_4 , и при инконгруэнтном плавлении он не меняется, в равновесии находятся 3 фазы, число степеней свободы равняется 0 ($f = 2 - 3 + 1 = 0$), и инконгруэнтное плавление AB_4 протекает при постоянной температуре 750 К.

3. Области: I – расплав; II – $A_{(ТВ)} +$ расплав; III – $A_{(ТВ)} + A_3B_{2(ТВ)}$; IV – расплав + $A_3B_{2(ТВ)}$; V – $A_3B_{2(ТВ)} +$ расплав; VI – $A_3B_{2(ТВ)} + AB_{4(ТВ)}$; VII – расплав + $AB_{4(ТВ)}$; VIII – $AB_{4(ТВ)} + B_{(ТВ)}$; IX – расплав + $B_{(ТВ)}$.

4. Расплав 1. Исходное состояние расплава на диаграмме изображается фигуративной точкой I , которой отвечает температура 1025 К и соответствует составу чистого вещества А, система является однокомпонентной, число степеней свободы рассчитывают по формуле $f = 1 - 1 + 1 = 1$. Участок кривой охлаждения $I \dot{O}_{0,A}$ – охлаждение жидкого А: $f = 1 - 1 + 1 = 1$. Произвольно можно изменять температуру расплава. При температуре $\dot{O}_{0,A}$ компонент А начинает кристаллизоваться. При этой температуре и заданном давлении в равновесии находятся 2 фазы: расплав и кристаллы А, число степеней свободы равняется 0 ($f = 1 - 2 + 1 = 0$), система находится в нонвариантном состоянии, и пока протекает процесс кристаллизации, температура не изменяется. Поэтому на кривой охлаждения наблюдается температурная остановка (участок $\dot{O}_{0,A} \dot{O}_{0,A}$). Когда компонент А полностью закристаллизуется и останется одна твердая фаза, система становится опять моновариантной: $f = 1 - 1 + 1 = 1$. Следовательно, температура начнет понижаться (участок $\dot{O}_{0,A} h$).

Расплав 2. Он имеет состав эвтектики E_1 , и его фигуративная точка 2 на диаграмме состояния находится в однофазной области I, для которой число степеней свободы равняется 2 ($f = 2 - 1 + 1 = 2$), т. е. независимо могут меняться 2 параметра (температура, состав). Однако так как состав расплава задан точкой 2 и при охлаждении до

эвтектической температуры 700 К он не меняется, то фактически может меняться только температура. На кривой охлаждения расплава 2 этому процессу охлаждения соответствует участок $2E_1$. При достижении температуры эвтектики из расплава одновременно начинают кристаллизоваться компонент А и соединение A_3B_2 , система становится трехфазной и нонвариантной: $f = 2 - 3 + 1 = 0$. Это означает, что расплав состава E_1 , твердый А и твердый A_3B_2 могут находиться в равновесии при одной единственной температуре. Пока весь расплав не закристаллизуется, на кривой охлаждения будет наблюдаться температурная остановка (E_1E_1). После этого система станет опять двухфазной (кристаллы А, A_3B_2) и моновариантной: $f = 2 - 2 + 1 = 1$, температура начнет понижаться в соответствии с отрезком E_1g .

Расплав 3. Содержит 25 мол. % В. На диаграмме состояния системы видно, что при понижении температуры этого расплава от 1025 К до температуры точки S (875 К), расположенной на кривой ликвидус Z_1E_1 , фигуративная точка, перемещаясь по вертикальной прямой $3S$, находится в однофазной области I дивариантного состояния ($f = 2 - 1 + 1 = 2$). Это означает, что в определенных пределах, не изменяя числа фаз в системе, можно изменять независимо друг от друга температуру и состав расплава, но так как для фигуративной точки 3 состав определен, то для этой фигуративной точки число степеней свободы равно 1, на кривой охлаждения этому процессу охлаждения отвечает участок $3s$. При достижении температуры T_s (875 К), при которой состояние системы изображается фигуративной точкой S , расплав становится насыщенным по отношению к A_3B_2 , появляются первые кристаллы A_3B_2 , и система становится двухфазной и моновариантной: $f = 2 - 2 + 1 = 1$. При кристаллизации A_3B_2 выделяется теплота, и скорость охлаждения уменьшается, на кривой охлаждения в точке s появляется излом – участок sn . При моновариантном состоянии системы произвольно можно изменять только один из двух параметров – температуру или состав расплава. При произвольном изменении температуры от 875 К до эвтектической температуры 700 К каждой температуре соответствует определенный состав расплава, находящегося в равновесии с кристаллами химического соединения A_3B_2 . При этом состав расплава будет изменяться по кривой ликвидус от состава точки S до состава эвтектики E_1 . При достижении эвтектической температуры система становится трехфазной (в равновесии находятся кристаллы A_3B_2 , вещества А и расплав эвтектического состава E_1) и

нонвариантной: $f = 3 - 3 = 0$. Это означает, что расплав состава E_1 , кристаллы А и A_3B_2 могут одновременно существовать при одной-единственной температуре. Пока весь расплав не закристаллизуется, на кривой охлаждения будет наблюдаться температурная остановка (nn). После этого система станет двухфазной и моновариантной: $f = 3 - 2 = 1$ (кристаллы А и химического соединения A_3B_2), температура начнет понижаться в соответствии с отрезком nk на кривой охлаждения.

Расплав 4. Состав расплава соответствует составу твердой фазы соединения A_3B_2 , плавящегося конгруэнтно, и число компонентов понижается на 1, т. е. система становится однокомпонентной. Термодинамически расплав 4 подобен расплаву 1. Температурная остановка на участке Z_1Z_1 соответствует нонвариантному равновесию – процессу кристаллизации A_3B_2 : $f = 1 - 2 + 1 = 0$.

Расплав 5. Содержит 75 мол. % В. Исходное состояние изображается фигуративной точкой 5, расположенной на диаграмме состояния в однофазной области I. При произвольном охлаждении расплава от точки 5 ($T = 1025$ К) до точки L ($T = 780$ К), расположенной на кривой ликвидус $\dot{O}_{0,B}M_3$, состав расплава не меняется. На кривой охлаждения это соответствует участку $5l$. При достижении температуры, соответствующей точке L (780 К), расплав будет насыщенным по отношению к компоненту В, и из него начнут выпадать кристаллы В. При этом выделяется теплота, и скорость охлаждения расплава замедляется, что на кривой охлаждения отразится изломом в точке l . Система становится двухфазной (расплав, кристаллы В) и моновариантной ($f = 2 - 2 + 1 = 1$). При произвольном изменении температуры (на кривой охлаждения – участок lm) состав расплава изменяется по кривой ликвидус от состава точки L до состава точки M_3 , отвечающей температуре перитектического превращения и перитектическому составу расплава. При достижении температуры перитектического превращения 750 К (на диаграмме состояния – горизонтальная прямая $M_3Z_2N_3$) состояние системы изображается фигуративной точкой M , расположенной левее точки Z_2 , отвечающей составу химического соединения AB_4 . При температуре расплава 5, равной 750 К, в равновесии еще находятся кристаллы компонента В и расплав состава точки M_3 . Количество кристаллов В пропорционально длине отрезка M_3M , а количество расплава – длине отрезка MN_3 . Однако из расплава, соответствующего точке M_3 , начинают выпадать кристаллы соединения AB_4 , в котором

компонента В больше, чем в расплаве M_3 . Для восстановления равновесного состава расплава точки M_3 происходит растворение ранее выпавших кристаллов В, и из этого расплава снова выпадают кристаллы AB_4 . Кристаллизация AB_4 по перитектической реакции $L_{(0.6\text{A}0.4\text{B}, 0.6\text{A}0.4\text{B})} + S_B \rightarrow S_{AB_4}$ протекает при постоянной температуре, так как в равновесии находятся 3 фазы, и число степеней свободы равняется 0 ($f = 2 - 3 + 1 = 0$).

На кривой охлаждения протекание такого неинвариантного процесса кристаллизации AB_4 изображается горизонтальным участком *mt*. Кристаллизация AB_4 протекает до тех пор, пока не исчезнет хотя бы одна или одновременно обе фазы ($L(\cdot)M_3, S_B$). При кристаллизации AB_4 из расплава 5, охлажденного до перитектической температуры (на диаграмме состояния системы фигуративная точка *M*), сначала полностью исчезают кристаллы В, и система становится двухфазной (L, S_{AB_4}) и моновариантной ($f = 2 - 2 + 1 = 1$). При дальнейшем понижении температуры от перитектической (750 К) до температуры кристаллизации эвтектики E_2 (650 К) состав расплава изменяется по кривой ликвидус от точки M_3 до E_2 , и из него выпадают кристаллы соединения AB_4 . В этом интервале температур в равновесии находятся 2 фазы, и число степеней свободы равно 1 ($f = 2 - 2 + 1 = 1$). На кривой охлаждения такому моновариантному процессу кристаллизации AB_4 отвечает участок *md*. При достижении температуры 650 К состав расплава становится эвтектическим (E_2), и из него одновременно начнут выпадать кристаллы химических соединений A_3B_2, AB_4 . В равновесии находятся 3 фазы (расплав состава E_2 , кристаллы A_3B_2, AB_4), число степеней свободы равно 0 ($f = 2 - 3 + 1 = 0$), и, пока идет процесс кристаллизации, температура остается постоянной. На кривой охлаждения это отображается появлением горизонтального участка *dd*. При исчезновении расплава система становится двухфазной ($S_{A_3B_2}, S_{AB_4}$), и число степеней свободы увеличивается до 1 ($f = 2 - 2 + 1 = 1$). На кривой охлаждения температура уменьшается (участок *di*).

Расплав 6. Содержит 80 мол. % В и соответствует составу химического соединения AB_4 . Исходное состояние изображается фигуративной точкой 6, расположенной на диаграмме состояния в однофазной области I. При произвольном охлаждении расплава от точки 6 ($T = 1025$ К) до точки X ($T = 820$ К), расположенной на кривой ликви-

дус $\dot{O}_{0,B}M_3$, состав расплава не меняется. На кривой охлаждения расплава b это соответствует участку bx . При достижении температуры точки X (820 К), расположенной на кривой ликвидус $\dot{O}_{0,B}M_3$, из расплава b начнут выпадать кристаллы вещества В, и при дальнейшем понижении температуры от 820 К до температуры перитектической реакции (750 К) состав расплава изменяется по кривой ликвидус от точки X до точки M_3 за счет выпадения кристаллов В. На кривой охлаждения это соответствует участку xZ_2 . При достижении температуры перитектической реакции (750 К) в равновесии сначала находятся две фазы (расплав состава точки M_3 и кристаллы В), но затем из расплава состава M_3 по перитектической реакции при постоянной температуре ($f = 0$) образуются кристаллы AB_4 , и в равновесии находятся 3 фазы (L, S_B, S_{AB_4}). На кривой охлаждения это соответствует горизонтальному участку Z_2Z_2 . В самом начале протекания процесса перитектической кристаллизации соединения AB_4 соотношение количеств фаз расплава состава точки M_3 и ранее выпавших кристаллов В таково, что израсходуются они одновременно. После завершения процесса кристаллизации система будет состоять из одной фазы (кристаллы соединения AB_4), состав которой не меняется, и для температур ниже перитектической систему следует считать однокомпонентной, находящейся в моновариантном состоянии ($f = 1 - 1 + 1 = 1$). На кривой охлаждения произвольное понижение температуры изображается участком Z_2q .

5. Определим состав системы в целом:

$$m_0 = m_A + m_B = 14 + 6 = 20 \text{ (гмоль)}.$$

В системе содержится:

$$\frac{m_A}{m_0} \cdot 100 \text{ гмоль. \%} = \frac{14}{20} \cdot 100 \text{ гмоль. \%} = 70 \text{ гмоль. \%} \text{ компонента А,}$$

$$\frac{m_B}{m_0} \cdot 100 \text{ гмоль. \%} = \frac{6}{20} \cdot 100 \text{ гмоль. \%} = 30 \text{ гмоль. \%} \text{ компонента В.}$$

Находим на диаграмме положение фигуративной точки системы по точке пересечения изотермы $T = 850$ К и перпендикуляра к оси составов из точки, соответствующей 30 мол. % В. Обозначим точку пересечения буквой o . Фигуративная точка o лежит в двухфазной области IV – расплав и кристаллы A_3B_2 .

Проводим через точку o коноду, т. е. прямую, параллельную оси составов, до пересечения с граничными линиями. Получаем коноду aob . Пересечение коноды с правой граничной линией (точка b) находится на ординате состава химического соединения A_3B_2 в твердом состоянии. Пересечение коноды aob с кривой ликвидус Z_1E_1 – точка a – является фазовой точкой расплава. По точкам a и b определяем составы равновесных фаз: в расплаве – 22 мол. % В и 78 мол. % А, в твердой фазе – 40 мол. % В и 60 мол. % А.

По правилу рычага определяем массы равновесных фаз $m_{(ж)}$, $m_{(A_3B_2)}$. Вначале находим длины плеч рычага:

$$\text{плечо } ao = 30 - 22 = 8 \text{ (мол. \%)},$$

$$\text{плечо } ob = 40 - 30 = 10 \text{ (мол. \%)},$$

$$\text{отрезок } ab = 40 - 22 = 18 \text{ (мол. \%)}.$$

Из правила рычага $m_{(ж)} \cdot ao = m_{(A_3B_2)} \cdot ob$ следует, что молярная доля расплава $x_{(ж)}$ и соединения A_3B_2 $x_{(A_3B_2)}$ равна:

$$x_{(ж)} = \frac{ob}{ab} = \frac{10}{18} = 0,5556,$$

$$x_{(A_3B_2)} = \frac{ao}{ab} = \frac{8}{18} = 0,4444.$$

Отсюда вытекает, что $m_{(ж)} = 0,5556 \cdot 20 = 11,11$ г,

$$m_{(A_3B_2)} = 0,4444 \cdot 20 = 8,89 \text{ г}.$$

Находим содержание компонента А в расплаве: $0,78 \cdot 11,11 = 8,666$ (г); содержание компонента В в расплаве: $0,22 \cdot 11,11 = 2,444$ (г).

Находим содержание компонента А в твердой фазе: $0,6 \cdot 8,89 = 5,334$ (г); содержание компонента В в твердой фазе: $0,4 \cdot 8,89 = 3,556$ (г).

Сделаем проверку. Так как первоначальное количество компонента А в смеси равнялось 14 молей, то суммарное его содержание в обеих равновесных фазах также должно равняться 14 молей. Действительно: $8,666 + 5,334 = 14$ (г).

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

4.1. Дайте общую характеристику приведенной диаграммы плавкости двойной системы Pt – Ag (тип диаграммы) (рис. 3). Сколько

и какие фазы находятся в равновесии в областях I–VI (определить число степеней свободы). Укажите, какие фазовые превращения будут происходить при охлаждении систем с составами 1–5 (постройте кривые охлаждения этих систем, укажите в двухфазных областях составы сосуществующих фаз и их количественные соотношения при температурах 1400, 1200, 1100 °C). Общая масса системы состава 2 равна 100 г. Рассчитать, сколько Pt и Ag находится в каждой фазе при температуре 1400 °C.

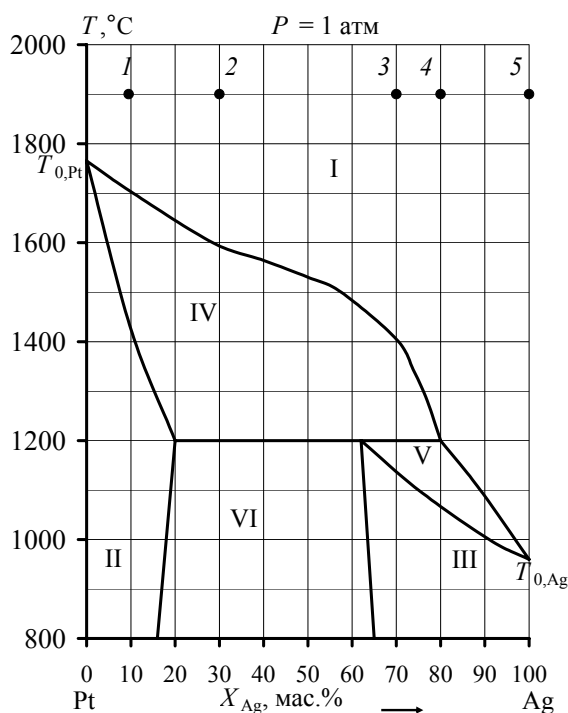


Рис. 3. Диаграммы плавкости двойной системы Pt – Ag

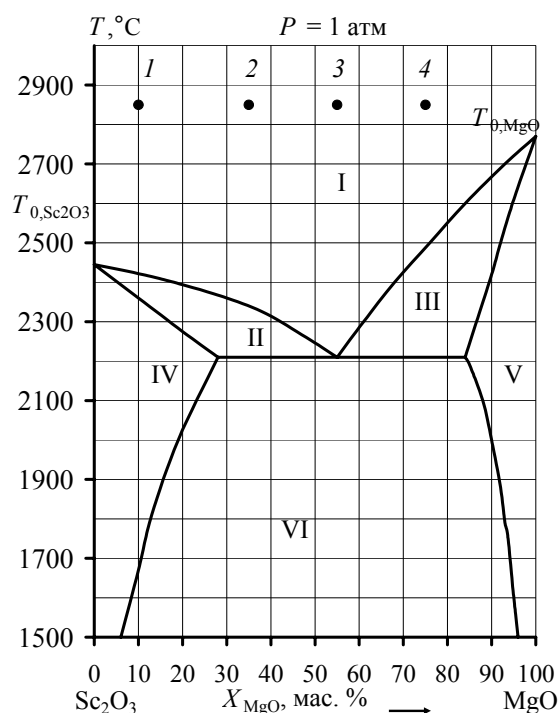


Рис. 4. Диаграммы плавкости двойной системы Sc_2O_3 – MgO

4.2. Дайте общую характеристику приведенной диаграммы плавкости двойной системы оксидов Sc_2O_3 – MgO (тип диаграммы) (рис. 4). Сколько и какие фазы находятся в равновесии в областях I–VI. Укажите, какие фазовые превращения будут происходить при охлаждении систем с составами 1–4 (постройте кривые охлаждения этих систем, укажите в двухфазных областях составы сосуществующих фаз и их количественные соотношения при температуре 2300 °C. Общая масса системы состава 2 равна 100 г. Рассчитать, сколько Sc_2O_3 и MgO находится в каждой фазе для этого состава при температуре 2300 °C.

КОЛЛОКВИУМ № 5

СИЛЬНЫЕ И СЛАБЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

1. Образование растворов электролитов. Влияние растворителя на диссоциацию. Сильные и слабые электролиты.

2. Константа и степень электролитической диссоциации. Закон разведения Оствальда. Изотонический коэффициент и его связь со степенью диссоциации.

3. Активность и коэффициент активности электролита. Средние ионные активности и средние ионные коэффициенты активности. Связь между концентрацией раствора сильного электролита, средней ионной активностью и средним ионным коэффициентом активности.

4. Зависимость среднего ионного коэффициента активности электролита от концентрации раствора и валентности ионов электролита. Ионная сила. Закон ионной силы. Электростатическая теория сильных электролитов Дебая – Гюккеля. Предельный закон Дебая – Гюккеля.

5. Удельная электропроводность, ее экспериментальное определение по сопротивлению раствора.

6. Эквивалентная и молярная электропроводность раствора электролита, ее связь с подвижностями ионов. Закон Кольрауша.

7. Зависимость удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации для слабых и сильных электролитов.

8. Уравнение Кольрауша для сильных электролитов.

9. Использование измерений электропроводности для определения рН раствора, степени диссоциации и константы диссоциации слабого электролита, произведения растворимости малорастворимых соединений.

Задача 1

Пользуясь справочными данными [7] о произведении растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$, рассчитать растворимость этого гидроксида в чистой воде и в растворе MgSO_4 с моляльностью $m = 0,002 \frac{\text{моль}}{\text{кг H}_2\text{O}}$ при температуре 298 К, а также удельную электропроводность (κ) насыщен-

ного раствора $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в чистой воде при той же температуре. Принять удельную электропроводность воды, использованной для приготовления раствора, равной $\kappa(\text{H}_2\text{O}) = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ (при 298 К).

Решение

Рассчитаем растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в чистой воде m_0 :

$$\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{ТВ})} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}_{(\text{р-р})} + 2\text{OH}^{-}_{(\text{р-р})}$$

$$\text{ИД}_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{OH}^{-}}^2 = m_{\text{Fe}^{2+}} \gamma_{\text{Fe}^{2+}} m_{\text{OH}^{-}}^2 \gamma_{\text{OH}^{-}}^2 = m \gamma_{\text{Fe}^{2+}} (2m)^2 \gamma_{\text{OH}^{-}}^2 = 4m^3 \gamma_{\text{Fe}^{2+}} \gamma_{\text{OH}^{-}}^2,$$

где m – растворимость $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($\frac{\text{г}}{\text{л H}_2\text{O}}$), γ – коэффициент активности.

Для $\text{Fe}(\text{OH})_2$ имеем:

$$\gamma_{\pm} = \left(\gamma_{\text{Fe}^{2+}}^1 \cdot \gamma_{\text{OH}^{-}}^2 \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$\gamma_{\pm}^3 = \gamma_{\text{Fe}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{OH}^{-}}^2$$

$\text{ИД}_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = 4m^3 \gamma_{\text{Fe}^{2+}} \gamma_{\text{OH}^{-}}^2 = 4m^3 \gamma_{\pm}^3$. Можно считать, что в насыщенном растворе $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в чистой воде $\gamma_{\pm} \approx 1$ и $\text{ИД} \approx 4m_0^3$ (m_0 – моляльная концентрация насыщенного раствора $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ($[m_0] = \left(\frac{\text{г}}{\text{л H}_2\text{O}} \right)$) в чистой воде, т. е. его растворимость).

$$m_0 = \sqrt[3]{\frac{\text{ИД}_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,6 \cdot 10^{-15}}{4}} = 7,368 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\text{г}}{\text{л H}_2\text{O}} \right).$$

Для разбавленных водных растворов электролитов, к которым относится и насыщенный раствор $\text{Fe}(\text{OH})_2$, можно считать, что $m \left(\frac{\text{г}}{\text{л H}_2\text{O}} \right) \approx C \left(\frac{\text{г}}{\text{л}} \right)$.

Для определения растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в растворе MgSO_4 ($m = 0,002 \frac{\text{г}}{\text{л H}_2\text{O}}$) γ_{\pm} определяем по предельному закону

Дебая – Гюккеля. Поскольку $\text{Fe}(\text{OH})_2$ является малорастворимым соединением, то можно считать, что это соединение не вносит вклада

(или вносит незначительный вклад) в ионную силу раствора, которая определяется только ионами Mg^{2+} и SO_4^{2-} :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0,002 \cdot 2^2 + 0,002 \cdot 2^2) = 0,008.$$

По предельному закону Дебая – Гюккеля рассчитаем средний ионный коэффициент активности для $Fe(OH)_2$:

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0,509 |2 \cdot 1| \sqrt{0,008} = -0,09105,$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,09105} = 0,8109.$$

Поэтому растворимость этого гидроксида в растворе $MgSO_4$ m равна:

$$m = \sqrt[3]{\frac{m_0}{4\gamma_{\pm}^3}} = \frac{m_0}{\gamma_{\pm}} = \frac{7,368 \cdot 10^{-6}}{0,8109} = 9,086 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right) = 9,086 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right).$$

$$C_N = 9,086 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{2 \cdot 172}{1} = 18,172 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right).$$

$$\kappa_{\text{р-ра}} = \kappa_{\text{электролита}} + \kappa_{\text{воды}}.$$

Для малорастворимых соединений $\kappa_{\text{электролита}}$ сравнима с $\kappa_{\text{воды}}$.

Удельная и эквивалентная электропроводности связаны между собой следующим соотношением:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C_N \cdot 1000},$$

где C_N – нормальная концентрация раствора электролита, моль экв/л.

Поскольку соединение малорастворимо, раствор можно считать предельно разбавленным, тогда

$$\lambda \approx \lambda_{\infty}.$$

В соответствии с законом Кольрауша величина предельной эквивалентной электрической проводимости раствора электролита (λ_{∞}) представляет собой сумму предельных эквивалентных электрических проводимостей катиона и аниона:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-}.$$

$$\text{Поэтому } \lambda_{\infty_{Fe(OH)_2}} = 53,5 \cdot 10^{-4} + 198,3 \cdot 10^{-4} = 251,8 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right).$$

$$\kappa = \lambda \cdot 1000 \cdot C_N,$$

$$\kappa_{\text{электролита}} = 251,8 \cdot 10^{-4} \cdot 1000 \cdot 18,172 \cdot 10^{-6} = 4,576 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right).$$

$$\kappa_{\text{р-ра}} = \kappa_{\text{электролита}} + \kappa_{\text{воды}} = 4,576 \cdot 10^{-4} + 1,6 \cdot 10^{-4} = 6,176 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right).$$

Задача 2

Эквивалентная электропроводность бензойной кислоты C_6H_5COOH при разведении 512 л/моль равна $64,4 \frac{\tilde{\lambda}_i \cdot \tilde{n}_i^2}{\tilde{\nu}_i \cdot \nu_{\hat{e}}}$. Определить K_d , а затем концентрацию бензойной кислоты, при которой степень диссоциации равна 0,3. Предельная эквивалентная электропроводность бензойной кислоты равна $369,9 \frac{\tilde{\lambda}_i \cdot \tilde{n}_i^2}{\tilde{\nu}_i \cdot \nu_{\hat{e}}}$.

Решение

Рассчитаем степень диссоциации (α) по формуле

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} = \frac{64,4}{369,9} = 0,1741.$$

Определим константу диссоциации по закону разведения Оствальда:

$$K_{\hat{a}} = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Разведение V – величина, обратная концентрации, поэтому

$$K_{\hat{a}} = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{V(1 - \alpha)} = \frac{(0,1741)^2}{512(1 - 0,1741)} = 7,17 \cdot 10^{-5}.$$

Определим концентрацию бензойной кислоты, при которой степень диссоциации равна 0,3:

$$C = \frac{K_{\hat{a}}(1 - \alpha)}{\alpha^2} = \frac{7,17 \cdot 10^{-5}(1 - 0,3)}{(0,3)^2} = 5,58 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\tilde{\nu}_i}{\nu_{\hat{e}}} \right).$$

Задача 3

В 4 кг воды находится 0,008 моль $AlCl_3$ и 0,016 моль H_2SO_4 . Рассчитать pH раствора.

Решение

Для водных растворов сильных электролитов pH зависит от активности ионов H^+ и определяется по формуле

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\pm(\text{H}_2\text{SO}_4)} = -\lg(m\nu_{\pm}\gamma_{\pm}).$$

Расчитаем моляльные концентрации растворов электролитов:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,016}{4} = 0,004 \left(\frac{\text{г}}{\text{л H}_2\text{O}} \right),$$

$$m_{\text{AlCl}_3} = \frac{0,008}{4} = 0,002 \left(\frac{\text{г}}{\text{л H}_2\text{O}} \right).$$

Так как кроме соли в растворе присутствует и кислота, то средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} рассчитываем по предельному закону Дебая – Гюккеля.

Ионная сила раствора определяется ионами Al^{3+} , Cl^- , H^+ и SO_4^{2-} :

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (1 \cdot 0,002 \cdot 3^2 + 3 \cdot 0,002 \cdot 1^2 + 2 \cdot 0,004 \cdot 1^2 + 1 \cdot 0,004 \cdot 2^2) = 0,024,$$

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{I} = -0,509 |1 \cdot 2| \sqrt{0,024} = -0,1577,$$

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0,1577} = 0,6955.$$

Вычислим средний ионный стехиометрический коэффициент для H_2SO_4 :

$$\nu_{\pm} = \left(\nu_+^{v_+} \cdot \nu_-^{v_-} \right)^{\frac{1}{v_+ + v_-}} = \left(2^2 \cdot 1^1 \right)^{\frac{1}{2+1}} = \sqrt[3]{4} = 1,587.$$

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\pm(\text{H}_2\text{SO}_4)} = -\lg(0,004 \cdot 1,587 \cdot 0,6955) = 2,36.$$

Задача 4

Чему равна степень диссоциации и pH раствора NH_4OH при молярной концентрации 0,03 моль/л ($T = 298 \text{ K}$).

Решение

NH_4OH является слабым электролитом. Запишем схематически уравнение реакции его диссоциации:



Для вычисления C_{OH^-} раствора рассчитаем степень диссоциации α при заданной молярной концентрации электролита 0,03 моль/л.

Закон разведения Оствальда $K_{\text{a}} = \frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha}$ преобразуем в квадратное уравнение относительно α (значение $K_{\text{д}}$ берем из справочника [7]):

$$C_0 \alpha^2 + K_{\text{a}} \alpha - K_{\text{a}} = 0,$$

$$0,03 \cdot \alpha^2 + 1,77 \cdot 10^{-5} \cdot \alpha - 1,77 \cdot 10^{-5} = 0.$$

Дискриминант квадратного уравнения рассчитывают по формуле:

$$D = K_{\text{a}}^2 + 4C_0 K_{\text{a}} = (1,77 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 0,03 \cdot 1,77 \cdot 10^{-5} = 2,124 \cdot 10^{-6}.$$

Корни квадратного уравнения определяют из соотношения:

$$\alpha_1 = \frac{-K_{\text{a}} + \sqrt{D}}{2C_0} = \frac{-1,77 \cdot 10^{-5} + \sqrt{2,124 \cdot 10^{-6}}}{2 \cdot 0,03} = 0,024,$$

$$\alpha_2 = \frac{-K_{\text{a}} - \sqrt{D}}{2C_0} = \frac{-1,77 \cdot 10^{-5} - \sqrt{2,124 \cdot 10^{-6}}}{2 \cdot 0,03} = -0,0246.$$

Поскольку степень диссоциации не может принимать отрицательное значение, из рассчитанных величин выбираем $\alpha = 0,024$.

Рассчитаем рОН раствора NH_4OH :

$$\text{рОН} = -\lg C_{\text{ОН}^-} = -\lg(C_0 \alpha) = -\lg(0,03 \cdot 0,024) = 3,14,$$

$$\text{рН} = 14 - \text{рОН} = 14 - 3,14 = 10,86.$$

Задача 5

Определить эквивалентную λ и удельную κ электропроводность 0,04 М водного раствора бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ при 298 К, пользуясь данными справочника [7].

Решение

Рассчитаем степень диссоциации α при заданной молярной концентрации электролита 0,04 моль/л, преобразуя закон разведения Оствальда в квадратное уравнение (значение $K_{\text{д}}$ берем из справочника [1]):

$$0,04 \cdot \alpha^2 + 6,3 \cdot 10^{-5} \cdot \alpha - 6,3 \cdot 10^{-5} = 0.$$

Дискриминант квадратного уравнения рассчитывают по формуле:

$$D = K_{\text{a}}^2 + 4C_0K_{\text{a}} = (6,3 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 0,04 \cdot 6,3 \cdot 10^{-5} = 1,008 \cdot 10^{-5}.$$

Корни квадратного уравнения:

$$\alpha_1 = \frac{-K_{\text{a}} + \sqrt{D}}{2C_0} = \frac{-6,3 \cdot 10^{-5} + \sqrt{1,008 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 0,04} = 0,039,$$

$$\alpha_2 = \frac{-K_{\text{a}} - \sqrt{D}}{2C_0} = \frac{-6,3 \cdot 10^{-5} - \sqrt{1,008 \cdot 10^{-5}}}{2 \cdot 0,04} = -0,04.$$

Поскольку степень диссоциации не может принимать отрицательное значение, из рассчитанных величин выбираем $\alpha = 0,039$.

По закону Кольрауша определим величину предельной эквивалентной электрической проводимости раствора электролита (λ_{∞}):

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-} = 32,3 \cdot 10^{-4} + 349,8 \cdot 10^{-4} = 382,1 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{Ñî} \cdot \text{î}^2}{\text{îëü} \text{ ýêâ}} \right).$$

Рассчитаем эквивалентную λ и удельную κ электропроводность 0,04 М водного раствора бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$:

$$\lambda = \lambda_{\infty} \cdot \alpha = 382,1 \cdot 10^{-4} \cdot 0,039 = 14,9 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{Ñî} \cdot \text{î}^2}{\text{îëü} \text{ ýêâ}} \right).$$

$$\kappa = \lambda \cdot 1000 \cdot C_0 = 14,9 \cdot 10^{-4} \cdot 1000 \cdot 0,04 = 5,96 \cdot 10^{-2} (\text{Ñî} \cdot \text{î}^{-1}).$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

5.1. Пользуясь справочными данными о произведении растворимости PbI_2 , рассчитайте растворимость этой соли в чистой воде и в растворе NaNO_3 с моляльностью $m = 0,001 \frac{\text{îëü}}{\text{êâ} \text{ H}_2\text{O}}$ при 298 К. Опре-

делите удельную электропроводность насыщенного раствора PbI_2 в чистой воде, $\kappa_{\text{воды}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{Ñî} \cdot \text{î}^{-1}$ при 298 К.

5.2. Удельное электросопротивление насыщенного водного раствора труднорастворимой соли AgIO_3 при 298 К равно $0,0550 \cdot 10^4 \hat{\text{î}} \cdot \text{î}$. Удельное электросопротивление воды при той же температуре равно $1 \cdot 10^4 \hat{\text{î}} \cdot \text{î}$. Вычислите растворимость AgIO_3 в чистой воде, произведение растворимости AgIO_3 , а также растворимость AgIO_3 в растворе NaNO_3 с моляльностью $m = 0,005 \frac{\text{îëü}}{\text{êâ} \text{ H}_2\text{O}}$.

5.3. Эквивалентная электропроводность $0,005912 \text{ M}$ раствора уксусной кислоты при 298 K равна $20,96 \cdot 10^{-4} \frac{\tilde{\Lambda}_i \cdot i^2}{i^{\text{в}} \cdot \gamma_{\pm}}$. Вычислить степень диссоциации уксусной кислоты и константу диссоциации, используя справочные данные [7].

5.4. Для электролита HCl вычислить pH растворов при концентрациях $m_1 = 0,01 \frac{i^{\text{в}}}{\text{г H}_2\text{O}}$, $m_2 = 0,5 \frac{i^{\text{в}}}{\text{г H}_2\text{O}}$ и температуре 298 K .

Средний ионный коэффициент активности взять из справочника, а также рассчитать по предельному уравнению Дебая – Гюккеля. Оба вычисления сравнить между собой и объяснить их сходимость или различие для одной и той же концентрации.

5.5. Определить a_{\pm} и a CaCl_2 в растворе, содержащем $0,001$ моль HCl и $0,002$ моль CaCl_2 в 250 г воды ($T = 298 \text{ K}$).

5.6. Используя справочные значения эквивалентной электропроводности слабых кислот и оснований [7] при 298 K , определить для муравьиной кислоты HCOOH степень диссоциации и pH раствора при разведении 64 л/моль .

5.7. Определить эквивалентную λ и удельную κ электропроводность при 298 K $0,15 \text{ M}$ водного раствора хлоруксусной кислоты CH_2ClCOOH , пользуясь справочными данными [7].

5.8. Эквивалентная электропроводность λ водного раствора уксусной кислоты CH_3COOH при 298 K и $C = 0,0159 \frac{i^{\text{в}}}{\text{г}}$ равна $12,74 \cdot 10^{-4} \frac{\tilde{\Lambda}_i \cdot i^2}{i^{\text{в}} \cdot \gamma_{\pm}}$. Вычислить константу диссоциации и pH раствора. Данные о подвижности (предельной эквивалентной электропроводности) ионов взять из справочника [7].

5.9. Определить среднюю ионную активность a_{\pm} и активность a CuSO_4 в растворе, содержащем $0,005$ моль H_2SO_4 и $0,01$ моль CuSO_4 в 500 г воды при 25°C .

5.10. Вычислить при 298 K pH раствора HBr при концентрации $m = 0,005 \frac{i^{\text{в}}}{\text{г H}_2\text{O}}$. Средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} взять из справочника, а также рассчитать по предельному уравнению Дебая – Гюккеля. Сравнить между собой результаты обоих вычислений.

5.11. Определить эквивалентную λ и удельную κ электропроводность 0,2 М водного раствора муравьиной кислоты НСООН при 298 К, пользуясь данными справочника [7].

5.12. Удельная электропроводность насыщенного водного раствора AgCl при 298 К равна $3,41 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а $\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Определить произведение растворимости AgCl, пользуясь справочными данными по λ_{∞} [7].

5.13. Константа диссоциации масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ при 298 К равна $K_a = 1,51 \cdot 10^{-5}$. Определить степень диссоциации этой кислоты при разведении $V = 1024 \frac{\text{л}}{\text{л}}$, концентрацию ионов водорода в этом растворе и эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении, если $\lambda = 43,14 \cdot 10^{-4} \frac{\text{См} \cdot \text{м}^2}{\text{моль} \cdot \text{л}}$ при 298 К. Полученное значение λ_{∞} сравнить с вычисленным по закону Кольрауша значением.

КОЛЛОКВИУМ № 6

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ, ЭДС ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

1. Понятие электрода, правило записи электродов и правило записи электродных потенциалов. Электродный потенциал. Зависимость величины электродного потенциала от природы электрода, температуры и от активности участников электродных реакций. Уравнение Нернста.

2. Стандартный водородный электрод. Принцип определения величины электродного потенциала.

3. Гальванический элемент. Процессы, протекающие на отрицательном и положительном электродах элемента. Правила записи гальванического элемента и электродных реакций.

4. Термодинамика гальванического элемента. Определение ΔH , ΔS , ΔG , ΔG_T° , K_a химических реакций, протекающих в гальваническом элементе, путем экспериментального определения ЭДС гальванического элемента.

5. Типы электродов: 1-го и 2-го рода, окислительно-восстановительные, газовые, амальгамные.

6. Типы гальванических элементов (химические и концентрационные, с переносом и без переноса). Диффузионный потенциал, причины его возникновения и способы устранения.

7. Применение метода измерения ЭДС гальванических элементов для расчета рН раствора и произведения растворимости малорастворимых веществ.

8. Принцип компенсационного метода измерения ЭДС гальванического элемента. Нормальный элемент Вестона, его работа.

Задача 1

Температурный коэффициент ЭДС dE/dT гальванического элемента $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 | \text{AgCl}, \text{Ag}$ при 298 К равен $-4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{В}}{\text{К}}$,

$m_{\text{ZnCl}_2} = 0,5$ в H_2O . Определите термодинамические характеристики

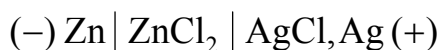
ΔG° , ΔG , ΔH , ΔS , K_a реакции, протекающей обратимо в этом элементе при 298 К. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах, и уравнение суммарной реакции в гальваническом элементе.

Решение

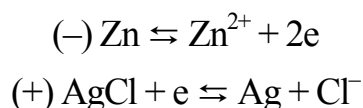
Выпишем из справочника [7] значения стандартных электродных потенциалов электродов:

$$E^\circ_{\text{AgCl} | \text{Ag}, \text{Cl}^-} = 0,222 \text{ В}, \quad E^\circ_{\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}} = -0,763 \text{ В}.$$

Отсюда видно, что схематическая запись гальванического элемента является верной:



Напишем уравнения реакций на электродах, учитывая, что на отрицательном электроде протекает процесс окисления, а на положительном – восстановления:



Суммарную реакцию в ГЭ находим, сложив написанные выше уравнения электродных реакций, умножив при этом нижнее уравнение на 2, чтобы при сложении сократилось число электронов:



Вычислим по уравнению Нернста электродные потенциалы при 298 К (активности индивидуальных твердых веществ постоянного состава равны единице):

$$E_{\text{AgCl}|\text{Ag},\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}|\text{Ag},\text{Cl}^-}^{\circ} + 0,059 \lg \frac{a_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Ag}} \cdot a_{\text{Cl}^-}} = E_{\text{AgCl}|\text{Ag},\text{Cl}^-}^{\circ} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}}$$

Принимаем, что $a_{\text{Cl}^-} = a_{\pm(\text{ZnCl}_2)}$; $a_{\text{Zn}^{2+}} = a_{\pm(\text{ZnCl}_2)}$.

Определим среднюю ионную активность раствора ZnCl_2 :

$$v_{\pm} = (v_{+}^{v_{+}} \cdot v_{-}^{v_{-}})^{\frac{1}{v_{+}+v_{-}}} = (1^1 \cdot 2^2)^{\frac{1}{1+2}} = \sqrt[3]{4} = 1,587$$

$$a_{\pm(\text{ZnCl}_2)} = m v_{\pm} \gamma_{\pm} = 0,5 \cdot 1,587 \cdot 0,394 = 0,31264$$

$$a_{\pm(\text{ZnCl}_2)} = a_{\text{Zn}^{2+}} = a_{\text{Cl}^-} = 0,31264.$$

Подставим эти значения в выражения для электродных потенциалов:

$$E_{\text{AgCl}|\text{Ag},\text{Cl}^-} = E_{\text{AgCl}|\text{Ag},\text{Cl}^-}^{\circ} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-} = 0,222 - 0,059 \lg 0,31264 = 0,2518 (\text{Å}),$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Zn}^{2+}} = -0,763 + \frac{0,059}{2} \lg 0,31264 = -0,7779 (\text{Å}).$$

Рассчитаем ЭДС, стандартную ЭДС, а также величины ΔH_{298} , ΔS_{298} , K_a для реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$E = E_{\text{AgCl}|\text{Ag},\text{Cl}^-} - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}} = 0,2518 - (-0,7779) = 1,0297 (\text{Å}).$$

$$E^{\circ} = E_{\text{AgCl}|\text{Ag},\text{Cl}^-}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\circ} = 0,222 - (-0,763) = 0,985 (\text{Å}).$$

$$\Delta G_{298}^{\circ} = -zFE^{\circ} = -2 \cdot 96\,500 \cdot 0,985 = -190\,105 (\text{Å}\text{æ}) = -190,1 (\text{ê}\text{Å}\text{æ}).$$

$$\Delta G_{298} = -zFE = -2 \cdot 96\,500 \cdot 1,0297 = -198\,732 (\text{Å}\text{æ}) = -198,7 (\text{ê}\text{Å}\text{æ}).$$

$$\Delta S_{298} = zF \frac{dE}{dT} = 2 \cdot 96\,500 \cdot (-4 \cdot 10^{-4}) = -77,2 \left(\frac{\text{Å}\text{æ}}{\text{Ê}} \right).$$

Так как $\Delta G_{298} = \Delta H_{298} - 298 \cdot \Delta S_{298}$, то:

$$\Delta H_{298} = \Delta G_{298} + 298 \cdot \Delta S_{298} = -198732 + 298 \cdot (-77,2) = -221738 \text{ Дж} = -221,7 \text{ кДж}.$$

$$K_a = e^{\frac{-\Delta G_{298}^\circ}{R \cdot 298}} = e^{\frac{zFE^\circ}{R \cdot 298}} = e^{\frac{190105}{8,314 \cdot 298}} = 2,1 \cdot 10^{33}.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

6.1. Гальванический элемент составлен из двух газовых фторных электродов, опущенных в растворы NaF с различной средней ионной активностью электролита: $(a_{\pm})_1 = 0,1$; $(a_{\pm})_2 = 0,2$. Давление газа на обоих электродах одинаково и равно 0,2 атм. Запишите уравнения электродных реакций, уравнение Нернста для электродного потенциала каждого электрода и для ЭДС гальванического элемента, схему гальванического элемента, объясните принцип его работы, рассчитайте ЭДС этого элемента и электродный потенциал анода при 298 К.

6.2. Температурный коэффициент ЭДС $\frac{dE}{dT}$ гальванического элемента, составленного из стандартного хлорсеребряного электрода $\text{KCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}$ и насыщенного каломельного электрода, равен $-2,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{В}}{\text{К}}$. Определите ΔG_{298}° , K_a , ΔG_{298} , ΔS_{298} , ΔH_{298} реакции, протекающей обратимо в этом гальваническом элементе. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах, и уравнение суммарной реакции, протекающей в гальваническом элементе.

6.3. Воспользовавшись таблицей стандартных электродных потенциалов (при 298 К) [7] для электродов $\text{Cd}^{2+} | \text{Cd}$, $\text{OH}^- | \text{Cd}(\text{OH})_2, \text{Cd}$, рассчитать произведение растворимости $\text{Cd}(\text{OH})_2$ при 298 К из соответствующих уравнений Нернста для электродных потенциалов электродов.

6.4. Рассчитайте стандартный электродный потенциал электрода $\text{KCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}$ при 298 К по данным о произведении растворимости AgCl и стандартном электродном потенциале $E_{\text{Ag}^+ | \text{Ag}}^\circ$.

6.5. Вычислить произведение растворимости PbI_2 при 298 К по величинам стандартных электродных потенциалов электродов

$Tl^+ | Tl, I^- | TlI, Tl$. Напишите уравнения реакций на этих электродах и уравнения Нернста для электродных потенциалов электродов. Получите выражение, связывающее стандартные электродные потенциалы электродов $Tl^+ | Tl, I^- | TlI, Tl$ с произведением растворимости TlI .

6.6. Гальванический элемент составлен из стандартного электрода $Cu^{2+} | Cu$ и электрода $SO_4^{2-} | Ag_2SO_4, Ag$, находящегося в 0,01 *m* растворе H_2SO_4 . Определите ЭДС этого элемента при 298 К. Напишите уравнения реакций на каждом электроде и уравнение суммарной реакции. Необходимые данные для расчета ЭДС возьмите в справочнике [7].

6.7. Температурный коэффициент ЭДС $\frac{dE}{dT}$ гальванического элемента $Zn | ZnSO_4 | Hg_2SO_4, Hg$ при 298 К равен $-1,19 \cdot 10^{-3} \frac{\hat{A}}{\hat{E}}$, $m_{ZnSO_4} = 0,05 \frac{\hat{m}}{\hat{m} H_2O}$. Определите $\Delta G_{298}^\circ, K_a, \Delta G_{298}, \Delta S_{298}, \Delta H_{298}$ при

298 К для реакции, протекающей в этом гальваническом элементе. Напишите уравнения реакций на электродах и уравнение суммарной реакции.

6.8. Гальванический элемент составлен из двух электродов $Cd^{2+} | Cd$, опущенных в растворы $CdSO_4$ с концентрациями: $m_1 = 1$ (моль/кг H_2O), $m_2 = 0,2$ (моль/кг H_2O). Составьте схему гальванического элемента, запишите уравнения реакций на электродах, уравнение Нернста для электродного потенциала каждого электрода и для ЭДС гальванического элемента и объясните принцип работы данного гальванического элемента. Что изменится, если концентрацию m_1 сделать равной 0,01 (моль/кг H_2O), а m_2 оставить прежней. Напишите схему ГЭ для этого случая и рассчитайте его ЭДС. Необходимые данные по γ_{\pm} взять из справочника.

6.9. Воспользовавшись таблицей стандартных электродных потенциалов при 298 К, определите при 298 К константу равновесия K_a реакции, протекающей в гальваническом элементе $Pb, PbSO_4 | Na_2SO_4 | Hg_2SO_4, Hg$. Напишите уравнения реакций на электродах и уравнение суммарной реакции, уравнения Нернста для

электродных потенциалов электродов и для ЭДС гальванического элемента.

6.10. При 298 К электродный потенциал электрода $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ ($a_{\pm} = 0,005$) равен 0,2162 В. Вычислите стандартный электродный потенциал медного электрода $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ и составьте гальванический элемент для экспериментального его определения.

6.11. Температурный коэффициент ЭДС $\frac{dE}{dT}$ гальванического элемента $\text{Zn} | \text{ZnCl}_2 | \text{AgCl}, \text{Ag}$ равен $-4,02 \cdot 10^{-4} \frac{\text{В}}{\text{К}}$,

$m_{\text{ZnCl}_2} = 0,5$ в H_2O . Определите ΔG_{298}° , ΔG_{298} , ΔS_{298} , ΔH_{298} , K_a , реакции, протекающей обратимо в этом гальваническом элементе. Напишите уравнения реакций на электродах и уравнение суммарной реакции.

6.12. Для концентрационного элемента, составленного из металлического Zn, опущенного в растворы ZnSO_4 с концентрациями $m_1 = 0,1$ и $m_2 = 0,5$ в H_2O , составьте схему гальванического элемента, напишите уравнения электродных реакций, уравнения Нернста для электродного потенциала каждого электрода и ЭДС гальванического элемента. Рассчитайте ЭДС гальванического элемента и объясните принцип его работы. Что изменится, если концентрацию m_2 сделать равной 0,01 в H_2O , а m_1 оставить прежней. Определить ЭДС

гальванического элемента для этого случая. Данные по γ_{\pm} взять из справочника [7].

6.13. Составьте гальванический элемент из окислительно-восстановительных электродов $\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} | (\text{Pt})$, $\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+} | (\text{Pt})$, $a_{\text{Ce}^{4+}} = 0,08$, $a_{\text{Ce}^{3+}} = 0,07$, $a_{\text{Co}^{3+}} = 0,02$, $a_{\text{Co}^{2+}} = 0,05$. По стандартным электродным потенциалам рассчитайте константу равновесия при 298 К реакции, протекающей в данном гальваническом элементе. Напишите уравнения реакций на каждом электроде и уравнение суммарной реакции. Вычислите ЭДС элемента при активностях ионов, указанных в задаче, вычислите электродные потенциалы электродов.

КОЛЛОКВИУМ № 7

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

1. Основные понятия химической кинетики: элементарная стадия, механизм реакции, скорость реакции, константа скорости реакции (их зависимость от различных факторов), молекулярность и порядок реакции.

2. Способы определения порядка реакции.

3. Необратимые реакции нулевого, первого, второго, третьего порядков. Дифференциальные, интегральные кинетические уравнения для этих реакций. Период полупревращения.

4. Обратимые реакции первого порядка.

5. Параллельные реакции первого порядка.

6. Последовательные реакции. Метод стационарных концентраций.

7. Зависимость константы скорости реакции от температуры. Правило Вант – Гоффа. Уравнение Аррениуса. Понятие кажущейся энергии активации. Определение энергии активации из экспериментальных кинетических данных.

Задача 1

Газофазная реакция 2-го порядка $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ протекает при температуре 443°C . Исходная концентрация HI составляет 10^{-4} (моль/л). Найти период полупревращения, время, за которое прореагирует 20% исходного вещества. Сколько HI (в %) останется в системе через 10^5 часов после начала реакции.

Решение

Выпишем из табл. 131 справочника [7] значения предэкспоненциального множителя и энергии активации для данной реакции:

$$A = 9,2 \cdot 10^{13} \frac{\text{л}^3}{\text{моль}^3 \cdot \text{с}}, E_a = 186,4 \text{ кДж/моль}.$$

Определим константу скорости реакции по уравнению Аррениуса при температуре $(443 + 273) \text{ K} = 716 \text{ K}$:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} = 9,2 \cdot 10^{13} e^{\frac{-186\,400}{8,314 \cdot 716}} = 2,316 \left(\frac{\text{л}^3}{\text{моль} \cdot \text{с}} \right) =$$

$$= 2,316 \cdot 10^{-3} \left(\frac{\text{с}^{-1}}{\text{л} \cdot \text{моль}} \right) = 8,34 \left(\frac{\text{с}^{-1}}{\text{л} \cdot \text{моль}} \right).$$

A – предэкспоненциальный множитель (имеет ту же размерность, что и константа скорости реакции);

E_a – энергия активации, Дж/моль,

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К).

Период полупревращения ($\tau_{1/2}$) – это время, за которое начальная концентрация реагирующих веществ уменьшится в 2 раза, т. е. когда $\tilde{N} = 0,5 \tilde{N}_0$. Для вычисления $\tau_{1/2}$ используем соответствующее порядку реакции (n) кинетическое уравнение. Поскольку заданная реакция имеет $n = 2$, то воспользуемся уравнением

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0 k} = \frac{1}{10^{-4} \cdot 8,34} = 1199 (\div).$$

Найдем время, за которое прореагирует 20% исходного вещества (т. е. когда текущая концентрация $C = 0,8 C_0 = 0,8 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{л}^3}{\text{моль}} \right)$):

$$\tau = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{\tilde{N}_0} \right) = \frac{1}{8,34} \left(\frac{1}{0,8 \cdot 10^{-4}} - \frac{1}{10^{-4}} \right) = 300 (\div).$$

Определим, сколько HI (в %) останется в системе через 10^5 часов после начала реакции:

$$\frac{1}{C} = k\tau + \frac{1}{\tilde{N}_0};$$

$$C = \frac{1}{k\tau + \frac{1}{\tilde{N}_0}} = \frac{1}{8,34 \cdot 10^5 + \frac{1}{10^{-4}}} = 1,184 \cdot 10^{-6} \left(\frac{\text{л}^3}{\text{моль}} \right),$$

$$\text{т. е. } 1,184 \% \left(\text{от } 10^{-4} \frac{\text{л}^3}{\text{моль}} \right).$$

Задача 2

Обратимая реакция 1-го порядка $A \rightleftharpoons B$ протекает до состояния равновесия, при котором $C_B^{\text{д\`a\`a\`a\`i}} = 0,3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $C_{0,A} = 0,7 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $C_{0,B} = 0 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Через 10 мин после начала реакции $C_B = 0,12 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Определить константы скорости прямой и обратной реакций k_1 , k_2 и степень превращения вещества А через 5 минут протекания реакции.

Решение

Решим систему из двух уравнений:

$$K_P = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B^{\text{д\`a\`a\`a\`i}}}{C_A^{\text{д\`a\`a\`a\`i}}} = \frac{C_{0,B} + \Delta C^{\text{д\`a\`a\`a\`i}}}{C_{0,A} - \Delta C^{\text{д\`a\`a\`a\`i}}} \quad (1)$$

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\Delta C^{\text{д\`a\`a\`a\`i}}}{\Delta C^{\text{д\`a\`a\`a\`i}} - \Delta C} \quad (2)$$

$$\Delta C_B = \Delta C_A = 0,12 \frac{\text{моль}}{\text{л}}, \quad \Delta C_B^{\text{д\`a\`a\`a\`i}} = 0,3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}, \quad \frac{k_1}{k_2} = \frac{C_B^{\text{д\`a\`a\`a\`i}}}{C_A^{\text{д\`a\`a\`a\`i}}},$$

$$C_A^{\text{д\`a\`a\`a\`i}} = 0,7 - 0,3 = 0,4 \frac{\text{моль}}{\text{л}}.$$

Составим систему из двух уравнений:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{10} \ln \frac{0,3}{0,3 - 0,12} = 0,051;$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{0,3}{0,4} = 0,75.$$

Решая эту систему, получаем:

$$k_1 = 0,75k_2;$$

$$0,75k_2 + k_2 = 0,051;$$

$$k_2 = 0,029 \text{ (сек}^{-1}\text{)}, \quad k_1 = 0,022 \text{ (сек}^{-1}\text{)}.$$

Определим степень превращения вещества А через 5 минут протекания реакции:

$$0,029 + 0,022 = \frac{1}{5} \ln \frac{0,3}{0,3 - \Delta C};$$

$$\Delta C = 0,067 \left(\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right), \beta_A = \frac{\Delta C_A}{C_{0,A}} 100\% = \frac{0,067}{0,7} 100\% = 9,57\%.$$

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

7.1. Для некоторой необратимой реакции первого порядка период полупревращения при 378,5 К равен 363 мин. Энергия активации равна 217,4 кДж/моль. Определить, сколько времени потребуется для разложения 75% исходного вещества при 450 К.

7.2. Константа скорости реакции $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ равна $5,4 \frac{\text{л}}{\text{моль}} \cdot \text{мин}^{-1}$. Сколько процентов эфира прореагирует за 10 мин, если исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны $0,02 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

7.3. Реакция термического разложения этана C_2H_6 является реакцией 1-го порядка. При 823 К константа скорости реакции равна $2,5 \cdot 10^5 \text{ мин}^{-1}$, а при 903 К она равна $141 \cdot 10^5 \text{ мин}^{-1}$. Рассчитайте период полупревращения для этой реакции при 873 К.

7.4. Для необратимой реакции 2-го порядка ($C_{0,A} = C_{0,B}$) энергия активации реакции $A + B = C$ равна 42 кДж/моль. Начальные концентрации веществ А и В одинаковы. При 20°C за 10 мин концентрация исходного вещества А изменилась от $C_0 = 0,15 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ до $C = 0,05 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Определите степень превращения этого вещества за 10 мин при 30°C, если C_0 равна $0,15 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

7.5. Разложение N_2O_5 является необратимой реакцией первого порядка, константа скорости которой равна $0,002 \text{ мин}^{-1}$ при некоторой температуре. Определите, сколько процентов N_2O_5 разложится за 2 часа при этой температуре.

7.6. Для обратимой реакции $A \rightleftharpoons 2B$ в состоянии равновесия концентрация В равна $0,2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Исходные концентрации А и В соответственно равны $C_{0,A} = 0,5 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $C_{0,B} = 0,1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Определите константы скорости прямой и обратной реакций k_1 и k_2 и концентрацию В после протекания реакции в течение 10 мин, если известно, что после протекания реакции в течение 5 минут концентрация В была равной $0,15 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

7.7. Для необратимой газофазной реакции 1-го порядка при 30°C за 10 мин давление в системе изменилось от $P_0 = 600 \text{ мм.рт.ст.}$ до $P = 480 \text{ мм.рт.ст.}$. Определить степень превращения этого вещества за 10 мин при 50°C , если $P_0 = 600 \text{ мм.рт.ст.}$ и энергия активации реакции $E = 45 \text{ кДж/моль}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М.: Высшая школа, 1999.
2. Голиков, Г.А. Руководство по физической химии / Г.А. Голиков. – М.: Высшая школа, 1988.
3. Клындюк, А.И. Физическая химия / А.И. Клындюк, Г.С. Петров. – Минск: БГТУ, 2006.
4. Дудчик, Г.П. Термодинамика химического равновесия / Г.П. Дудчик, И.М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2004.
5. Дудчик, Г.П. Равновесная электрохимия. Электроды и гальванические элементы / Г.П. Дудчик, И.М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2000.
6. Кудряшов, И. В. Сборник примеров и задач по физической химии / И. В. Кудряшов, Г. С. Каретников. – М.: Высшая школа, 1991.
7. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Программы коллоквиумов и типовые задачи.....	4
Коллоквиум №1. Первое начало термодинамики, термохимия....	4
Коллоквиум №2. Второе начало термодинамики и термодинамические потенциалы.....	13
Коллоквиум №3. Химическое равновесие.....	16
Коллоквиум №4. Фазовые равновесия.....	21
Коллоквиум №5. Сильные и слабые электролиты, электропроводность электролитов.....	32
Коллоквиум №6. Электродные потенциалы, ЭДС гальванических элементов.....	40
Коллоквиум №7. Химическая кинетика.....	46
Литература.....	51