**Литература**

1. Физическая химия: в 2 кн. / К. С. Краснов [и др.]; под ред. К. С.

Краснова.— 3-е изд., испр. — М.: Высш. шк., 2001 .— Кн. 1: Строение вещества. Термодинамика. - 511 с.

1. Физическая химия: в 2 кн. / К. С. Краснов [и др.]; под ред. К. С.

Краснова.— 3-е изд., испр. — М.: Высш. шк., 2001 .— Кн. 2: Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. - 318 с.

1. Стромберг А.Г. Физическая химия : Учебник для студ. вузов, обуч. по хим. специальностям / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко; Под ред. А. Г. Стромберга .— 4-е изд., испр. — М.: Высш. шк., 2001 .— 526 с.

**КАК ОФОРМИТЬ КОНТРОЛЬНУЮ РАБОТУ**

Контрольную работу выполняйте в обычной ученической тетради (18 листов). На приклеенной к обложке этикетке разборчиво напишите свою фамилию, имя и отчество (в именительном падеже), курс и номер группы; далее укажите номер контрольной работы, название учебной дисциплины и номер варианта.

Для облегчения проверки контрольной работы просьба начинать решение каждой задачи с новой страницы. Переписывать условие задачи ***обязательно!***, надо также указать ее номер и дать лаконичное решение. Запишите формулу, необходимую для расчета, поясните смысл символов, а затем переходите к цепочке равенств, указывая числовые значения величин, их размерности (***обязательно!***) и математические действия над ними. ***Не описывайте нюансы арифметических расчетов!*** Сразу представьте результат вычисления – тоже с указанием размерности полученной величины. В конце запишите «Ответ».

Как уже было сказано, при оформлении ориентируйтесь на те примеры решения задач, которые приведены ниже.

**КАКОЙ ВАРИАНТ ЗАДАНИЙ ПРЕДНАЗНАЧЕН ДЛЯ ВАС**

Номер Вашего варианта Контрольной работы определяется последней цифрой номера Вашей зачетной книжки. Например, если эта цифра 7, Ваша Контрольная работа №1 будет состоять из задач 1-7, 1-18, 1-29,1-40, 1-41, 1-55, 1-64, 1-73, 1-82, 1-91, 1-104 и 1-117. В Контрольную работу №2 входят задачи с теми же номерами, но с цифрой 2, например, 2-7, 2-18 и т.д.. ***Вы обязаны решать задачи*** ***только Вашего варианта. Решения задач, относящихся к другим вариантам, при проверке рассматриваться не будут!***

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вариант | №№ задач для решения | | | | | | | | | | | | |
| **1** | 1 | 12 | 23 | 34 | 45 | 59 | 68 | 77 | 86 | 95 | 106 | 111 |
| **2** | 2 | 13 | 24 | 35 | 46 | 60 | 69 | 78 | 87 | 96 | 107 | 112 |
| **3** | 3 | 14 | 25 | 36 | 47 | 51 | 70 | 79 | 88 | 97 | 108 | 113 |
| **4** | 4 | 15 | 26 | 37 | 48 | 52 | 61 | 80 | 89 | 98 | 109 | 114 |
| **5** | 5 | 16 | 27 | 38 | 49 | 53 | 62 | 71 | 90 | 99 | 110 | 115 |
| **6** | 6 | 17 | 28 | 39 | 50 | 54 | 63 | 72 | 81 | 100 | 105 | 116 |
| **7** | 7 | 18 | 29 | 40 | 41 | 55 | 64 | 73 | 82 | 91 | 104 | 117 |
| **8** | 8 | 19 | 30 | 31 | 42 | 56 | 65 | 74 | 83 | 92 | 103 | 118 |
| **9** | 9 | 20 | 21 | 32 | 43 | 57 | 66 | 75 | 84 | 93 | 102 | 119 |
| **0** | 10 | 11 | 22 | 33 | 44 | 58 | 67 | 76 | 85 | 94 | 101 | 120 |

**Контрольная работа**

**Первое начало термодинамики. Термохимия. Второе начало термодинамики. Энтропия. Энергия Гиббса. Термодинамика растворов. рН растворов сильных кислот и оснований**. **Формальная кинетика химических реакций.**

**Активация химических реакций. Катализ**

**Основные формулы**

1. Выражение первого начала термодинамики для процессов, связанных с бесконечно малыми изменениями состояния системы:

δ*Q*  *dU* δ*A*,

где *Q* – теплота, *U* – внутренняя энергия, *А* – работа.

1. Выражения для работы и теплоты в основных процессах с идеальными газами:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  | |  |  |  |  |  |  |
| а) изотермический: | *A*  *nRT* ln |  | *V*2 |  | ; | *Q*  *nRT* ln | *p*1 |  |  |
|  | *p*2 |  |
|  |  | *V*1 | |  |  |  |  |  |
| б) изохорный: | *A* 0; |  |  |  |  | *Q*  *nCV* *T*2− *T*1; | | |  |
| в) изобарный: | *A*  *p* *V*2−*V*1; | | | |  | *Q*  *nC p* *T*2− *T*1; | | |  |
| г) адиабатический: | *A*  *nCV* *T*1− *T*2; | | | | | *Q* 0 . |  |  |  |

1. Уравнение состояния идеального газа (уравнение Клапейрона-Менделеева):

*pV*  *nRT* ,

где *R* = 8.31 Дж/(моль·К). При адиабатическом расширении / сжатии газа параметры p, V и T связаны друг с другом следующими соотношениями:

*pV* γconst; *TV* γ−1const; *Tp*(1−γ)/γconst ,

где γ  *C* *p* / *CV* .

1. Взаимосвязь молярных теплоемкостей идеальных газов при постоянном давлении *Ср* и при постоянном объеме *CV* имеет вид:

*C p*  *CV*  *R* .

1. Молярная теплоемкость идеальных газов *CV* при сравнительно невысоких температурах равна:

а) для одноатомных молекул *CV*  3 2 *R* ;

б) для двухатомных и линейных

многоатомных молекул *CV*  5 2 *R* ; в) для нелинейных молекул *CV*  3*R* .

1. Непосредственным следствием первого начала термодинамики является закон Гесса:



а) при постоянстве объема химического реактора и равенстве его температур в начале и в конце процесса тепловой эффект равен:

*QV* ∆*U*  *U* прод− *U*исх;

здесь *U*прод – внутренняя энергия продуктов реакции, а *U*исх – внутренняя

энергия исходных веществ;

б) при постоянстве давления в реакторе и равенстве температур в

начале и в конце процесса тепловой эффект равен:

*Q p* ∆*H*  *H* прод− *H*исх;

здесь *H*прод – энтальпия продуктов реакции, а *H*исх – энтальпия исходных веществ.

1. Связь внутренней энергии системы *U* и ее энтальпии *Н* дается уравнением:
   1.  *U*  *pV* .
2. Связь изобарного и изохорного тепловых эффектов химической реакции, идущей при *T* = const:

∆*H* ∆*U* ∆*nRT* ,

где ∆*n* – изменение числа молей газообразных участников реакции.

Например, для реакции 3H2 + N2 = 2NH3 ∆*n*  2 − (3  1)  −2 .

1. Согласно закону Гесса с термохимическими уравнениями реакций можно оперировать так же, как и с алгебраическими.
2. Из закона Гесса следует, что тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов):

∆ *r H* ∑ *v j* ⋅ ∆ *f H j* прод.−∑*vi* ⋅ ∆ *f Hi* исх..

*j* *i*

1. Из закона Гесса следует, что тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

∆ *r H* ∑ *v j* ⋅ ∆ *c H j* исх.−∑*vi* ⋅ ∆*c Hi* прод.

*j*  *i*

1. Уравнения первого начала термодинамики дают возможность вычислить тепловой эффект реакции при любой температуре *Т*2, если известен тепловой эффект реакции при какой-либо температуре *Т*1, и известны зависимости теплоемкостей всех участников реакции в рассматриваемом интервале температур (уравнение Кирхгофа):

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
|  |  | *T* |
|  | ∆*H* (*T*2)∆*H* (*T*1)∫2∆*C p* (*T* )*dT* , | |
|  |  | *T*1 |
| где | ∆*C p* ∑ν *j* ⋅ *C p* , *j* (прод.)−∑ν *j* ⋅ *Cp* , *j* (исх.) . | |
|  | *j* | *j* |

При практическом использовании уравнения Кирхгофа сначала вычисляют ∆*Cp* ,а затем переходят к интегрированию.

1. Изменение энтропии при нагревании n молей любого вещества от температуры Т1 до Т2 при постоянном давлении рассчитывается по формуле

**

где *Ср* – молярная теплоемкость вещества, являющаяся функцией температуры.

1. Изменение энтропии при фазовом переходе: 

Здесь ∆*Н* – теплота (энтальпия) фазового перехода 1 моль вещества, *Т* – абсолютная температура фазового перехода.

1. Изменение энтропии при переходе *n* молей идеального газа из одного состояния в другое вычисляется по уравнениям:



Здесь теплоемкости CV и Ср не зависят от температуры.

1. Изменение энтропии при смешении идеальных газов (при *р*,*Т* = const) вычисляется по уравнению



где *V*1 и *V*2 – начальные объемы обоих газов; *V* – конечный объем смеси газов (*V* = *V*1 + *V*2).

1. Свободная энергия Гиббса определяется как

*G*  *H* − *TS*,

а ее изменение при постоянной температуре –

∆*G* ∆ *H* − *T* ∆*S*.

* частности, при расширении / сжатии *n* молей идеального газа (*T* = const) изменение энергии Гиббса определяется из выражения:



18. В изобарно-изотермическом процессе (*р*,*Т* = const) критерием направления процесса и равновесия служит свободная энергия Гиббса *G*. При самопроизвольном протекании процесса энергия Гиббса уменьшается:

∆*Gp* ,*T* 0.

При обратимом течении процесса (или в момент достижения системой равновесного состояния) изменение энергии Гиббса равно нулю:

∆*G p* ,*T*  *G*2− *G*10.

1. Изменение энергии Гиббса химической реакции можно подсчитать с использованием стандартных термодинамических величин:



1. В разбавленных растворах неэлектролитов осмотическое давление рассчитывают по уравнению

π *cRT* ,

где *с* – молярная концентрация раствора. Если же растворенное вещество в растворе диссоциирует, то в уравнение нужно ввести множитель *i* > 1 (изотонический коэффициент):

π *icRT*.

Величина *i* определяется по уравнению

1.  1 α ( ν −1),

где α – кажущаяся степень диссоциации вещества-электролита; ν – число ионов, которое образует каждая молекула при диссоциации.

1. Для разбавленных растворов давление насыщенного пара растворителя над раствором выражается уравнением Рауля:



где *р*1 – давление насыщенного пара растворителя над раствором; *p*0 - давление насыщенного пара над чистым растворителем при той же температуре; *x*1 – молярная доля растворителя в растворе; *х*2 = 1 – *х*1 – молярная доля растворенного вещества в растворе1.

1. Понижение температуры замерзания разбавленного раствора неэлектролита определяется по уравнению

∆*T*зам *K*1⋅ *m*2,

где *К*1 – криоскопическая постоянная растворителя, *m*2 – моляльная концентрация растворенного вещества. Криоскопическая постоянная рассчитывается по уравнению

1. В идеальном растворе уравнение Рауля выполняется во всем интервале концентраций.



где *Т*01 – температура замерзания чистого растворителя; ∆*Н*1 – энтальпия плавления чистого растворителя (Дж/моль); *М*1 – молярная масса растворителя (кг/моль).

1. Повышение температуры кипения разбавленного раствора нелетучего вещества-неэлектролита определяется по уравнению

∆*T*кип *E*1⋅ *m*2,

где *Е*1 – эбулиоскопическая постоянная рассчитывается по уравнению



где *Т*01 – температура кипения чистого растворителя; ∆*Н*1 – энтальпия испарения растворителя (Дж/моль); *М*1 – молярная масса растворителя (кг/моль).

1. Если растворенное вещество в растворе диссоциирует, то в формулы для криоскопического и эбулиоскопического эффектов необходимо ввести изотонический коэффициент:

∆*T*зам *i К*1⋅ *m*2 и ∆*T*кип  *iE*1 ⋅ *m*2 ,

где *i*  1 α ( ν −1).

1. В разбавленных водных растворах электролитов водородный показатель рН вычисляется по формуле



разбавленных водных растворах одноосновных сильных кислот (HCl, HBr, HNO3 и др.) концентрацию ионов Н+ можно считать равной аналитической концентрации кислоты. В разбавленных водных растворах однокислотных оснований (NaOH, KOH и др.) концентрацию ОН– можно считать равной аналитической концентрации щелочи. Тогда



где 10-14 (моль/дм3)2 – ионное произведение воды при 25оС.

1. Константа равновесия химической реакции, протекающей в смеси идеальных газов по уравнению



где *а*, *b*, *g*, *r* – стехиометрические коэффициенты участвующих в реакции веществ A, B, G, R; *p*A, *p*B, *p*G, *p*R – равновесные парциальные давления. Константа равновесия *Кр* не зависит от общего давления в реакторе.

1. Если эта же реакция протекает в идеальном жидком растворе, то константа равновесия имеет вид:



где [A], [B], [G], [R] – равновесные молярные концентрации. Константа равновесия *Кс* не зависит от концентраций участников реакции, установившихся при достижении равновесного состояния реактора.

1. Для гетерогенных реакций с участием газообразных веществ и *чистых* твердых или жидких фаз константа равновесия *Кр* выражается только через равновесные парциальные давления газов. Например, для реакции



1. При протекании упомянутой в п.1 реакции, идущей в идеальной газовой фазе, изменение энергии Гиббса (*р*,*Т* = const) можно вычислить по уравнению изотермы



Здесь *p*A, *p*B, *p*G, *p*R – начальные (неравновесные) парциальные давления реагирующих веществ. По знаку ∆*G* можно судить о возможности протекания данной реакции. Если ∆*Gp* ,*T*  0 , реакция в прямом

направлении невозможна. При ∆*Gp* ,*T*  0 система находится в равновесии.

1. Константа равновесия *Кр* связана со стандартным изобарным потенциалом реакции по уравнению

∆*G* 0−*RT* ln *K p* .

Оно следует из общего выражения для ∆ *G*, если в нем считать все *pi* = 1 (стандартное давление). Стандартным давлением принято считать давление в 1 бар = 105 Па.

1. В небольшом температурном интервале тепловой эффект химической реакции ∆*rH* можно считать не зависящим от температуры. В таком случае связь констант равновесия *Кр*1 и *Кр*2, соответствующих температурам Т1 и Т2, осуществляется интегральным уравнением изобары химической реакции (изобары Вант-Гоффа):



1. Диссоциация слабых электролитов в растворах подчиняется закону действующих масс для равновесий. Например, для кислоты HR процесс

электролитической диссоциации может быть записан так:



Константа равновесия для этого процесса (константа диссоциации)

имеет вид:



Следует помнить, что выражение для *Кдис* сохраняет силу только при малых концентрациях H+ и R–.

1. Электродная реакция общего вида

*a*Ox *b*H *ze*−→ *p*Red *b*2H2O

образует электродный потенциал, который может быть рассчитан по уравнению Нернста:



где *Е*0 – стандартный электродный потенциал, а *F* – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль). В разбавленных водных растворах концентрацию (термодинамическую активность) H2O принято считать равной единице.

34. Пример записи окислительно-восстановительного элемента:

Pt | Ox1 ,Red1 || Ox2 ,Red2 | Pt . Вертикальная линия | обозначает границу

раздела фаз , а двойная линия || – солевой мостик. Электрод, на котором происходит окисление, называется анодом, электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом. Элемент принято

записывать так, чтобы анод (реальный или предполагаемый) находился слева.

Электродвижущая сила (ЭДС) элемента равна разности потенциалов правого и левого электродов:

* 1.  *Eправ* − *Eлев* .

1. Предполагаемые электродные реакции принято записывать как реакции восстановления. Поэтому суммарная реакция в элементе записывается как разность между реакциями на правом и левом электродах. Например, для элемента, упомянутого в п. 9:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| правый электрод : | Ox | 2 |  *z* | *e* −Red | 2 |  | *z* |  |  |
|  |  |  |
|  |  | 2 |  |  | 1 | |  |
| левый электрод : | Ox |  |  *z e* −Red | |  |  | *z* |  |  |
|  |  | 1 | 1 | 1 | |  |  | 2 |  |
|  |  |  |  |  |

Суммарная общая реакция1: *z*1Ox 2  *z* 2 Red1 *z*1*z*2*e*−→*z*1Red2*z*2Ox1.

Потенциал каждого электрода находится по формуле Нернста (см. п. 8).

1. Если вычисленная ЭДС (*E*  *Eправ* − *Eлев* ) окажется положительной, то суммарная реакция (так, как она записана в элементе) протекает самопроизвольно. Если ЭДС отрицательна, то самопроизвольна обратная реакция.
2. ЭДС элемента однозначно определяется величиной ∆G протекающей в элементе реакции. Так, для реакции, записанной в п. 10,

∆*G* −*z*1 *z* 2 *FE*.

1. Стандартная ЭДС равна разности стандартных потенциалов:

*E* 0 *Eправ*0− *Eлев*0.

Зная *Е*0, можно рассчитать константу равновесия реакции, протекающей в элементе, поскольку

∆*G* 0− *z*1 *z* 2 *F E* 0−*RT* ln *Kc* .

1. В реакциях первого порядка А→ В скорость реакции прямо пропорциональна концентрации вещества А:

− *d*[A]*dt*  *k* ⋅A.

Интегрирование этого уравнения при условии постоянства объема химического реактора приводит к решению:

1. Вместо *z*1*z*2 следует брать наименьшее общее кратное числам *z*1 и *z*2.
2.  1*t* ⋅ ln AA0 ,

где *k* – константа скорости; [A]0 – исходная концентрация реагента А (т.е.

при *t* = 0); [А] – концентрация А к моменту времени *t*.

Время, за которое превращается половина вещества А, называют периодом полупревращения, или периодом полураспада:

τ1/2  ln 2*k* .

1. В реакциях второго порядка А + В → D + … скорость прямо пропорциональна произведению концентраций:

− *d* [A]*dt* − *ddt*[B] *k* ⋅A⋅B.

При решении этого уравнения различают два случая.

1. Начальные концентрации веществ А и В одинаковы: [A]0  [B]0 . В таком случае, при условии постоянства объема реактора,

[A]1[A]10 *kt*.

Для реагента В выполняется аналогичное равенство.

Период полупревращения веществ А и В одинаков и равен:

τ  1  1 .

1/2 *k* [A]0 *k*[B]0

1. Начальные концентрации веществ А и В различны: [A]0 ≠ [B]0 . При постоянстве объема реактора

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *kt*  |  |  | 1 |  |  | [A]⋅[B]0 |  |  |
|  |  | ⋅ ln |  | . |  |
| [A]0 | | − [B]0 |  |  |
|  |  | [A]0 ⋅[B] | | |  |

Периоды полупревращения веществ А и В различны: τ1/2 (A) ≠ τ1/2 (B) .

1. Температурная зависимость константы скорости может быть описана уравнением Аррениуса:
2.  *A* ⋅exp− *WA* , *RT*

где *А* – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры; *WА* –энергия активации химической реакции; *R* –газовая постоянная.

Энергию активации можно определить , зная константу скорости при двух температурах. Из уравнения Аррениуса следует:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *WA*  | *RT*1*T*2 | ⋅ ln | *k*2 | . |  |
| *T*2− *T*1 |  |  |
|  |  | *k*1 | |  |

**Примеры решения задач**

**Пример 1.** Один моль водяных паров обратимо и изотермическисконденсировали в жидкость при 100°С. Рассчитайте работу , теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения воды при 100°С равна 2260 Дж/г.

*Решение*

* процессе конденсации водяных паров H2O(г) → H2O(ж) происходит обратимое сжатие газа при постоянном давлении от объема *V*1, равного молярному объему газообразной воды при *p* = 1.013·105 Па и *t* = 100оС, до молярного объема жидкой воды *V*2. В данном случае

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *V*  | *nRT* | | |  | | 1моль ⋅8.31Дж/(моль ⋅ К) ⋅ 373К | | | | | |  0.0306м3; | | |  |
|  | *p* | |  | | | |  | |  |
| 1 |  |  |  |  |  |  |  | 1.013 ⋅105 Па |  |  |  |  |  |
| *V*  |  | *m* |  |  | *nM* H | | O |  | 1моль ⋅ 0.018кг/моль | |  1.8 ⋅10 | | − | 5 м3. |  |
|  |  |  | 2 | |  |  |  |  |  |
|  | ρ |  |  | ρ |  |  | 1000 кг/м3 |  |  |
| 2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Работа, совершенная термодинамической системой в процессе ее изобарного сжатия:

*A*  *p* *V*2− *V*1≈ − *pV*1−3100Дж.

Обратите внимание: работа, совершенная системой, отрицательна, т.к.

система сжимается.

При конденсации 1 моль H2O в окружение выделяется теплота, равная по модулю и противоположная по знаку молярной теплоте испарения H2O. Поэтому теплота конденсации

*Q* −2260Джг⋅18мольг−40700Дж..

Изменение внутренней энергии вещества рассчитывается по первому началу термодинамики:

∆*U*  *Q* − *A* −40700Дж−(−3100Дж)−37600Дж.

Изменение энтальпии вычисляется на основе связи ∆*H* и ∆*U*:

∆*H* ∆*U*  *p* ∆*V* ∆*U*  *p* (*V*2− *V*1)

* −37600Дж  ( −3100Дж)  −40700 Дж.

*Ответ*. *А =* -3.1кДж; *Q* ∆*H* −40.7кДж,∆*U* −37.6кДж.

**Пример 2.** Вычислите энтальпию процесса гидролиза мочевины пореакции

H2O(ж) + (NH2)2CO(р-р) = CO2 (p-p) + 2NH3 (p-p),

если стандартные теплоты образования равны: ∆ *f* *H*2980 (H 2 O ( ж) ) =-285.8

кДж/моль; ∆ *f* *H*2980 ((NH 2 ) 2 CO (p-p) ) =-320.5 кДж/моль; ∆ *f* *H*2980 (CO 2(p-p) ) =

-414.5 кДж/моль и ∆ *f* *H*2980 (NH 3(p-p) ) =-81.0 кДж/моль. ∆*r* *H*2980

*Решение*

Искомая энтальпия реакции связана с теплотами образования веществ (см. следствия из закона Гесса):

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 0 |  | 0 |  | 0 |  |  | 0 |  |  | 0 |  |  |
| ∆ *r H* | ∆ *f H* | (CO 2 )  2 ∆ *f* *H* | (NH 3 ) | − ∆ *f H* | (H 2 O)  ∆ *f* | *H* | ((NH 2 ) 2 CO) . |  |
| 298 |  |  |  |  |  |

Подставляя в это уравнение теплоты образования, найдем:

∆*r H*2980= 29.8кДж/моль(реакция эндотермическая).

*Ответ.* ∆ *r H*298029.8кДж.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Пример 3.** Известны тепловые эффекты следующих реакций: | |  |  |
|  | CH3COOC2H5 (ж) + ОН–(aq) = CH3COO–(aq) + C2H5OH(ж); | (1) |  |
|  | ∆ *r H*10-54.7кДж/моль; |  |  |
|  | CH3COOH(ж) + ОН–(aq) = CH3COO–(aq) + H2O (ж); | (2) |  |
|  | ∆ *r H*20-57.3кДж/моль; | (3) |  |
|  | CH3COOC2H5 (ж) + 2H2 (г) = 2C2H5OH(ж). |  |
|  | ∆ *r H*30-76.4кДж/моль |  |  |
| Рассчитайте тепловой эффект ∆*r* *H* 0 реакции | |  |  |
|  | C2H5OH(ж) + O2 (г) = CH3COOH(ж) + H2O (ж), |  |  |
| если энтальпия образования жидкой H2O равна -285.8 кДж/моль. | |  |  |
|  | H2(г) + ½O2(г) = H2O(ж) | (4) |  |
|  | *Решение* |  |  |

Из закона Гесса следует, что к уравнениям химических реакций применимы те же математические операции, что и к математическим равенствам: их можно складывать или вычитать, предварительно умножив обе части любого из уравнений на постоянный коэффициент так, чтобы получить требуемое уравнение. Аналогичные действия следует произвести

* с тепловыми эффектами соответствующих реакций.
  + данном случае искомое уравнение может быть получено из уравнений (1) – (4) путем таких манипуляций: (1) – (2) – (3) + 2×(4).

Следовательно, и тепловой эффект исследуемой реакции равен

∆ *r H* 0∆ *r H* 10− ∆ *r H* 20− ∆ *r H* 302∆ *f H* 0(H2O)

* − 54.7 − ( − 57.3) − ( − 76.4)  2 ⋅ ( − 285.8)  −492.6 (кДж/моль).

*Ответ*.∆ *r H* 0−492.6кДж/моль.

**Пример 4.** Найдите тепловой эффект для реакции

2N2 + 6H2O = 4NH3 + 3O2,

при 400 К. Стандартные теплоты образования1 и молярные теплоемкости

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| газообразных | исходных | веществ | и | продуктов | следующие: |  |
| ∆ *f H*2980(NH3)−45.9и∆ *f* | | *H*2980(H2O)−242 | | кДж/моль; | *Cp* (N2)27.9; |  |
| *C p* (H2O)3010.7⋅10−3*T* ; | | *C p* (NH3)29.825.5⋅10−3*T* ;и | | | *Cp* (O2)31.5 |  |
| Дж/моль·К. |  | *Решение* |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
| Вычислим вначале тепловой эффект реакции при 298 К: | | | | |  |  |

∆ *r H* 29804⋅ ∆ *f H* 0(NH3)−6⋅ ∆ *f H* 0(H2O)

* 4 ⋅ ( −45.9) − 6 ⋅ ( − 242)  1268 кДж/моль  1.268 ⋅106 Дж/моль.

Изменение теплоемкости в ходе процесса определяется выражением:

∆*C p* 4⋅ *C p* (NH3)3⋅ *C p* (O2)−6⋅ *C p* (H2O)−2⋅ *Cp* (N2)

* −22.1  37.8 ⋅10 −3*T* (кДж/моль).

Подставив ∆*Ср* в уравнение Кирхгоффа, получим:

∆ *r H* 40001.268⋅106∫−22.137.8⋅10−3*T* *dT* 1267000Дж/моль.400

298

*Ответ*.∆ *r H*40001267кДж/моль.

**Пример 5.** Рассчитайте изменение энтропии при нагревании0.7мольмоноклинной серы от 25 до 200°С при давлении 1 атм. Мольная

теплоемкость

серы равна:

*Cp* (Sтв)23.64;

*C p* (Sж)35,731.17⋅10−3*T* Дж/моль·К.

Температура

плавления

моноклинной серы 119°С, удельная теплота плавления 45.2 Дж/г.

*Решение*

Общее изменение энтропии складывается из трех составляющих: 1) нагревания твердой серы от 25 до 119°С; 2) плавления; 3) нагревания жидкой серы от 119 до 200°С.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ∆*S*  *n* | | *Tпл Cp* | | (Sтв ) | | *dT* 0.7моль⋅23.64 | | |  | Дж | ⋅ ln | 392К | |  4.54 Дж/К; |  |
| ∫ |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 1 |  | *T* | |  |  |  |  | моль ⋅ К |  | 298К | |  |  |
|  |  | *T*1 | |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  | ∆*S* 2 *n* | | |  | ∆*Hпл* | |  | 0.7моль ⋅ 45.2Дж/г ⋅ 32г/моль | | | |  |  2.58 Дж/К; | |  |
|  |  |  | | 392К | |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  | *T* |  |  |  |  |  |  |  |  |

1. Напомним, что теплоты образования простых веществ – O2 и N2 – равны нулю.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  | *T*2 | *C* (S | |  |  | ) |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  | ∫ |  | |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  | *T* | | ж | |  |  |  |  |  |
|  |  |  | ∆*S* 3 *n* | |  | *p* |  |  | *dT*  |  |  |  |
|  |  |  | *Tпл* |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  | Дж |  | 473К |  |  |  | −3 | | |  | Дж |  |  |  |
|  0.7моль ⋅ 35.73 |  | ⋅ ln |  |  1.17 | | ⋅ 10 |  |  |  |  |  | ⋅  473К − 392К |  4.76 Дж/К. |  |
| моль ⋅ К | 392К |  |  | моль ⋅ К | | |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

∆ *S* ∆ *S*1∆ *S* 2∆ *S*311.88Дж/К.

*Ответ*. 11.88Дж/К.

**Пример 6.** Рассчитайте изменение энергии Гиббса в реакцииCO + 1/2O2 = CO2

по теплотам образования участников реакции и их абсолютным энтропиям: ∆ *f* *H*2980 (CO)  -110.5; ∆ *f* *H*2980 (CO 2 )  -393.5 кДж/моль; *S*2980 (CO)

* 197.6; *S*2980 (O 2 )  205.0; *S*2980 (CO 2 ) 213.7 Дж/моль·К. Будет ли эта реакция самопроизвольной?

*Решение*

Тепловой эффект

реакции

и

изменение

энтропии будут

соответственно равны:

∆ *r H* 2980∆ *f H* 2980(CO2)− ∆ *f H*2980(CO)−393.5−(−110.5)−283кДж/моль;,

∆ *r S* 2980 *S* 2980(CO2)− *S* 2980(CO)−12 *S*2980(O2)

* + 213.7 − 197.6 − 0.5 ⋅ 205  − 86.4Дж/(моль ⋅ К).



Изменение энергии Гиббса в ходе реакции:

∆ *r G*2980∆ *r H* 2980− *T* ∆*S* 2980-283000мольДж−298К⋅( -86.4мольДж⋅К)-257300мольДж.

*Ответ*.∆ *r G*2980-257.3кДж/моль.Процесс протекает самопроизвольно,поскольку ∆ *r* *G*2980  0 .

**Пример 7.** Давление водяного пара раствора,содержащего нелетучеерастворенное вещество, на 2% ниже давления пара чистой воды. Определите моляльность раствора.

*Решение*

Относительное понижение давления пара воды равно мольной доле растворенного вещества (закон Рауля). Следовательно, по условию задачи,

*х*2= 0.02.

Моляльность раствора равна числу молей растворенного вещества, приходящегося на 1000 г растворителя (воды). Но

*n*11000г/ 18г/моль55.6моль,откуда

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *x*2 |  |  | *n*2 |  | *n*2 |  0.02 |  |
| *n*2 |  *n*1 | *n*255.6 |  |
|  |  |  |  |  |

* *n*2= 1.135моль.Поэтому *m* = 1.135моль/кг.

*Ответ. m* = 1.135моль/кг.

**Пример 8.** Определите,насколько увеличится температура кипенияводного раствора, содержащего 0.01 моль нелетучего вещества в 200 г воды, по сравнению с температурой кипения чистой воды, если эбулиоскопическая константа воды равна 0.512 кг·К/моль.

*Решение*

Вычислим моляльность раствора: *m*  0.01моль  0.05 моль/кг. 0.2кг

Повышение температуры кипения раствора находим по формуле:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ∆*T*  *E* | H 2O | *m* 0.512 | кг ⋅ К | ⋅ 0.05 | моль |  0.0256К.; |  |
|  |  |  |
|  |  | моль |  | кг | |  |
|  |  |  |  |  |
| *Ответ*.На0.0256К. |  |  |  |  |  |  |  |

**Пример 9.** Раствор,содержащий0.872моль/дм3тростникового сахара,при291 К изоосмотичен с раствором NaCl, содержащим 0.5 моль/дм3 соли. Определите кажущуюся степень диссоциации и коэффициент Вант-Гоффа для хлорида натрия.

*Решение*

Если аналитическая концентрация NaCl равна *с*2, то общая концентрация частиц NaCl, Na+ и Cl– составляет (1 + α)*с*2, где α – кажущаяся степень диссоциации:

NaCl ← → Na  Cl− .

*c*21− α α *c*2 α*c*2 (моль/дм3 )

Тростниковый сахар является неэлектролитом, т.е. α = 0.

По формуле Вант-Гоффа для осмотического давления:

π1 *c*1 *RT* и π 2  1 α*c*2 *RT*.

Поскольку π1  π2 , то *c*1  1  α*c*2 . Изотонический коэффициент Вант-Гоффа равен

*i*  1 α  *c*1  0.872  1.744,

*c*2 0.5

* кажущаяся степень диссоциации α  *i* − 1  0.744 .

*Ответ*. *i* = 1.744;α= 0.744.

**Пример 10.** Смесь бензола(1)и воды(2)кипит при341К и атмосферномдавлении *р* = 1.013·105 Па. Определить содержание бензола и воды в паровом конденсате (масс. доля), если жидкости не смешиваются.

Давление паров воды при этой температуре *p*10  2.9 ⋅104 Па.

*Решение*

Каждая из несмешивающихся жидкостей создает собственное

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| давление | | пара: | *p*  *p* 0 |  *p*0. | Следовательно, | давление | паров бензола |
|  |  |  | 1 | 2 |  |  |  |
| *p* 0 |  *p* − *p*0 |  (1.013 − 0.29) ⋅ 105 | | |  0.723 ⋅105 Па. | Массовое | соотношение |
| 1 | 2 |  |  |  |  |  |  |

компонентов в конденсате то же, что и в паровой фазе. Полагая, что давления паров подчиняются уравнению Клапейрона-Менделеева

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  | *pV*  | | | *m*1 | | *RT* и *p V*  | | | *m*2 | *RT* , | |  |
|  |  |  |  |  | |  |  |
|  |  |  |  |  | 1 |  | *M* 1 | | 2 | | | *M* 2 |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| выразим отсюда массовую долю бензола: | | | | | | | | | | | |  |  |  |  |
|  |  | *m* |  |  | *M p*0 | | |  |  |  | 78 ⋅ 0.723 ⋅105 | | | |  |
| ω1  *m*  *m* | | | *M p*0 *M p*078⋅0.723⋅10518⋅0.29⋅1050.915. | | | | | | | | | | |  |
|  |  | 1 |  |  | 1 | 1 | |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 1 | | 2 |  | 1 | 1 |  |  | 2 | 2 |  |  |  |  |  |  |
| Массовая доля воды ω2 = 1 – ω1 = 0.085. | | | | | | | | | | | |  |  |  |  |
| *Ответ*.ω1= 0.915;ω2= 0.085. | | | | | | | |  |  |  |  |  |  |  |  |

**Пример 11.** При693К константа равновесия реакцииH2+ I2= 2HI*Кс* = 50.25.Вычислите массу образующегося иодида водорода,если вреактор введено 0.846 г I2 и 0.0212 г Н2.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  | *Решение* |  |
| Определим количество моль исходных веществ: | | | |  |
|  | *n*0 | = 0.0212 г : 2 г/моль = 0.0106 моль, | |  |
|  | H2 |  |  |  |
|  | *n*0= 0.846г: 354г/моль= 0.0033моль | | |  |
| H2  | I2 |  2HI |  |  |
| I2 |  |  |
| 0.0106 | 0.0033 | 0 | − число моль в исходном состоянии системы; |  |
| 0.0106 − *x* | 0.0033 − *x* | 2*x* | − число моль в равновесном состоянии системы. |  |

Константа равновесия *Кс* для данной реакции определяется выражением:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *Kc*  |  | [HI]2 |  | | *n*HI *V* 2 |  |  | *n*2 | | ; |  |
|  |  |  |  |  | HI |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  | [H 2 ] ⋅ [I 2 ] | |  |  *n*H2 *V* ⋅ *n*I2 *V*  |  | *n*H 2 | | ⋅ *n*I2 |  |  |
| или |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  | |  |  | 2*x*2 |  |  |  |  |  |  |
|  | 50.25 | |  | | | | | . |  |  |  |
|  |  0.0106 − *x* 0.0033 − *x* | | | | |  |  |  |



Как видим, в данном случае объем химического реактора *V* на выход продукта реакции не влияет . Это объясняется тем, что превращение H2 и I2 в HI не сопровождается изменением общего количества веществ: *n*H2 *n*I2 *n*HI *const* .Решение уравнения дает: *х*1= 0.0032и *х*2= 0.0119

моль. Корень *х*2 не имеет физического смысла, т.к. величина *х* не может

быть

больше

*n*I0.2

Масса

HI,

полученная

в результате

установления

равновесия, составит *m* HI  2 *x* ⋅ *M* HI  2 ⋅ 0.0032 моль ⋅ 128 г/моль  0.819 г.

*Ответ*. *m*HI0.819г.

**Пример 12.** При693К константа равновесия реакцииH2+ I2= 2HI*КС* = 50.25.В каком направлении будет протекать данный процесс,еслиисходные концентрации: Н2 , I2 и HI соответственно равны:

а) 2.0; 5.0; 10.0 моль/дм3;

1. 1.5; 0.25; 5.0 моль/дм3;
2. 1.0; 1.99; 10.0 моль/дм3.

*Решение*

Определим величину ∆*r* *F* . Для этого воспользуемся уравнением изотермы Вант-Гоффа:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 2 | |  |  |  |
| ∆ *r F*  *RT* ln |  | [HI] |  | − ln *KC* . |  |
| [H2 ][I2 ] | | |  |
|  |  |  |

a) Для набора концентраций (а):

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ∆ *r F* 8.31 | Дж |  | 10.0 | 2 |  |  |
| ⋅ 693К ⋅ ln | − ln 50.25  −9297Дж/моль. |  |
|  |  |
| моль ⋅ К | 2.0 ⋅ 5.0 | |  |
|  |  |  |  |

Поскольку ∆ *r* *F*  0 , реакция будет протекать самопроизвольно в прямом направлении.

1. Для набора концентраций (b):

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ∆ *r F* 8.31 | Дж |  |  | 5.0 | 2 |  |  |
| ⋅ 693К ⋅ ln | − ln 50.25 1628Дж/моль. |  |
|  |  |
| моль ⋅ К | 1.5 ⋅ 0.25 | | |  |
|  |  |  |  |

Здесь ∆ *r* *F*  0 , поэтому реакция в прямом направлении самопроизвольно протекать не будет.

1. Для набора концентраций (с):

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ∆ *r F* 8.31 | Дж |  |  | 10.0 | 2 |  |  |
| ⋅ 693К ⋅ ln | − ln 50.25 ≈ 0. |  |
|  |  |
| моль ⋅ К | 1.0 ⋅1.99 | | |  |
|  |  |  |  |

В данном случае реакционная смесь находится в состоянии равновесия.

**Пример 13.** В химическом реакторе бесконечно больших размеровосуществляется взаимодействие между газообразными веществами:

12 COCl2  12 H2 O  12 CO2  HCl.

Парциальные давления COCl2, H2O, CO2 и HCl соответственно равны 0.5·105, 1.2·105, 4.0·105 и 1.6·105 Па. Вычислите изменение энергии Гиббса при совершении реакцией одного пробега, если температура 900 К, а стандартное изменение энергии Гиббса при данной температуре равно - 210.5 кДж/моль. Что можно сказать о возможности протекания этой реакции при указанных условиях?

*Решение*

Стандартным давлением является давление в 1 бар =105 Па. Тогда парциальные давления COCl2, H2O, CO2 и HCl в относительных (безразмерных) единицах выразятся делением абсолютных давлений (в Па)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| на 105 Па: | *~~p~~* |  0.5; | | | *~~p~~* | H 2 O | |  1.2; | | | *~~p~~* |  |  4.0; | | | | | | | | *~~p~~* | HCl | | | |  1.6. | | | |  |
|  | COCl 2 | |  |  |  |  |  |  | CO 2 | | | | | |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| По уравнению изотермы химической реакции: | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  | ∆ | *G* ∆ | | | *G* 0 | |  *RT* ln | | |  |  | | | *~~p~~* | CO | | 2 | 1/2 ⋅ | | | *~~p~~* | | HCl | |  |  |  |  |
|  |  |  |  | |  | COCl 2 1/2 ⋅ | | | | | |  |  |  | H 2O 1/2 | | | | |  |
|  |  |  | *r* |  |  | *r* |  |  |  |  |  | *~~p~~* | *~~p~~* | |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  | Дж |  |  |  | Дж | | |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 4.01/2 ⋅1.6 | | | | | | | | |  |  |  |  |
|  −210500 | |  |  8.31 | |  |  |  |  |  | ⋅ 900K | | | ⋅ ln | | | |  |  |  |  |  |  | | | | |  |  −199900Дж/моль. | |  |
| моль | моль ⋅ | | | | К |  |  |  | 1/2 |  | 1/2 | | | | |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 0.5 | | | | ⋅1.2 | | | | |  |  |  |  |  |

Поскольку ∆ *r* *G*  0 , реакция будет протекать в указанном направлении.

*Ответ.* ∆ *r G* -199.9кДж/моль.Реакция возможна.

**Пример 14.** Определите константу равновесия реакцииSO2+1/2O2= SO3при 700 К, если при 500 К *Кр* = 588.9 Па-1/2, а тепловой эффект реакции в

этом диапазоне температур равен -99.48 кДж/моль.

*Решение*

Воспользуемся уравнением изобары Вант-Гоффа:

ln *K* *p* ,2  ln *K* *p*,1  ∆*r* *H* ⋅ *T*2 −⋅ *T*1 

*R T*1 *T*2

* ln588.9 − 99.48 ⋅ 103 Дж/моль ⋅ 700K − 500K  −0.4624, 8.31Дж/(моль ⋅ К) 700K ⋅ 500K

откуда *K* *p* ,2  *K* *p*,700  0.630 Па-1/2.

*Ответ*. *K p*,7000.630Па-1/2.

**Пример 15.** Найдите рН водного раствора уксусной кислоты при25оС,если ее константа диссоциации равна 1.75·10-5, а концентрация раствора составляет 0.085 моль/ дм3. Рассчитайте рН этого раствора уксусной кислоты с добавкой ацетата натрия концентрацией 0.05 моль/дм3.

*Решение*

Обозначим уменьшение концентрации молекул CH3COOH, вызванное их частичной диссоциацией, как *х* моль/дм3. Тогда равновесные концентрации CH3COOH, CH3COO– и H+, согласно уравнению реакции диссоциации, будут равны:

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| CH3 COOH | → | CH3COO | − |  | H |  |  |
| ← |  |  |  |
| 0.085 − *x* |  | *x* |  |  | *x* моль/дм3 | |  |

Согласно закону действующих масс для равновесий:

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *Kd* 1.75⋅10−5 | *x*2 | . |  |
| 0.085 − *x* |  |
|  |  |  |

Решая это квадратное уравнение, находим *х*1 = 1.23·10-3 моль/дм3. Второй корень *х*2 < 0, он не имеет физического смысла.

Таким образом, H  *x*  1.23⋅10−3 моль/дм3, откуда 1

−  −  ⋅ −3  

pH lg H lg 1.23 10 2.91.

Большинство солей являются сильными электролитами и вводных растворах диссоциируют полностью. Поэтому при полной диссоциации CH3COONa концентрация CH3COO– будет равна 0.05 моль/дм3. В смеси же CH3COOH + CH3COONa равновесная концентрация CH3COO– окажется несколько выше, т.к. часть этих ионов образуется и при незначительной диссоциации кислоты (см. предыдущий пример):

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| CH3 COOH | → | CH3COO | − |  | H |  |  |
| ← |  |  |  |
| 0.085 − *x* |  | 0.05  *x* |  |  | *x* моль/дм3 | |  |

По закону действующих масс:

*K* 1.75⋅10−5(0.05*x*)⋅*x*.

*d* 0.085 − *x*

Упрощение решения этого уравнения может быть достигнуто следующим образом. Добавка ацетата натрия приведет к смещению равновесия влево

(принцип Ле Шателье), т.е. диссоциация CH3 COOH будет сильно подавлена. Поэтому без ощутимой погрешности можно полагать, что термодинамически равновесная концентрация CH3COOH будет равна 0.085 моль/дм3 ( *x*  0.085 ), а концентрация CH3COO– – 0.05 моль/ дм3

( *x*  0.05 ). Отсюда

*Kd* 1.75⋅10−5≈0.05⋅ *x* ,

0.085

* тогда H   *x*  2.98 ⋅10−5 моль/дм3, а рН = 4.53.

Как видим, добавка 0.05 моль/дм3 CH3COONa повышает рН среды более чем на 1.5 единицы.

*Ответ*. 4.53

**Пример 16.** Составьте схему гальванического элемента, в котором

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  | Ag   Br −  AgBr . | | | | | Рассчитайте стандартную | ЭДС |  |
| протекает реакция | | |  |
| элемента при 25оС | | | и константу | | равновесия реакции. Определите | | | | ∆*rG* |  |
|  |  |  |  | − |  | -4 |  | 3 |  |  |
| процесса, если Ag | |  |  Br | = 5·10 | |  | моль/ дм . | |  |  |

*Решение*

Гальванический элемент выглядит так:

 Ag 0 ,AgBr | Br − || Ag  | Ag0 ⊕

При его замыкании на электродах будут протекать следующие полуреакции:

⊕ катод: Ag+ + *e* = Ag0;

анод: Ag0 + Br – = AgBr + *e*.

Стандартная ЭДС элемента будет равна:

*E*0 *E K*0− *EA*00.7991−0.07320.7259 B,

*EK*0и *EA*0находят по таблице стандартных электродных потенциалов.Связьстандартной ЭДС элемента и константы химического равновесия определяется выражением *zF* *E* 0  *RT* ln *K* , откуда

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ln *K*  | *zFE* 0 |  | 1 ⋅ 96500 Кл/моль ⋅ 0.7259 B | | |  28.29, |  |
| *RT* |  | 8.31Дж/(моль ⋅ К) ⋅ | 298K |  |
|  |  |  |  |  |

или *К* = 1.93·1012.

Равновесные потенциалы полуреакций при указанных концентрациях ионов Ag+ и Br– рассчитаем по формуле Нернста для электрода первого рода и для электрода второго рода:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *E K* |  *E*Ag/Ag0 |  0.7991B  | 8.31Дж/(моль ⋅ К) ⋅ 298K | ln  5 ⋅ 10 −4   0.6040 B; |  |
|  |  |
|  |  |  | 1 ⋅ 96500Кл/моль | |  |

*E A*  *E*AgBr /Ag0, Br−0.0732 B−8.31Дж⋅/(моль⋅К)⋅298Kln5⋅10−40.2683 B.1 96500Кл/моль

ЭДС этого гальванического элемента составляет

*E*0 *E K*0− *EA*00.6040−0.26830.3357 B,

а ∆*rG* токообразующего процесса –

∆*G* − *zFE* −1⋅96500⋅0.3357 B−32400Дж/моль.

*Ответ*. *E*00.7259В, *К* = 1.93·1012,∆*rG* = -32.4кДж.

**Пример 17.** Реакция второго порядка А+ B→С+ Dпроводится врастворе с начальными концентрациями [А ]0 = 0.060 моль/дм3 и [В]0 = 0.080 моль/дм3. Через 60 мин концентрация вещества А уменьшилась до

0.025 моль/дм3. Рассчитайте константу скорости и периоды полупревращения (образования или распада) веществ А, В, С и D.

*Решение*

Используем решение кинетического уравнения для реакции 2-го порядка с разными начальными концентрациями:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *kt*  |  |  | 1 |  |  | [A]⋅[B]0 |  |  |
|  |  | ln |  | . |  |
| [A]0 | | − [B]0 |  |  |
|  |  | [A]0 ⋅[B] | | |  |

За *t* = 60 мин прореагировало по 0.060 – 0.025 = 0.035 моль/дм3 веществ А

* В. Текущие концентрации: [А] = 0.025 моль/дм3, [В] = 0.080 – 0.035 =

0.045 моль/дм3. Подставляя эти значения, находим константу скорости:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *k*  | 1 |  | 1 |  |  | 0.025 ⋅ 0.080 |  |  | 3 |  |  |
|  | ⋅ |  |  | ln |  |  |  0.25 моль/(дм |  | ⋅ мин). |  |
| 60мин |  0.060 − 0.080моль/дм | 3 | 0.060 ⋅ 0.045 |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |

* реакции вещество А находится в недостатке, поэтому период его полураспада равен периоду полуобразования веществ С и D и соответствует превращению 0.030 моль/дм3 веществ А и В:

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | τ1/2 (A)  τ1/2 (C)  τ1/2 (D)  | | | | |  |  |
|  |  | 1 | ⋅ |  |  | 1 |  |  |
| 0.25моль / (дм3 ⋅ мин) | |  0.060 − 0.080моль/дм3 | | |  |
|  |  | 0.030 ⋅ 0.080 | | |  |  |  |  |
|  |  ln |  |  |  |  |  44.6 мин. |  |  |
|  | 0.060 ⋅ (0.080 − 0.030) | | |  |  |
|  |  |  |  |  |  |

Период полураспада В соответствует превращению 0.040 моль/дм3 веществ А и В:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | 31 |  |  |  |  |
| τ1/2 ( *B*)  | 1 | ⋅ | 1 |  |  |
| 0.25моль / (дм 3 ⋅ мин) |  0.060 − 0.080моль/дм3 |  |

* ln (0.060 − 0.040) ⋅ 0.080  81.1 мин. 0.060 ⋅ (0.080 − 0.040)

*Ответ.* τ1/ 2(A)τ1/ 2(C)τ1/ 2(D)44.6мин;τ1/ 2(B)81.1мин.

**Пример 18.** Скорость бактериального гидролиза мышц рыб удваиваетсяпри переходе от температуры -1.1 °С к температуре +2.2°С. Оцените энергию активации этой реакции.

*Решение*

Увеличение скорости гидролиза в 2 раза обусловлено двукратным увеличением константы скорости: *k* 2  2*k*1 .

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| По уравнению Аррениуса при температурах *Т*1 и *Т*2 | | | | | | | | | | | | |  |  |  |  |  |
|  |  |  | |  | *W A* |  |  |  |  |  |  |  |  | *WA* |  |  |  |
| *k*1 |  *A* ⋅exp | | | − |  | и *k* 2  *A* ⋅ exp | | | | | | − |  | , |  |
|  |  |  |
|  |  |  | |  | *RT*1 | |  |  |  |  |  |  |  | *RT*2 | |  |  |
| где *WА* – энергия активации реакции. Поделив одно уравнение на другое, | | | | | | | | | | | | | | | | |  |
| находим |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  | *k* 2 |  |  |  |  | *WA* |  | |  | 1 |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  exp − | | |  | 1 | − | , |  |  |  |  |  |
|  | *k*1 | |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  | *R T*2 | | |  | *T*1 | |  |  |  |  |  |
| откуда |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| *W*  | *RT T* | |  | 8.31Дж/(моль ⋅ К) ⋅ (273 − 1.1) ⋅ (273  2.2)K | 2 | ln 2  131000 Дж/моль. |  |
|  | 1 2 |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| *A* | *T*2 | − *T*1 |  | 3.3K |  |  |  |
|  |  |  |  |  |

*Ответ*. *WА* = 131кДж/моль.

**Задачи**

**1-1.** В резервуаре вместимостью 50 дм3 при 200 К и 0.5·105 Па содержится азот. Определите теплоту, которую необходимо передать газу, чтобы его давление стало бы 2·105 Па. Считать азот в данных условиях идеальным газом.

**1-2.** При 273 К и 1.013·105 Па нагревают 50 дм3 криптона до 873 К при постоянном объеме. Определите конечное давление газа и теплоту, затраченную на нагревание.

**1-3.** В баллоне объемом 12 дм3 находится кислород под давлением 1.42·107 Па при 273 К. Баллон охладили до 253 К. Каково изменение внутренней энергии газа?

**1-4.** В цилиндре с поршнем происходит сжатие водорода. Исходное давление и объем газа соответственно равны 2.040·104 Па и 24 дм3, а конечные – 1.632·105 Па и 3 дм3. Каково изменение внутренней энергии водорода?

**1-5.** Газ, расширяясь от 10 до 16 дм3 при постоянном давлении 1.013 ·105 Па, поглощает 126 кДж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.

**1-6.** Какое количество теплоты необходимо для повышения температуры 16 г кислорода от 300 до 500 К при давлении 1 атм? Как при этом изменится внутренняя энергия?

**1-7.** Чайник, содержащий 1 кг кипящей воды, нагревают до полного испарения при нормальном давлении. Определите *A*, *Q*, ∆*U* и ∆*H* для этого процесса. Мольная теплота испарения воды 40.6 кДж/моль.

**1-8.** Три моля идеального одноатомного газа (*CV* = 14.4 Дж/(моль·К)),

находящегося при *Т*1 = 350 К и *р*1 = 5 атм, адиабатически расширяются до давления *р*2 = 1 атм. Рассчитайте конечные температуру и объем, а также совершенную работу и изменение внутренней энергии в этом процессе.

**1-9.** Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания на 1 К одного кубометра абсолютно сухого атмосферного воздуха, если его температура 0оС, а атмосферное давление составляет 1.013·105 Па. Считайте воздух идеальным двухатомным газом.

**1-10.** На уровне моря,где давление было1.013·105Па,газ в воздушномшаре занимает объем 2 м3. До какого объема расширится шар, когда поднимется на высоту, где давление равно 1.36·104 Па? Предполагается, что материал, из которого сделан шар, бесконечно растяжим.

**1-11.** Рассчитайте энтальпию образованияN2O5 (г)при*Т*= 298К наосновании следующих данных:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 2NO(г) + O2 (г) = 2NO2 (г); | ∆*H*2980 | = -114.2 кДж/моль, |
| 4NO2 (г) + O2 (г) = 2N2O5 (г); | ∆*H*2980 | = -110.2 кДж/моль, |
| N2 (г) + O2 (г) = 2NO(г); ∆*H*2980 | = 182.6 кДж/моль. | |

**1-12.** Рассчитайте энтальпию образования сульфата цинка из простыхвеществ при *Т* = 298 К на основании следующих данных:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ZnS = Zn + S; | ∆*H*2980 | = 200.5 кДж/моль, |
| 2ZnS + 3O2 = 2ZnO + 2SO2; | ∆*H*2980 | = -893.5 кДж/моль, |
| 2SO2 + O2 = 2SO3; | ∆*H*2980 | = -198.2 кДж/моль, |
| ZnSO4 = ZnO + SO3; | ∆*H*2980 | = 235.0 кДж/моль. |

**1-13.** Рассчитайте тепловой эффект реакции

NH3 + 5/4O2 = NO + 3/2 H2O(г)

при Т = 298 К, на основании следующих данных:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| H2O(г) = Н2О(ж); | ∆*H*2980 | = -44.0 кДж/моль, |
| 1/2N2 + 3/2H2 = NH3; | ∆*H*2980 | = -46.2 кДж/моль, |
| H2 + 1/2O2 = H2O(ж); | ∆*H*2980 | = -285.8 кДж/моль, |
| NO = 1/2N2 + 1/2O2; | ∆*H*2980 | = -91.3 кДж/моль. |

**1-14.** Мальтоза(дисахарид)может быть гидролизована на две молекулыглюкозы (моносахарида) в соответствии с уравнением:

С12Н22О11 + Н2О = 2C6H12O6.

Вычислите ∆*r* *H*2980 , на основе термохимических уравнений следующих реакций:

С6Н12О6 + 6О2 = 6CO2 + 6H2O; ∆*H*2980 = -2827 кДж/моль,

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| C12H22O11 + 12O2 = 12CO2 + 11H2O; ∆*H*2980 | | = -5200 кДж/моль. |
| **1-15.** Определите тепловой эффект реакции | |  |
| HC ≡ CH  CO  H 2 O(ж) |  H 2 C=CHCOOH(ж) | |
| при стандартном давлении и 298 К, если известны теплоты сгорания | | |
| веществ: ∆ *c* *H*2980 (HC ≡ CH) = | -1299.6; | ∆*c H*2980(CO)=-283.2и |

∆*c H*2980(H2C=CHCOOH(ж))=-1368.0кДж/моль.

**1-16.** Тепловой эффект реакции

3С2Н2 (г) = С6Н6 (ж)

при стандартных условиях равен -630.8 кДж/моль . Рассчитайте тепловой эффект этой реакции при 75оС. Удельная теплоемкость бензола равна 1.745 Дж/(г·К), а молярная теплоемкость ацетилена

43,93 Дж/(моль·К). Считайте теплоемкости не зависящими от температуры в интервале 25-75оС.

**1-17.** Найдите∆*H*0при1000К для реакции О2 (г)= 2О(г),если∆*H*0=*r r* 298



**1-18.** Теплота конденсации этанола при288К и*р*= constсоставляет-28кДж/моль. Удельные теплоемкости жидкого спирта и пара в интервале 273-351 К равны 2.4 и 1.6 Дж/( г·К). Определите количество теплоты, необходимое для испарения 500 г спирта при

1. К.

**1-19.** Вычислите тепловой эффект реакции получения ацетона

2CH4 + CO2 = CH3COCH3 + H2O

при 500 К, если при 298 он равен 85 кДж/ моль ацетона. Молярные теплоемкости газов (Дж/(моль·К)) следующие:

*C p* (CH4)17.4560.5⋅10−3*T* ; *C p* (CO2)44.149.05⋅10−3*T* ;

*C p* (CH3COCH3)22.47202⋅10−3*T* и *C p* (H2O)3010.7⋅10−3*T* .

**1-20.** Вычислите тепловой эффект реакции получения карбамида

CO2 + 2 NH3 = (NH2)2CO(тв) + H2O(ж)

при 323 К, если при 298 К эта величина равна -336 кДж/моль, а

теплоемкости веществ (Дж/(моль·К)) следующие:

*C p* (NH3)29.825.5⋅10−3*T* ; *C p* (CO2)44.149.05⋅10−3*T* ; *C p* (H2O)3010.7⋅10−3*T* и *Cp* ((NH2)2CO)93.7.

**1-21.** Рассчитайте изменение энтропии при нагревании11.2дм3азота от0до 50°С и одновременном уменьшении давления от 1 атм до 0.01 атм.

**1-22.** Рассчитайте изменение энтропии1000г метанола в результате егозамерзания при -105°С. Теплота плавления твердого метанола при - 98°С (температура плавления) равна 3160 Дж/моль. Теплоемкости твердого и жидкого метанола равны 55.6 и 81.6 Дж/(моль·К), соответственно. Объясните , почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс – самопроизвольный.

**1-23.** Рассчитайте изменение внутренней энергии,энтальпии и энтропиипри нагревании 200 г бензола от 25°С до нормальной температуры кипения (80.1°С) и полном испарении жидкости (давление нормальное). Примите, что молярная теплоемкость бензола не зависит от температуры и равна: *Ср* ***=*** 136.1 Дж/(моль·К). Удельная теплота испарения бензола при постоянном давлении равна 395 Дж/г.

**1-24.** Рассчитайте изменение энтропии при образовании1м3воздуха изазота и кислорода (20 об.%) при температуре 25°С и давлении 1 атм.

**1-25.** В одном из сосудов находится аргон,а в другом–азот.В обоихсосудах температура 290 К и давление 1.013·105 Па. Найдите изменение энтропии при взаимной диффузии двух газов и последующем нагревании полученной смеси до 400 К, если объем аргона 0.2 м3, а азота – 0.4 м3.

**1-26.** Найдите изменение свободной энергии Гиббса при испарении10гводы при 373 К и давлении 1.013·105 Па. Молярная теплота испарения воды при 373 К равна 4.059·104 Дж/моль. Каково соотношение между ∆*Н* и *T*∆*S* в этом процессе?

**1-27.** Каково изменение свободной энергии в реакции окисления гликогена (Дж/г):

Гликоген(ж) + 6О2 = 6СО2 + 6Н2О

при 298 К, если его молярная масса равна 180.2 г/моль, а теплоты и энтропии образования из простых веществ следующие:

∆ *f H* 2980(гликоген(ж))−1279.3,∆ *f H* 2980(H2O)= -285.8,∆ *f H* 2980(CO2)=

-110.9 кДж/моль; *S*2980(гликоген(ж))−1225.1, *S*2980(H2O)−163.8,

*S*2980(CO2)−2.93Дж/(моль·К).

**1-28.** Определите,будет ли взаимодействовать газообразный этилен сводой при 298 К и давлении 1.013·105 Па. Стандартные теплоты и энтропии образования исходных веществ и продуктов следующие:

∆ *f H*2980(C2H4(г))52.28кДж/моль; *S*2980(C2H4(г))219.4Дж/(моль·К);

∆ *f H*2980(H2O(ж))−285.0кДж/моль; *S*2980(H2O(ж))= -163.8Дж/(моль·К);

∆ *f H*2980(С2H5OH(г))−201.2 кДж/моль; *S*2980(С2H5OH(г))239.7

Дж/(моль·К).

**1-29.** Для синтеза разбавленной уксусной кислоты в промышленныхмасштабах используют ацетобактер, в котором происходит процесс: C2H5OH(ж) + O2 = CH3COOH(ж) + H2O.

Вычислить ∆*G*0 процесса, если ∆ *f* *G*0 (C2 H5OH)  -182.3 кДж/моль;

∆ *f G*0(CH3COOH)-238.1кДж/моль и∆ *f G*0(H2O)-22.26кДж/г.

**1-30.** Определите стандартное изменение энергии Гиббса при298К дляреакции

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  | ZnO + CO = Zn + CO2, | | | |  |  |
| если | | | известны следующие | |  | данные: ∆ *f* *H*2980 | | (ZnO) -348.28, |  |
| ∆ | *f* | *H* 0 | (CO)  -110.53, | ∆ | *f* | *H* 0 | (CO )  -393.5 | кДж/моль; |  |
|  | 298 |  |  | 298 | 2 |  |  |

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |
| *S*2980 | (ZnO)  43.64, | *S*2980(CO)197.67, | *S*2980(CO2)213.71, |
| *S*2980 | (Zn)  41.63 Дж/(моль·К). | |  |

**1-31. –** **1-40.** Выразите концентрацию растворенного вещества черезмассовую долю, мольную долю, молярность и моляльность.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Растворенное | *m* (масса раств. | *V* (объем | ρ (плотность |  |
| вещество | вещества), г | раствора), | раствора), |  |
| п/п |  |
|  |  | см3 | г/см3 |  |
| **1-31** | C6H12О6 | 1.8 | 200 | 1.03 |  |
| **1-32** | СН3СООН | 6.0 | 500 | 1.03 |  |
| **1-33** | NH3 | 1.7 | 100 | 1.00 |  |
| **1-34** | C12H22O11 | 17.6 | 500 | 1.20 |  |
| **1-35** | Na2SO4·10H2O | 3.22 | 100 | 1.00 |  |
| **1-36** | С2Н5ОН | 40.0 | 100 | 0.96 |  |
| **1-37** | C9H8O4 (аспирин) | 0.18 | 1000 | 1.00 |  |
| **1-38** | C3H6O (ацетон) | 5.8 | 200 | 1.00 |  |
| **1-39** | СаCl2 | 1.11 | 200 | 1.02 |  |
| **1-40** | C2H2O4·2H2O | 6.3 | 200 | 1.02 |  |

**1-41.** 1дм3водного раствора,содержащего10.6г неизвестного вещества-неэлектролита, при 20оС обладает осмотическим давлением 4.32·105 Па. Какова молярная масса растворенного вещества?

**1-42.** Белок сывороточный альбумин человека имеет молярную массу69кг/моль. Рассчитайте осмотическое давление раствора 2 г белка в 100 см3 воды при 25°С. Примите плотность раствора равной 1.0 г/см3.

**1-43.** Плазма человеческой крови замерзает при -0.56°С. Каково ее осмотическое давление при 37°С, измеренное с помощью мембраны, проницаемой только для воды?

**1-44.** Рассчитайте температуру замерзания водного раствора,содержащего

50.0 г этиленгликоля в 500 г воды.

**1-45.** В1кг воды растворено68.4г сахарозы(молярная масса342г/моль).Найти давление пара этого раствора при 373 К и нормальном атмосферном давлении. Рассчитайте температуру кипения раствора, если удельная теплота испарения воды составляет 2.25 кДж/г.

**1-46.** При растворении 1.4511 г дихлоруксусной кислоты в 56.87 г тетрахлорметана точка кипения повышается на 0.518 град. Температура кипения CCl4 76.75°С, теплота испарения 194.4 Дж/г. Какова кажущаяся молярная масса кислоты? Чем объясняется расхождение с истинной молярной массой?

**1-47.** Определите относительное понижение давления пара для раствора,содержащего 0.01 моль нелетучего растворенного вещества в 0.5 кг воды.

**1-48.** Давление пара раствора,содержащего2.21гCaCl2и100г воды при293 К, равно 2319.8 Па, а давление пара воды при той же температуре – 2338.5 Па. Вычислите кажущуюся молекулярную массу и кажущуюся степень диссоциации CaCl2.

**1-49.** Водный7.5%-ный раствор хлорида кальция кипит при нормальноматмосферном давлении 1.0133·105 Па и 374 К. Вычислите коэффициент *i*. Давление пара воды при 374 К равно 1.0500·105 Па.

**1-50.** Давление пара диэтилового эфира при293К равно0.589·105Па,адавление пара раствора, содержащего 0.061 кг бензойной кислоты в 0.5 кг эфира при той же температуре, равно 0.548·105 Па. Рассчитайте молярную массу бензойной кислоты. Бензойная кислота является нелетучим веществом.

**1-51.** При333К имеется идеальный раствор системыC2H5OH – CH3OH,вкотором массовая доля метанола составляет 50%. Каков будет состав пара (в масс. %) над этим раствором, если давление паров чистых

спиртов *p*C0 2 H 5OH = 4.70·104 и *p*CH0 3OH = 8.33·104 Па?

**1-52.** При333К имеется идеальный раствор системы С2Н5ОН – СН3 ОН обладает давлением пара 6.90·104 Па. Какова массовая доля (в %)

этанола в этом растворе, если давление паров чистых спиртов *p*C0 2 H 5OH = 4.70·104 и *p*CH0 3OH = 8.33·104 Па?

**1-53.** Давления паров чистых СНCl3иCCl4при25оС равны26.54и15.27кПа. Полагая, что эти жидкости образуют идеальный раствор, рассчитайте давление пара и состав (в масс. долях) пара над раствором, состоящим из 200 г СНCl3 и 200 г CCl4.

**1-54.** Давления пара чистых СНС13иCCl4при25°С равны26.54и15.27кПа. Полагая, что они образуют идеальный раствор, рассчитайте давление пара и состав (в мольных долях) пара над раствором, состоящим из 1 моль CHCl3 и 1 моль CCl4.

**1-55.** Дибромэтилен и дибромпропилен при смешении образуют почтиидеальные растворы. При 80°С давление пара дибромэтилена равно 22.9 кПа, а дибромпропилена 16.9 кПа. Рассчитайте состав пара, находящегося в равновесии с раствором, мольная доля дибромэтилена в котором равна 0.75. Рассчитайте состав раствора,

находящегося в равновесии с паром, мольная доля дибромэтилена в котором равна 0.50.

**1-56.** Этанол и метанол при смешении образуют почти идеальные растворы. При 20°С давление пара этанола равно 5.93 кПа, а мета-нола 11.83 кПа. Рассчитайте давление пара раствора, состоящего из

1. г этанола и 100 г метанола, а также состав (в мольных долях) пара над этим раствором при 20°С.

**1-57.** Давления пара чистых бензола и толуола при60°С равны51.3и18.5кПа. При каком давлении закипит при 60°С раствор, состоящий из 1 моль бензола и 2 моль толуола? Каков будет состав пара?

**1-58.** Давления пара чистых С6Н5С1и С6Н5Вrпри140°С равны1.237бар и0.658 бар. Рассчитайте состав раствора С6Н5Cl – С6Н5Br, который при давлении 1 бар кипит при температуре 140°С, а также состав образующегося пара. Каково будет давление пара над раствором, полученным конденсацией образующегося пара?

**1-59.** Температура кипения смеси вода-нафталин (несмешивающиеся жидкости ) при давлении 97.7 кПа равна 98.0°С. Давление пара воды при этой температуре равно 94.3 кПа. Рассчитайте массовую долю нафталина в дистилляте.

**1-60.** Давления паров веществ А иBпри323К соответственно равны4.666·104 и 10.132·104 Па. Вычислите состав пара, равновесного с раствором, считая, что раствор, полученный при смешении 0.5 моль А и 0.7 моль В, идеальный.

**1-61.** При2000°С и общем давлении1атм2%воды диссоциировано наводород и кислород. Рассчитайте константу равновесия реакции Н2О(г) = Н2(г) + 1/2О2(г) при этих условиях.

**1-62.** Константа равновесия реакции СО(г)+Н2О(г)=СО2(г)+Н2(г)при500°С равна *Кр* = 5.5. Смесь, состоящую из 1 моль СО и 5 моль Н2О,

нагрели до этой температуры. Рассчитайте мольную долю Н2О в равновесной смеси.

**1-63.** Константа равновесия реакцииN2O4(г)= 2NO2(г)при25°С равна*Кр =* 0.143.Рассчитайте давление,которое установится в сосудеобъемом 1 дм3, содержащем 1 г N2O4 при этой температуре.

**1-64.** Сосуд объемом3дм3,содержащий1.79·10-2мольI2,нагрели до973К. Давление в сосуде при равновесии оказалось равно 0.49 атм. Считая газы идеальными, рассчитайте константу равновесия при 973 К для реакции I2(г) = 2I(г).

**1-65.** Сосуд объемом1дм3,содержащий0.341моль РCl5и0.233мольN2,нагрели до 250°С. Общее давление в сосуде при равновесии оказалось равно 29.33 атм. Считая все газы идеальными, рассчитайте константу равновесия при 250°С для протекающей в сосуде реакции

РС15(г) = РС13(г) + С12(г).

**1-66.** Для реакции2HI(г)= H2(г)+ I2(г)константа равновесия*Кр*= 1.83·10-2при 698.6 К. Сколько граммов HI образуется при нагревании до этой температуры 10 г I2 и 0.2 г H2 в трехлитровом сосуде? Чему равны парциальные давления H2, I2 и HI?

**1-67.** Константа равновесия реакцииH2(г)+ I2(г)= 2HI(г)при717К равна46.7. Определите количество разложившегося HI при нагревании 1 моль HI до этой температуры.

**1-68.** Константа равновесия реакцииCO(г)+ H2O(г)= CO2(г)+ H2(г)при800Кравна 4.12. Смесь, содержащая 20% СO и 80% Н2О нагрета до 800 К.

Определите состав смеси при достижении равновесия, если взят 1 кг водяного пара.

**1-69.** При1273К и общем давлении30атм в равновесной смеси СO2 (г)+С(тв) = 2СО(г) содержится 17% (по объему) СО2. Сколько процентов СО2 будет содержаться в газе при общем давлении 20 атм?

**1-70.** При смешении1моль уксусной кислоты и1моль этилового спиртареакция протекает по уравнению

CH3COOH(г) + C2H5OH(г) = CH3COOC2H5(г) + H2O(г).

При достижении равновесия в реакционной смеси находится 1/3 моль кислоты, 1/3 моль спирта, 2/3 моль эфира и 2/3 моль воды. Вычислите количество моль эфира, которое будет в реакционной смеси по достижению равновесия при следующих условиях: 1 моль кислоты, 1 моль спирта и 1 моль воды.

**1-71. -1.80.** **Многовариантная задача.** В химическом реакторебесконечно больших размеров осуществляется взаимодействие между газообразными веществами. Вещества 1 и 2 – исходные, а 3 и

1. - продукты. Парциальные давления участников реакций, температура и стандартные изменения энергии Гиббса реакций указаны в таблице. Вычислите изменение энергии Гиббса при совершении реакцией одного пробега (ξ = 1) в данных условиях. Что можно сказать о возможности протекания реакции?

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  | Парциальные | | | | | |  |  |  |  |  |
| № |  |  |  |  | давления | | |  |  | ∆*G* 0(*T* ), | | |  |
|  | Реакция | участников реакции | | | | | | *Т*,К |  | кДж | |  |
| п/п |  |  |  |
|  |  |  | *p* ⋅10−5,Па1 | | | |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  | моль |  |  |
|  |  |  | 1 |  | 2 | 3 |  | 4 |  |  |  |  |  |
| **1-71** | PCl5 = PCl3 + Cl2 | | 1.0 |  | – | 0.4 |  | 0.5 | 485 | -40.91 | | |  |
|  |  | |  |  |  |  |  |  |  |  | | |  |
| **1-72** | N2 + 3H2 = 2NH3 | | 3.0 |  | 1.5 | 4.0 |  | – | 298 | -32.90 | | |  |
|  |  | |  |  |  |  |  |  |  |  | | |  |
| **1-73** | СН3ОН = СО + 2Н2 | | 0.5 |  | – | 5.0 |  | 3.0 | 700 | -69.22 | | |  |
|  |  | |  |  |  |  |  |  |  |  | | |  |
| **1-74** | CO + H2O = CO2 + H2 | | 0.5 |  | 0.5 | 1.0 |  | 2.0 | 298 | -28.62 | | |  |
|  |  | |  |  |  |  |  |  |  |  | | |  |
| **1-75** | СО + 2Н2 = СН3ОН | | 1.0 |  | 5.0 | 0.06 |  | – | 1000 | 142.86 | | |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | | |  |
| **1-76** | I2 = 2I |  | 1.0 |  | – | 0.1 |  | – | 298 | 121.17 | | |  |
|  |  | |  |  |  |  |  |  |  |  | | |  |
| **1-77** | 2СН3I + NH3= (СН3)2NH + 2HI | | 1.2 |  | 0.2 | 0.05 |  | 0.1 | 400 | 35.96 | | |  |
|  |  | |  |  |  |  |  |  |  |  | | |  |
| **1-78** | H2O = H2 + 1/2O2 | | 1.0 |  | – | 0.1 |  | 0.05 | 298 | 228.57 | | |  |
|  |  | |  |  |  |  |  |  |  |  | | |  |
| **1-79** | С6Н6 + NH3 = С6Н5NH2 + Н2 | | 0.05 |  | 1.0 | 0.03 |  | 2.0 | 333 | 17.85 | | |  |
|  |  | |  |  |  |  |  |  |  |  | | |  |
| **1-80** | 2NO + O2 = 2NO2 | | 1.0 |  | 0.2 | 1.0 |  | – | 298 | -70.48 | | |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

**1-81.** – **1.90. Многовариантная задача**.Вычислите величину константыравновесия при заданной температуре *Т*. Примите, что тепловой эффект реакции в этом температурном интервале не зависит от температуры. *Примечание:* если агрегатные состояния не указаны,веществанаходятся в газовой фазе.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Реакция | *Т*,К | *KT*1 | *KT*2 | ∆*H* 0, | | |  |
|  | кДж |  |  |
| п/п |  |  |
|  |  |  |  | моль | | |  |
|  |  |  |  |  |  |
| **1-81** | 2СО + 4Н2= С2Н5ОН + Н2О | 450 | 7.0·10-8 | 8.4·10-8 |  | – | |  |
| (*Т*1=400 К) | (*Т*2=500К) |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
| **1-82** | 2HgO(тв) = 2Hg + О2 | 723 | 1.37·1014 | – | 307 | |  |  |
| (*Т*1=693 К) |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |
| **1-83** | Ag2CO3(тв) =Ag2O(тв) + CO2 | 400 | 3.98·10-4 | 1.86·10-4 |  | – | |  |
| (*Т*1=350 К) | (*Т*2=450К) |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
| **1-84** | 2СН3ОН = С2Н4 + 2Н2О | 800 | 1.9 | 5.57 |  | – | |  |
| (*Т*1=700 К) | (*Т*2=1000 К) |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
| **1-85** | 2C3H6 = C2H4 + C4H8 | 450 | 5.03·10-2 | 8.77·10-2 |  | – | |  |
| (*Т*1=300 К) | (*Т*2=600К) |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |

1. Запись р·10-5 означает , что давления, указанные в колонках, должны быть умножены на 105.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Hr(aq) +O2 = HrO2(aq) |  | 9120 | 380 |  |  |
| **1-86** | (Hr – гемеритрин, | 260 | – |  |
| (*Т*1=273 К) | (*Т*2=298К) |  |
|  | кислородпереносящий пигмент) |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
| **1-87** | СН3ОН = НСНО + Н2 | 600 | 6.1·10-4 | 5.6·10-4 | – |  |
| (*Т*1=700 К) | (*Т*2=500 К) |  |
|  |  |  |  |  |
| **1-88** | 4HCl + O2 = 2H2O + Cl2 | 800 | 6.72·10-4 | 3.96·10-6 | – |  |
| (*Т*1=700 К) | (*Т*2=900 К) |  |
|  |  |  |  |  |
| **1-89** | С3Н6 + 3/2О2 = СН3СНО + | 700 | 9.1·1015 | – | 168.15 |  |
| НСООН | (*Т*1=600 К) |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |
| **1-90** | β-NH4Cl(тв) = NH3 + HCl | 455 | 3.80·107 | 1.81·1012 | – |  |
| (*Т*1=400 К) | (*Т*2=500 К) |  |
|  |  |  |  |  |

**1-91. - 1-100. Многовариантная задача.** Рассчитайте рН водного раствораслабой одноосновной кислоты и рН этого же раствора, который содержит добавку натриевой соли при 25 оС, зная молярные концентрации кислоты, соли и константу электролитической диссоциации кислоты. Чем вызвано увеличение рН раствора «кислота + соль» по сравнению с рН раствора чистой кислоты той же концентрации?

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № | Кислота | | Концентра- |  | Концентрация | Константа |  |
| 3 | натриевой | диссоциа- |  |
| п/п |  |  | ция, моль/дм |  | соли, моль/дм3 | ции |  |
| **1-91** | CH3CHOHCOOH |  | 0.05 |  | 0.06 | 1.38·10-4 |  |
| **1-92** |  | 0.07 |  | 0.05 |  |
| молочная | |  |  |  |
| **1-93** | CH3CH2COOH |  | 0.05 |  | 0.07 | 1.34·10-5 |  |
| **1-94** |  | 0.09 |  | 0.07 |  |
| пропионовая | |  |  |  |
| **1-95** | CH3CH2CH2COOH |  | 0.08 |  | 0.05 | 1.51·10-5 |  |
| **1-96** |  | 0.11 |  | 0.08 |  |
| *н*-масляная | |  |  |  |
| **1-97** | CH3COOH | | 0.05 |  | 0.04 | 1.75·10-5 |  |
| **1-98** | 0.10 |  | 0.06 |  |
| уксусная | |  |  |  |
| **1-99** | C6H5CH2COOH | | 0.04 |  | 0.05 | 4.87·10-5 |  |
| **1-100** | 0.09 |  | 0.08 |  |
| фенилуксусная | |  |  |  |

**1-101.** – **1-110. Многовариантная задача.** Для окислительно-восстано-вительного элемента типа

Pt | *A*, *B* || *C* , *D* | Pt

по стандартным электродным потенциалам полуэлементов (см. таблицу на стр. 56) напишите уравнение и вычислите константы равновесия реакции окисления -восстановления. Вычислите ЭДС элемента при 298 К. Укажите, можно ли практически изменить направление реакции за счет изменения концентраций компонентов.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| № | *А* | *B* | *C* | *D* | [ *A*] | [ *B*] | [*C*] | [ *D*] |
| **1-101** | V3+ | V2+ | Tl3+ | Tl+ | 0.016 | 0.007 | 0.001 | 0.100 |
| **1-102** | Fe3+ | Fe2+ | Cr3+ | Cr2+ | 0.005 | 0.150 | 0.100 | 0.001 |
| **1-103** | Sn4+ | Sn2+ | Pu4+ | Pu3+ | 0.080 | 0.060 | 0.007 | 0.005 |
| **1-104** | Sn4+ | Sn2+ | Tl3+ | Tl+ | 0.100 | 0.050 | 0.020 | 0.010 |
| **1-105** | Co3+ | Co2+ | Cr3+ | Cr2+ | 0.012 | 0.010 | 0.005 | 0.060 |
| **1-106** | Cu2+ | Cu+ | Sn4+ | Sn2+ | 0.140 | 0.009 | 0.002 | 0.080 |
| **1-107** | Ce4+ | Ce3+ | Co3+ | Co2+ | 0.080 | 0.007 | 0.020 | 0.005 |
| **1-108** | Ce4+ | Ce3+ | Co3+ | Co2+ | 0.010 | 0.020 | 0.010 | 0.040 |
| **1-109** | Tl3+ | Tl+ | Ce4+ | Ce3+ | 0.009 | 0.040 | 0.020 | 0.020 |
| **1-110** | Pu4+ | Pu3+ | Fe3+ | Fe2+ | 0.020 | 0.100 | 0.080 | 0.001 |

**1-111.** Скорость реакции 2-го порядка А + В → D равна 2.7·10-7 моль/(дм3·с) при концентрациях веществ А и В, соответственно, 3.0·10-3 моль/дм3 и 2.0 моль/дм3. Рассчитайте константу скорости.

**1-112.** В реакции2 -го порядка А+В →2Dначальные концентрациивеществ А и В равны по 1.5 моль/дм3. Скорость реакции равна 2.0·10-4 моль/(дм3·с) при [А] = 1.0 моль/дм3. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при [В] = 0.2 моль/дм3.

**1-113.** Константа скорости реакции 2-го порядка между этиленом и водородом равна 0.391 см3/( моль·с) при температуре 400°С. Рассчитайте скорость реакции при этой температуре, давлении водорода 15·105 Па и давлении этилена 5·105 Па.

**1-114.** Изотоп131I,который применяют для лечения некоторых опухолей,имеет период полураспада 8.1 сут. Какое время должно пройти, чтобы количество радиоактивного йода в организме больного уменьшилось в 100 раз?

**1-115.** Хлорид натрия-24используют для изучения натриевого балансаживых организмов. Образец содержит 0.050 мг натрия-24. Через 24.9

* содержание 24Na уменьшилось до 0.016 мг. Рассчитайте период полураспада 24Na.

**1-116.** Константа скорости реакции первого порядка равна4.02·10-4с-1при393 К и 1.98·10-3 с-1 при 413 К. Рассчитайте предэкспоненциальный множитель для этой реакции.

**1-117.** Для газофазной реакцииHI +СН3I→ СН4+ I2энергия активации

1. кДж/моль. Константа скорости при 227°С равна 3.9·10-3 дм3/моль·с. Рассчитайте константу скорости при 310°С. При какой температуре константа скорости будет равна 1.0·10-3 дм3/моль·с?

**1-118.** Для реакции Н2+I2→2HIконстанта скорости при температуре683

* равна 0.0659 дм3/моль·мин, а при температуре 716 К – 0.375 дм3/моль·мин. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 700 К.

**1-119.** Для реакции2N2O→2N2+ O2константа скорости при температуре986 К равна 6.72 дм3/моль·мин , а при температуре 1165 К – 977.0 дм3/моль· мин . Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 1053.0 К.

**1-120.** Для реакции СН3СООС2Н5 + NaOH → CH3COONa + С2Н5ОН константа скорости при температуре 282.6 К равна 2.307 дм3/моль·мин, а при температуре 318.1 К – 21.65 дм3/моль·мин. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 343 К.