

# ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

---

Расчетные задания



Тольятти  
ТГУ  
2010

Федеральное агентство по образованию  
Тольяттинский государственный университет  
Институт химии и инженерной экологии  
Кафедра «Химия»

## **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Расчетные задания

Тольятти  
ТГУ  
2010

УДК 544.7(075.8)

ББК 24.6 Я73

Ф505

Рецензент:

д.п.н., профессор Тольяттинского филиала

Московского государственного университета пищевых производств

*В.Н. Воронин.*

**Ф505** Физическая химия: расчетные задания / сост. Г.И. Остапенко. – Тольятти : ТГУ, 2010. – 42 с.

В настоящем учебном издании приведены примеры расчетов по физической химии.

Каждое задание сопровождается кратким теоретическим введением в объеме, необходимом для понимания сути физико-химических процессов, рассматриваемых в примерах. Представлены варианты индивидуальных заданий.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальности 020100.65 «Химия» и направлению 240401.62 «Химическая технология и биотехнология» очной и заочной форм обучения.

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом Тольяттинского государственного университета

© Тольяттинский государственный университет, 2010

## Задание 1. ТЕРМОХИМИЯ

Термохимия – отрасль физической химии, задачей которой является расчет тепловых эффектов при фазовых переходах и протекании химических реакций.

Основой термохимии является закон Гесса. *Тепловой эффект процесса в изобарно-изотермических условиях ( $\Delta H$ ) и изохорно-изотермических ( $\Delta U$ ) условиях не зависит от пути процесса и определяется только начальным и конечным состояниями системы.*

Для конкретных расчетов, например тепловых эффектов химических реакций, используются следствия из закона Гесса.

Следствие 1. *Тепловой эффект реакции равен разности теплот образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов участников реакции.*

Например, для реакции:



в изобарно-изотермических условиях

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \sum_i (\Delta H_{обр,i}^0)_{прод} - \sum_i (\Delta H_{обр,i}^0)_{исх} = \\ &= (q\Delta H_{обр,Q}^0 + r\Delta H_{обр,R}^0) - (b\Delta H_{обр,B}^0 + e\Delta H_{обр,E}^0) \end{aligned} \quad (1.2)$$

Величины стандартных теплот образования различных веществ  $\Delta H_{обр}^0$  приведены в различных справочниках по химии и физической химии и в табл. 1.1.

Следствие 2. *Тепловой эффект реакции равен разности теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов участников реакции.*

Для реакции (1.1) в изобарно-изотермических условиях

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \sum_i (\Delta H_{сг,i}^0)_{исх} - \sum_i (\Delta H_{сг,i}^0)_{прод} = \\ &= -(b\Delta H_{сг,B}^0 + e\Delta H_{сг,E}^0) - (q\Delta H_{сг,Q}^0 + r\Delta H_{сг,R}^0). \end{aligned} \quad (1.3)$$

Второе следствие из закона Гесса обычно используется для тепловых расчетов органических реакций, т. к. большинство органических веществ можно сжечь до оксидов углерода и воды.

В таблицах справочников приведены величины энтальпий образования и сгорания веществ  $\Delta H$ , поэтому для расчета тепловых эффектов реакций в изохорно-изотермических условиях, численно равных из-

менению внутренней энергии  $\Delta U$  системы в ходе реакции, используют известную взаимосвязь этих величин:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V. \quad (1.4)$$

Если участниками реакции являются вещества в виде идеальных газов, то по уравнению Менделеева–Клапейрона:

$$p\Delta V = RT\Delta n, \quad (1.5)$$

где  $\Delta n$  – изменение количества вещества в системе при протекании реакции:

$$\Delta n = \sum_i n_{i, \text{прод}} - \sum_i n_{i, \text{исх}}.$$

Здесь

$$\Delta n = (q + r) - (b + e). \quad (1.6)$$

С учетом уравнения (1.5) уравнение (1.4) можно переписать:

$$\Delta U = \Delta H - RT\Delta n. \quad (1.7)$$

Из уравнения (1.4) следует, что разницу между  $\Delta H$  и  $\Delta U$  обеспечивает изменение объема системы  $\Delta V$  в процессе. Следовательно, вещества в конденсированной фазе (жидкой или твердой), объем которых в процессах практически неизменен, не дают вклад в разность между  $\Delta H$  и  $\Delta U$ . Поэтому при подсчете  $\Delta n$  по уравнению (1.6) *стехиометрические коэффициенты веществ в конденсированной фазе приравняются к нулю*, т. е. не учитываются.

Таблица 1.1

Стандартные энтальпии образования веществ

Вещество	$\Delta H_{обр}^0$ , кДж/моль	Вещество	$\Delta H_{обр}^0$ , кДж/моль	Вещество	$\Delta H_{обр}^0$ , кДж/моль
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (корунд)	-1675	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(ж)	-277,6	N <sub>2</sub>	0
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (кр)	-3434	Cl <sub>2</sub>	0	NH <sub>3</sub>	-46,19
CaCO <sub>3</sub>	-1206	CO	-110,5	NH <sub>4</sub> Cl(тв)	-315,39
CaO	-635,1	CO <sub>2</sub>	-393,5	NO	90,37
Ca(OH) <sub>2</sub>	-986,2	COCl <sub>2</sub> (г)	-223,0	NO <sub>2</sub>	33,89
CH <sub>4</sub>	-74,85	H <sub>2</sub>	0	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,37
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	52,28	HCl(г)	-92,3	O <sub>2</sub>	0
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	20,41	H <sub>2</sub> O(ж)	-285,84	S(ромб)	0
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (ж)	49,04	H <sub>2</sub> O(г)	-281,84	SO <sub>2</sub>	-296,9
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (ж)	-179,3	H <sub>2</sub> O(г)	-241,84	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (г)	-358,7
CH <sub>3</sub> OH(ж)	-238,7	MgO	-601,24	SO <sub>3</sub>	-395,2
CH <sub>3</sub> CHO(г)	-51,0	Mg(OH) <sub>2</sub>	-924,66		

### Задача

Вычислить тепловой эффект реакции



при 298 К: 1) при  $P = \text{const}$ ; 2) при  $V = \text{const}$ .

### Решение

1. С использованием первого следствия из закона Гесса для реакции в изобарно-изотермических условиях тепловой эффект по уравнению (1.2):

$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{обр}, \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^0 - \Delta H_{\text{обр}, \text{Al}_2\text{O}_3}^0 - 3\Delta H_{\text{обр}, \text{SO}_3}^0.$$

Подставляем из табл. 1.1 численные значения энтальпий образования участников реакции:

$$\Delta H^0 = -3434 + 1675 + 3 \times 395,2 = -447,7 \text{ кДж/моль.}$$

2. В изохорно-изотермических условиях тепловой эффект по уравнению (1.7):

$$\Delta U^0 = \Delta H^0 - RT\Delta n. \quad (1.8)$$

Здесь

$$\Delta n = n_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} - n_{\text{Al}_2\text{O}_3} - 3n_{\text{SO}_3}.$$

С учетом того, что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  находятся в твердой фазе:

$$\Delta n = 0 - 0 - 3 = -3.$$

Отсюда по уравнению (1.8):

$$\Delta U^0 = -447,7 + 8,31 \times 10^{-3} \times 298 \times 3 = -440,3 \text{ кДж/моль.}$$

Таблица 1.2

### Индивидуальные задания

№ варианта	Реакция	№ варианта	Реакция
1	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})$	13	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3(\text{г})$
2	$4\text{HCl}(\text{г}) + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$	14	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{г})$
3	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{тв}) = \text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	15	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$
4	$2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2$	16	$2\text{CO} + \text{SO}_2 = \text{S}(\text{ромб}) + 2\text{CO}_2$
5	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	17	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2(\text{г})$
6	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	18	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$
7	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$	19	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
8	$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	20	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$
9	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	21	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$
10	$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	22	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
11	$\text{S}(\text{ромб}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$	23	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж}) = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$
12	$\text{S}(\text{ромб}) + 2\text{CO}_2 = \text{SO}_2 + 2\text{CO}$	24	$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{г}) + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$
		25	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}) + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}(\text{ж})$

## Задание 2. СПОСОБЫ ВЫРАЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РАСТВОРОВ

Концентрацию вещества можно задавать многими способами. Наиболее часто используемые выражения концентрации:

- молярная концентрация, равная числу молей вещества, растворенного в единице объема раствора<sup>1</sup>:

$$c_2 = \frac{n_2}{V} \text{ [кмоль/м}^3\text{, моль/л]}; \quad (2.1)$$

- моляльная концентрация, равная числу молей вещества, растворенного в единице массы растворителя:

$$m_2 = \frac{n_2}{M_1} \text{ [кмоль/кг, моль/г]}; \quad (2.2)$$

- массовая доля вещества равна отношению массы этого вещества к массе всего раствора. Например, для двухкомпонентного раствора:

$$\omega_2 = \frac{M_2}{M_1 + M_2};$$

- мольная доля вещества равна отношению числа молей этого вещества к общему числу молей во всем растворе. Для двухкомпонентного раствора:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}. \quad (2.3)$$

### Задача

Дан раствор вещества  $A$  ( $C_6H_{14}$ ) в веществе  $B$  ( $CH_3COCH_3$ ). Массовая доля  $\omega_2$  вещества  $A$  составляет 20%. Плотность раствора  $\rho$  составляет  $692 \text{ кг/м}^3$ . Найти молярную, моляльную концентрации и мольную долю вещества  $A$ .

### Решение

1. Исходя из плотности раствора,  $1 \text{ м}^3$  раствора имеет массу  $692 \text{ кг}$  ( $M_{p-p}$ ). В этом растворе содержится вещества  $A$

$$M_2 = M_{p-p} \times \omega_2 = 692 \times 0,2 = 138,5 \text{ кг,}$$

т. е. количество вещества  $A$

$$n_2 = \frac{M_2}{\mu_2},$$

где  $\mu_2$  – молярная масса вещества  $A$  ( $86 \text{ г/моль}$  или  $86 \text{ кг/кмоль}$ ).

<sup>1</sup> Обычно величины, характеризующие растворенное вещество, обозначают индексом 2, а величины, характеризующие растворитель, – индексом 1.

Отсюда:

$$n_2 = \frac{138,4}{86} = 1,61 \text{ кмоль.}$$

Следовательно, молярная концентрация вещества *A* по уравнению (2.1):

$$c_2 = \frac{1,61}{1} = 1,61 \text{ кмоль/м}^3 \text{ или моль/л.}$$

2. Растворителя *B* в 1 м<sup>3</sup> раствора содержится:

$$M_1 = M_{\text{раствора}} - M_2 = 692 - 138,4 = 553,6 \text{ кг.}$$

Отсюда молярная концентрация вещества по уравнению (2.2):

$$m_2 = \frac{1,61}{553,6} = 2,91 \times 10^{-3} \text{ кмоль/кг или 2,91 моль/кг.}$$

3. Количество растворителя *B* в растворе:

$$n_1 = \frac{M_1}{\mu_1},$$

при  $\mu_1 = 58 \text{ кг/кмоль}$ :

$$n_1 = \frac{553,6}{58} = 9,54 \text{ кмоль.}$$

Отсюда молярная доля вещества *A* в растворе по уравнению (2.3):

$$N_2 = \frac{1,61}{1,61 + 9,54} = 0,144 \text{ или 14,4 мол. \%}.$$

Таблица 2.1

Индивидуальные задания

№ варианта	Массовая доля $\omega_2$ вещества <i>A</i> , вес %	Вещество		<i>T</i> , К	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
		<i>A</i>	<i>B</i>		
1	97	$\text{CBr}_3\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{O}$	323	2628
2	94	$\text{CBr}_3\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{O}$	313	2566
3	91	$\text{CBr}_3\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{O}$	313	2485
4	87	$\text{CBr}_3\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{O}$	313	2340
5	80	$\text{CBr}_3\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{O}$	313	2106
6	73	$\text{CBr}_3\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{O}$	313	1938
7	63	$\text{CBr}_3\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{O}$	313	1725
8	45	$\text{CBr}_3\text{CHO}$	$\text{H}_2\text{O}$	313	1476
9	72	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{SO}_3\text{H})$	$\text{H}_2\text{O}$	298	1281
10	66	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{SO}_3\text{H})$	$\text{H}_2\text{O}$	298	1256
11	61	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{SO}_3\text{H})$	$\text{H}_2\text{O}$	298	1235

№ варианта	Массовая доля $\omega_2$ вещества А, вес %	Вещество		Т, К	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>
		А	В		
12	80	$C_6H_3(OH)_3$	$H_2O$	293	1208
13	62	$(CH_2)_4O_2$	$H_2O$	293	1041
14	57	$C_{10}H_8$	$CH_3COCH_3$	293	992
15	50	$C_{10}H_8$	$CH_3COCH_3$	293	968
16	43	$C_{10}H_8$	$CH_3COCH_3$	293	945
17	37	$C_{10}H_8$	$CH_3COCH_3$	293	921
18	30	$C_{10}H_8$	$CH_3COCH_3$	293	900
19	23	$C_{10}H_8$	$CH_3COCH_3$	293	875
20	17	$C_{10}H_8$	$CH_3COCH_3$	293	850
21	12	$C_{10}H_8$	$CH_3COCH_3$	293	835
22	80	$C_6H_{14}$	$CH_3COCH_3$	293	765
23	60	$C_6H_{14}$	$CH_3COCH_3$	293	741
24	40	$C_6H_{14}$	$CH_3COCH_3$	293	719
25	20	$C_6H_{14}$	$CH_3COCH_3$	293	692

### Задание 3. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ЖИДКОГО РАСТВОРА ДВУХ ЛЕТУЧИХ КОМПОНЕНТОВ

Рассмотрим равновесное состояние жидкого раствора летучих компонентов, не образующих азеотропную смесь, и насыщенного пара над ним (рис. 3.1). Компонент  $B$  более летуч, т. к. его температура кипения  $T_B$  меньше температуры кипения  $T_A$  компонента  $A$ .

Кривая 1 показывает состав кипящей жидкости, кривая 2 – состав равновесного с ней пара при различных концентрациях. Состав жидкости и пара при любой температуре не совпадают. Например, при температуре  $T$  кипит раствор состава  $y$ , а пар над ним имеет состав  $y'$ .

Рассмотрим нагревание жидкого раствора состава  $y_0$  из фигуративной точки  $M$  (рис. 3.2). При достижении кривой раствора в точке  $a_0$  раствор закипает при температуре  $T_a$  и появляются первые пузырьки пара состава  $y'_a$ .

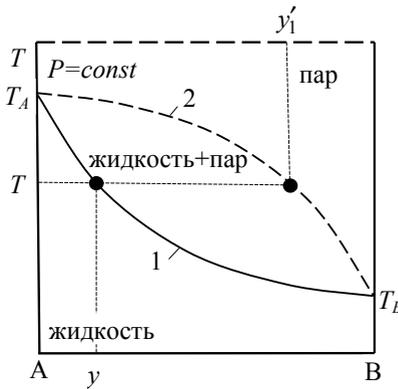


Рис. 3.1

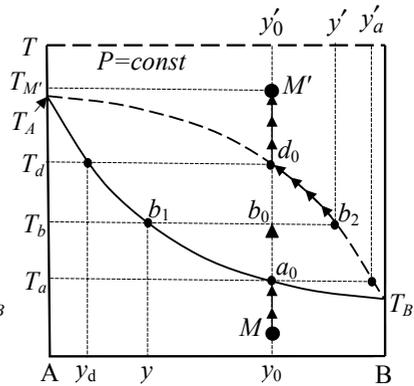


Рис. 3.2

В паре больше летучего компонента  $B$ , поэтому со временем концентрация компонента  $A$  в жидкости возрастает и температура кипения раствора тоже растет. При температуре  $T_b$  общий состав двухфазной системы в точке  $b_0$  равен исходному составу  $y_0$ . При этом состав раствора  $y$ , а состав равновесного с ним пара –  $y'$ . Если состав системы задан в масс. %, то массы пара  $m_n$  и раствора  $m_p$  определяют по правилу рычага:

$$\frac{m_n}{m_p} = \frac{y_0 - y}{y' - y_0}; \quad m_n + m_p = m,$$

где  $m$  – масса всей системы. Если состав системы задан в мол. %, то правило рычага:

$$\frac{v_n}{v_p} = \frac{y_0 - y}{y' - y_0} \quad (3.1)$$

или, с учетом

$$\begin{aligned} v_n + v_p &= v, \\ \text{где } v &\text{ — количество вещества во всей системе,} \\ \frac{v_n}{v} &= \frac{y_0 - y}{y' - y}. \end{aligned} \quad (3.2)$$

При температуре  $T_d$  в точке  $d_0$  весь раствор переходит в пар, состав которого равен исходному составу  $y_0$ . Состав последних капель раствора при этом  $y_d$ . При дальнейшем нагревании системы греется пар состава  $y_0$  (температура  $T_{M'}$ , точка  $M'$ ).

Понятно, что, полностью испаряя раствор, не удастся разделить его на компоненты, т. к. состав пара после полного испарения раствора равен составу этого раствора. Поэтому для разделения раствора на компоненты проводят дробную перегонку. Для этого многократно частично испаряют растворы, отбирая конденсат обогащенного летучим компонентом пара и объединяя между собой богатые летучим компонентом фракции и отдельно бедные ним фракции.

Если система обладает азеотропным составом, то фазовая диаграмма приобретает другой вид (рис. 3.3). В азеотропной точке кривые пара и раствора смыкаются, т. к. в ней состав пара и раствора одинаков. Существуют летучие смеси с максимумом (рис. 3.3,а) и минимумом (рис. 3.3,б) температуры кипения в азеотропной точке.

Испарение азеотропных систем имеет свои особенности в зависимости от положения температуры кипения в азеотропной точке. В системах с максимумом температуры кипения в паровую фазу уходит один или другой чистый компонент, которого больше в системе по сравнению с азеотропным составом, а в растворе накапливается азеотропный состав. В системах с минимумом температуры кипения в паровую фазу уходит азеотропный состав, а в растворе накапливается тот или иной компонент в зависимости от того, какого из них больше в системе по сравнению с азеотропом.

Таким образом, смеси с азеотропом невозможно разделить перегонкой на отдельные компоненты, а можно разделить только на азеотропный состав и один из компонентов в зависимости от того, с какой стороны от азеотропного состава на диаграмме находится состав ис-

ходного раствора. Поэтому все построения (рис. 3.2) на фазовой диаграмме с азеотропом следует проводить только на одном из «лепестков» диаграммы, на котором находится состав исходного раствора.

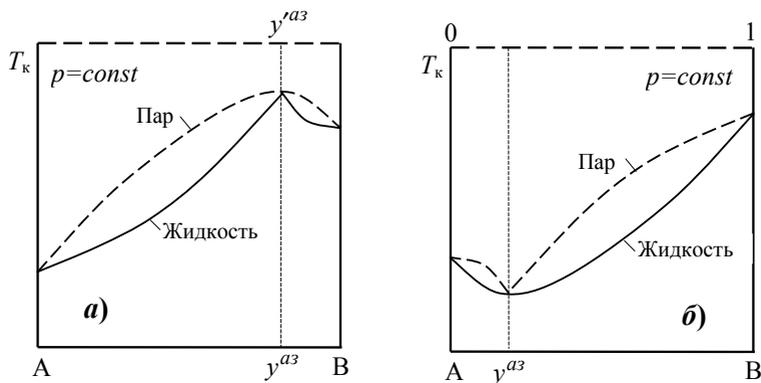


Рис. 3.3

### Задача

Дана зависимость составов жидкой ( $x$ ) и парообразной ( $y$ ) фаз от температуры ( $T$ ) для бинарной жидкой системы А–В при постоянном давлении  $P$ . Составы  $x$  и  $y$  выражены в молярных процентах вещества А:

- 1) построить фазовую диаграмму состав – температура кипения по данным табл. 3.1;
- 2) определить температуру кипения системы, содержащей  $a$  мол. % компонента А; каков состав первого пузырька пара, при какой температуре исчезнет последняя капля жидкости и каков ее состав;
- 3) определить состав жидкости, кипящей при  $T_3$ , и состав пара, находящегося в равновесии с этой жидкостью;
- 4) какие количества веществ А и В (кг) будут в паре и в жидкой фазе в 2 кг смеси при температуре  $T_3$ ?

Таблица 3.1

Система	$T$ , К	Молярная доля А, %	
		$x$ – жидкая фаза	$y$ – пар
А – $\text{HNO}_3$ ; В – $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	392	2	1
	394	13	2,5
	397	24	6
	399,5	27	13
	401	30	23
	402,5	32	32

Система	T, К	Мольная доля А, %	
		x – жидкая фаза	y – пар
	402	36	45
	400,5	38	55
	398	40	66
	391	43	80
	381,5	53	90
	371	62	96
	364	78	98
	358	97	99

$a = 59$  мол. %;  $T_3 = 385$  К.

### Решение

1. Фазовая диаграмма, построенная по данным табл. 3.1, представлена на рис. 3.3.

2. Температура кипения системы, содержащей  $a = 59$  мол. % компонента А, составляет 375 К.

Состав первого пузырька пара составляет  $b = 94$  мол. %  $\text{HNO}_3$  и 6 мол. %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ .

Последняя капля жидкости исчезнет при температуре 399 К.

Состав последней капли жидкости:  $c = 39$  мол. %  $\text{HNO}_3$  и 61 мол. %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ .

3. Состав жидкости, кипящей при  $T_3$ :  $e = 48$  мол. %  $\text{HNO}_3$  и 52 мол. %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ; состав пара, находящегося в равновесии с этой жидкостью:  $d = 88$  мол. %  $\text{HNO}_3$  и 12 мол. %  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ .

4. Правило рычага в обозначениях рис. 3.4:

$$\frac{v^n}{v} = \frac{a - e}{d - e}. \quad (3.3)$$

4.1. Определим количество молей вещества, которое содержится в системе массой  $M = 2$  кг. Для этого вычислим среднюю молекулярную массу веществ системы:

$$\mu = \mu_{\text{HNO}_3} \times N_{\text{HNO}_3} + \mu_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}} \times N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}},$$

где  $N$  – мольная доля вещества. Отсюда, с учетом того, что  $N_{\text{HNO}_3} + N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}} = 1$ :

$$\mu = 63 \times 0,59 + 74 \times 0,41 = 67,51 \text{ кг/кмоль.}$$

В 2 кг системы содержится:

$$v = \frac{M}{\mu} = \frac{2}{67,51} = 0,02963 \text{ кмоль или } 29,63 \text{ моль веществ.}$$

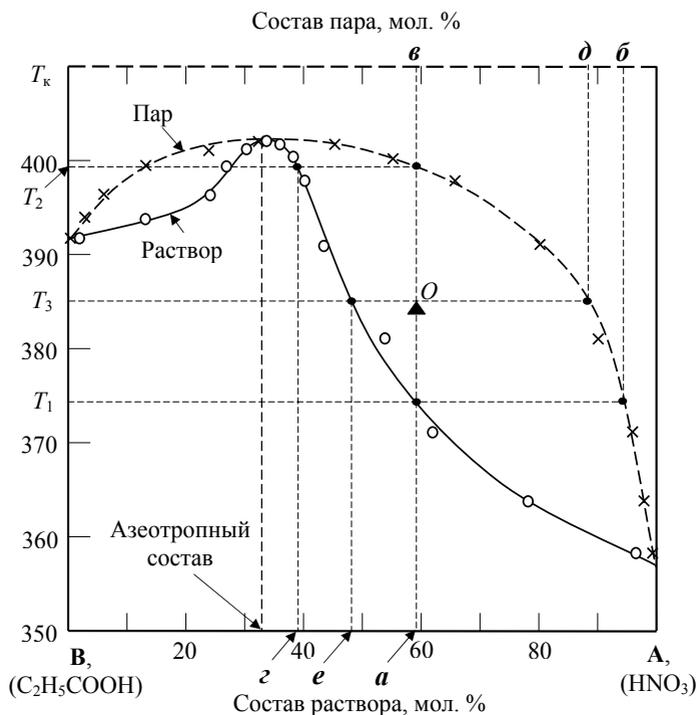


Рис. 3.4

4.2. Мольные составы и мольные доли сосуществующих фаз при  $T_3 = 385 \text{ K}$ :

- $\text{HNO}_3$  в паре:  $\delta = 88 \text{ мол. \%}$  или  $N_{\text{HNO}_3}^n = 0,88$ ;
- $\text{HNO}_3$  в жидкости:  $e = 48 \text{ мол. \%}$  или  $N_{\text{HNO}_3}^{\text{ж}} = 0,48$ ;
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  в паре:  $(100 - \delta) = 12 \text{ мол. \%}$  или  $N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}^n = 0,12$ ;
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  в жидкости:  $(100 - e) = 52 \text{ мол. \%}$  или  $N_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{ж}} = 0,52$ .

4.3. По уравнению (3.3) находим:

$$v^n = v \frac{a - e}{\delta - e} = 29,63 \times \frac{59 - 48}{88 - 48} = 8,148 \text{ моль,}$$

тогда количество молей жидкой фазы:

$$v^{\text{ж}} = v - v^n = 29,63 - 8,15 = 21,48 \text{ моль.}$$

4.4. По составам фаз определим число молей компонентов в каждой фазе и массу компонента в фазе (табл. 3.2):

- количество  $\text{HNO}_3$  в жидкости

$$V_{\text{HNO}_3}^{\text{ж}} = v^{\text{ж}} \times N_{\text{HNO}_3}^{\text{ж}} = 21,48 \times 0,48 = 10,31 \text{ моль},$$

откуда масса  $\text{HNO}_3$  в жидкости

$$M_{\text{HNO}_3}^{\text{ж}} = V_{\text{HNO}_3}^{\text{ж}} \times \mu_{\text{HNO}_3} = 10,31 \times 63 = 649,5 \text{ г};$$

- количество  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  в жидкости

$$V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{ж}} = v^{\text{ж}} - v_{\text{HNO}_3}^{\text{ж}} = 21,48 - 10,31 = 11,17 \text{ моль},$$

откуда масса  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  в жидкости

$$M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{ж}} = V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{ж}} \times \mu_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}} = 11,17 \times 74 = 826,6 \text{ г};$$

- количество  $\text{HNO}_3$  в паре

$$V_{\text{HNO}_3}^{\text{п}} = v^{\text{п}} \times N_{\text{HNO}_3}^{\text{п}} = 8,148 \times 0,88 = 7,170 \text{ моль},$$

откуда масса  $\text{HNO}_3$  в паре

$$M_{\text{HNO}_3}^{\text{п}} = V_{\text{HNO}_3}^{\text{п}} \times \mu_{\text{HNO}_3} = 7,170 \times 63 = 451,7 \text{ г};$$

- количество  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  в паре

$$V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{п}} = v^{\text{п}} - v_{\text{HNO}_3}^{\text{п}} = 8,148 - 7,170 = 0,978 \text{ моль},$$

откуда масса  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$  в паре

$$M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{п}} = V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{п}} \times \mu_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}} = 0,978 \times 74 = 72,4 \text{ г}.$$

Таблица 3.2

Состав и массы компонентов в фазах

Фаза	$v$ , моль	$V_{\text{HNO}_3}$ , моль	$M_{\text{HNO}_3}$ , г	$V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}$ , моль	$M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}$ , г
Жидкость	21,48	10,31	649,5	11,17	826,6
Пар	8,148	7,17	451,7	0,978	72,4

4.5. Проверим правильность полученных результатов:

$$\begin{aligned} M &= M_{\text{HNO}_3}^{\text{ж}} + M_{\text{HNO}_3}^{\text{п}} + M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{ж}} + M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}^{\text{п}} = \\ &= 649,5 + 451,7 + 826,6 + 72,4 = 2000 \text{ г} = 2 \text{ кг}. \end{aligned}$$

Таблица 3.3

## Индивидуальные задания

№ варианта	Система	Молярная доля А, %		T, К
		x – жидкая фаза	y – пар	
1	A – HNO <sub>3</sub> B – H <sub>2</sub> O	0,0	0,0	373
		8,4	0,6	379,5
		12,3	1,8	385
		22,1	6,6	391,5
		30,8	16,6	394,6
		38,3	38,3	394,9
		40,2	60,2	394,0
		46,5	75,9	391,0
		53,0	89,1	385
		61,5	92,1	372
		100,0	100,0	357
2	A – HNO <sub>3</sub> B – C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	0,0	0,0	391,1
		10,0	3,0	395,1
		20,0	8,0	399,5
		33,3	34,0	401,6
		40,0	47,0	400,3
		50,0	82,0	393,3
		60,0	96,0	378,0
		100,0	100,0	358,3
3	A – HF B – H <sub>2</sub> O	4,95	0,8	374,6
		9,2	1,8	375,8
		18,9	6,4	379,8
		22,8	10,6	381,4
		27,9	17,8	383,3
		33,8	30,5	384,7
		34,4	32,1	385,0
		35,8	35,8	385,4
		39,7	47,5	384,4
		44,4	63,3	381,7
		50,3	81,0	374,7
		52,2	86,2	371,9

№ варианта	Система	Молярная доля А, %		Т, К
		х – жидкая фаза	у – пар	
		56,0	92,2	369,9
		58,2	95,8	359,6
		61,7	98,9	352,0
		79,8	98,2	318,1
		87,9	99,5	306,5
		100,0	100,0	292,4
		4	А – H <sub>2</sub> O В – C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> (фурфурол)	0,0
2,0	10,0			431,8
4,0	19,0			427,8
6,0	36,0			419,0
8,0	68,0			395,5
10,0	81,1			382,5
20,0	89,0			373,6
30,0	90,5			371,7
50,0	90,8			370,9
90,8	90,8			370,9
96,0	90,8			370,9
98,0	92,0			37, 1
99,0	94,5			371,6
100,0	100,0			373,0
5	А – H <sub>2</sub> O В – C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O ( <i>n</i> -бутиловый спирт)	3,9	26,7	384,5
		4,7	29,9	383,6
		5,5	32,3	382,6
		7,0	35,2	381,8
		25,7	62,9	370,9
		27,5	64,1	370,2
		29,2	65,5	369,7
		30,5	66,2	369,3
		49,6	73,6	366,5
		50,6	74,0	366,4
		55,2	75,0	365,9
		57,7	75,0	365,8
		97,5	75,2	365,7

№ варианта	Система	Молярная доля А, %		T, К
		x – жидкая фаза	y – пар	
		98,0	75,6	366,0
		98,8	80,8	366,7
		99,2	84,3	368,4
		99,4	88,4	369,8
		99,7	92,9	371,7
		99,9	98,1	372,5
6	А – H <sub>2</sub> O В – C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O (изо-бутиловый спирт)	13,5	40,1	370,8
		15,0	42,0	370,1
		15,9	43,7	369,6
		17,2	44,6	369,0
		39,7	62,6	363,3
		40,5	63,3	363,2
		56,4	66,0	362,5
		60,5	66,7	362,4
		67,0	67,0	362,2
		97,5	67,2	362,5
		97,8	67,3	363,1
		98,6	71,4	364,5
		99,1	78,2	366,4
99,8	95,7	371,9		
7	А – H <sub>2</sub> O В – C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O (2-метил-3-бутил-2-ол)	0,0	0,0	377,5
		18,9	42,7	367,8
		34,2	55,3	365,3
		53,8	63,4	364,3
		66,7	65,7	364,1
		75,7	66,9	364,2
		82,4	67,5	364,25
		87,5	68,1	364,3
		91,6	69,1	364,4
		94,9	70,3	364,8
		97,7	75,7	366,4
		99,5	91,0	369,0
100,0	100,0	373,3		

№ варианта	Система	Молярная доля А, %		T, К
		x – жидкая фаза	y – пар	
8	A – CS <sub>2</sub>	0,0	0,0	329,2
	B – CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	1,9	8,3	327,0
		4,8	18,5	324,4
		13,4	35,1	319,6
		18,6	44,3	317,0
		29,1	52,8	314,4
		38,0	57,4	313,3
		44,8	59,8	312,8
		53,6	62,7	312,3
		65,3	66,1	312,1
		78,9	70,5	312,3
		87,9	76,0	313,5
		96,8	88,6	315,5
		100,0	100,0	319,3
9	A – CH <sub>3</sub> OH	0,0	0,0	349,7
	B – CCl <sub>4</sub>	0,2	2,0	349,1
		0,4	12,0	345,4
		1,3	24,2	340,6
		1,7	26,4	339,9
		3,0	38,3	335,0
		5,1	44,5	332,4
		10,7	49,0	330,2
		12,4	50,0	330,0
		24,8	52,2	329,3
		40,1	53,7	328,8
		45,3	54,1	328,8
		55,0	55,2	327,7
		56,6	55,2	328,7
		72,5	59,1	329,0
		76,4	60,3	329,4
	81,3	63,0	329,8	
	83,8	64,9	330,1	
	88,3	69,6	331,2	

№ варианта	Система	Молярная доля А, %		T, К
		x – жидкая фаза	y – пар	
		91,8	75,3	332,5
		94,8	82,3	333,9
		97,9	91,0	335,8
		99,3	96,7	337,1
		100,0	100,0	337,7
<b>10</b>	А – CH <sub>3</sub> OH В – C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,0	0,0	351,5
		2,4	17,5	341,2
		3,6	30,1	336,9
		4,7	43,5	333,3
		5,9	51,1	330,7
		6,3	53,4	330,3
		9,2	54,6	329,8
		24,9	59,9	329,4
		84,7	71,3	330,6
		44,5	64,5	329,4
		78,5	66,6	329,9
		90,2	77,1	330,3
		94,1	84,4	332,6
		98,3	93,6	334,9
100,0	100,0	336,1		
<b>11</b>	А – CH <sub>3</sub> OH В – C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,0	0,0	363,2
		2,8	31,0	342,4
		5,0	39,5	339,8
		5,7	42,0	338,7
		9,0	48,5	334,4
		11,8	56,5	332,0
		27,0	57,5	331,0
		44,0	58,5	330,8
		58,6	61,0	330,7
		69,5	62,5	330,6
		81,7	65,5	331,1
		88,3	70,0	331,9
		90,2	73,0	332,9

№ варианта	Система	Молярная доля А, %		T, К
		x – жидкая фаза	y – пар	
		94,5	82,2	333,2
		96,8	90,0	335,4
		98,8	94,2	336,4
<b>12</b>	A-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0,0	0,0	352,8
	B – C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4,0	15,1	348,2
		15,9	35,3	342,5
		29,8	40,5	341,2
		42,1	43,6	340,8
		53,7	46,6	341,0
		62,9	50,5	341,74
		71,8	54,9	342,0
		79,8	60,6	343,3
		87,2	68,3	344,8
		93,9	78,7	347,4
		100,0	100,0	351,1
<b>13</b>	A – C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	0,0	0,0	337,7
	B – CH <sub>3</sub> OH	4,8	14,0	335,9
		17,6	31,7	333,1
		28,0	42,0	331,3
		40,0	51,6	330,2
		60,0	65,6	329,1
		80,0	80,0	328,6
		95,0	94,0	328,6
		98,2	97,6	329,1
		100,0	100,0	329,5
<b>14</b>	A – C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	0,0	0,0	332,9
	B – CHCl <sub>3</sub>	7,9	6,0	333,3
		14,3	11,6	334,2
		46,2	12,0	335,0
		18,6	16,0	334,8
		26,6	23,5	335,2
		39,4	39,4	335,4
		53,6	59,8	334,3

№ вари- анта	Система	Молярная доля А, %		T, К
		x – жидкая фаза	y – пар	
		61,8	69,8	333,3
		71,5	79,2	331,9
		77,0	84,8	331,2
		82,1	90,1	330,2
		91,5	95,4	329,0
		100,0	100,0	328,2
<b>15</b>	А – C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O В – CHCl <sub>3</sub>	0,0	0,0	334,3
		18,6	10,3	336,0
		34,0	31,8	336,8
		46,8	51,5	336,4
		57,8	65,2	335,2
		67,3	75,7	334,0
		75,5	83,2	332,9
		82,7	89,0	331,8
		89,2	93,6	330,8
		94,9	97,3	330,0
		100,0	100,0	329,0
<b>16</b>	А – C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O В – H <sub>2</sub> O	0,0	0,0	373,0
		1,0	11,0	368,0
		2,0	21,6	365,0
		4,0	32,0	363,5
		6,0	35,1	362,3
		10,0	37,2	361,5
		20,0	39,2	361,1
		30,0	40,4	360,9
		40,0	42,4	360,8
		50,0	45,2	360,9
		60,0	49,2	361,3
		70,0	55,1	362,0
		80,0	64,1	363,5
		85,0	70,4	364,5
		90,0	77,8	365,8
96,0	90,0	367,0		
		100,0	100,0	370,3

№ варианта	Система	Молярная доля А, %		T, К
		x – жидкая фаза	y – пар	
<b>17</b>	А-С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> О (диэтиловый эфир) В – С <sub>6</sub> Н <sub>12</sub> О <sub>2</sub> (бутилацетат)	0,0	0,0	325,6
		18,0	22,5	324,5
		28,2	32,2	324,1
		35,5	36,3	323,8
		37,0	37,0	323,7
		43,5	41,6	323,8
		59,1	50,4	324,2
		76,5	64,5	325,3
		86,8	75,2	326,5
		92,1	83,3	327,7
	100,0	100,0	329,1	
<b>18</b>	А-С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> О (диэтиловый эфир) В – С <sub>6</sub> Н <sub>12</sub> О <sub>2</sub> (бутилацетат)	0,0	0,0	353,6
		16,1	21,0	351,2
		31,3	37,5	349,9
		47,4	47,9	349,4
		61,3	57,8	349,5
		77,7	70,5	350,2
		87,3	80,7	351,3
		100,0	100,0	353,3
<b>19</b>	А-С <sub>4</sub> Н <sub>10</sub> О (диэтиловый эфир) В – С <sub>6</sub> Н <sub>12</sub> О <sub>2</sub> (бутилацетат)	0,0	0,0	399,0
		21,9	33,4	394,2
		37,2	48,2	391,9
		51,4	58,0	390,9
		66,4	69,2	390,1
		72,2	74,1	389,9
		77,9	78,6	389,8
		84,7	84,4	390,0
		89,6	88,0	390,1
		100,0	100,0	390,5
<b>20</b>	А – СНСl <sub>3</sub> В – СН <sub>3</sub> ОН	0,0	0,0	337,9
		2,9	8,3	337,1
		6,3	16,1	335,4
		10,3	24,0	333,7

№ варианта	Система	Молярная доля А, %		T, К
		x – жидкая фаза	y – пар	
		15,2	32,3	332,1
		21,2	41,2	330,5
		28,7	48,8	328,9
		38,5	54,2	327,5
		51,8	58,9	326,7
		70,72	67,8	326,7
		84,7	82,3	330,0
		100,0	100,0	334,4
21	А-CCl <sub>4</sub> В-CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ОН	0,0	0,0	350,9
		3,2	16,6	347,8
		7,0	26,5	345,4
		11,4	35,4	343,3
		16,6	43,5	341,4
		23,0	49,8	339,6
		31,0	53,6	338,3
		41,1	56,9	337,4
		55,67	59,7	336,9
		63,0	63,0	336,6
		72,9	66,9	337,3
89,0	84,0	343,0		
100,0	100,0	348,9		
22	А – CCl <sub>4</sub> В – C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (этилацетат)	0,0	0,0	347,1
		0,5	0,8	347,0
		7,3	10,0	346,3
		15,9	20,2	345,8
		28,0	32,4	345,2
		35,2	38,9	344,9
		42,9	45,9	344,7
		51,3	52,8	344,6
		57,2	57,7	344,6
		58,8	58,7	344,6
		61,3	61,0	344,6
69,3	67,5	344,8		

№ варианта	Система	Молярная доля А, %		T, К
		x – жидкая фаза	y – пар	
		79,2	76,5	345,1
		89,4	87,1	345,6
		100,0	100,0	346,4
23	A – C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	0,0	0,0	381,0
	B – изо-	6,6	13,1	378,2
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	11,4	21,8	376,6
		15,0	26,7	375,8
		21,1	33,4	374,9
		33,3	42,1	374,2
		35,5	44,2	374,1
		44,1	48,0	373,8
		55,0	53,6	373,5
		58,8	54,4	373,6
		63,8	57,0	373,9
		68,2	59,8	374,4
		76,2	64,1	374,9
		80,3	67,4	375,5
		84,4	71,2	376,3
		87,0	73,6	376,8
	89,7	77,3	377,7	
	96,5	87,0	380,2	
	100,0	100,0	383,4	
24	A – транс-	0,0	0,0	337,6
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,7	5,1	336,4
	B – CH <sub>3</sub> OH	2,1	13,8	334,9
		2,8	16,8	333,5
		5,8	30,4	329,5
		11,2	45,2	325,3
		13,4	48,5	324,1
		18,7	53,8	321,1
		24,6	59,3	319,0
		29,4	65,3	317,8
		34,3	68,0	317,3
		43,8	72,8	316,0

№ вари- анта	Система	Молярная доля А, %		T, К
		x – жидкая фаза	y – пар	
		73,7	76,0	315,0
		76,9	76,9	314,9
		88,6	79,0	315,3
		96,5	83,0	316,1
		98,7	90,6	317,8
		99,6	94,4	319,0
		100,0	100,0	321,3
<b>25</b>	A – <i>цис</i> -	0,0	0,0	337,6
	$C_2H_2Cl_2$	2,9	8,9	336,3
		4,8	13,7	334,8
	B – $CH_3OH$	7,0	18,7	333,6
		13,6	33,1	331,0
		16,9	37,1	329,9
		19,6	39,1	329,0
		25,9	45,4	327,5
		31,4	50,4	326,7
		36,5	53,9	326,1
		40,0	55,9	325,6
		42,6	57,6	325,4
		51,3	60,9	325,0
		57,1	63,4	324,8
		65,1	65,1	324,5
		70,5	65,5	324,8
		85,0	70,8	325,3
		91,6	74,0	325,9
		98,6	84,0	328,4
	99,6	87,3	329,3	
	99,8	93,9	330,8	
	100,0	100,0	333,3	

Таблица 3.4

## Индивидуальные задания

№ варианта	$a$	$T_3$	№ варианта	$a$	$T_3$
1	55	388	14	55	334,5
2	60	394	15	55	336
3	65	383	16	80	365
4	50	372	17	65	325
5	50	368	18	75	350,5
6	35	365	19	65	390,25
7	25	367	20	25	330,5
8	25	317	21	25	343
9	25	333	22	25	345,4
10	80	331	23	80	377
11	10	335	24	25	320
12	75	345	25	25	339
13	60	329,25			

## Задание 4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Для химической реакции (1.1) выражение константы равновесия через:

- парциальные давления участников реакции:

$$K_p = \frac{p_Q^q \times p_R^r}{p_B^b \times p_E^e};$$

- мольные концентрации:

$$K_c = \frac{c_Q^q \times c_R^r}{c_B^b \times c_E^e}; \quad (4.1)$$

- мольные доли:

$$K_N = \frac{N_Q^q \times N_R^r}{N_B^b \times N_E^e}.$$

Величины  $K_p$ ,  $K_c$  и  $K_N$  для одной и той же реакции взаимосвязаны:

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} \quad \text{и} \quad K_p = K_N P_0^{\Delta n}, \quad (4.2)$$

где  $\Delta n$  – изменение числа молей вещества в системе [уравнения (1.5) и (1.6)];  $P_0$  – общее давление в системе. При решении задач следует учитывать, что при подсчете  $\Delta n$  по уравнению (1.6) стехиометрические коэффициенты веществ в конденсированной фазе приравниваются к нулю, т. е. не учитываются.

Степень превращения вещества в реакции есть отношение числа молей вещества, вступившего в реакцию, к исходному числу молей этого вещества:

$$\alpha = \frac{V_{исх} - V_{кон}}{V_{исх}}. \quad (4.3)$$

Направление реакций определяют по величине энергии Гиббса, которую вычисляют по уравнению изотермы химической реакции:

$$\Delta G = RT \left( \ln \frac{p_Q^q \times p_R^r}{p_B^b \times p_E^e} - \ln K_p \right), \quad (4.4)$$

где давления  $p$  есть любые по величине давления участников реакции, выраженные в атмосферах.

Реакция течет слева направо при  $\Delta G < 0$ , справа налево при  $\Delta G > 0$  и находится в равновесии при  $\Delta G = 0$ .

### Задача

В закрытом сосуде емкостью  $V = 0,05 \text{ м}^3$  находятся 2 моля вещества  $A$  и 12 моль вещества  $B$ . В результате химической реакции



установилось равновесие. При этом общее давление  $P_0$  в системе составило  $4,51 \times 10^5$  Па. Вычислить равновесные концентрации всех реагентов, величину константы равновесия при 298 К и степени превращения веществ  $A$  и  $B$ .

В какую сторону будет протекать реакция при парциальных давлениях  $A$ ,  $B$  и  $D$ :  $3,00 \times 10^4$  Па,  $3,50 \times 10^4$  Па и  $5,00 \times 10^4$  Па соответственно.

*Решение*

1. Выразим количества реагентов по мере протекания реакции. При этом принимаем, что к равновесию образовалось  $x$  молей вещества  $D$ :

Вещество	A	B	D
До начала реакции, моль	2	12	0
В равновесии, моль	$\nu_A = (2 - x)$	$\nu_B = (12 - 4x)$	$\nu_D = x$

2. Общее число молей в системе при равновесии:

$$\nu_{\text{общ}} = \nu_A + \nu_B + \nu_D = 2 - x + 12 - 4x + x = 14 - 4x.$$

3. По уравнению Менделеева–Клапейрона:

$$P_0 V = \nu_{\text{общ}} RT, \text{ откуда } \nu_{\text{общ}} = \frac{P_0 V}{RT}.$$

4. Решаем совместно уравнения (2.3) и (2.4):

$$\nu_{\text{общ}} = 14 - 4x = \frac{P_0 V}{RT} = \frac{4,51 \times 10^5 \times 0,05}{8,31 \times 298} = 9,1 \text{ моль},$$

$$\text{откуда } x = \frac{14 - \nu_{\text{общ}}}{4} = \frac{14 - 9,1}{4} = 1,225 \text{ моль}.$$

5. Равновесные концентрации участников реакции:

$$c_A = \frac{\nu_A}{V} = \frac{2 - x}{V} = \frac{2 - 1,225}{0,05} = 15,5 \text{ моль/м}^3;$$

$$c_B = \frac{\nu_B}{V} = \frac{12 - 4x}{V} = \frac{12 - 4 \times 0,975}{0,05} = 162 \text{ моль/м}^3;$$

$$c_D = \frac{\nu_D}{V} = \frac{x}{V} = \frac{0,975}{0,05} = 19,5 \text{ моль/м}^3.$$

6. Константа равновесия реакции по уравнению (4.1):

$$K_c = \frac{c_D}{c_A \times c_B^4} = \frac{19,5}{15,5 \times 162^4} = 1,83 \times 10^{-9} \text{ м}^{12}/\text{моль}^4.$$

7. Степени превращения исходных веществ по уравнению (4.2):

$$\alpha_A = \frac{x}{2} = \frac{1,225}{2} = 0,612 = 61,5\%;$$

$$\alpha_B = \frac{4x}{12} = \frac{4 \times 1,225}{12} = 0,408 = 40,8\%.$$

8. Для расчета энергии Гиббса по уравнению (4.4) вычисляем  $K_p$  по уравнению (4.2):

$$K'_p = \frac{K_c}{(RT)^{-\Delta n}},$$

где в соответствии с уравнением (1.6):

$$\Delta n = n_D - n_A - n_B = 1 - 1 - 4 = -4.$$

Отсюда

$$K'_p = \frac{1,83 \times 10^{-9}}{(8,31 \times 298)^4} = 4,87 \times 10^{-23} \text{ Па}^{-4}.$$

Переводим  $K'_p$  в атмосферы:

$$K_p = \frac{K'_p}{(1,013 \times 10^5)^{-\Delta n}} = \frac{4,87 \times 10^{-23}}{(1,013 \times 10^5)^4} = 4,64 \times 10^{-43} \text{ атм}^{-4},$$

где  $1,013 \times 10^5$  – нормальное атмосферное давление в паскалях.

9. Для расчета энергии Гиббса выражаем парциальные давления компонентов реакции в атмосферах:

$$p_A = \frac{3,00 \times 10^4}{1,013 \times 10^5} = 2,96 \times 10^{-1} \text{ атм};$$

$$p_B = \frac{3,50 \times 10^4}{1,013 \times 10^5} = 3,46 \times 10^{-1} \text{ атм};$$

$$p_D = \frac{5,00 \times 10^4}{1,013 \times 10^5} = 4,94 \times 10^{-1} \text{ атм}.$$

10. Считаем энергию Гиббса:

$$\begin{aligned} \Delta G &= RT \left( \ln \frac{p_D}{p_A \times p_B^4} - \ln K_p \right) = \\ &= RT \left( \ln \frac{0,494}{0,296 \times (3,46)^4} - \ln 4,64 \times 10^{-43} \right) = 2,29 \times 10^5 \text{ Дж/моль} \\ &= 229 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Энергия Гиббса имеет знак «плюс». Следовательно, реакция эндотермическая и в изобарно-изотермических условиях может протекать самопроизвольно только справа налево.

## Индивидуальные задания

№ варианта	Уравнение реакции
1	$A + 4B = 1/2C$
2	$1/2A + 3B = C$
3	$A + 4B = 2C$
4	$2A + 4B = 3C$
5	$2A + 5B = 2C$
6	$2A + 3B = C$
7	$A + 6B = 2C$
8	$3A + 6B = 3C$
9	$1/2A + 5B = 3C$
10	$2A + 5B = 3C$
11	$2A + 8B = 3C$
12	$2A + 3B = 2C$
13	$3A + 1/2B = C$
14	$3A + 1/2B = C$
15	$1/2A + 5B = 2C$
16	$3A + 3B = 3C$
17	$A + 5B = 3C$
18	$A + 2B = 1/2C$
19	$2A + 2B = C$
20	$2A + B = 1/2C$
21	$2A + 3B = C$
22	$2A + 6B = 2C$
23	$3A + 3B = C$
24	$1/2A + 4B = 1/2C$
25	$3A + 4B = 3C$

## Задание 5. ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Для термодинамически обратимой электрохимической реакции в изобарно-изотермических условиях изменение энергии Гиббса равно максимальной полезной работе

$$\Delta G = -nFE, \quad (5.1)$$

где  $E$  – электродвижущая сила (ЭДС) электрохимической системы, т. е. разность потенциалов окислительно-восстановительных пар системы ( $E = \varphi_1 - \varphi_2$ );  $n$  – число электронов, участвующих в реакции.

Для электрохимической реакции



уравнение изотермы реакции

$$\Delta G = -RT \ln K_a + RT \ln \frac{a_Q^q \times a_R^r}{a_B^b \times a_D^d}, \quad (5.3)$$

где  $K_a$  – термодинамическая константа равновесия реакции,  $a_i^j$  – активности участников реакции. Комбинируя уравнения (5.3) и (5.1), получаем

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K_a + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b \times a_D^d}{a_Q^q \times a_R^r}.$$

В этом уравнении оба слагаемые в правой части уравнения имеют смысл ЭДС. Первое слагаемое называется стандартной ЭДС

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K_a. \quad (5.4)$$

Она численно равна ЭДС системы при стандартных условиях, т. е. при температуре 298,15 К, давлении 1 атм и единичных молярных концентрациях участников реакции. Стандартная ЭДС является разностью стандартных потенциалов окислительно-восстановительных пар системы

$$E^0 = \varphi_1^0 - \varphi_2^0. \quad (5.5)$$

Любая ЭДС, в том числе и стандартная, всегда положительна, поэтому  $\varphi_1^0 > \varphi_2^0$ .

Окончательно ЭДС системы определяется уравнением

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b \times a_D^d}{a_Q^q \times a_R^r}. \quad (5.6)$$

Комбинируя уравнения (5.4) и (5.5), можно получить выражение для расчета константы равновесия реакции

$$\ln K_a = \frac{nF(\varphi_1^0 - \varphi_2^0)}{RT} \text{ или } K_a = \left[ \exp \frac{nF(\varphi_1^0 - \varphi_2^0)}{RT} \right]. \quad (5.7)$$

Реакция (5.2) обязательно окислительно-восстановительная, поэтому ее можно переписать



где Ox и Red – окисленная и восстановленная формы обоих участников реакции. Тогда, с учетом уравнения (5.5), уравнение (5.6) можно переписать

$$E = (\varphi_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 - \varphi_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0) + \frac{RT}{nF} \left( \ln \frac{a_{\text{Ox}_1} \times a_{\text{Red}_2}}{a_{\text{Red}_1} \times a_{\text{Ox}_2}} \right) \quad (5.8)$$

или

$$E = (\varphi_{\text{Ox}_1/\text{Red}_1}^0 - \varphi_{\text{Ox}_2/\text{Red}_2}^0) + \frac{RT}{nF} \left( \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}} - \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}} \right), \quad (5.9)$$

где индексом 1 обозначена окислительно-восстановительная пара с бóльшим потенциалом, чем у пары 2.

Из уравнения (5.9) величина потенциала окислительно-восстановительной пары Ox/Red

$$E = \varphi_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

Это выражение называют формулой Нернста.

Потенциал окислительно-восстановительной пары в электрохимическом элементе реализуется на электродах. Окислительно-восстановительный электрод представляет собой инертный металл (не участвующий в электродной реакции), чаще всего платину, помещенную в электролит, в котором находятся окисленная и восстановленная формы вещества. На платине происходит обмен электронами между этими формами вещества для установления термодинамического равновесия на электроде.

Такой окислительно-восстановительный электрод записывается как



Тогда электрохимическая система, состоящая из двух электродов, записывается следующим образом



Здесь знак  $\parallel$  обозначает границу раздела между электролитами обоих электродов.

Величины стандартных электродных потенциалов  $\varphi_{Ox/Red}^0$  и реакции, происходящие на электродах, приведены в многочисленных справочниках, а также в табл. 5.1. Все электродные реакции в таблицах записаны как реакции восстановления. Однако в электрохимической системе на одном электроде идет реакция восстановления, а на другом – обязательно реакция окисления. Причем реакция восстановления идет на электроде с более положительным стандартным потенциалом, а на другом электроде – реакция окисления.

При решении задач необходимо учитывать, что активности веществ в твердой фазе, участвующих в электрохимических реакциях, приравниваются к единице.

Если в электрохимической реакции принимают участие  $H^+$  или  $OH^-$ , то при решении задач принять pH раствора равным единице. Температура 293 К.

### **Задача**

Для окислительно-восстановительного элемента типа



написать уравнение электрохимической реакции в элементе, вычислить ЭДС элемента при указанных активностях  $a_i$  (моль/л) участников реакции и константу равновесия реакции при  $T = 293$  К.

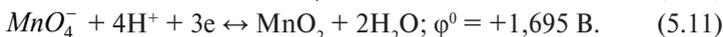
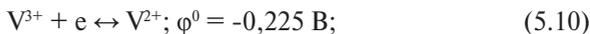


### **Решение**

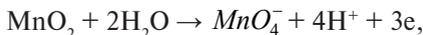
1. Рассматриваемая электрохимическая система:



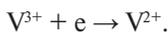
2. Электродные реакции и стандартные электродные потенциалы (табл. 5.1):



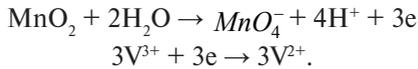
3. Справа налево (окисление) идет электродная реакция (5.11), т. к. ее потенциал более положительный:



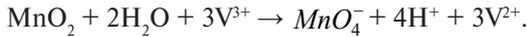
а слева направо течет электродная реакция (5.10):



4. Электроны не могут накапливаться ни в каком месте электрохимической системы, поэтому обе реакции следует уравнять по их количеству:



Тогда суммарная реакция в электрохимической системе:



5. Согласно уравнению (5.8), с учетом того, что марганцевому электроду соответствует индекс 1, а ванадиевому – индекс 2 (т. к. у первого потенциал более положительный), ЭДС системы:

$$E = \left( \varphi_{\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2}^0 - \varphi_{\text{V}^{3+} / \text{V}^{2+}}^0 \right) + \frac{RT}{nF} \left( \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} \times a_{\text{V}^{2+}}^3 \times a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{MnO}_2} \times a_{\text{V}^{3+}}^3 \times a_{\text{H}_2\text{O}}} \right). \quad (5.12)$$

Здесь следует под знак логарифма включать активности  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , если они участвуют в реакции.

Вычисляем молярную концентрацию  $\text{H}^+$ . По условию

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+} = 1,$$

тогда  $c_{\text{H}^+} = 10^{-1}$  моль/л = 0,1 моль/л.

Принимаем, что активность протонов равна их концентрации

$$a_{\text{H}^+} = c_{\text{H}^+} = 0,1 \text{ моль/л.}$$

По условию задачи активности всех участников реакции малы, поэтому можно принять, что электролит состоит практически из воды. Рассчитаем молярную концентрацию  $c_{\text{H}_2\text{O}}$  воды в воде. Количество вещества воды

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{M}{\mu} = \frac{1000 \text{ г} \times \text{моль}}{18 \text{ г}} = 55,5 \text{ моль},$$

где  $M$  – масса воды в литре воды,  $\mu$  – молекулярная масса воды. Тогда

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{V} = \frac{55,5 \text{ моль}}{1 \text{ л}} = 55,5 \text{ моль/л},$$

где  $V$  – объем килограмма воды.

Подставляем численные значения величин в формулу (5.12) и, с учетом того, что  $a_{\text{MnO}_2} = 1$  (т. к.  $\text{MnO}_2$  является твердым веществом), получаем величину ЭДС электрохимической системы:

$$E = (1,695 + 0,225) + \frac{8,31 \times 293}{3 \times 9,65 \times 10^4} \left( \ln \frac{0,08 \times 0,1^3 \times 0,1^4}{1 \times 0,02^3 \times 55,5^2} \right) = 1,762 \text{ В.}$$

6. По формуле (5.7) вычисляем величину константы равновесия реакции:

$$K_a = \exp \frac{nF(\varphi_1^0 - \varphi_2^0)}{RT} = \exp \frac{3 \times 9,65 \times 10^4 (1,695 + 0,225)}{8,31 \times 293} = 1,39 \times 10^{99}.$$

Таблица 5.1

## Стандартные потенциалы электрохимических реакций

№ п/п	Электрод Pt   Ох, Red	Электрохимическая реакция на электроде	$\varphi^0$ , В
1	Pt   $U^{4+}$ , $U^{3+}$	$U^{4+} + e \leftrightarrow U^{3+}$	-0,607
2	Pt   $Cr^{3+}$ , $Cr^{2+}$	$Cr^{3+} + e \leftrightarrow Cr^{2+}$	-0,408
3	Pt   $V^{3+}$ , $V^{2+}$	$V^{3+} + e \leftrightarrow V^{2+}$	-0,225
4	Pt   $UO_2^{2+}$ , $UO_2^+$	$UO_2^{2+} + e \leftrightarrow UO_2^+$	+0,05
5	Pt   $Sn^{4+}$ , $Sn^{2+}$	$Sn^{4+} + 2e \leftrightarrow Sn^{2+}$	+0,15
6	Pt   $Cu^{2+}$ , $Cu^+$	$Cu^{2+} + e \leftrightarrow Cu^+$	+0,153
7	Pt   $UO_2^{2+}$ , $U^{4+}$ , $H^+$	$UO_2^{2+} + 4 H^+ + 2e \leftrightarrow U^{4+}$	+0,33
8	Pt   $Fe(CN)_6^{3-}$ , $Fe(CN)_6^{4-}$	$Fe(CN)_6^{3-} + e \leftrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	+0,36
9	Pt   $I^{3-}$ , $I^-$	$I^{3-} + 2e \leftrightarrow I^-$	+0,536
10	Pt   $ClO_2^-$ , $ClO^-$ , $OH^-$	$ClO_2^- + H_2O + 2e \leftrightarrow ClO^- + 2OH^-$	+0,66
11	Pt   $ClO_2^-$ , $Cl^-$ , $OH^-$	$ClO_2^- + H_2O + 2e \leftrightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0,89
12	Pt   $ClO_4^-$ , $ClO_3^-$ , $H^+$	$ClO_4^- + 2 H^+ + 2e \leftrightarrow ClO_3^- + H_2O$	+1,19
13	Pt   $Tl^{3+}$ , $Tl^+$	$Tl^{3+} + 2e \leftrightarrow Tl^+$	+1,25
14	Pt   $Cr_2O_7^{2-}$ , $Cr^{3+}$ , $H^+$	$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6e \leftrightarrow Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
15	Pt   $MnO_4^-$ , $Mn^{2+}$ , $H^+$	$MnO_4^- + 8 H^+ + 5e \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
16	Pt   $Ce^{4+}$ , $Ce^{3+}$	$Ce^{4+} + e \leftrightarrow Ce^{3+}$	+1,61
17	Pt   $MnO_4^-$ , $MnO_2$ , $H^+$	$MnO_4^- + 4 H^+ + 3e \leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	+1,695
18	Pt   $Co^{3+}$ , $Co^{2+}$	$Co^{3+} + e \leftrightarrow Co^{2+}$	+1,81
19	Pt   $S_2O_3^{2-}$ , $SO_4^{2-}$	$S_2O_3^{2-} + 2e \leftrightarrow 2SO_4^{2-}$	+2,01

## Индивидуальные задания

№ варианта	A	B	C	D	$a_A$	$a_B$	$a_C$	$a_D$
1	$U^{4+}$	$U^{3+}$	$UO_2^{2+}$	$UO_2^+$	0,01	0,02	0,01	0,01
2	$Cr^{3+}$	$Cr^{2+}$	$UO_2^{2+}$	$U^{4+}$	0,005	0,015	0,001	0,03
3	$V^{3+}$	$V^{2+}$	$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	0,009	0,014	0,001	0,07
4	$Sn^{4+}$	$Sn^{2+}$	$ClO_2^-$	$ClO^-$	0,02	0,01	0,08	0,15
5	$Cu^{2+}$	$Cu^+$	$ClO_2^-$	$Cl^-$	0,018	0,005	0,1	0,15
6	$I^{3-}$	$I^-$	$ClO_4^-$	$ClO_3^-$	0,005	0,15	0,1	0,001
7	$Tl^{3+}$	$Tl^+$	$Cr_2O_7^{2-}$	$Cr^{3+}$	0,06	0,06	0,04	0,005
8	$Ce^{4+}$	$Ce^{3+}$	$MnO_4^-$	$MnO_2$	0,006	0,1	0,08	0,002
9	$Co^{3+}$	$Co^{2+}$	$S_2O_3^{2-}$	$SO_4^{2-}$	0,04	0,009	0,06	0,001
10	$U^{4+}$	$U^{3+}$	$S_2O_3^{2-}$	$SO_4^{2-}$	0,1	0,006	0,01	0,007
11	$Cr^{3+}$	$Cr^{2+}$	$MnO_4^-$	$MnO_2$	0,007	0,016	0,02	0,05
12	$V^{3+}$	$V^{2+}$	$MnO_4^-$	$Mn^{2+}$	0,14	0,009	0,002	0,08
13	$Sn^{4+}$	$Sn^{2+}$	$ClO_4^-$	$ClO_3^-$	0,08	0,04	0,02	0,007
14	$Cu^{2+}$	$Cu^+$	$ClO_2^-$	$Cl^-$	0,15	0,005	0,005	0,01
15	$I^{3-}$	$I^-$	$ClO_2^-$	$ClO^-$	0,016	0,007	0,001	0,1
16	$Tl^{3+}$	$Tl^+$	$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	0,06	0,008	0,04	0,003
17	$Ce^{4+}$	$Ce^{3+}$	$UO_2^{2+}$	$UO_2^+$	0,08	0,06	0,007	0,005
18	$Co^{3+}$	$Co^{2+}$	$Cr_2O_7^{2-}$	$Cr^{3+}$	0,1	0,05	0,02	0,01
19	$Cu^{2+}$	$Cu^+$	$MnO_4^-$	$MnO_2$	0,08	0,007	0,02	0,005
20	$Cr^{3+}$	$Cr^{2+}$	$UO_2^{2+}$	$UO_2^+$	0,01	0,02	0,01	0,04
21	$I^{3-}$	$I^-$	$UO_2^{2+}$	$U^{4+}$	0,009	0,04	0,02	0,02
22	$Tl^{3+}$	$Tl^+$	$ClO_2^-$	$ClO^-$	0,012	0,1	0,01	0,1
23	$Sn^{4+}$	$Sn^{2+}$	$ClO_2^-$	$Cl^-$	0,04	0,08	0,06	0,003
24	$Tl^{3+}$	$Tl^+$	$MnO_4^-$	$MnO_2$	0,02	0,01	0,08	0,001
25	$V^{3+}$	$V^{2+}$	$S_2O_3^{2-}$	$SO_4^{2-}$	0,1	0,05	0,02	0,01

## Задание 6. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Скорость химической реакции есть количество вещества  $n$ , прореагировавшего за единицу времени  $\tau$  в единице объема  $V$ :

$$w = \frac{1}{V} \frac{dn}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} \left( \frac{n}{V} \right) = \frac{dc}{d\tau} \left[ \frac{\text{кмоль}}{\text{м}^3 \times \text{с}} \right].$$

Таким образом, для гомогенной реакции скорость реакции есть изменение молярной концентрации исходных веществ в единицу времени.

Зависимость скорости реакции от концентрации исходных веществ (кинетическое уравнение в дифференциальной форме), например, для реакции  $aA + bB \rightarrow$  продукты реакции выражается законом действующих масс:

$$w = \frac{dc}{d\tau} = kc_A^a \times c_B^b,$$

где  $k$  – константа скорости, численно равная скорости реакции при единичных концентрациях исходных веществ.

Зависимость скорости реакции от температуры приближенно выражается правилом Вант-Гоффа:

$$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \quad (6.1)$$

где  $k_{T_1}$  и  $k_{T_2}$  – константы скорости при температурах  $T_1$  и  $T_2$ ;  $\gamma$  – температурный коэффициент скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа).

Зависимость скорости реакции от температуры выражается также уравнением Аррениуса, которое в дифференциальной форме имеет вид

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

где  $E^*$  – энергия активации реакции, т. е. энергия, необходимая для того, чтобы вступил в реакцию моль вещества. В интегральной форме это уравнение:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E^*}{2,3R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right); \quad (6.2)$$

$$\lg k = -\frac{E^*}{2,3RT} + \text{const};$$

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right), \quad (6.3)$$

где  $k_0$  – постоянная (предэкспоненциальный множитель).

### Задача

По значениям констант скоростей реакции при двух температурах определить энергию активации, константу скорости при температуре  $T_3$  и температурный коэффициент скорости.

$$T_1 = 302 \text{ К}; T_2 = 333 \text{ К}; T_3 = 325 \text{ К};$$

$$k_1 = 0,925 \text{ мин}^{-1} \times \text{моль}^{-1} \times \text{л}; k_2 = 40,0 \text{ мин}^{-1} \times \text{моль}^{-1} \times \text{л}.$$

### Решение

1. По формуле (6.2) энергия активации

$$E^* = 2,3R \left( \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \lg \frac{k_2}{k_1} = 2,3 \times 8,31 \left( \frac{302 \times 333}{333 - 302} \right) \lg \frac{40}{0,925} =$$
$$= 101,7 \times 10^3 \text{ Дж/моль} = 101,7 \text{ кДж/моль}.$$

2. По формуле (6.3)

$$k_0 = \frac{k_1}{\exp\left(-\frac{E^*}{RT_1}\right)} = \frac{0,925}{\exp\left(-\frac{101,7 \times 10^3}{8,31 \times 302}\right)} = 0,368 \text{ мин}^{-1} \times \text{моль}^{-1} \times \text{л}.$$

3. Константа скорости при  $T_3$ :

$$k_3 = k_0 \exp\left(-\frac{E^*}{RT_3}\right) = 0,385 \times \exp\left(-\frac{101,7 \times 10^3}{8,31 \times 325}\right) = 1,70 \text{ мин}^{-1} \times \text{моль}^{-1} \times \text{л}.$$

Таблица 6.1

### Индивидуальные задания

№ варианта	Реакция	$T_1$ , К	$k_1$ , мин <sup>-1</sup> × моль <sup>-1</sup> ×л	$T_2$ , К	$k_2$ , мин <sup>-1</sup> × моль <sup>-1</sup> ×л	$T_3$ , К
1	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	574,5	0,0856	497,2	0,00036	483,2
2	$\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{HBr}$	550,7	0,0159	524,6	0,0026	568,2
3	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	599,0	0,00146	672,0	0,0568	648,2
4	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	683,0	0,0659	716,0	0,375	693,2
5	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	456,2	$0,942 \times 10^{-6}$	700,0	0,00310	923,2
6	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	628,4	$0,809 \times 10^{-4}$	780,4	0,1059	976,2
7	$2\text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$	1525,2	47059	1251,4	1073	1423,2
8	$2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$	986,0	6,72	1165,0	977,0	1053,2
9	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	298,2	0,00203	288,2	$0,475 \times 10^{-3}$	338,2
10	$\text{PH}_3 \rightarrow \text{P}_{(т)} + \frac{1}{2} \text{H}_2$	953,2	0,0183	918,2	0,0038	988,2
11	$\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$	552,2	$0,609 \times 10^{-4}$	593,2	$0,132 \times 10^{-2}$	688,2

№ варианта	Реакция	$T_1$ , К	$k_1$ , МИН <sup>-1</sup> × МОЛЬ <sup>-1</sup> ×Л	$T_2$ , К	$k_2$ , МИН <sup>-1</sup> × МОЛЬ <sup>-1</sup> ×Л	$T_3$ , К
12	$\text{KClO}_2 + 6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{KCl} + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	283,2	1,00	305,2	7,15	383,2
13	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	288,2	0,00031	313,2	0,00815	303,2
14	$\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$	655,0	$0,53 \times 10^{-2}$	745,0	$67,6 \times 10^{-2}$	698,2
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3 + \text{NaI}$	273,3	0,0336	303,2	2,125	288,2
16	$\text{CH}_3\text{OHCH}_2\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OHCH}_2\text{OH} + \text{KCl}$	297,7	0,68	316,8	5,23	303,2
17	$\text{CH}_3\text{CICOON} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{OHCOOH} + \text{HCl}$	353,2	$0,222 \times 10^{-4}$	403,2	0,00237	423,2
18	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	282,6	2,307	318,1	21,65	343,2
19	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$ (в водном растворе катализатора 01 н. HCl)	298,2	$0,653 \cdot 10^{-3}$	308,2	$1,663 \times 10^{-3}$	313,2
20	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$ (в водном растворе катализатора 01 н. HCl)	298,2	$16,09 \times 10^{-3}$	308,2	$37,84 \times 10^{-3}$	323,2
21	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (в водном растворе катализатора 01 н. HCl)	273,2	$2,056 \times 10^{-5}$	313,2	$109,4 \times 10^{-5}$	298,2
22	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCO}_2\text{Na} + \text{CH}_3\text{OH}$	323,2	$5,5 \times 10^{-3}$	358,2	$294,0 \times 10^{-3}$	338,2
23	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{NaI} \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Na}(\text{CH}_3)\text{SO}_4$	273,2	0,029	298,2	1,04	285,8
24	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{HBr}$	298,2	1,44	338,2	2,01	318,2
25	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	298,2	0,765	328,2	35,5	313,2

## Библиографический список

1. Зимон, А.Д. Физическая химия : учеб. для вузов / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. – М. : Химия, 2000. – 320 с.
2. Стромберг, А.Г. Физическая химия : учеб. для хим. спец. вузов / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М. : Высш. шк., 2003. – 527 с.
3. Киреев, В.А. Краткий курс физической химии / В.А. Киреев. – М. : Химия, 1970. – 638 с.
4. Кудряшов, И.В. Сборник примеров и задач по физической химии : учеб. пособие для хим.-техн. спец. вузов / И.В. Кудряшов, Г.С. Каретников. – М. : Высш. шк., 1991. – 527 с.
5. Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория и задачи : учеб. пособие для вузов / В.В. Еремин [и др.]. – М. : Экзамен, 2005. – 480 с.
6. Мищенко, К.П. Краткий справочник физико-химических величин / К.П. Мищенко, А.А. Равдель. – М. : Химия, 1967. – 184 с.

## СОДЕРЖАНИЕ

Задание 1. Термохимия.....	3
Задание 2. Способы выражения концентрации растворов.....	6
Задание 3. Фазовая диаграмма жидкого раствора двух летучих компонентов.....	9
Задание 4. Химическое равновесие.....	27
Задание 5. Термодинамика электрохимических систем.....	31
Задание 6. Зависимость скорости реакции от температуры.....	37
Библиографический список.....	40

Учебное издание

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Расчетные задания

Составитель Геннадий Иванович *ОСТАПЕНКО*

Технический редактор *З.М. Малявина*

Корректор *Г.В. Данилова*

Компьютерная верстка: *Л.В. Сызганцева*

Дизайн обложки: *Г.В. Карасева*

Подписано в печать 1.06.2010. Формат 60×84/16.

Печать оперативная. Усл. п. л. 2,6. Уч.-изд. л. 2,4.

Тираж 100 экз. Заказ № 1-15-10.

Тольяттинский государственный университет

445667, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14

