

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова



Т.М. Рощина, М.В. Жирякова

***ЗАДАЧИ и ВОПРОСЫ
по ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ***

Термодинамика и электрохимия

**Методическое пособие
для студентов направления «биофизика» и «биоинженерия»
биологического факультета МГУ**

***Под редакцией
профессора М.В. Коробова***

МОСКВА 2009

Рощина Т.М., Жирякова М.В.

Задачи и вопросы по физической химии. Термодинамика и электрохимия. / Под ред. проф. М.В. Коробова. – Москва, 2009. 115 с.

Утверждено методической комиссией кафедры физической химии химического факультета МГУ.

Структура настоящего пособия соответствует основным разделам программы курса физической химии III семестра обучения студентов направления «биофизика» и «биоинженерия» биологического факультета МГУ, в которую входят химическая термодинамика и электрохимия.

Цель пособия – сориентировать студента на применение фундаментальных законов и основных уравнений физической химии как в абстрактных, так и в практических обстоятельствах.

В пособии, основанном на опыте преподавания курса физической химии для студентов направления «биофизика» и «биоинженерия» в течение нескольких лет, представлены вопросы и задачи по разным разделам курса, варианты лекционных и семинарских контрольных работ, а также традиционный набор домашних заданий. Особо следует подчеркнуть, что для решения ряда задач необходимо использовать справочные данные. Кроме этого, предполагается, что студент сам предложит необходимые для решения задачи модели или допущения, например, напишет: «примем, что газ – идеальный». Пособие содержит также программу курса III семестра, список рекомендуемой литературы и ответы к большинству расчётных задач.

Надеемся, что это пособие будет полезно и студентам других факультетов, в программу обучения которых входит курс физической химии.

Авторы выражают искреннюю признательность профессору М.В. Коробову за ценные замечания и советы и профессору К.В. Шайтану за поддержку и организацию публикации пособия.

СОДЕРЖАНИЕ

Программа курса физической химии. Термодинамика.	
Электрохимия	4
ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ	
Раздел I. Основные термодинамические понятия и определения. Законы и математический аппарат термодинамики	
§ 1. Газы. Уравнения состояния	8
§ 2. Первый закон термодинамики. Вычисление теплоты, работы, изменения внутренней энергии и энтальпии процесса	10
§ 3. Термохимия. Закон Гесса. Закон Кирхгофа	17
§ 4. Второй закон термодинамики. Энтропия	33
§ 5. Математический аппарат термодинамики. Характеристические функции	40
Раздел II. Термодинамика фазовых переходов, растворов неэлектролитов и химических реакций	
§ 6. Фазовые переходы	56
§ 7. Растворы неэлектролитов	62
§ 8. Химические реакции	72
Раздел III. Электрохимия	
§ 9. Равновесия в растворах электролитов	88
§ 10. Электропроводность растворов	92
§ 11. Электродные процессы. Электродные потенциалы. Электродвижущие силы	97
Рекомендованная литература	105
Ответы	106

Программа курса физической химии.

Термодинамика. Электрохимия

Введение. Предмет физической химии, её разделы.

Химическая термодинамика. Место среди других разделов физической химии. Основные понятия: система, окружающая среда, фаза, гомогенная и гетерогенная системы, компонент, составляющее вещество, химическая переменная. Системы открытые, закрытые, изолированные. Интенсивные и экстенсивные параметры (переменные), обобщённые силы и обобщённые координаты.

Постулат о равновесии. Нулевой закон термодинамики. Эмпирическая температура. Газовый термометр. Абсолютная температура. Равновесный (квазистатический) процесс.

Термические и calorические уравнения состояния. Идеальный газ. Физический смысл модели. Отклонения от идеальности. Уравнение Ван-дер-Ваальса, его параметры и анализ. Критические параметры. Закон (принцип) соответственных состояний. Вириальное уравнение состояния. Термические и calorические коэффициенты.

Первый закон термодинамики. Его формулировки и следствия. Внутренняя энергия. Функции пути (перехода) и функции состояния. Работа расширения. Потерянная работа. «Полезная» работа. Теплота. Работа и теплота в различных процессах для идеального газа. Изотерма, изохора, изобара, адиабата. Теплота при постоянном давлении и при постоянном объёме. Энтальпия. Теплоёмкости. Связь между изобарной и изохорной теплоёмкостями. Теплоёмкости как функции температуры. Зависимости теплоёмкости от давления и объёма. Представления о методах теоретического расчёта теплоёмкостей. Внутренняя энергия как функция объёма и температуры. Энтальпия как функция температуры и давления.

Термохимия. Калориметрия. Закон Гесса. Тепловой эффект химической реакции. Энтальпия реакции. Энтальпии (теплоты) образования. Энтальпии (теплоты) сгорания. Энтальпии (теплоты) растворения. Стандартные состояния и стандартные условия. Зависимость энтальпии химической реакции от температуры. Закон Кирхгофа.

Методы определения теплот реакций.

Второй закон термодинамики. Его формулировки.

Цикл Карно. Обоснование второго закона термодинамики по Карно–Клаузиусу.

Энтропия как функция состояния. Связь энтропии с приведённой теплотой, её вычисление и свойства. Энтропия как функция

температуры и давления или объёма. Связь энтропии с теплоёмкостью. Изменение энтропии при необратимых процессах. Принцип возрастания энтропии. Неравенство Клаузиуса. Некомпенсированная теплота Клаузиуса.

Статистическая трактовка понятия энтропии. Формула Больцмана.

Третий закон термодинамики. Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка и его ограничения. Стандартная энтропия вещества. Энтропия реакции.

Системы с постоянным и переменным числом молей.

Фундаментальные уравнения Гиббса. Однородные функции. Теорема Эйлера. Внутренняя энергия – однородная функция объёма, энтропии и числа молей. Преобразование Лежандра. Термодинамические потенциалы. Соотношения Максвелла и их использование при расчётах внутренней энергии, энтальпии и энтропии. Уравнения Гиббса–Гельмгольца. Максимальная полезная работа. Её связь с электродвижущей силой (ЭДС).

Характеристические функции и их свойства. Различные формы условий термодинамического равновесия.

Химический потенциал. Его различные определения. Химический потенциал идеальных и реальных газов. Стандартное состояние и стандартный химический потенциал вещества в газовой фазе

Растворы неэлектролитов. Основные понятия. Способы выражения концентрации. Идеальные растворы. Неидеальные растворы. Закон Рауля. Закон Генри. Метод активностей Льюиса.

Различные стандартные состояния и стандартный химический потенциал вещества в жидком и твёрдом растворах (симметричная и несимметричная системы). Вычисление коэффициентов активности по давлению пара компонентов раствора. Функции смешения. Избыточные функции. Модели растворов. Атермальные и регулярные растворы. Уравнения Гиббса–Дюгема. Мольные и парциальные мольные величины. Их определение для бинарных растворов. Взаимосвязь парциальных мольных объёмов на примере системы $H_2O-C_2H_5OH$.

Коллигативные свойства жидких растворов. Криоскопические явления в идеальных растворах. Уравнение Шрёдера. Мембранные равновесия. Вывод условия мембранного равновесия в растворах неэлектролитов. Осмос. Уравнение Вант-Гоффа.

Применение методов, основанных на измерении коллигативных свойств, в биохимии.

Фазовые переходы. Условия фазового равновесия. Число степеней свободы. Правило фаз Гиббса. Его применение к различным диаграммам состояния однокомпонентных и бинарных систем. Фазовые переходы первого рода. Уравнение Клапейрона–Клаузиуса. Его применение к процессам плавления, сублимации и испарения в однокомпонентных системах (на примере H_2O и CO_2). Тройная точка. Критическая точка. Фазовые переходы второго рода. Уравнения Эренфеста.

Равновесие жидкость–пар в однокомпонентных системах. Давление пара над поверхностью маленьких капель. Капиллярное поднятие жидкости.

Равновесие жидкость–пар в двухкомпонентных системах. Различные виды диаграмм состояния. Законы Коновалова. Перегонка. Азеотропные смеси.

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем. Сечения при постоянном давлении. Простая эвтектика. Применение правила фаз в различных точках. Правило рычага. Кривые растворимости биополимеров. Ограниченная растворимость жидкостей. Экстракция.

Химические реакции. Химическая переменная. Зависимость энергии Гиббса и энергии Гельмгольца от химической переменной при постоянных температуре и давлении и температуре и объёме. Условие химического равновесия в закрытых системах. Уравнение изотермы химической реакции. Сродство химической реакции. Закон действующих масс. Различные формы записи констант равновесия и связь между ними.

Зависимость констант равновесия от температуры. Уравнение изобары Вант-Гоффа и его интегрирование.

Влияние давления и температуры на состав равновесной смеси.

Равновесия в гетерогенных системах.

Химические равновесия в биохимических системах.

Расчёты констант равновесия с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций и приведённой энергии Гиббса.

Расчёт равновесного состава и выходов продуктов при протекании нескольких химических реакций.

Понятия, определения и основные постулаты линейной термодинамики неравновесных процессов. Потoki и термодинамические силы. Локальная функция диссипации и производство (возникновение) энтропии. Их связь со сродством химической реакции.

Электрохимия. Электролитическая диссоциация. Сильные и слабые электролиты. Химическое равновесие в растворах электролитов.

Формы записи химического потенциала для растворителя и растворённого вещества. Средняя ионная активность, средние коэффициенты активности ионов.

Теория Дебая–Хюккеля. Основные этапы вывода предельного закона. Ионная атмосфера. Связь коэффициентов активности с ионной силой раствора. Влияние ионной силы на константы равновесия.

Электропроводность растворов электролитов. Зависимость удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации. Закон разведения Оствальда.

Скорость движения ионов, абсолютная подвижность ионов, ионная электропроводность (подвижность иона). Их зависимость от размера иона и вязкости растворителя.

Электрофоретический и релаксационный эффекты. Зависимость электропроводности от температуры.

Закон Кольрауша. Числа переноса. Эстафетная проводимость в растворах, содержащих ионы гидроксония и гидроксила.

Применение измерений электропроводности для определения констант диссоциации, концентрации электролита, растворимости трудно растворимых солей и изоэлектрической точки белка.

Электрохимический потенциал. Условия химического и фазового равновесия для систем с участием заряженных частиц. Гальвани-потенциал. Возникновение разности потенциалов на границе металл–раствор его соли, металл–металл.

Электродные потенциалы. Уравнение Нернста для электродного потенциала. Стандартные электродные потенциалы и расчёт электродвижущей силы (ЭДС) цепи.

Определение стандартных электродных потенциалов. Определение коэффициентов активности и pH раствора методом ЭДС. Электродные потенциалы для биохимических систем.

Электроды первого и второго рода. Газовые электроды (водородный, кислородный и др.) и редокс-электроды. Электроды сравнения. Мембранное равновесие в растворах электролитов. Химические цепи, концентрационные цепи с переносом и без переноса. Диффузионный потенциал.

Схема записи электрохимической цепи. Правильно разомкнутая цепь. Связь ЭДС с термодинамическими характеристиками химической реакции. Уравнение Нернста для ЭДС. Химические источники тока. Топливные элементы.

ЗАДАЧИ И ВОПРОСЫ**Раздел I. Основные термодинамические понятия и определения.
Законы и математический аппарат термодинамики****§ 1. Газы. Уравнения состояния**

1-1. 5 л N_2 находятся под давлением 2 атм, 2 л O_2 – под давлением 2.5 атм, 3 л CO_2 – под давлением 5 атм. Газы смешали, объём полученной смеси составил 15 л. Вычислите, под каким давлением находится смесь, а также парциальные давления каждого газа.

1-2. В цилиндре ёмкостью 10 л находится кислород под давлением 120 атм. Кислород используется для наполнения калориметрической бомбы объёмом 380 см^3 . Давление, необходимое для сжигания, 25 атм. Вычислите, на сколько актов сжигания хватит O_2 .

1-3. Два сферических сосуда одинакового объёма 22.4 л соединены трубкой пренебрежимо малого объёма. В каждом сосуде содержится по 1 моль идеального газа. Один из сосудов помещают в термостат с температурой 0°C , а второй – в термостат при 100°C . Каково будет конечное давление в системе и по сколько молей газа будет в каждом из сосудов после того, как система придёт в равновесие?

1-4. Какое количество двуокиси углерода при давлении 5 атм и температуре 323 К занимает одинаковый объём с 1 г гелия при 0.1 атм и 273.1 К? Чему равны плотности этих газов?

1-5. 0.0444 г кристаллогидрата $BaCl_2 \cdot xH_2O$ при температуре 327°C в объёме 0.888 л создают избыточное давление 15.3 мм рт. ст. Найдите формулу кристаллогидрата.

1-6. При определении молекулярной массы некоторого газообразного углеводорода получены следующие данные: температура 28.2°C ; масса колбы, наполненной газом, 6.7446 г; масса эвакуированной колбы 6.5998 г; давление газа в колбе 274.4 мм рт. ст.; объём колбы 235.67 см^3 . Химический анализ показал, что в этом веществе на 1 атом углерода приходится 2 атома водорода. Какова формула углеводорода?

1-7. Некоторый неидеальный газ имеет следующие плотности при 300 К в зависимости от изменения давления:

Давление, атм	0.400	0.800	1.000
Плотность, г·л ⁻¹	1.512	3.088	3.900

Определите молярную массу газа с точностью, которую могут дать эти значения. Указание: решение провести графически.

1-8. Плотность ρ (в г·л⁻¹) некоторого газа при 300 К определяется уравнением $\rho = 2.0p + 0.02p^2$, где p – давление, выраженное в атмосферах. Вычислите молярную массу газа.

1-9. Используя уравнение Ван-дер-Ваальса, рассчитайте температуру внутри пятилитрового сосуда, заполненного 3 моль метана при давлении 7.5 атм. Вычислите также температуру, при которой объём 1 кг метана станет равным 100 л при давлении 20 атм. Константы Ван-дер-Ваальса для метана следующие: $a = 2.253$ л²·атм·моль⁻², $b = 0.04278$ л·моль⁻¹.

1-10. Константа Ван-дер-Ваальса b учитывает объём, исключённый из-за конечных размеров молекул. Оцените размер одной молекулы газа, например, Н₂, используя табличное значение параметра $b = 0.0266$ л·моль⁻¹.

1-11. Выразите критические параметры 1 моль газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, через индивидуальные постоянные a и b и универсальную газовую постоянную R .

1-12. Используя табличные данные, найдите критические параметры – температуру, давление и молярный объём – для СО₂.

1-13. Для углекислого газа при 0°С найдите давление, при котором происходит конденсация пара, если параметры уравнения Ван-дер-Ваальса следующие: $a = 3.592$ л²·атм·моль⁻² и $b = 0.04267$ л·моль⁻¹, а молярные объёмы пара и жидкости равны 0.3351 л·моль⁻¹ и 0.075 л·моль⁻¹ соответственно.

1-14. Газ подчиняется уравнению состояния (для 1 моль) $(p + ap^2)(\underline{V} - b) = RT$, где a и b – постоянные. Установите, имеет ли этот газ критическую точку. Если имеет, найдите уравнение состояния в приведённом виде.

1-15. Некоторый неидеальный газ подчиняется уравнению состояния (для 1 моль) $p\underline{V} = RT + apT - bp$, где a и b – постоянные. Установите, имеет ли этот газ критическую точку. Если имеет, найдите критические параметры.

1-16. Некоторый неидеальный газ подчиняется уравнению состояния (для 1 моль) $p = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a}{\underline{V}}$, где a и b – постоянные, отличные от нуля.

Установите, имеет ли этот газ критическую точку. Если имеет, выразите критические параметры через a и b .

1-17. Получите выражение для второго вириального коэффициента $B_2(T)$ с помощью параметров уравнения Ван-дер-Ваальса. Изобразите зависимость $B_2(T)$ от температуры.

1-18. Выведите уравнение состояния для твёрдого вещества, если изобарный коэффициент расширения этого вещества равен $1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, а изотермический коэффициент сжимаемости – $1 \cdot 10^{-7} \text{ атм}^{-1}$.

§ 2. Первый закон термодинамики. Вычисление теплоты, работы, изменения внутренней энергии и энтальпии процесса

2-1. Изменяется ли внутренняя энергия и температура газа при его адиабатическом расширении в пустоту, если а) газ идеален; б) подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса?

2-2. Сколько джоулей теплоты выделяется тормозами автомашины массой 1000 кг при торможении от скорости $50 \text{ км} \cdot \text{ч}^{-1}$ до полной остановки? В предположении, что эту теплоту можно было бы использовать для нагревания 1 л воды от начальной температуры 30°C ,

оцените конечную температуру, если теплоёмкость воды составляет $1 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

2-3. Вычислите количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха от 0 до 20°C при постоянном объёме, если первоначально он находился при атмосферном давлении и занимал объём 27 м^3 . Удельная теплоёмкость воздуха составляет $0.17 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

2-4. Изотермически сжимают 1 м^3 азота от давления 1 атм до давления 4 атм при температуре 127°C . Найдите объём азота после сжатия и работу, затраченную на сжатие газа, а также количество тепла, выделяющееся при сжатии.

2-5. 200 г хлора при 27°C занимают объём 5 л . Найдите работу и конечный объём газа при изобарном нагревании на 1°C , считая хлор идеальным газом.

2-6. Вычислите работу, совершённую при нагревании 1 л идеального газа от 0 до 25°C при постоянном давлении 1 атм .

2-7. Пять литров криптона, взятого при нормальных условиях, нагревают до 873 К при постоянном объёме. Каково конечное давление газа и количество теплоты, затраченной на нагревание?

2-8. Перед поступлением в реактор водород нагревается в трубчатом нагревателе до 400°C при давлении 1 атм . Определите, с какой скоростью поступает водород в реактор, если в нагреватель он вводится со скоростью $5 \text{ л}\cdot\text{ч}^{-1}$ при 20°C и 1 атм . Считая газ идеальным, рассчитайте изменение внутренней энергии водорода, прошедшего через нагреватель за 1 ч , если теплоёмкость $C_p(20^\circ\text{C}) = 6.90 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, а $C_p(400^\circ\text{C}) = 6.98 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

2-9. 0.85 моль идеального газа, первоначально находившегося под давлением 15 атм при температуре 300 К , расширяются изотермически, пока давление не станет равным 1 атм . Рассчитайте совершённую при этом работу, если расширение проводится а) обратимо (против переменного внешнего давления); б) против постоянного давления (1 атм).

2-10. Один моль фторуглерода расширяется обратимо и адиабатически до увеличения объёма вдвое, при этом температура падает от 298.15 до 248.44 К. Чему равно значение теплоёмкости C_V этого газа?

2-11. Один моль аргона, взятого при температуре 25°C и давлении 1 атм, расширяется а) обратимо и изотермически до объёма 50 л; б) обратимо и адиабатически до того же объёма. Рассчитайте конечное давление в обоих случаях, считая газ идеальным.

2-12. Система содержит 0.5 моль идеального одноатомного газа в объёме 1 л при давлении 10 атм. Газ расширяется обратимо и адиабатически до давления 1 атм. Рассчитайте начальную и конечную температуры, конечный объём газа, а также совершённую работу, изменения внутренней энергии и энтальпии в этом процессе.

2-13. В баллоне при 25°C находится неизвестный газ; предполагается, что это азот или аргон. При равновесном адиабатическом расширении 5 л этого газа до объёма 6 л его температура уменьшается примерно на 20°C. Какой газ содержится в баллоне?

2-14. Рассчитайте изменение температуры и конечное давление при обратимом адиабатическом сжатии 1 моль гелия от температуры 0°C и объёма 44.8 л до объёма 22.4 л.

2-15. Три моля идеального одноатомного газа, находящегося при температуре 350 К, адиабатически расширяются в необратимом режиме от начального давления 5 атм против постоянного внешнего давления 1 атм. Рассчитайте, какая при этом совершается работа и каков конечный объём газа.

2-16. Один моль ксенона, находящийся при 25°C и 2 атм, расширяется адиабатически: а) обратимо до давления 1 атм; б) против давления 1 атм. Какой будет конечная температура в каждом случае?

2-17. Рассчитайте максимальную работу изотермического расширения 10 г гелия от объёма 10 л до объёма 50 л при температуре 25°C. Какова величина работы адиабатического расширения при тех же начальных условиях и конечном объёме 50 л?

2-18. Два моля двухатомного идеального газа, взятых при давлении 1 атм и температуре 100 К, были изобарически сжаты до уменьшения объёма вдвое, затем при постоянном объёме нагреты до некоторой температуры и после изотермического расширения возвращены в первоначальное состояние. Изобразите цикл в координатах $p-V$. Рассчитайте ΔU , ΔH , A и Q для каждой стадии и цикла в целом.

2-19. Два моля двухатомного идеального газа, взятых при давлении 1 атм и температуре 100 К, были изобарически сжаты до уменьшения объёма вдвое, затем при постоянном объёме нагреты до некоторой температуры и после адиабатического расширения возвращены в первоначальное состояние. Изобразите цикл в координатах $p-V$. Рассчитайте ΔU , ΔH , A и Q для каждой стадии и цикла в целом.

2-20. 40 г аргона проведены через обратимый цикл: $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 1$. Параметры цикла следующие:

Точка	$V, \text{ м}^3$	$T, \text{ К}$
1	$24.4 \cdot 10^{-3}$	298
2	$24.4 \cdot 10^{-3}$	596
3	$12.2 \cdot 10^{-3}$	298

Изобразите цикл в координатах $V-T$, $p-V$ и $p-T$. Рассчитайте p в каждой точке, A , Q , ΔU и ΔH для каждой стадии и цикла в целом.

2-21. Для газа Ван-дер-Ваальса покажите, как изменится изохорная теплоёмкость C_V газа при увеличении объёма системы в 4 раза при постоянной температуре. Используйте выражение $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$.

2-22. Покажите, что $C_p - C_V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right] = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$.

Домашнее задание по темам § 1 и § 2

Вариант 1.1

1. 20 г неизвестного жидкого углеводорода поместили в двухлитровую колбу. Из колбы откачали воздух и нагрели её до температуры 68.5°C , при которой всё вещество испарилось. Давление стало равным 4 атм. Химический анализ показал, что в этом веществе на 1 атом углерода приходится 2 атома водорода. Какова формула углеводорода?

2. Найдите критические давление, температуру и объём, а также фактор сжимаемости в критической точке для 1 моль неидеального газа, подчиняющегося уравнению состояния $p = \frac{RT}{V} - \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3}$, где B и C – постоянные.

3. Изобразите схематически на одном графике в координатах $p-V$ изохору, изобару, изотерму и адиабату для идеального газа. Запишите выражения для расчёта совершённой в каждом процессе работы. Покажите, в каком процессе будет получена наибольшая работа при увеличении объёма от V до $3V$.

4. Один моль одноатомного идеального газа проведён через обратимый цикл: $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 1$. Параметры цикла следующие:

Точка	V , л	T , К
1	24.4	298
2	24.4	596
3	12.2	298

Изобразите цикл в координатах $p-V$ и $V-T$. Рассчитайте ΔU , ΔH , A и Q для каждой стадии и цикла в целом.

5. Кислород массой 6.55 г, находящийся при температуре 298 К и давлении 5 атм, обратимо и адиабатически расширяется до давления 1 атм. Рассчитайте конечные температуру и объём газа, а также совершённую работу, изменения внутренней энергии и энтальпии в этом процессе.

Вариант 1.2

1. Найдено, что некоторый углеводород имеет при температуре 100°C и давлении 760 мм рт. ст. плотность пара 2.550 г·л $^{-1}$. Химический анализ показал, что в этом веществе на 1 атом углерода приходится 1 атом водорода. Какова формула углеводорода?

2. Для одного моля газа, описываемого уравнением Берглю
$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2},$$
 выразите постоянные a , b и R через критические параметры газа.

3. Изобразите схематически на одном графике в координатах $p-V$ изохору, изобару, изотерму и адиабату для идеального газа. Запишите выражения для расчёта изменения внутренней энергии в этих процессах. Как соотносятся между собой изменения внутренней энергии одного моля идеального газа при нагревании от T_1 до T_2 в этих процессах?

4. Один моль одноатомного идеального газа проведён через обратимый цикл: $1 \rightarrow 2$, $2 \rightarrow 3$, $3 \rightarrow 1$. Параметры цикла следующие:

Точка	p , атм	T , К
1	1	298
2	1	596
3	2	596

Изобразите цикл в координатах $p-V$ и $V-T$. Рассчитайте ΔU , ΔH , A и Q для каждой стадии и цикла в целом.

5. Определите конечные температуру и давление, необходимые для обратимого и адиабатического сжатия азота от 10 л до 1 л, если начальные температура и давление равны 26.8°C и 101.3 кПа соответственно. Рассчитайте совершённую работу, изменения внутренней энергии и энтальпии в этом процессе.

Вариант 1.3

1. В случае газа Ван-дер-Ваальса покажите, что dp – полный дифференциал.

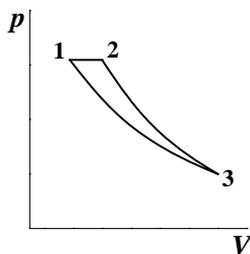
2. Покажите, что $C_p - C_v = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \right]$.

3. Покажите, что $C_p - C_v = \frac{\alpha^2 V_0 T}{\beta}$, где V_0 – объём 1 моль вещества при

температуре T , α – изобарный коэффициент расширения, β – изотермический коэффициент сжимаемости. Используйте выражение

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

4. Заполните таблицу для равновесных процессов, изображённых на рисунке, с участием 1 моль метана. Примите, что изобарная теплоёмкость газа C_p равна $33.25 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.



Точки	p , атм	V , л	T , К	Процесс	Характер процесса	Q , Дж	A , Дж	ΔU , Дж	ΔH , Дж
1	10		300	1→2	изобарический				
2				2→3	адиабатический				
3		4		3→1	изотермический				
				Σ					

5. Вычислите конечную температуру обратимого расширения в термоизолированном сосуде 50 г неона от объёма 0.01 м^3 до 50 л. Начальная температура 25°C . Рассчитайте Q , A , ΔU и ΔH процесса.

§ 3. Термохимия. Закон Гесса. Закон Кирхгофа

3-1. Измерить теплоту сгорания углерода до СО в ограниченном количестве кислорода практически невозможно, потому что продукт реакции всегда будет состоять из смеси СО и СО₂. Однако теплоту полного сгорания углерода до СО₂ в избытке кислорода измерить можно:



Можно измерить и теплоту сгорания СО до СО₂:



На основании этих данных рассчитайте теплоту образования СО.

3-2. При комнатной температуре переход моноклинной серы в ромбическую самопроизволен, но он протекает слишком медленно для того, чтобы можно было произвести точные калориметрические измерения. Поэтому проводят быстрые реакции сгорания двух различных форм серы в кислороде с образованием SO₂:



На основании этих данных определите энтальпию перехода моноклинной серы в ромбическую.

3-3. Найдите теплоту образования аммиака на основании следующих данных:



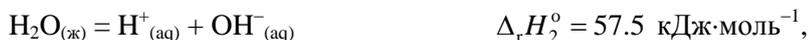
3-4. Рассчитайте энтальпию образования PCl_{5(тв)}, если известны тепловые эффекты следующих реакций:



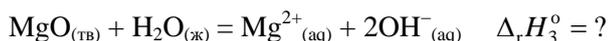
3-5. Вычислите тепловой эффект химической реакции $2Mg_{(\text{тв})} + CO_{2(\text{г})} = 2MgO_{(\text{тв})} + C_{(\text{графит})}$, зная стандартные энтальпии образования СО₂ и MgO, которые соответственно равны $-393.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $-601.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

3-6. Исходя из стандартной энтальпии образования газообразного диоксида углерода $\Delta_f H^\circ = -393.5$ кДж·моль⁻¹ и термохимического уравнения реакции $C_{\text{(графит)}} + 2N_2O_{\text{(г)}} = CO_{2\text{(г)}} + 2N_{2\text{(г)}}$, для которой известно стандартное значение теплового эффекта $\Delta_r H^\circ = -557.5$ кДж·моль⁻¹, вычислите стандартную энтальпию образования N_2O .

3-7. Исходя из известных значений стандартных тепловых эффектов реакций

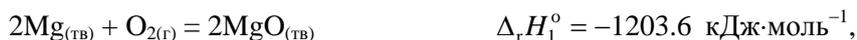


вычислите значение стандартной энтальпии реакции растворения оксида магния в воде:



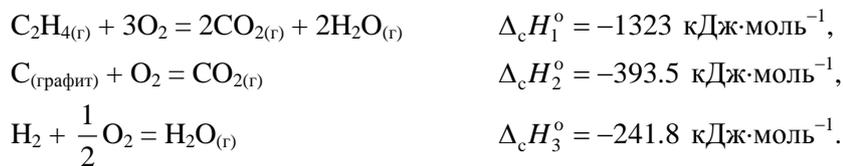
3-8. При 25°C стандартная энтальпия сгорания газообразного пропана равна -2220 кДж·моль⁻¹, а энтальпия испарения жидкого пропана равна 15 кДж·моль⁻¹. Какова энтальпия сгорания жидкого пропана при этой температуре? Какое значение имеет изменение внутренней энергии для процесса сгорания?

3-9. Вычислите стандартную энтальпию образования $MgCO_3$ при 298 К, используя известные тепловые эффекты следующих реакций:

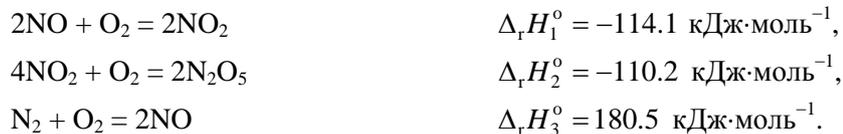


3-10. Известны стандартные энтальпии сгорания при 25°C газообразных этана, этилена и водорода, которые составляют соответственно -372.8 , -373.3 и -68.3 ккал·моль⁻¹. Во всех случаях продуктами сгорания являются газообразный углекислый газ и жидкая вода. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции гидрирования этилена.

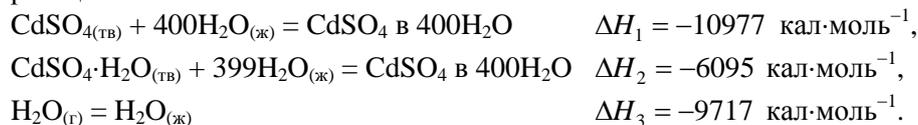
3-11. Определите стандартную энтальпию образования этилена, используя стандартные тепловые эффекты следующих реакций:



3-12. Рассчитайте энтальпию образования N_2O_5 на основании данных о тепловых эффектах следующих реакций:

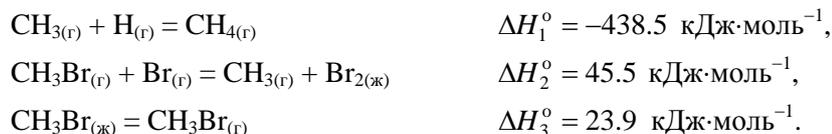


3-13. Рассчитайте тепловой эффект химической реакции $\text{CdSO}_{4(\text{тв})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$, зная тепловые эффекты следующих реакций:



3-14. Энергия разрыва связи в молекуле H_2 равна $436 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а энергия разрыва связи в молекуле N_2 равна $941.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Какова энтальпия атомизации аммиака, если энтальпия образования аммиака равна $-46.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$?

3-15. Известны тепловые эффекты следующих реакций:



Рассчитайте энтальпию реакции $\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{Br}_{2(\text{ж})} = \text{CH}_3\text{Br}_{(\text{ж})} + \text{HBr}_{(\text{r})}$, если энергия разрыва связи в молекуле HBr равна $366.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

3-16. Рассчитайте энтальпию образования ацетилена, если энтальпия сгорания ацетилена равна $-310.615 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$, а энтальпии образования углекислого газа и жидкой воды составляют соответственно -94.052 и $-68.3174 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$.

3-17. Определите тепловой эффект химической реакции $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{корунд}) + 3\text{SO}_3 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{тв})$ при температуре 298 К, используя теплоты образования веществ-участников реакции Al_2O_3 , SO_3 и $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, которые составляют -399.09 , -94.45 и -820.98 ккал·моль⁻¹ соответственно.

3-18. В каком агрегатном состоянии – жидком или газообразном – выгоднее использовать гептан в качестве топлива?

3-19. Энтальпии образования кристаллических форм α -D-глюкозы и β -D-глюкозы равны -1274.45 кДж·моль⁻¹ и -1268.05 кДж·моль⁻¹ соответственно. Рассчитайте энтальпии сгорания этих веществ. Покажите, для какого из изомеров энтальпия сгорания будет выше.

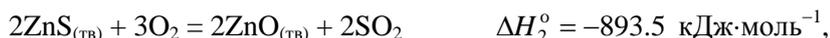
3-20. Рассчитайте тепловой эффект химической реакции $\text{NH}_3 + \frac{5}{4}\text{O}_2 = \text{NO} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}(\text{г})$, если известны тепловые эффекты следующих реакций:



Энтальпия образования жидкой воды равна -285.8 кДж·моль⁻¹.

3-21. Определите стандартное изменение энтальпии реакции сгорания метана до газообразной воды, зная, что энтальпии образования газообразных CO_2 , H_2O и CH_4 равны соответственно -393.5 , -241.8 и -74.9 кДж·моль⁻¹.

3-22. Рассчитайте теплоту образования сульфата цинка на основании данных о тепловых эффектах следующих реакций:



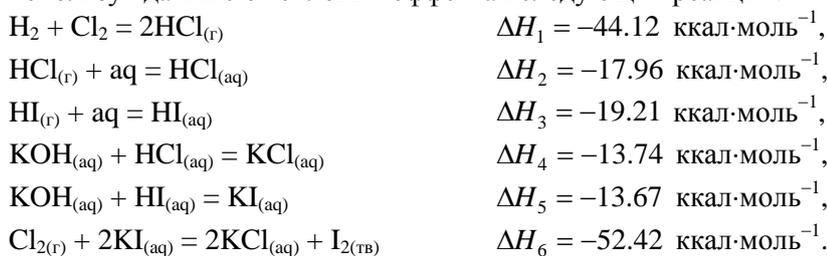
3-23. Вычислите энтальпию реакции $\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{CH}_3\text{Cl}_{(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})}$, если энтальпии сгорания метана, хлорметана и водорода (до жидкой воды) соответственно равны -890.6 , -689.8 и -285.8 кДж·моль $^{-1}$, а энтальпия образования HCl равна -92.3 кДж·моль $^{-1}$.

3-24. При взаимодействии 10 г металлического натрия с водой при температуре 298 К выделилось 79910 Дж, а при взаимодействии 20 г Na_2O с водой выделилось 76755 Дж тепла. В обоих случаях вода взята в большом избытке. Величина стандартной энтальпии сгорания водорода равна -285.84 кДж·моль $^{-1}$. Вычислите стандартные изменения энтальпии и внутренней энергии образования оксида натрия при 298 К.

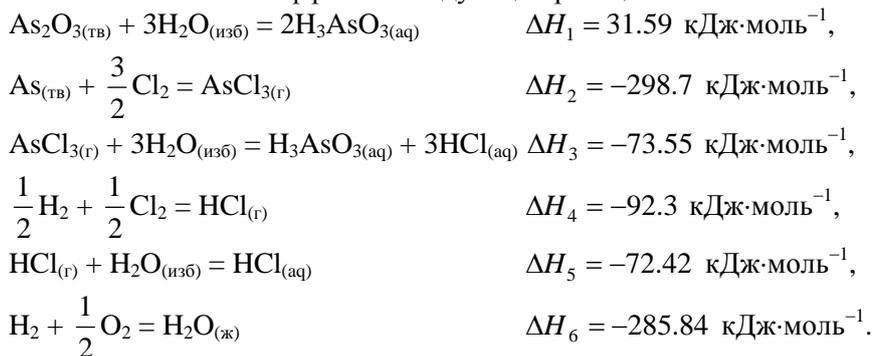
3-25. Рассчитайте энтальпию образования $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$, используя энтальпии реакции сгорания ромбической серы до SO_2 ($\Delta H_1 = -70.96$ ккал·моль $^{-1}$), реакции окисления SO_2 в SO_3 на платиновом катализаторе ($\Delta H_2 = -23.49$ ккал·моль $^{-1}$) и теплоту растворения SO_3 в воде с образованием $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ж})}$ ($\Delta H_3 = -31.14$ ккал·моль $^{-1}$). Тепловой эффект образования жидкой воды $\Delta H_4 = -68.32$ ккал·моль $^{-1}$.

3-26. Во время дождя одежда, в которой Вы вымокли, впитала 1 кг воды, и холодный ветер высушил её. Какое количество потерянной теплоты Q необходимо возместить организму? Сколько глюкозы (минимальное количество) необходимо съесть, чтобы восполнить эту потерю? Предположим, что Ваш организм не возместил потерю теплоты. Какова будет Ваша температура после высыхания одежды? Примите, что теплоёмкость Вашего тела равна теплоёмкости воды, а масса тела – 60 кг.

3-27. Рассчитайте энтальпию образования газообразного иодоводорода, используя данные о тепловых эффектах следующих реакций:



3-28. Вычислите энтальпию образования $\text{As}_2\text{O}_3(\text{тв})$ на основании известных тепловых эффектов следующих реакций:



3-29. Теплота, которая выделяется при сгорании бензоина $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COC}_6\text{H}_5(\text{тв})$ при постоянном объёме и температуре 298 К, равна $32.9 \text{ кДж}\cdot\text{г}^{-1}$, т.е. $\Delta_c U = -32.9 \text{ кДж}\cdot\text{г}^{-1}$. Рассчитайте $\Delta_c H_{298}^{\circ}$ и $\Delta_f H_{298}^{\circ}$ для этого вещества.

3-30. Используя значения энтальпии растворения газообразного хлороводорода в избытке воды по уравнению $\text{HCl}(\text{г}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ $\Delta H_{298}^{\circ} = -75.14 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и энтальпии образования $\text{HCl}(\text{г})$ $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -92.31 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, рассчитайте стандартную энтальпию образования иона хлора в воде при этой температуре.

3-31. При 298 К энтальпия образования твёрдого нитрата магния равна $-188.77 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$, энтальпия растворения нитрата магния в воде при бесконечном разведении равна $-21.53 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$, стандартная энтальпия образования нитрат-иона равна $-49.32 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$. Рассчитайте стандартную энтальпию образования иона магния в воде при этой температуре.

3-32. Как найти стандартную энтальпию сгорания этана до газообразной воды, используя справочные данные по энтальпиям сгорания?

3-33. В справочнике приведено два значения стандартной энтальпии образования гексана при температуре 298 К: $\Delta_f H^{\circ} = -167 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$

и $\Delta_f H^\circ = -199$ кДж·моль⁻¹. Какому из агрегатных состояний гексана – жидкому или газообразному – соответствует величина $\Delta_f H^\circ = -167$ кДж·моль⁻¹? Что «выгоднее» использовать для нагревания некоторой термодинамической системы – сжигание 2 моль жидкого или 2 моль газообразного гексана? Ответ обоснуйте.

3-34. Рассчитайте стандартную энтальпию и изменение внутренней энергии для газофазной реакции $\text{CH}\equiv\text{CH} + 2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$ при 298 К, используя справочные данные по энтальпиям образования и энтальпиям сгорания. Затем рассчитайте термодинамические функции реакции при 1000 К с применением температурных зависимостей изобарных теплоёмкостей участников реакции.

3-35. Рассчитайте энтальпию газофазной реакции $\text{CH}_4 + \text{F}_2 = \text{CH}_3\text{F} + \text{HF}$ при температуре 350 К, зная теплоты образования веществ–участников реакции при температуре 298 К: $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_4) = -74.6$ кДж·моль⁻¹, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_3\text{F}) = -696.7$ кДж·моль⁻¹, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HF}) = -273.3$ кДж·моль⁻¹; а также их теплоёмкости (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹), которые в интервале температур 298–400 К мало зависят от температуры: $C_p(\text{CH}_4) = 38.17$, $C_p(\text{CH}_3\text{F}) = 56.12$, $C_p(\text{HF}) = 29.143$, $C_p(\text{F}_2) = 32.148$.

3-36. Рассчитайте тепловой эффект реакции синтеза фосгена $\text{COCl}_{2(\text{г})}$ из газообразных оксида углерода (II) и хлора при температуре 600 К, если стандартные энтальпии образования веществ при 298 К равны: $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}) = -110.5$ кДж·моль⁻¹, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{COCl}_2) = -219.5$ кДж·моль⁻¹, а температурные зависимости молярных теплоёмкостей (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) в интервале температур от 298 до 600 К задаются выражениями:

$$C_p(\text{CO}) = 20.079 + 6.16 \cdot 10^{-3} T - 4.47 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$C_p(\text{Cl}_2) = 41.481 - 3.525 \cdot 10^{-3} T + 1.2 \cdot 10^{-6} T^2,$$

$$C_p(\text{COCl}_2) = 76.278 + 11.807 \cdot 10^{-3} T - 4.217 \cdot 10^{-6} T^2.$$

3-37. Тепловой эффект реакции получения кальцита $\text{CaCO}_{3(\text{тв})}$ из оксида кальция (II) и оксида углерода (IV) равен $\Delta_f H_{298}^\circ = -185276$ Дж·моль⁻¹. Рассчитайте тепловой эффект этой реакции при 600 К, если темпера-

турные зависимости теплоёмкостей (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) в интервале температур от 298 до 600 К задаются уравнениями:

$$C_p(\text{CaO}) = 48.83 + 4.52 \cdot 10^{-3}T - 6.53 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 44.14 + 9.04 \cdot 10^{-3}T - 8.54 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p(\text{CaCO}_3) = 104.52 + 21.92 \cdot 10^{-3}T - 25.94 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

3-38. Стандартная энтальпия образования $\text{As}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$ при 298 К равна $\Delta_f H_{298}^\circ = -644.7$ кДж·моль⁻¹. Рассчитайте стандартную энтальпию образования $\text{As}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$ при 500 К, если зависимости теплоёмкостей (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) от температуры в интервале от 298 до 800 К задаются уравнениями:

$$C_p(\text{As}) = 21.9 + 9.3 \cdot 10^{-3}T,$$

$$C_p(\text{O}_2) = 31.5 + 3.4 \cdot 10^{-3}T - 3.8 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p(\text{As}_2\text{O}_3) = 35.0 + 203.3 \cdot 10^{-3}T.$$

3-39. Теплоты сгорания графита и СО при 25°C соответственно равны -94.1 и -67.6 ккал·моль⁻¹. Определите при 1000 К энтальпию реакции $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$, если зависимости теплоёмкостей (в кал·моль⁻¹·К⁻¹) от температуры в интервале от 298 до 1000 К задаются уравнениями:

$$C_p(\text{C}) = 2.7 + 2.6 \cdot 10^{-3}T - 1.17 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 6.37 + 10.1 \cdot 10^{-3}T - 3.4 \cdot 10^{-6}T^2,$$

$$C_p(\text{CO}) = 6.25 + 2.1 \cdot 10^{-3}T - 0.46 \cdot 10^{-6}T^2.$$

3-40. Вычислите стандартную энтальпию реакции $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$ при температуре 400 К, если известны стандартные энтальпии образования участников реакции при температуре 298 К: $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_2) = 226.73$ кДж·моль⁻¹, $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{C}_2\text{H}_6) = -84.68$ кДж·моль⁻¹, а также температурные зависимости теплоёмкостей (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) в интервале температур от 298 до 1000 К:

$$C_p(\text{C}_2\text{H}_6) = 4.49 + 182.3 \cdot 10^{-3}T - 74.9 \cdot 10^{-6}T^2,$$

$$C_p(\text{C}_2\text{H}_2) = 4.2 + 154.6 \cdot 10^{-3}T - 81.1 \cdot 10^{-6}T^2,$$

$$C_p(\text{H}_2) = 27.3 + 3.3 \cdot 10^{-3}T - 5 \cdot 10^4 T^{-2}.$$

3-41. Найдите температурную зависимость теплового эффекта реакции сгорания водорода (до газообразной воды) и рассчитайте его величину при температуре 1500 К, зная тепловой эффект этой реакции при температуре 298 К $\Delta_c H_{298}^{\circ} = -57797.9$ кал·моль⁻¹ и температурные зависимости мольных теплоёмкостей (в кал·моль⁻¹·К⁻¹):

$$C_p(\text{H}_2) = 6.9469 - 0.1999 \cdot 10^{-3}T + 4.808 \cdot 10^{-7}T^2,$$

$$C_p(\text{O}_2) = 6.0954 + 3.2533 \cdot 10^{-3}T - 10.171 \cdot 10^{-7}T^2,$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 7.1873 + 2.3733 \cdot 10^{-3}T + 2.084 \cdot 10^{-7}T^2.$$

3-42. Найдите зависимость теплового эффекта реакции сгорания метана (до газообразной воды) от температуры и рассчитайте его величину при температуре 1000°C, зная тепловые эффекты образования при 25°C: $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CH}_4) = -17.9$ ккал·моль⁻¹, $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{CO}_2) = -94.1$ ккал·моль⁻¹, $\Delta_f H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = -57.8$ ккал·моль⁻¹; а также температурные зависимости мольных теплоёмкостей (в кал·моль⁻¹·К⁻¹) в интервале температур от 25 до 1000°C:

$$C_p(\text{CH}_4) = 3.422 + 0.0178T,$$

$$C_p(\text{O}_2) = 6.0954 + 0.0033T,$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 6.396 + 0.0102T,$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 7.188 + 0.0024T.$$

3-43. При стандартных условиях тепловой эффект газофазной реакции $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ равен -114.5 кДж·моль⁻¹, энтальпия образования газообразной воды составляет -241.8 кДж·моль⁻¹. Определите энтальпию образования HCl при температуре 150°C, если известны зависимости теплоёмкостей (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) от температуры:

$$C_p(\text{H}_2) = 27.3 + 3.3 \cdot 10^{-3}T + 0.5 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p(\text{Cl}_2) = 36.7 + 1.1 \cdot 10^{-3}T - 2.5 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p(\text{HCl}) = 26.5 + 4.6 \cdot 10^{-3}T + 1.1 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

3-44. Выразите зависимость теплового эффекта химической реакции $\text{CH}_3\text{OH}_{(г)} + 1.5\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ от температуры и определите

тепловой эффект этой реакции при температуре 500 К на основании данных таблицы:

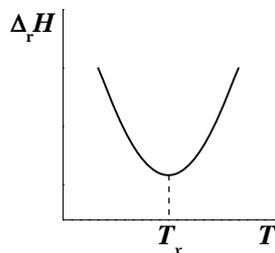
Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж·моль ⁻¹	$C_p = a + bT + cT^2 + \frac{c'}{T^2}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹				Температурный интервал, К
		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$	
CO ₂	-393.51	44.14	9.04	—	-8.54	298–2500
H ₂ O _(г)	-241.83	30.12	11.30	—	—	273–2000
O ₂	0	31.46	3.39	—	-3.77	273–2000
CH ₃ OH _(г)	-201.17	20.42	103.68	-24.64	—	298–700

3-45. Определите тепловой эффект химической реакции $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ при температуре 700 К на основании данных таблицы:

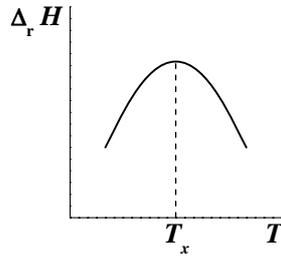
Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, ккал·моль ⁻¹	$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2}$, кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			Температурный интервал, К
		a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	
NaOH _(тв)	-102.0	12.23	8.0	—	298–577
NaOH _(ж)	—	24.0	-5.46	—	595–1500
Na ₂ CO ₃	-270.30	14.48	39.02	—	298–723
CO ₂	-94.052	10.55	2.16	-2.04	298–2500
H ₂ O _(г)	-57.798	7.20	2.70	—	273–2000

Тепловой эффект плавления NaOH при температуре 595 К составляет 1.63 ккал·моль⁻¹.

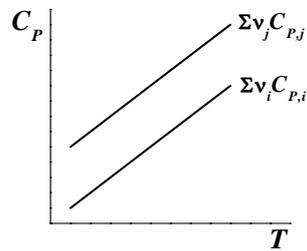
3-46. Изобразите схематически температурные зависимости теплоёмкостей для исходных веществ и продуктов реакции $\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j A_j$, если температурная зависимость $\Delta_r H$ имеет вид:



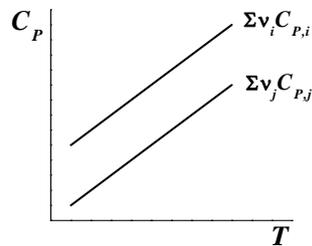
3-47. Изобразите схематически температурные зависимости теплоёмкостей для исходных веществ и продуктов реакции $\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j A_j$, если температурная зависимость $\Delta_r H$ имеет вид:



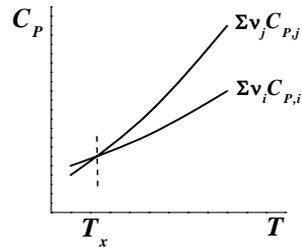
3-48. Изобразите схематически температурную зависимость $\Delta_r H$ реакции $\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j A_j$, если температурные зависимости теплоёмкостей для исходных веществ и продуктов имеют вид:



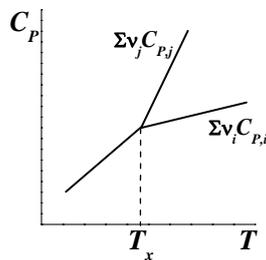
3-49. Изобразите схематически температурную зависимость $\Delta_r H$ реакции $\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j A_j$, если температурные зависимости теплоёмкостей для исходных веществ и продуктов имеют вид:



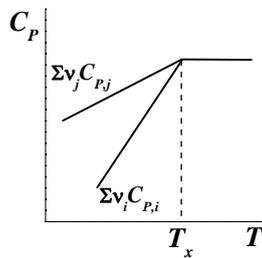
3-50. Изобразите схематически температурную зависимость $\Delta_r H$ реакции $\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j A_j$, если температурные зависимости теплоёмкостей для исходных веществ и продуктов имеют вид:



3-51. Изобразите схематически температурную зависимость $\Delta_r H$ реакции $\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j A_j$, если температурные зависимости теплоёмкостей для исходных веществ и продуктов имеют вид:



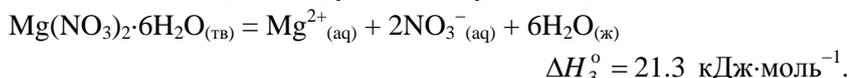
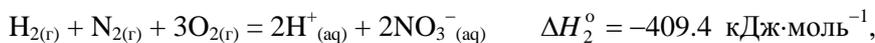
3-52. Изобразите схематически температурную зависимость $\Delta_r H$ реакции $\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j A_j$, если температурные зависимости теплоёмкостей для исходных веществ и продуктов имеют вид:



Домашнее задание по теме § 3

Вариант 2.1

1. Рассчитайте тепловой эффект образования гексагидрата нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$, если известны тепловые эффекты следующих реакций:



Энтальпия образования жидкой воды равна $-285.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

2. Известны тепловые эффекты следующих реакций:



Рассчитайте энергию разрыва связи в молекуле Cl_2 , если энтальпия образования хлорида натрия равна $-411.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

3. Вычислите энтальпию реакции этерификации щавелевой кислоты метиловым спиртом $(\text{COOH})_{2(\text{тв})} + 2\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})} = (\text{COOCH}_3)_{2(\text{ж})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, если энтальпии сгорания кристаллической щавелевой кислоты, метилового спирта и диметилового эфира щавелевой кислоты (до жидкой воды) соответственно равны -60.1 , -173.65 и $-401.0 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$.

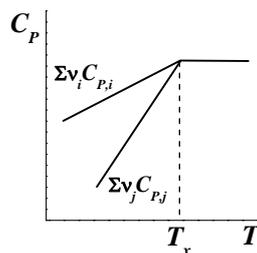
4. Стандартная энтальпия образования $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$ при 298 К равна $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -1675 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Рассчитайте стандартную энтальпию образования $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$ при температуре 800 К, если температурные зависимости мольных теплоёмкостей (в $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) в интервале температур от 298 до 800 К задаются уравнениями:

$$C_p(\text{Al}) = 20.67 + 12.39 \cdot 10^{-3} T,$$

$$C_p(\text{O}_2) = 31.46 + 3.39 \cdot 10^{-3} T - 3.77 \cdot 10^{-5} T^{-2},$$

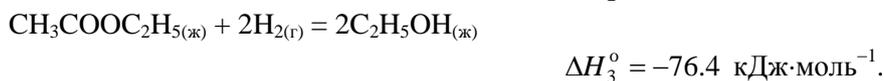
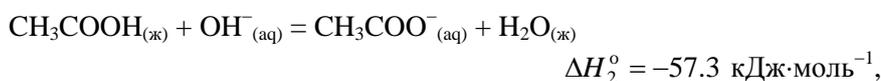
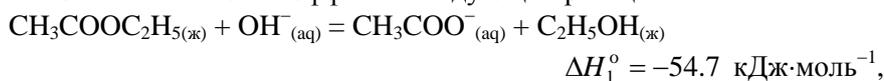
$$C_p(\text{Al}_2\text{O}_3) = 114.56 + 12.89 \cdot 10^{-3} T - 34.31 \cdot 10^{-5} T^{-2}.$$

5. Изобразите схематически температурную зависимость $\Delta_r H$ реакции $\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j A_j$, если температурные зависимости теплоёмкостей для исходных веществ и продуктов имеют вид:



Вариант 2.2

1. Известны тепловые эффекты следующих реакций:



Рассчитайте тепловой эффект химической реакции $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж}) + \text{O}_2(\text{г}) = \text{CH}_3\text{COOH}(\text{ж}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$, если энтальпия образования жидкой воды равна $-285.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

2. Известны тепловые эффекты следующих реакций:



Рассчитайте энтальпию разложения молекулы бензола на атомы в газовой фазе, если энергия разрыва связи в молекуле H_2 равна $436.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

3. Вычислите энтальпию восстановления уксусной кислоты водородом в этан при 18°C по реакции $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = \text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$, если известно, что энтальпии сгорания паров уксусной кислоты, водорода и этана (до жидкой воды) при этой температуре соответственно равны -225.0 , -68.3 и -372.8 ккал·моль $^{-1}$, а энтальпия испарения уксусной кислоты при 18°C равна 84 кал·г $^{-1}$.

4. Стандартный тепловой эффект реакции $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ при температуре 298 К равен $\Delta_r H_{298}^0 = 39433$ кал·моль $^{-1}$. Рассчитайте тепловой эффект этой реакции при температуре 1000 К, если температурные зависимости мольных теплоёмкостей (в кал·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$) в интервале температур от 298 до 1000 К задаются уравнениями:

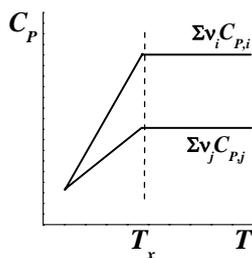
$$C_p(\text{CH}_4) = 5.65 + 11.44 \cdot 10^{-3} T - 0.46 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p(\text{H}_2\text{O}) = 7.17 + 2.58 \cdot 10^{-3} T + 0.08 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p(\text{CO}_2) = 10.55 + 2.16 \cdot 10^{-3} T - 2.04 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p(\text{H}_2) = 6.52 + 0.78 \cdot 10^{-3} T + 0.12 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

5. Изобразите схематически температурную зависимость $\Delta_r H$ реакции $\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j A_j$, если температурные зависимости теплоёмкостей для исходных веществ и продуктов имеют вид:



Вариант 2.3

1. Оцените энтальпию (в кДж·моль⁻¹) реакции $\text{CH}\equiv\text{CH} + 2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$ на основании следующих данных:

Связь	Энергия связи	
	ккал·моль ⁻¹	кДж·моль ⁻¹
С–С (в алкане)	79.3	
С–Н (в алкане)	98.7	
С≡С	196.7	
С–Н (в алкине)	96.3	
Н–Н		432.2

2. Вычислите энтальпию реакции $\text{CH}\equiv\text{CH} + 2\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$ при 1000 К на основании следующих данных:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, ккал·моль ⁻¹	$H_{1000}^\circ - H_{298}^\circ$, ккал·моль ⁻¹	$\Delta_f H_0^\circ$, кДж·моль ⁻¹	$H_{1000}^\circ - H_0^\circ$, кДж·моль ⁻¹
C ₂ H ₂	54.19	9.7	227.31	50.59
H ₂	0	4.942	0	29.16
C ₂ H ₆	-20.24	15.43	-69.11	76.51

Ответ приведите в кДж·моль⁻¹.

3. Энтальпия сгорания $\Delta_c H_{298}^\circ$ кристаллической бензойной кислоты до CO₂ и H₂O_(ж) равна -6.3256 ккал·г⁻¹. Найдите $\Delta_f H_{298}^\circ$ и $\Delta_f U_{298}^\circ$ бензойной кислоты, а также $\Delta_f H^\circ$ при 100°C. Недостающие данные возьмите из справочника. Примите, что теплоёмкости реагентов и продуктов равны C_p при 298 К. Ответ приведите в ккал·моль⁻¹.

4. Найдите разность $\Delta_f H_{298}^\circ - \Delta_f U_{298}^\circ$ для озона и газообразного бензола.

5. Выведите уравнение адиабаты для газа, который подчиняется уравнению состояния $p = \frac{RT}{V-b}$, где b – постоянная.

§ 4. Второй закон термодинамики. Энтропия

4-1. Найдите максимальную работу, которую можно получить, если к воде при температуре 100°C подводится 1000 кал тепла, а температура конденсатора равна 20°C . Какое дополнительное количество работы можно получить, если поднять температуру воды в котле до 150°C при помощи нагретого пара под давлением?

4-2. На какую высоту (теоретически), преодолевая силу тяжести, можно было бы поднять автомобиль массой 1270 кг при помощи 3.8 л бензина, если предположить, что температура цилиндра двигателя 2200 К, а температура выхлопа 1200 К? Плотность бензина 0.80 г·см⁻³, теплота его сгорания 11200 кал·г⁻¹.

4-3. 12 г кислорода охлаждают от 290 до 233 К, одновременно повышая давление от 1 до 60 атм. Как изменится энтропия газа, если полагать, что теплоёмкость кислорода в данном температурном интервале постоянна и равна 32.9 Дж·моль⁻¹·К⁻¹?

4-4. 2 л аргона под постоянным давлением $19.6 \cdot 10^4$ Па нагревают до тех пор, пока объём его не увеличится до 12 л. Каково изменение энтропии, если начальная температура газа равна 373 К?

4-5. Газ, взятый при температуре 300 К и давлении 20 атм, обратимо и изотермически расширяется от 1 до 10 л. Рассчитайте изменение энтропии газа, а также для всей системы, участвующей в расширении.

4-6. Вычислите изменение энтропии при нагревании 16 кг кислорода от 273 до 373 К: а) при постоянном объёме; б) при постоянном давлении. Считайте кислород идеальным газом.

4-7. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 11.2 л азота от 0 до 50°C и одновременном уменьшении давления от 1 до 0.01 атм. Азот считайте идеальным газом.

4-8. Найдите изменение энтропии при нагревании 58.82 кг $\text{V}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$ от 298 до 700 К. Температурная зависимость теплоёмкости $\text{V}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$ описывается уравнением $C_p = 36.5525 + 106.345 \cdot 10^{-3} T$ (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹).

4-9. Рассчитайте увеличение энтропии 1 моль газообразного кислорода при нагревании от 25 до 600°С при постоянном давлении, используя данные по температурной зависимости теплоёмкости кислорода (в кал·моль⁻¹·К⁻¹): $C_p = 6.0954 + 3.2533 \cdot 10^{-3}T - 10.171 \cdot 10^{-7}T^2$.

4-10. Два моля водяного пара конденсируются при 100°С, вода охлаждается до 0°С и замерзает при этой температуре. Найдите изменение энтропии воды. Средняя удельная теплоёмкость жидкой воды равна 1.0 кал·г⁻¹·К⁻¹. Удельные энтальпии испарения в точке кипения и плавления в точке замерзания составляют 539.7 и 79.7 кал·г⁻¹ соответственно.

4-11. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 5 кг воды с температурой 80°С с 10 кг воды с температурой 20°С. Удельная теплоёмкость воды $C_p = 4.184$ Дж·г⁻¹·К⁻¹.

4-12. Рассчитайте температуру смеси и изменение энтропии при смешении 350 г воды с температурой 5°С с 500 г воды с температурой 70°С. Удельная теплоёмкость воды $C_p = 1.0$ кал·г⁻¹·К⁻¹.

4-13. В 1 кг воды с температурой 0°С положили 0.5 кг железа с температурой 100°С. Рассчитайте изменение энтропии этих тел и суммарное изменение энтропии в изолированной системе. Примите, что теплоёмкости C_p составляют для воды 1 кал·г⁻¹·К⁻¹, а для железа 0.11 кал·г⁻¹·К⁻¹ и не зависят от температуры.

4-14. В термически изолированный сосуд с 5 кг воды, имеющей температуру 30°С, добавляется 1 кг снега, имеющего температуру -10°С. Как изменится энтропия, когда система придёт в равновесие? Теплота плавления льда равна 79.67 кал·г⁻¹, удельные теплоёмкости воды и льда равны 1.0 и 0.482 кал·г⁻¹·К⁻¹ соответственно.

4-15. Рассчитайте изменение энтропии при замерзании 2 молей переохлаждённой воды при -5°С. Известно следующее: энтальпия плавления $\Delta_m H^\circ = 6$ кДж·моль⁻¹ при 0°С, $C_p(\text{ж}) = 75.3$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹,

$C_p(\text{тв}) = 37.6 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Изменится ли (если да, то как) энтропия окружающей среды?

4-16. Рассчитайте энтропию смешения 1.5 моль аргона с 2.6 моль азота при постоянных давлении и температуре.

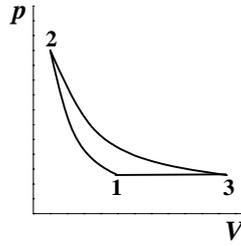
4-17. В одном из сосудов одинаковой ёмкости 3 м^3 находится 28 кг азота, а в другом 32 кг кислорода. В обоих сосудах температура одинакова. Найдите изменение энтропии при диффузии газов в результате соприкосновения содержимого этих сосудов. Считайте кислород и азот идеальными газами.

4-18. При постоянной температуре 300 К и давлении 1 атм каждый смешаны 2 л гелия и 2 л аргона. После изотермического смешения полученная газовая смесь нагрета до 600 К при постоянном объёме. Найдите общее возрастание энтропии, учитывая, что теплоёмкость газов C_v не зависит от температуры и равна $3 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

4-19. Рассчитайте энтропию двух молей паров ртути при температуре 400°C и давлении 0.5 атм, если известно следующее: температура испарения ртути при 1 атм равна 357°C , стандартная энтальпия испарения при этой температуре $59.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $S_{298}^\circ(\text{ж}) = 76.1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, теплоёмкости C_p можно считать не зависящими от температуры, их значения для жидкой и парообразной ртути составляют соответственно 27.82 и 20.79 $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

4-20. Стандартная энтропия золота при 25°C $S_{298}^\circ = 47.40 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. При нагревании до 484°C энтропия золота увеличивается в 1.5 раза. До какой температуры надо охладить золото, чтобы его стандартная энтропия была в 2 раза меньше, чем при 298 К? Теплоёмкость можно считать не зависящей от температуры.

4-21. С 1 моль идеального газа реализован обратимый цикл, приведённый на рисунке ($1 \rightarrow 2$ – адиабата, $2 \rightarrow 3$ – изотерма, $3 \rightarrow 1$ – изобара). Изобразите указанный цикл в координатах $T = f(S)$. Теоретически обоснуйте своё решение.



4-22. Покажите, что теплота δQ не является полным дифференциалом, а приведённая теплота $\frac{\delta Q}{T}$ является полным дифференциалом в случае идеального газа.

4-23. Покажите, что адиабатический процесс не тождествен изэнтропийному.

4-24. В термоизолированном сосуде происходит расширение 4 г аргона в вакуум. Начальный объём газа 2 л, а конечный 6 л. Изменятся ли внутренняя энергия, температура и энтропия газа, если газ подчиняется уравнению а) для идеального газа, б) для газа Ван-дер-Ваальса?

4-25. На разных графиках изобразите цикл Карно в координатах $T = f(S)$ и $U = f(S)$.

4-26. Найдите изменение энтропии при расширении 4 г молекулярного водорода, который при 2 атм занимал объём 30 л, до объёма 100 л и стандартного давления. Используйте теоретические методы расчёта теплоёмкости.

4-27. Рассчитайте стандартное значение энтропии газообразной воды при 25°C , если при этой температуре стандартное значение энтропии жидкой воды равно 16.72 э. е., а давление насыщенных паров воды 23.75 мм рт. ст. Что нужно сделать, чтобы вода в колбе кипела при 25°C ?

4-28. Покажите, что в случае идеального газа $\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \frac{RT}{pC_p}$.

4-29. Известно значение энтропии 1 моль некоторого газообразного вещества при 30 мм рт. ст. Запишите уравнения, согласно которым можно рассчитать S° этого вещества.

4-30. Рассчитайте стандартную энтропию реакции образования хлорида серебра при 298 К.

4-31. Предположим, что 1 моль идеального газа занимает половину изолированной системы. Мы знаем из опыта, что в равновесном состоянии газ займёт весь объём. Рассчитайте изменение числа микросостояний системы при переходе в равновесное состояние, а также изменение энтропии системы.

4-32. Определите число микросостояний 1 моль кристалла Na при $T \approx 0$ К и его энтропию, если а) кристалл идеален и не содержит ни примесей, ни физических дефектов; б) кристалл содержит 2 атома К, замещающие атомы Na в кристаллической структуре.

Домашнее задание по теме § 4

Вариант 3.1

1. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 1.5 молей никеля от 25 до 1450°C. Мольные теплоёмкости Ni (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) равны:

$$C_p(\alpha\text{-Ni}) = 16.99 + 29.46 \cdot 10^{-3} T,$$

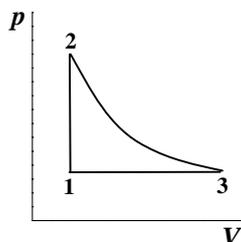
$$C_p(\beta\text{-Ni}) = 25.10 + 7.53 \cdot 10^{-3} T.$$

Температура полиморфного перехода $\alpha\text{-Ni}$ в $\beta\text{-Ni}$ составляет 360°C, стандартная энтальпия перехода при этой температуре $\Delta_{\alpha \rightarrow \beta} H^\circ = 0.38$ кДж·моль⁻¹.

2. Рассчитайте изменение энтропии при замерзании 0.3 моль переохлаждённого брома при -12°C. Известно: теплота плавления $\Delta_m H^\circ = 9.44$ кДж·моль⁻¹ при -7.3°C (температура плавления Br₂), $C_p(\text{ж}) = 75.7$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, $C_p(\text{тв}) = 56.2$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Изменится ли (если да, то как) энтропия окружающей среды?

3. Лёд массой 1 г при 0°C прибавлен к 10 г воды, температура которой 100°C . Какова конечная температура смеси и чему равно изменение энтропии в этом процессе? Энтальпия плавления льда равна $80 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1}$, теплоёмкость воды C_p равна $1 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ и, в первом приближении, не зависит от температуры.

4. С 1 моль идеального газа реализован обратимый цикл, приведённый на рисунке (2→3 – адиабата). Изобразите указанный цикл в координатах $T = f(S)$. Теоретически обоснуйте своё решение.



5. 4 г идеального газа, взятого при давлении 2 атм и температуре 25°C , подвергли адиабатическому обратимому расширению до 1 атм. Определите конечные температуру и объём газа, A , Q , ΔU и ΔS процесса для двух случаев: а) газ – водород; б) газ – гелий.

Вариант 3.2

1. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0.7 моль NaOH от 20 до 550°C . Мольные теплоёмкости NaOH (в $\text{кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) равны:

$$C_p(\text{NaOH}_{(\text{тв})}) = 12.23 + 8.0 \cdot 10^{-3} T,$$

$$C_p(\text{NaOH}_{(\text{ж})}) = 24.0 - 5.46 \cdot 10^{-3} T.$$

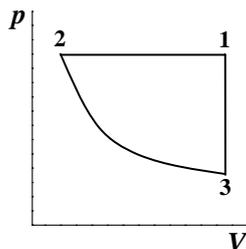
Температура плавления NaOH составляет 322°C , стандартная энтальпия плавления при этой температуре $\Delta_m H^{\circ} = 1.63 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$.

2. Рассчитайте изменение энтропии при замерзании 3.5 моль переохлаждённой ртути при -43°C . Известно: теплота плавления $\Delta_m H^{\circ} = 2.34 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ при -38.9°C (температура плавления ртути),

$C_p(\text{ж}) = 28.0 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, $C_p(\text{тв}) = 26.4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Изменится ли (если да, то как) энтропия окружающей среды?

3. Рассчитайте изменение энтропии в изолированной системе при добавлении 100 г льда с температурой 0°C к 1 кг воды с температурой 20°C . Энтальпия плавления льда равна $6.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, теплоёмкость воды C_p равна $4.184 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ и, в первом приближении, не зависит от температуры.

4. С 1 моль идеального газа реализован обратимый цикл, приведённый на рисунке (2→3 – изотерма). Изобразите указанный цикл в координатах $T = f(S)$. Теоретически обоснуйте своё решение.



5. 10 г идеального газа, взятого при давлении 1 атм и температуре 25°C , подвергли адиабатическому обратимому сжатию до 2 атм. Определите конечные температуру и объём газа, A , Q , ΔU и ΔS процесса для двух случаев: а) газ – фтороводород; б) газ – аргон.

Вариант 3.3

1. Покажите, что приведённая теплота является полным дифференциалом в случае газа Ван-дер-Ваальса.

2. Нередко при расчёте изменения энтропии следует учитывать фазовые переходы. Рассчитайте изменение энтропии при добавлении 72 г льда при температуре 0°C к 72 г воды при 90°C в изолированной системе. Энтальпия плавления льда равна $6.009 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

3. Рассчитайте изменение энтропии при образовании 100 л воздуха из азота и кислорода при 1 атм и при а) 0°C; б) 25°C.
4. Покажите, как изменится энтропия 1 моль газа, подчиняющегося уравнению Берглю $\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$, при сжатии от объёма $2V$ до объёма V в изотермических условиях.
5. Может ли человек находиться в костюме, полностью изолирующем его от окружающей среды, в течение двух и четырёх часов? Примите, что масса человека равна 65 кг, а его теплоёмкость равна теплоёмкости жидкой воды. Учтите, что человеческий организм в среднем выделяет 10000 кДж тепла в сутки благодаря метаболическим процессам. Основной механизм потери этой энергии – испарение воды.
6. На одном графике изобразите цикл Карно в координатах $U = f(S)$ и $H = f(S)$.

**§ 5. Математический аппарат термодинамики.
Характеристические функции**

- 5-1. Один моль газа описывается уравнением состояния $(p + f(V))(V - b) = RT$, где $f(V)$ – некоторая функция, которая не зависит от температуры. Рассчитайте изменение энтропии газа при его необратимом изотермическом расширении от объёма V_1 до объёма V_2 .
- 5-2. Для некоторого твёрдого тела найдена зависимость теплового коэффициента расширения от давления в интервале давлений от p_1 до p_2 : $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = a + bp + cp^2$. На сколько уменьшится энтропия этого тела при сжатии от p_1 до p_2 ?
- 5-3. Найдите зависимость мольной внутренней энергии от объёма для термодинамической системы, которая описывается уравнением

состояния (для одного моля): $p = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{B(T)}{V} \right)$, где $B(T)$ – известная функция температуры.

5-4. Найдите изменение энтропии для изотермического расширения газа Ван-дер-Ваальса.

5-5. Найдите разность $C_p - C_v$ для газа Ван-дер-Ваальса.

5-6. Зависимость мольной энергии Гельмгольца системы от температуры и объёма имеет вид $F = -cT \ln T + gT - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b) + F_0$, где a, b, c, g, F_0 – константы. Выведите уравнение состояния $p(V, T)$ для этой системы. Найдите зависимость внутренней энергии от объёма и температуры $U(V, T)$.

5-7. Два одинаковых сосуда соединены трубкой с запорным краном, объём каждого сосуда равен V . Материал, из которого собрана аппаратура, является совершенным термоизолятором. Сначала n молей одноатомного газа Ван-дер-Ваальса были помещены в один из сосудов при температуре T_0 , а другой сосуд оставался пустым. Затем запорный кран был открыт до установления равновесия. Определите $Q, A, \Delta U, \Delta T$ и ΔS , выразив их через n, V, T_0 , постоянные Ван-дер-Ваальса a и b и универсальные постоянные. Примите, что газ имеет теплоёмкость $C_v = \frac{3}{2}R$, как в случае одноатомного идеального газа.

5-8. Вычислите значения изменений энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в процессе равновесного парообразования одного моля водяного пара при давлении 0.15 атм, если при этом давлении $T_{\text{кип}} = 53.6^\circ\text{C}$, удельные объёмы пара и жидкой воды соответственно равны $10.209 \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ и $1.0137 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$.

5-9. Вычислите ΔG и ΔF при сжатии 1 моль углекислого газа от давления 0.05 атм до давления 0.1 атм при температуре 500°C .

Считайте, что при не слишком высоких давлениях CO_2 подчиняется законам идеальных газов.

5-10. Один моль идеального газа при температуре 27°C изотермически и обратимо расширяется от давления 10 атм до давления 1 атм, преодолевая постепенно уменьшающееся внешнее давление. Рассчитайте Q , A , ΔU , ΔH , ΔG , ΔF и ΔS .

5-11. Рассчитайте работу, совершённую при испарении 1 моль толуола в нормальной точке кипения 111°C . Теплота испарения при этой температуре равна $86.5 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1}$. Определите также Q , ΔU , ΔH , ΔG , ΔF и ΔS .

5-12. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в процессе кристаллизации 1 моль переохлаждённой воды при -10°C . Известно, что при -10°C давление пара воды составляет 2.149 мм рт. ст., а давление пара над льдом – 1.950 мм рт. ст.

5-13. При температуре 268.2 К давление насыщенного пара над твёрдым бензолом равно 2279.8 Па, а над переохлаждённым жидким бензолом – 2639.7 Па. Найдите изменение энергии Гиббса в процессе затвердевания 1 моль переохлаждённого бензола при указанной температуре, считая пары бензола идеальным газом.

5-14. Найдите изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца для процесса изотермического испарения одного моля жидкого бензола при давлении $1.0133\cdot 10^5$ Па до газообразного бензола с давлением паров $0.9120\cdot 10^5$ Па при нормальной температуре кипения бензола 353.3 К .

5-15. Два моля гелия (одноатомный идеальный газ) нагревают от 100 до 200°C при давлении 1 атм. Вычислите изменение энергии Гиббса в этом процессе, если значение энтропии гелия $S_{373}^\circ = 131.7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Можно ли считать этот процесс самопроизвольным?

5-16. Докажите, что $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$.

5-17. Выведите соотношение $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{C_V}{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}$ для любой системы и

для идеального газа.

5-18. Рассчитайте ΔU , ΔH , ΔS , ΔF , ΔG при сжатии 6 моль метана от 1 до 6 атм при 25°C.

5-19. Рассчитайте ΔU , ΔH , ΔS , ΔF , ΔG при изотермическом (при 27°C) изменении давления от 1 до 101 атм для 63.5 г меди, если изобарный коэффициент расширения меди $\alpha = 5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, а изотермический коэффициент сжимаемости $\beta \approx 0$. Плотность меди равна $8.9 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

5-20. Для реакции образования 2 моль жидкой воды при 298 К вычислите ΔU , ΔH , ΔS , ΔF , ΔG при парциальных давлениях p_i , равных 2 атм, на основании данных для стандартного давления 1 бар, приведённых в [7].

5-21. Как рассчитать изменение внутренней энергии системы в изоэнтропийном процессе при сжатии системы от объёма 50 л до 0.01 м^3 ?

5-22. 80 г аргона расширяются изотермически при 27°C от начального объёма 10 л до конечного объёма 20 л. Процесс А: в вакуум; процесс В: равновесно; процесс С: против постоянного внешнего давления 1 атм. Заполните таблицу (энергию выразите в Дж):

	Процесс		
	А	В	С
Q			
A			
ΔU			
ΔH			
ΔF			
ΔG			
ΔS			

5-23. Найдите для идеального газа $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T$.

5-24. Покажите, что $G = f(T, V)$ не характеристическая функция.

5-25. Покажите, что $F = f(T, p)$ не характеристическая функция.

5-26. Вычислите ΔG° для перехода алмаза в графит при 298 К. Какая из форм является термодинамически более устойчивой при этих условиях? Оцените, при каком давлении (в атм) графит будет переходить в алмаз при 298 К. Используйте данные, приведённые в таблице (ρ – плотность вещества).

Вещество	$\Delta_c H_{298}^\circ$, кДж·моль ⁻¹	S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ρ , г·см ⁻³
Алмаз	-395.17	2.44	3.51
Графит	-393.34	5.77	2.25

5-27. Вычислите изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в процессе полиморфного превращения серы ромбической в серу моноклинную при температуре 25°C. Известно, что при этой температуре и давлении 1 атм значения энтропии ромбической и моноклинной серы равны соответственно 31.88 и 32.55 Дж·моль⁻¹·К⁻¹, а стандартные теплоты их сгорания составляют соответственно -296813 и -297148 Дж·моль⁻¹. В первом приближении можно пренебречь различием в плотностях обеих модификаций серы при этих условиях. Какой вывод можно сделать о термодинамической устойчивости модификаций серы?

5-28. Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса при 25°C для газовой химической реакции $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Используйте данные таблицы:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, ккал·моль ⁻¹	S_{298}° , кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
CO	-26.4	47.3
H ₂	0	31.2
CH ₄	-17.9	44.5
H ₂ O	-57.8	45.1

Может ли эта реакция протекать самопроизвольно при стандартных условиях?

5-29. Рассчитайте изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца в газофазной реакции $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре 400 К и парциальных давлениях 2 атм. Будет ли эта реакция самопроизвольной при данных условиях? Газы считайте идеальными. Известно следующее:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж·моль ⁻¹	S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
HCl	-92.3	186.9	29.1
O ₂	0	205.1	29.4
Cl ₂	0	223.1	33.9
H ₂ O	-241.8	188.8	33.6

Решите эту же задачу, используя табличные данные по температурной зависимости теплоёмкостей.

Домашнее задание № 1 по теме § 5

Вариант 4.1

1. Рассчитайте энтропию 2 моль паров SO_2Cl_2 при температуре 100°C и давлении 0.2 атм, если известно следующее: температура испарения жидкого SO_2Cl_2 равна 69°C, стандартная энтальпия испарения при этой температуре 30.4 кДж·моль⁻¹, $S_{298}^\circ(\text{ж}) = 217.2$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹, теплоёмкости C_p можно считать не зависящими от температуры, их значения для жидкого и парообразного SO_2Cl_2 составляют соответственно 131.8 и 77.4 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

2. Энергия Гельмгольца одного моля некоторого вещества описывается уравнением $F = a + T(b - c - b \ln T - g \ln V)$, где a , b , c , g – константы. Найдите давление, энтропию и теплоёмкость C_V этого тела.

3. Найдите зависимости мольной внутренней энергии и теплоёмкости C_V от объёма при постоянной температуре для газа, описываемого

уравнением состояния Берглю $\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$, где a и b – постоянные.

4. С помощью соотношения Максвелла покажите, что при $T = \text{const}$ зависимость изохорной теплоёмкости от объёма выражается уравнением $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$. Как будет зависеть C_V от объёма в случае идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса?

5. 116 г ацетона испарили при нормальной температуре кипения 56.2°C и увеличили объём пара вдвое при той же температуре. Найдите A , Q , ΔU , ΔH , ΔS , ΔF и ΔG в этом процессе, если энтальпия испарения ацетона при температуре 56.2°C равна $29.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Вариант 4.2

1. Рассчитайте энтропию 3 моль паров TiCl_4 при температуре 200°C и давлении 0.05 атм, если известно следующее: температура испарения жидкого TiCl_4 равна 137°C , стандартная энтальпия испарения при этой температуре $40.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $S_{298}^\circ(\text{ж}) = 249 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, теплоёмкости C_p можно считать не зависящими от температуры, их значения для жидкого и парообразного TiCl_4 составляют соответственно 156.9 и $95.69 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

2. Для некоторой системы энергия Гиббса задана выражением $G(T, p) = aT(1 - \ln T) + RT \ln p - TS_0 + U_0$, где a , R , S_0 , U_0 – постоянные. Найдите уравнение состояния $p(V, T)$ и зависимость $U(V, T)$ для этой системы.

3. Найдите зависимости мольной внутренней энергии и теплоёмкости C_V от объёма при постоянной температуре для термодинамической

системы, которая описывается уравнением состояния: $\frac{pV}{RT} = 1 - \frac{a}{VT}$,
где a – постоянная.

4. С помощью соотношения Максвелла покажите, что при постоянной температуре зависимость изобарной теплоёмкости от объёма выражается уравнением $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$. Как будет зависеть C_p от давления в случае идеального газа и в случае газа, подчиняющегося уравнению Дюпре $p(V - nb) = nRT$?

5. 23 г муравьиной кислоты испарили при нормальной температуре кипения 100.7°C и увеличили объём пара втрое при той же температуре. Найдите A , Q , ΔU , ΔH , ΔS , ΔF и ΔG в этом процессе, если энтальпия испарения кислоты при температуре 100.7°C равна $22.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Вариант 4.3

1. Выведите соотношение $C_p - C_v = T\left[\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p\right]$.

2. В температурном интервале от 0 до 15 К теплоёмкость серебра хорошо описывается зависимостью $C_v = aT^3$, где $a = 2 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-4}\cdot\text{моль}^{-1}$. Запишите выражения, необходимые для расчёта внутренней энергии, энтропии и энергии Гельмгольца в этом температурном интервале. Можно ли на основании приведённой зависимости оценить значение C_v серебра при 298 К?

3. Покажите, что $\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$.

4. Какую из функций (F , G , U или S) следует использовать в приведённом ниже уравнении вместо « Y »: $H = Y - T\left(\frac{\partial Y}{\partial T}\right)_V - V\left(\frac{\partial Y}{\partial V}\right)_T$?

5. Найдите S° водорода при 100°C и изменение энергии Гиббса при нагревании 1 моль водорода при 1 атм от 25°C до 100°C .

6. С помощью соотношения $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{C_V}{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}$ выведите уравнение

адиабаты для идеального газа.

Домашнее задание № 2 по теме § 5

Вариант 5.1

1. При некоторой температуре и постоянном давлении эндотермическая реакция $A \rightarrow B$ идёт практически до конца. Определите знак ΔS реакции $A \rightarrow B$, а также знак ΔG реакции $B \rightarrow A$ при этой температуре.

2. Рассчитайте энергию Гиббса образования жидкой воды при температуре 298 К и давлении 1 атм, если известно значение энергии Гиббса образования жидкой воды при температуре 298 К и давлении 1 бар $\Delta_f G_{298}^{1\text{бар}} = -237.13 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

3. 4 моль идеального одноатомного газа расширяются изотермически при температуре 27°C вдвое по объёму: а) против постоянного внешнего давления 1 атм; б) равновесно. Рассчитайте Q , A , ΔU , ΔH , ΔS , ΔG и ΔF для каждого из процессов.

4. Используя данные таблицы, рассчитайте значения стандартных термодинамических функций $\Delta_r F^\circ$ и $\Delta_r G^\circ$ при 1000 К для реакции $2A_{(г)} + 2B_{(г)} = 2C_{(г)} + A_2B_{2(тв)}$:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹	S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$B_{(г)}$	0	11.0	$3 + 0.003T$
$AC_{(г)}$	-50	26.5	$5 + 0.002T$
$C_{(г)}$	0	9.1	$4 + 0.001T$
$A_2B_{2(тв)}$	-110	9.5	6

5. Оцените энергию Гиббса и энергию Гельмгольца реакции $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O_{(ж)}$ при температуре 298 К и парциальных давлениях газообразных веществ, равных 2 атм, если $\Delta_r G_{298}^{\circ} = -31.2$ ккал·моль⁻¹. Укажите использованные допущения.

Вариант 5.2

1. В каком из перечисленных случаев реакция может протекать самопроизвольно при любой температуре ($p = \text{const}$): а) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$; б) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$; в) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$?

2. Рассчитайте энергию Гиббса образования газообразной воды при температуре 298 К и давлении 1 атм, если известно значение энергии Гиббса образования газообразной воды при температуре 298 К и давлении 1 бар $\Delta_f G_{298}^{1\text{бар}} = -228.57$ кДж·моль⁻¹.

3. Три моля идеального одноатомного газа расширяются изотермически при температуре 27°C от начального объёма 10 л до конечного объёма 20 л: а) в вакуум; б) равновесно. Рассчитайте Q , A , ΔU , ΔH , ΔS , ΔG и ΔF для каждого из процессов.

4. Используя данные таблицы, рассчитайте значения стандартных термодинамических функций $\Delta_r F^{\circ}$ и $\Delta_r G^{\circ}$ при 1000 К для реакции $3A_{(г)} + 2BC_{(г)} = 2C_{(г)} + A_3B_{2(тв)}$:

Вещество	$\Delta_f H_{298}^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹	S_{298}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	C_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
A _(г)	0	11.0	3 + 0.003T
BC _(г)	-50	24.3	5 + 0.002T
C _(г)	0	9.1	4 + 0.001T
A ₃ B _{2(тв)}	-120	10.0	6

5. Оцените энергию Гиббса и энергию Гельмгольца реакции $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ при температуре 298 К и парциальных давлениях газообразных веществ, равных 3 атм, если $\Delta_r G_{298}^{\circ} = 31.2$ ккал·моль⁻¹. Укажите использованные допущения.

Вариант 5.3

1. Вычислите ΔG° для реакции $\text{NH}_{3(г)} + \text{HCl}_{(г)} = \text{NH}_4\text{Cl}_{(тв)}$ при 500 К, если при 25°C ΔF° равно -24305 кал·моль⁻¹. Рассчитайте ΔU , ΔH , ΔS , ΔG , ΔF при 500 К и парциальных давлениях газов p_i , равных 2 атм. Используйте следующие данные:

Вещество	C_p , кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	S_{298}° , э. е.
NH _{3(г)}	8.52	46.0
HCl _(г)	6.96	44.2
NH ₄ Cl _(тв)	11.8 + 32.0 · 10 ⁻³ T	22.6

Может ли реакция протекать самопроизвольно а) при стандартных давлениях; б) при парциальных давлениях газов p_i , равных 2 атм?

2. Рассчитайте изменения внутренней энергии, энтальпии, энтропии, энергии Гельмгольца и энергии Гиббса (в кал), конечные объём и температуру при равновесном адиабатическом расширении до давления 1 атм одного литра кислорода. Начальная температура кислорода 25°C, а давление 5 атм.

3. Сколько глюкозы (в г) нужно съесть человеку массой 70 кг, чтобы подняться по вертикали на 3 м?

4. Зависимость $\Delta_r G^\circ$ (в кал·моль⁻¹) в интервале от 400 до 2000 К для реакции $\text{Ti}_{(гв)} + 2\text{Cl}_2 = \text{TiCl}_{4(г)}$ можно описать следующим уравнением: $\Delta_r G^\circ = -173600 - 3.4T \lg T + 39.5T$. Определите $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r C_p$ при 1000 К для этой реакции. При расчёте $\Delta_r H^\circ$ используйте одну из форм уравнения Гиббса–Гельмгольца: $\left(\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T}\right)_p = ?$.

5. Энергия Гельмгольца одного моля некоторого вещества зависит от температуры и объёма следующим образом:

$$F = U_0 + aT(1 - \ln T) - bT^2 - TS_0 - RT \ln V + \frac{RTB}{V}, \text{ где } U_0, S_0, a, b, B -$$

постоянные. Выведите уравнение состояния этого вещества, найдите его энтропию и теплоёмкость.

6. Рассчитайте ΔU , ΔH , ΔS , ΔF , ΔG и ΔC_V при изотермическом расширении 2 моль газа, занимающего объём 4 л при давлении 2 атм, до объёма 8 л, если газ идеальный. Запишите выражения, необходимые для расчёта ΔU , ΔH , ΔS , ΔF , ΔG и ΔC_V , если газ подчиняется уравнению Ван-дер-Ваальса с постоянными $a = 2.0 \text{ атм} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$, $b = 0.02 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Пример лекционной контрольной работы по темам §§ 1–3

1. Один моль газа Бертелло описывается уравнением состояния $\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$, где a и b – постоянные. Покажите, как изменится теплоёмкость C_V газа при увеличении объёма системы в два раза. Используйте выражение $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$.

2. Покажите на примере идеального газа и газа Бертелло, что $\frac{\partial^2 p}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 p}{\partial T \partial V}$.

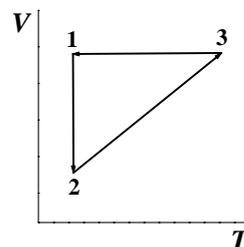
3. При обратимом изобарном нагревании объёмы двух молей одноатомного газа и двух молей двухатомного газа увеличились на одну и ту же величину. Для какого из этих газов изменение энтальпии будет наибольшим?

4. При каких условиях теплота химической реакции Q равна а) $\Delta_r H$; б) $\Delta_r U$?

5. Каким процессам соответствуют стандартная энтальпия образования и стандартная энтальпия сгорания молочной кислоты? Запишите соответствующие уравнения реакций.

6. Заполните таблицу для обратимых процессов, изображённых на рисунке, с участием газообразного азота массой 42 г. T_1 равна 27°C . Изобразите цикл в координатах $p = f(V)$.

Процесс	Характер процесса	Q	A	ΔU	ΔH
1→2					
2→3					
3→1					
Σ					



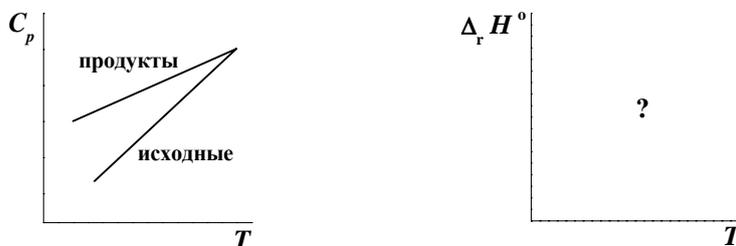
$$V_1 = V_3, V_1 = 2V_2, \\ T_1 = T_2, 2T_1 = T_3$$

7. Энтальпии образования двух органических изомеров А' и А'' равны -10 и 10 кДж·моль $^{-1}$ соответственно. При сгорании какого из изомеров выделится наибольшее количество тепла? Ответ обоснуйте.

8. Стандартная энтальпия образования жидкого гептана при 298 К равна $\Delta_f H^\circ$. Как рассчитать $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f U^\circ$ для этого углеводорода при 50°C ?

9. Энтальпия растворения хлорида аммония в воде при бесконечном разбавлении и при 25°C равна ΔH° . Как, используя справочные данные, рассчитать $\Delta_f H_{298}^\circ$ твёрдого хлорида аммония?

10. Изобразите температурную зависимость энтальпии реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots \rightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \dots$, если зависимости сумм теплоёмкостей исходных веществ ($\sum_i \nu_i C_{p,i}$) и продуктов ($\sum_j \nu_j C_{p,j}$) от температуры имеют вид:



Пример лекционной контрольной работы по темам §§ 4–5

1. В области температур от 298 до 1000 К теплоёмкость вещества А описывается следующим уравнением: $C_p = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$, где a , b , c и d – постоянные. Рассчитайте изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса вещества при нагревании от 300 до 500 К.
2. В изолированной системе протекает реакция сгорания водорода в кислороде. Изменяются ли внутренняя энергия и энтропия системы?
3. По аналогии с энтальпией образования используется термин «энергия Гиббса образования». Предложите способ расчёта энергии Гиббса образования сахарозы из справочных данных по энтальпиям сгорания и энтропиям чистых веществ.
4. Запишите выражение, позволяющее рассчитать изменение энергии Гиббса двух молей брома при увеличении давления от 1 до 3 атм в изотермических условиях, если а) вещество газообразное; б) вещество жидкое. В каком случае изменение энергии Гиббса будет больше?

5. В случае реального газа энтальпия является функцией давления и температуры. Запишите полный дифференциал dH . Выразите соответствующие частные производные через экспериментально измеряемые величины.

6. Энергия Гиббса 1 моль некоторого газа описывается зависимостью $G = U_0 + C_p T(1 - \ln T) - TS_0 + RT \ln p$, где U_0 , S_0 , C_p – постоянные.

6.1. Найдите уравнение состояния этого газа.

6.2. Рассчитайте изменение энтропии двух молей этого газа в изотермических условиях при увеличении давления в 2 раза.

7. Объясните, как рассчитать максимальную полезную работу, которую можно получить при превращении 2 моль глюкозы в молочную кислоту ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}_{(\text{ж})}$) и при окислении до CO_2 . Какие справочные данные необходимы для расчёта?

8. Покажите, что $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta}$, где α – изобарный коэффициент расширения, β – изотермический коэффициент сжимаемости.

9. Для одного моля идеального газа с температурой T и давлением p изобразите на одном графике изотермическое расширение, адиабатическое расширение, изохорическое нагревание и изобарическое нагревание в координатах $T = f(S)$.

Пример контрольной работы по темам раздела I

1. Определите изменения энтальпии, внутренней энергии и энтропии при переходе 2.7 кг воды, взятой при давлении 1 атм и температуре 293 К, в пар при давлении 0.5 атм и температуре 373 К. Примите, что теплоёмкости $C_p(\text{ж}) \approx C_v(\text{ж}) = 4.187 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Удельная теплота испарения воды при давлении 1 атм и температуре 373 К составляет $2260.98 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$. Водяной пар можно считать идеальным газом, объёмом жидкой фазы по сравнению с объёмом пара можно пренебречь.

2. Вычислите ΔU , ΔH , ΔS , ΔG , ΔF для реакции $\text{FeCO}_{3(\text{тв})} = \text{FeO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_2$ при 1000 К и а) $p_i = 1$ атм, б) $p_i = 3$ атм. Газ считайте идеальным. Необходимые данные возьмите из справочника. Можно принять, что теплоёмкости веществ постоянны и равны теплоёмкостям при 298 К.

3. Покажите, что
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right]}{C_p} = \frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \frac{V}{T}\right]}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}$$
. Изменится

ли температура идеального газа при уменьшении давления в 2 раза при постоянной энтальпии системы?

Раздел II. Термодинамика фазовых переходов, растворов неэлектролитов и химических реакций

§ 6. Фазовые переходы

6-1. Как изменяется температура плавления льда с изменением внешнего давления, если энтальпия плавления льда равна $79.7 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1}$ при 0°C ? При замерзании воды её плотность изменяется от 1 до $0.9168 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Определите температуру плавления льда при давлении 500 атм.

6-2. Как изменяется температура кипения воды с изменением внешнего давления, если энтальпия испарения воды равна $539.7 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1}$ при 100°C ? При испарении воды её удельный объём изменяется от $1 \text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$ до $1651 \text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$. Определите температуру испарения воды при давлении 5 атм.

6-3. Плотность твёрдого фенола равна $1.072 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, жидкого – $1.056 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, теплота его плавления $1.044\cdot 10^5 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}$, нормальная температура замерзания 41°C . Вычислите температуру плавления фенола при давлении 500 атм.

6-4. Нормальная температура кипения гексана равна 69°C , энтальпия испарения составляет $6.9 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$. Вычислите давление насыщенного пара гексана при 60°C .

6-5. Давление пара толуола равно 60 мм рт. ст. при температуре 40.3°C и 20 мм рт. ст. при температуре 18.4°C . Вычислите теплоту испарения и давление пара при 25°C .

6-6. *n*-Пропиловый спирт имеет следующие значения давления пара:

$t, ^\circ\text{C}$	60	100
$p, \text{ мм рт. ст.}$	147.0	842.5

Рассчитайте теплоту испарения и температуру кипения при нормальном давлении.

6-7. Температура кипения жидкого метанола при 200 мм рт. ст. равна 34.7°C , а при 400 мм рт. ст. она составляет 49.9°C . Найдите теплоту испарения и температуру кипения при нормальном давлении.

6-8. Давление пара диэтилового эфира при температуре 10°C равно 286.8 мм рт. ст., а при температуре 20°C – 432.8 мм рт. ст. Определите энтальпию испарения и температуру кипения эфира при нормальном давлении.

6-9. Давление насыщенного пара вещества равно 9 мм рт. ст. при температуре 408 К. При какой температуре вещество будет перегоняться, если в системе поддерживается давление 20 мм рт. ст.? При расчёте используйте правило Трутона и примите, что теплота испарения не зависит от температуры в данном температурном интервале.

6-10. Давление насыщенного пара ртути в интервале 298–630 К можно выразить уравнением $\lg p(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{3308}{T} + 10.373 - 0.81 \lg T$ (T в К).

Найдите нормальную температуру кипения ртути и теплоту испарения в нормальной точке кипения.

6-11. Можно ли в тигле ёмкостью 1.4 л расплавить 10 кг металлического олова? Известно следующее: температура плавления олова равна 232°C , удельная теплота плавления $59.4 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$, плотность твёрдого олова $7.18 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, величина $\frac{dT}{dp} = 0.0033 \text{ К}\cdot\text{атм}^{-1}$. Ответ обоснуйте расчётом.

6-12. Стандартная энтропия жидкого метилциклопентана $S_{298}^{\circ}(\text{ж}) = 59.25 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Найдите стандартную энтропию газообразного метилциклопентана при 298.15 К, если зависимость давления (в мм рт. ст.) насыщенного пара жидкого метилциклопентана от температуры (в К) в интервале от -60°C до 125°C выражается уравнением $\lg p = 6.86283 - \frac{1186.06}{T - 47.12}$. Определите нормальную температуру кипения вещества. Считайте пар идеальным газом.

6-13. Давление пара над твёрдым Cl_2 равно 352 Па при -112°C и 35 Па при -126.5°C , а давление пара над жидким Cl_2 равно 1590 Па при -100°C и 7830 Па при -80°C . Определите координаты тройной точки и $\Delta_m H(\text{Cl}_2)$, $\Delta_m S(\text{Cl}_2)$ вблизи тройной точки. Будет ли данное вещество плавиться или сублимироваться при нагревании в стандартных условиях?

6-14. Найдите значение прироста температуры кипения воды при повышении давления её насыщенных паров на 1 атм. Вблизи точки кипения при нормальных условиях удельный объём пара равен $1650 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, теплота парообразования $\Delta_v H = 2263 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. Оцените температуру кипения воды в горных условиях – на высоте Джомолунгмы (8848 м).

6-15. При каком давлении (в атм) температура замерзания воды понизится от 0°C до -1°C ? Плотности жидкой воды и льда равны $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ и $0.92 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ соответственно. Теплота плавления льда при 0°C равна $333.5 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$.

6-16. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 97°C и 1 атм. Энтропии жидкой и газообразной воды при этой температуре равны 87.0 и $196 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ соответственно. При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 97°C будет равно 0?

6-17. Изобразите зависимость теплоты (энтальпии) испарения от температуры.

6-18. Изобразите зависимость давления насыщенного пара от температуры в координатах $\ln p = f(1/T)$ без учёта и с учётом зависимости теплоты (энтальпии) испарения от температуры.

6-19. Оцените изменение давления насыщенных паров воды при 25°C при увеличении общего давления в системе до 100 атм с помощью введения в систему инертного газа.

6-20. Рассчитайте давление пара над каплей воды с радиусом 100 \AA при 298 K . Поверхностное натяжение воды при этой температуре равно

$72 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, а давление паров над плоской поверхностью равно $3.167 \cdot 10^3 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$. Сколько молекул воды содержит эта капля?

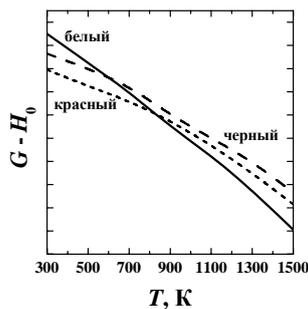
6-21. Поверхностное натяжение воды при 20°C равно $7.28 \cdot 10^{-2} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, а плотность воды равна $0.998 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. До какой высоты поднимется вода в трубке с внутренним диаметром а) 0.2 мм ; б) 0.2 мкм ? Примите, что краевой угол смачивания поверхности трубки водой равен 0 (полное смачивание).

Домашнее задание по теме § 6

Вариант 6.1

1. В закрытом сосуде заключена некоторая масса воды, над которой находится смесь воздуха с водяными парами. Из скольких фаз состоит эта система, каков их состав? Изменится ли (если да, то как) число и состав фаз, если к воде добавить некоторое количество а) этилового спирта; б) ртути?

2. На рисунке изображены температурные зависимости энергий Гиббса различных модификаций фосфора. Определите, какая фаза будет термодинамически стабильна при температуре а) 500 К , б) 1300 К . Какая фаза может существовать только как метастабильная?



3. Давление пара (в мм рт. ст.) жидкого бензола описывается уравнением $\lg p = 7.960 - \frac{1780}{T}$ (T в К). Рассчитайте нормальную температуру кипения, ΔU° , ΔH° , ΔS° , ΔF° и ΔG° испарения бензола при этой температуре.

4. Плотности жидкого и твёрдого калия при температуре плавления 63.55°C равны 0.830 и $0.851 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ соответственно. Теплота плавления калия равна $2.38 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Определите температуру плавления калия под давлением 500 атм .

5. Давление пара (в Торр) над твёрдым и жидким UF_6 выражается уравнениями $\lg p_{(\text{тв})} = 10.648 - \frac{2559.5}{T}$, $\lg p_{(\text{ж})} = 7.540 - \frac{1511.3}{T}$ (T в К).

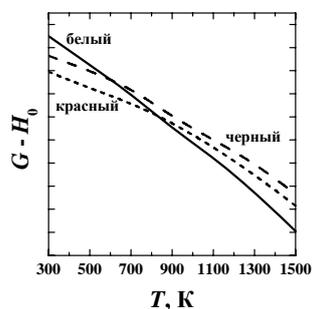
Определите координаты тройной точки и $\Delta_m H(\text{UF}_6)$, $\Delta_m S(\text{UF}_6)$ вблизи тройной точки. Будет ли данное вещество плавиться или сублимироваться при нагревании в стандартных условиях?

Вариант 6.2

1. В газовой фазе протекает реакция разложения PCl_5 : $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$.
- Каково число составляющих фазу веществ и число компонентов системы?
 - Каково число веществ и число компонентов системы при протекании в газовой фазе обратной реакции синтеза PCl_5 : $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$? Ответ обоснуйте.

Примечание: в начальный момент в системе присутствуют только исходные вещества.

2. На рисунке изображены температурные зависимости энергий Гиббса различных модификаций фосфора. Определите, какая фаза будет термодинамически стабильна при температуре а) 600 К , б) 1100 К . Какая фаза может существовать только как метастабильная?



3. Давление пара (в мм рт. ст.) жидкого SO_2 выражается уравнением $\lg p = 8.3186 - \frac{1425.7}{T}$ (T в К). Рассчитайте нормальную температуру кипения, ΔU° , ΔH° , ΔS° , ΔF° и ΔG° испарения SO_2 при этой температуре.

4. При замерзании уксусной кислоты (16.75°C) её плотность изменяется от $1.053 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ до $1.266 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Энтальпия плавления равна $11.53 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Определите температуру плавления уксусной кислоты при давлении 900 атм.

5. Давление пара над твёрдым 1,4-диоксаном равно 4.18 мм рт. ст. при 260.35 К и 10 мм рт. ст. при 272 К, а давление пара над жидким 1,4-диоксаном равно 41.55 мм рт. ст. при 298 К и 60 мм рт. ст. при 309.35 К. Определите координаты тройной точки и $\Delta_m H$, $\Delta_m S$ 1,4-диоксана вблизи тройной точки. Будет ли данное вещество плавиться или сублимироваться при нагревании в стандартных условиях?

Вариант 6.3

1. Оцените растворимость (в мольных долях) нафталина и антрацена а) в бензоле, б) в толуоле при 20°C . Необходимые данные приведены в таблице.

Вещество	Энтальпия плавления, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	Температура плавления, $^\circ\text{C}$
Нафталин	19.3	80.3
Антрацен	28.8	217

2. Зависимость давления пара p (в Торр) от температуры t (в $^\circ\text{C}$) над твёрдым и жидким метаном описывается уравнениями $\lg p_{(\text{тв})} = 7.69 - \frac{532}{275 + t}$ и $\lg p_{(\text{ж})} = 6.61 - \frac{390}{266 + t}$. Определите температуру и давление в тройной точке, а также энтальпию, энтропию, энергию Гиббса и изменение теплоёмкости для процессов сублимации, испарения и плавления в тройной точке.

3. На основании данных табл. П-7 приложения [7] оцените давление (в мм рт. ст.), при котором бензол будет кипеть при 25°C. Реальное давление равно 89.7 мм рт. ст. В чём причина различий между рассчитанной Вами и реальной величинами? Подчиняется ли бензол правилу Тругтона?

4. При нагревании сера ромбическая $S_{(ромб)}$ переходит в моноклинную $S_{(мон)}$. Температура фазового перехода 95.4°C при давлении 1 атм, энтальпия фазового перехода 95.6 кал·моль⁻¹, плотность $S_{(ромб)}$ 2.07 г·см⁻³, $\frac{dT}{dp}$ в точке фазового перехода 0.081 К·атм⁻¹. Найдите мольный объём $S_{(мон)}$.

5. Зависимость температуры плавления t (в °C) α -нафтола от давления p (в атм) выражается уравнением $t = 96.0 + 248 \cdot 10^{-4} p - 65 \cdot 10^{-8} p^2$. Рассчитайте изменение объёма при плавлении одного моля α -нафтола под давлением 100 атм, если его теплота плавления равна 39 кал·г⁻¹.

§ 7. Растворы неэлектролитов

7-1. 20%-ный по массе раствор серной кислоты имеет плотность 1.14 г·мл⁻¹. Определите молярность, нормальность, моляльность и мольную долю серной кислоты в этом растворе.

7-2. Константа Генри для азота в воде при температуре 298 К равна 1910 атм·моль⁻¹·кг(H₂O). Какова концентрация азота в воде?

7-3. Рассчитайте объём азота, который может раствориться в 1 л воды при температуре 25°C и давлении 1 атм, если константа Генри в этих условиях равна 7.25·10⁻⁴ моль·л⁻¹·атм⁻¹.

7-4. Растворимость кислорода в воде при температуре 25°C и давлении 1 атм равна 10 см³·л⁻¹ воды. Вычислите константу Генри для кислорода в этих условиях.

7-5. Давления паров чистых бензола и толуола при 60°C равны соответственно 385 и 139 мм рт. ст. Рассчитайте парциальные давления

бензола и толуола, общее давление пара над раствором и мольные доли бензола и толуола в паре над раствором с мольной долей толуола 0.60.

7-6. 0.75 моль бензола смешали с 0.65 моль толуола с образованием идеального раствора при температуре 298 К. Рассчитайте термодинамические параметры ($\Delta_{\text{mix}}S$, $\Delta_{\text{mix}}G$, $\Delta_{\text{mix}}H$ и $\Delta_{\text{mix}}V$) процесса смешения.

7-7. Покажите, что зависимость энергии Гиббса смешения от состава бинарного идеального раствора $\Delta_{\text{mix}}G = RTx_A \ln x_A + RTx_B \ln x_B$, где x_A и x_B – мольные доли компонентов, проходит через минимум при $x_A = x_B$.

7-8. Рассчитайте функции смешения (ΔU , ΔH , ΔS , ΔF , ΔG) для раствора, состоящего из 100 г гексана и 100 г гептана при 25°C и при 50°C.

7-9. Для раствора этанол–хлороформ при 35°C получены следующие данные:

$x_{\text{этанол(р-р)}}$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$y_{\text{этанол(пар)}}$	0	0.1382	0.1864	0.2554	0.4246	1.0000
$p_{\text{общее}}$, кПа	39.345	40.559	38.690	34.387	25.357	13.703

Рассчитайте коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основе закона Рауля.

7-10. Для раствора CS₂–ацетон при 35.2°C получены следующие данные:

$x(\text{CS}_2)$ (раствор)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$p(\text{CS}_2)$, кПа	0	37.3	50.4	56.7	61.3	68.3
$p(\text{ацетон})$, кПа	45.9	38.7	34.0	30.7	25.3	0

Рассчитайте коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основе закона Рауля.

7-11. Давления паров хлороформа CHCl₃ и ацетона (CH₃)₂CO над раствором этих компонентов при температуре 35.17°C следующие:

$x(\text{CHCl}_3)$ (p-p)	0	0.0588	0.1232	0.1853	0.2970	0.5143	0.7997	0.9175	1
$p(\text{CHCl}_3)$, мм рт. ст.	0	9.2	20.4	31.9	55.4	117.8	224.4	267.1	293.1
$p((\text{CH}_3)_2\text{CO})$, мм рт. ст.	344.5	323.2	299.3	275.4	230.3	135.0	37.5	13.0	0

а) Найдите коэффициенты активностей γ для обоих компонентов в шкале мольных долей, отнесённые к чистому веществу как стандартному состоянию (т. е. в симметричной системе сравнения), в растворе, содержащем 51.43 мольных % CHCl_3 .

б) Определите константу Генри для каждого из компонентов настолько приближённо, насколько это возможно сделать, не прибегая к тщательному анализу данных.

в) Найдите коэффициент активности γ' хлороформа в шкале мольных долей, отнесённый к бесконечно разбавленному раствору хлороформа в ацетоне (т. е. в несимметричной системе сравнения), в растворе, содержащем 51.43 мольных % CHCl_3 .

г) Вычислите отношение $\frac{\gamma'}{\gamma}$ для каждого компонента. Зависит ли оно

от мольной доли?

д) Найдите $\Delta_{\text{mix}}G$ для процесса смешения 0.5143 моля хлороформа с 0.4857 молями ацетона при температуре 35.17°C.

7-12. Коэффициент активности растворённого вещества γ_2 , выраженный в шкале мольных долей, в некотором разбавленном растворе описывается уравнением $\gamma_2 = e^{Ax_2^2}$, где A – константа при данной температуре, а x_2 – мольная доля компонента. Получите выражение для коэффициента активности растворителя γ_1 через A и x_2 .

7-13. Определите плотность 40%-ного по массе водного раствора метилового спирта при 25°C, если известно, что парциальные мольные объёмы воды и спирта в этом растворе равны 17.5 и 39.0 $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

7-14. В 20%-ном по массе водном растворе метилового спирта парциальные мольные объёмы воды и спирта соответственно равны 18.0 и 37.8 $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Определите мольный объём раствора.

7-15. Плотность 60%-ного по массе водного раствора метилового спирта при 293 К равна $0.8946 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Парциальный мольный объём воды в этом растворе равен $16.8 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$. Определите парциальный мольный объём спирта.

7-16. Парциальные мольные объёмы воды и метанола в растворе с мольной долей метанола 0.4 равны 17.35 и $39.01 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$ соответственно. Рассчитайте объём раствора, содержащего 0.4 моль метанола и 0.6 моль воды, а также суммарный объём обоих компонентов до смешения. Плотности воды и метанола составляют соответственно 0.998 и $0.791 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

7-17. Парциальные мольные объёмы воды и этанола в растворе с массовой долей спирта 0.4 равны соответственно 17.9 и $55.0 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$. Рассчитайте объёмы воды и этанола, необходимые для приготовления 1000 мл такого раствора. Плотности воды и этанола равны соответственно 0.998 и $0.789 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

7-18. Объём водного раствора NaCl был измерен в шкале моляльностей m . Полученные данные можно описать следующим уравнением: $V = 1003 + 16.62m + 1.77m^{1.5} + 0.12m^2$, где V (в см^3) – объём раствора, образованного из 1 кг воды. Найдите парциальные мольные объёмы компонентов раствора при концентрации соли, равной $0.1 \text{ моль}\cdot\text{кг}^{-1}$.

7-19. Рассчитайте криоскопическую и эбулиоскопическую константы воды, зная удельные теплоты плавления и испарения воды: $\Delta_m H = 79.71 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1}$, $\Delta_v H = 539.7 \text{ кал}\cdot\text{г}^{-1}$.

7-20. Плазма человеческой крови замерзает при -0.56°C . Каково её осмотическое давление при 37°C , измеренное с помощью мембраны, проницаемой только для воды?

7-21. Калифорнийская секвойя – самое высокое дерево в мире. Полагая, что её высота 100 м, оцените осмотическое давление, необходимое для подъёма воды от корней до вершины.

7-22. На сколько градусов повысится температура кипения воды, если в 100 г воды растворить 9 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$?

7-23. При какой температуре замерзает водный раствор мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, если мольная доля мочевины в растворе равна 0.0032? Теплота плавления воды составляет $333.1 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$.

7-24. Температура кипения хлороформа может быть определена с помощью особого прибора с точностью 0.01 К . Рассчитайте количество граммов примеси, имеющей молярную массу $100 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, которое потребуется, чтобы повысить точку кипения 50 г хлороформа на эту величину. Эбулиоскопическая константа хлороформа равна $3.63 \text{ К}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$.

7-25. Раствор, содержащий 8 г некоторого вещества в 100 г диэтилового эфира, кипит при температуре 36.86°C , тогда как чистый эфир кипит при температуре 35.60°C . Определите молярную массу растворённого вещества. Эбулиоскопическая константа диэтилового эфира равна $2.02 \text{ К}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$.

7-26. При растворении 3.24 г серы в 40 г бензола температура кипения последнего повысилась на 0.80 К . Из скольких атомов состоит молекула серы в растворе? Эбулиоскопическая константа бензола равна $2.53 \text{ К}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$.

7-27. Определите молярную массу вещества, если прибавление 1 г его к 50 г бензола повышает температуру кипения последнего на 0.3 К . Эбулиоскопическая константа бензола равна $2.53 \text{ К}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$.

7-28. Углеводород типа $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ растворён в 1,2-дибромэтано, который замерзает при 10.00°C . Раствор, содержащий 0.81 г углеводорода в 190 г 1,2-дибромэтана, замерзает при 9.47°C . Рассчитайте n . Криоскопическая константа 1,2-дибромэтана равна $12.5 \text{ К}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$.

7-29. Температура кипения водного раствора сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ равна 101.04°C . Вычислите моляльность и массовую долю сахарозы в растворе. При какой температуре замерзает этот раствор?

7-30. Температура замерзания водного раствора сахара равна -0.216°C . Вычислите осмотическое давление раствора при этой температуре, если плотность раствора равна $1.01 \text{ г}\cdot\text{мл}^{-1}$.

7-31. При температуре 315 К давление насыщенного пара над водой равно 61.5 мм рт. ст. На сколько понизится давление пара при указанной температуре, если в 540 г воды растворить 36 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$?

7-32. При 25°C давление насыщенного пара воды равно 23.75 мм рт. ст. Найдите при той же температуре давление насыщенного пара над 5%-ным (по массе) водным раствором карбамида (мочевины) $CO(NH_2)_2$.

7-33. Найдите при 65°C давление пара над раствором, содержащим 13.68 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в 90 г воды, если давление насыщенного пара над чистой водой при той же температуре равно 187.5 мм рт. ст.

7-34. Давление пара водного раствора, содержащего нелетучее растворённое вещество, на 2% ниже давления пара чистой воды. Определите моляльность этого раствора.

7-35. При температуре 293 К давление насыщенного пара воды равно 17.53 мм рт. ст. Сколько граммов глицерина $C_3H_5(OH)_3$ надо растворить в 180 г воды, чтобы понизить давление пара на 1 мм рт. ст.?

7-36. При температуре 20°C осмотическое давление водного раствора, в 100 мл которого содержится 6.33 г красящего вещества крови – гематина, равно 243.4 кПа. Определите молекулярную формулу гематина, если известен его элементный состав (в масс. %): С – 64.6, Н – 5.2, N – 8.8, O – 12.6 и Fe – 8.8.

7-37. В 100 г воды растворено 4.57 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$. Определите осмотическое давление раствора при 20°C, если плотность раствора при этой температуре равна $1.025 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Рассчитайте температуру кипения и температуру кристаллизации раствора, а также давление насыщенного пара над раствором, если давление насыщенного пара над чистой водой при 20°C составляет 17.54 мм рт. ст. Укажите выбранные Вами приближения для расчётов перечисленных величин.

7-38. В 1000 г воды растворено 68.4 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$. Определите осмотическое давление раствора при 20°C, если плотность раствора при этой температуре равна $1.026 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Рассчитайте температуру кипения и температуру кристаллизации раствора, а также давление насыщен-

ного пара над раствором, если давление насыщенного пара над чистой водой при 20°C составляет 2314.9 Па. Укажите выбранные Вами приближения для расчётов перечисленных величин.

7-39. В 1 кг воды растворено 15.6 г мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Рассчитайте молярную и моляльную концентрации раствора, если плотность раствора при этой температуре равна $1.01 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Определите осмотическое давление раствора при 20°C. Рассчитайте температуру кипения и температуру кристаллизации раствора, а также давление насыщенного пара над раствором, если давление насыщенного пара над чистой водой при 20°C составляет 17.54 мм рт. ст. Укажите выбранные Вами приближения для расчётов перечисленных величин.

7-40. При 25°C осмотическое давление раствора сахарозы в воде с концентрацией $5 \text{ моль}\cdot\text{кг}^{-1}$ равно 177 атм. Рассчитайте коэффициент активности растворителя и его осмотический коэффициент, а также давление пара над этим раствором. Давление насыщенного пара воды найдите в справочнике.

7-41. Часто строгорегулярным называют двухкомпонентный раствор, для которого коэффициент активности первого компонента γ_1 следующим образом связан с мольной долей второго компонента x_2 : $\ln \gamma_1 = mx_2^2$, где $m = f(p, T)$. Покажите, что $\ln \gamma_2 = mx_1^2$. Запишите выражения для химического потенциала второго компонента, энергии Гиббса смешения, избыточной энергии Гиббса и избыточной энтальпии H^E раствора. При каком составе раствора H^E имеет экстремум? Найдите отношение γ_2/γ_2' , где γ_2 характеризует отклонение поведения компонента раствора от закона Рауля, а γ_2' – отклонение от закона Генри.

Домашнее задание по теме § 7

Вариант 7.1

1. Парциальные мольные объёмы ацетона и хлороформа в растворе с мольной долей хлороформа 0.4693 равны 74.166 и $80.235 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$ соответственно. Рассчитайте объём такого раствора, имеющего массу 1 кг.

2. Для раствора вода–*n*-пропанол при 25°C получены следующие данные:

<i>x</i> (<i>n</i> -пропанол) (р-р)	0	0.02	0.05	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
<i>p</i> (вода), кПа	3.17	3.13	3.09	3.03	2.91	2.89	2.65	1.79	0.00
<i>p</i> (<i>n</i> -пропанол), кПа	0.00	0.67	1.44	1.76	1.81	1.89	2.07	2.37	2.90

Рассчитайте коэффициенты активности обоих компонентов в растворе с мольной долей *n*-пропанола 0.20, 0.40, 0.60 и 0.80 на основе законов Рауля и Генри, считая воду растворителем.

3. Изобразите зависимости функций смешения $\Delta_{\text{mix}}H$, $\Delta_{\text{mix}}S$, $\Delta_{\text{mix}}G$ и $\Delta_{\text{mix}}V$ от состава идеального жидкого бинарного раствора при некоторой температуре T_1 . Как изменится вид этих зависимостей, если температуру опыта увеличить до T_2 ?

4. В 100 г диэтилового эфира содержится 10 г нелетучего вещества. Давление пара этого раствора равно 426 мм рт. ст. при 20°C. Давление пара чистого эфира при этой температуре составляет 442.2 мм рт. ст. Каков молекулярный вес растворённого вещества? Рассчитайте молярную и моляльную концентрации раствора, определите осмотическое давление при 20°C и температуру кипения этого раствора, если плотность раствора при 20°C равна 0.715 г·см⁻³. Температура кипения чистого диэтилового эфира составляет 35.6°C, а его эбулиоскопическая постоянная равна 2.02 К·кг·моль⁻¹. Укажите выбранные Вами приближения для расчётов перечисленных величин.

5. Раствор, содержащий 2 г белка сывороточного альбумина человека в 100 см³ воды, помещён в правый сосуд осмометра, а чистая вода – в левый, отделённый от правого полупроницаемой мембраной. В состоянии равновесия высота столба жидкости в правом сосуде на 73.4 мм превышает высоту в левом сосуде. Какова молекулярная масса белка? Температура системы поддерживается постоянной, равной 25°C. Плотность раствора примите равной 1.0 г·см⁻³.

Вариант 7.2

1. Парциальные мольные объёмы воды и этанола в растворе с мольной долей спирта 0.2 равны 17.9 и 55.0 см³·моль⁻¹ соответственно. Рассчитайте объёмы воды и этанола, необходимые для приготовления 1 л такого раствора. Плотности воды и этанола составляют соответственно 0.998 и 0.789 г·см⁻³.

2. Для раствора этанол–вода при 20°C получены следующие данные:

ω (этанол), масс. %	0	20	40	60	80	100
p (этанол), мм рт. ст.	0	12.6	20.7	25.6	31.2	43.6
p (вода), мм рт. ст.	17.5	15.9	14.7	14.1	11.3	0

Рассчитайте коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основе закона Рауля.

3. Изобразите зависимости функций смешения $\Delta_{\text{mix}}H$, $\Delta_{\text{mix}}S$, $\Delta_{\text{mix}}G$ и $\Delta_{\text{mix}}V$ от состава газового раствора, компонентами которого являются азот и кислород, при некоторой температуре T_1 . Как изменится вид этих зависимостей, если температуру опыта уменьшить до T_2 ? Укажите выбранную Вами модель.

4. Разбавленный водный раствор резорцина (1,3-дигидрооксибензола $C_6H_4(OH)_2$) при 20°C имеет осмотическое давление 19.65 атм. Плотность раствора при этой температуре равна 0.998 г·см⁻³. Рассчитайте концентрацию раствора в мольных и в весовых процентах, температуру замерзания раствора и давление пара раствора при 20°C, если давление паров чистой воды при этой температуре составляет 17.535 мм рт. ст. Укажите выбранные Вами приближения для расчётов перечисленных величин.

5. Рассмотрите осмометр, в котором раствор, содержащий 20 г гемоглобина в 1 л воды, помещён в правый сосуд, а чистая вода – в левый, отделённый от правого полупроницаемой мембраной. В состоянии равновесия высота столба жидкости в правом сосуде на 77.8 мм превышает высоту в левом сосуде. Какова молекулярная масса гемоглобина? Температура системы поддерживается постоянной, равной 298 К. Плотность раствора примите равной 1.0 г·см⁻³.

Вариант 7.3

1. В какой пропорции необходимо смешать бутанол-1 и пропанол-1 по а) мольным долям; б) по массе, чтобы достичь экстремального значения функций смешения $\Delta_{\text{mix}}S$ и $\Delta_{\text{mix}}G$ при двух температурах: 20°C и 40°C? Изобразите зависимости $\Delta_{\text{mix}}S$ и $\Delta_{\text{mix}}G$ от состава раствора при двух температурах.
2. Рассчитайте изменение химического потенциала чистой воды при 25°C в результате растворения в ней воздуха, состоящего из 80% азота и 20% кислорода по объёму при давлении 750 мм рт. ст. Константы Генри для кислорода и азота в воде при 25°C равны $4.4 \cdot 10^4$ и $8.68 \cdot 10^4$ бар соответственно.
3. При каком давлении закипит раствор, состоящий из 20.3 г ацетона и 11.1 г диэтилового эфира, при 30°C? Каков будет состав пара (в мольных долях)? Давления паров чистых ацетона и диэтилового эфира при 30°C равны 282.8 и 646 мм рт. ст. соответственно. Примите, что раствор идеальный. Реальный раствор этого состава кипит при давлении 482 мм рт. ст., а мольная доля ацетона в паре составляет 0.4398. Рассчитайте коэффициенты активности компонентов раствора.
4. Сколько воды потребуется для перегонки 100 г нитробензола с водяным паром, если эта смесь (несмешивающиеся жидкости) кипит при 99°C? Давления паров чистой воды и чистого нитробензола при этой температуре равны соответственно 733 и 27 мм рт. ст.
5. Какую минимальную работу необходимо затратить для переноса 0.5 моль ионов натрия из организма в окружающую среду, если концентрация ионов натрия внутри клеток морской птицы равна 0.17 М, а с птичьего носа капает раствор соли, содержащий 0.85 М ионов натрия? Достаточно ли для выполнения этой работы окислить 0.18 г глюкозы?

§ 8. Химические реакции

8-1. Для газофазной реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при температуре 444°C константа равновесия равна 50. Один моль HI нагревается до 444°C . Сколько молей HI при этом разложится? Чему будет равна степень диссоциации?

8-2. Найдите величину K_p при температуре 25°C для реакции $\text{CO}_{(г)} + \text{H}_{2(г)} = \text{HCHO}_{(ж)}$, если для той же реакции при образовании $\text{HCHO}_{(г)}$ $\Delta_r G_{298}^\circ = 29 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, а равновесное давление пара над жидким муравьиным альдегидом при 25°C составляет 1500 мм рт. ст.

8-3. При окислении 1 моль хлористого водорода кислородом в количестве 0.480 моль по газофазной реакции $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$ образовалось 0.402 моль хлора. Давление в системе 1 атм, температура 659 К. Найдите значение константы равновесия K_p .

8-4. При температуре 550°C и давлении 1 атм степень диссоциации фосгена COCl_2 на окись углерода и хлор равна 77%. Определите значения констант K_p и K_C .

8-5. При температуре 500 К константа равновесия газофазной реакции $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ $K_p = 0.333$. Определите степень диссоциации PCl_5 при этой температуре, если при достижении равновесия устанавливается общее давление 0.8 атм. Как изменятся константа равновесия и равновесный состав при увеличении давления до 1.5 бар? При каком общем давлении в системе степень диссоциации PCl_5 будет равна 70%?

8-6. При температуре 250°C и давлении 1 атм PCl_5 диссоциирован на 80% по реакции $\text{PCl}_{5(г)} = \text{PCl}_{3(г)} + \text{Cl}_2$. Найдите константу равновесия K_p . Как изменится процент диссоциации, если ввести в систему при постоянном давлении столько азота, что его парциальное давление будет равно 0.9 атм? Общее давление поддерживается равным 1 атм.

8-7. Сосуд объёмом 1 л, содержащий 0.341 моль PCl_5 и 0.233 моль N_2 , нагрели до 250°C . Общее давление в сосуде при равновесии оказалось равным 29.33 атм. Считая газы идеальными, рассчитайте константу

равновесия для протекающей в сосуде при 250°C реакции $\text{PCl}_{5(\text{r})} = \text{PCl}_{3(\text{r})} + \text{Cl}_2$. Используя значение константы равновесия, приведённое в задаче № 8-5 для другой температуры, рассчитайте энтальпию реакции разложения PCl_5 .

8-8. Для реакции $2\text{HI}_{(\text{r})} = \text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})}$ константа равновесия $K_p = 1.83 \cdot 10^{-2}$ при температуре 698.6 К. Сколько граммов HI образуется при нагревании до этой температуры 10 г I_2 и 0.2 г H_2 в трёхлитровом сосуде? Чему будут равны парциальные давления H_2 , I_2 и HI?

8-9. При температуре 1396 К и давлении 1 атм степень диссоциации водяного пара на водород и кислород равна $0.567 \cdot 10^{-4}$, а степень диссоциации двуокиси углерода на окись углерода и кислород при тех же условиях – $1.551 \cdot 10^{-4}$. Определите на основании этих данных состав водяного газа, образовавшегося при указанной температуре из равных объёмов окиси углерода и водяного пара по уравнению реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$.

8-10. $1.75 \cdot 10^{-2}$ моль SO_2Cl_2 поместили в сосуд ёмкостью 1 л и нагрели до температуры 380 К. В системе установилось равновесие. Определите $\Delta_r G^\circ$ реакции $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ (все реагенты – идеальные газы) при температуре 380 К, если степень диссоциации SO_2Cl_2 составила 83.8%.

8-11. Рассчитайте общее давление, которое необходимо приложить к смеси 3 частей H_2 и 1 части N_2 (по объёму), чтобы получить равновесную смесь, содержащую 10% NH_3 по объёму, при 400°C. Константа равновесия для реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ при 400°C $K_p = 1.6 \cdot 10^{-4}$.

8-12. При 2000°C для реакции $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ $K_p = 2.5 \cdot 10^{-3}$. В равновесной смеси N_2 , O_2 , NO и инертного газа при общем давлении 1 атм содержится 80% (по объёму) N_2 и 16% O_2 . Сколько процентов по объёму составляет NO ? Чему равно парциальное давление инертного газа?

8-13. При температуре 767 К и давлении $9.899 \cdot 10^4$ Па диоксид азота диссоциирует на 56.5% по уравнению $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$. Определите

константы равновесия K_p , K_C и давление, при котором NO_2 при этой температуре диссоциирует на 80%.

8-14. При температуре 298.15 К для реакции между идеальными газами $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$ константа равновесия $K_p = 7.1285$. Равновесное давление в системе при этой температуре составляет 1 атм. Определите равновесные парциальные давления участников реакции. В каком направлении будет протекать указанная реакция при данной температуре, если к равновесной смеси реагентов добавить 100% (по объёму) инертного газа. Ответ подтвердите расчётом.

8-15. Рассчитайте степень диссоциации аммиака и его объёмное содержание в равновесной смеси при 600°C и 10 атм, если константа равновесия реакции $\text{NH}_3 = 0.5\text{N}_2 + 1.5\text{H}_2$ при этой температуре равна 660.9.

8-16. Для реакции $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}_{(\text{тв})}$ при температуре 1000 К константа равновесия $K_p = 59.46$. Некоторое количество CO_2 , занимающее объём 1 м^3 при температуре 27°C и давлении 1 атм, пропускается при температуре 1000 К над углём. Какой объём будет занимать равновесная смесь газов, если давление остаётся неизменным, и каков будет её процентный состав (в мол. %)?

8-17. Константа равновесия K_p реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$ при 500 К равна $6.09 \cdot 10^{-3}$. Рассчитайте общее давление, необходимое для получения метанола с 90%-ным выходом, если CO и H_2 взяты в соотношении 1 : 2.

8-18. Вычислите степень диссоциации фосгена COCl_2 на CO и Cl_2 при 673 К, если 2.5 г его поместили в баллон ёмкостью 3.4 л и добавили 1 г хлора. Какое давление при этом будет в баллоне? Константа равновесия $K_p = 4.99 \cdot 10^{-2}$.

8-19. Константа равновесия K_C реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$ при температуре T равна 50. Будет ли происходить образование $\text{HI}_{(\text{г})}$ при температуре T и приведённых в таблице начальных парциальных давлениях участников реакции, если газы считать идеальными?

№	$p(\text{H}_2)$, атм	$p(\text{I}_2)$, атм	$p(\text{HI})$, атм
1	2	5	10
2	0.5	0.25	5
3	1	2	10
4	1	1	1

8-20. При разложении оксида серебра в соответствии с реакцией $2\text{Ag}_2\text{O}_{(\text{тв})} = 4\text{Ag}_{(\text{тв})} + \text{O}_2$ равновесное давление кислорода равно 0.115 мм рт. ст. при 25°C и 3.96 мм рт. ст. при 75°C . Запишите выражения для $\Delta_r G^\circ$ и $\Delta_f G^\circ \text{Ag}_2\text{O}_{(\text{тв})}$ при двух температурах. Это реакция эндо- или экзотермическая? Ответ обоснуйте.

8-21. В контейнер объёмом 20 л поместили 2.94 моль газообразного иода и 8.1 моль водорода. Через некоторое время установилось равновесие и образовалось 5.64 моль газообразного иодистого водорода. Рассчитайте константы равновесия K_C , K_x и K_p .

8-22. Используя справочные данные, определите значение давления насыщенного пара бензола при 25°C .

8-23. Константа равновесия K_p реакции $2\text{FeO}_{(\text{тв})} = 2\text{Fe}_{(\text{тв})} + \text{O}_2$ при 1000 К равна $3.14 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$. В каком направлении пойдёт процесс а) при парциальном давлении кислорода, равном $4.052 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2}$; б) на воздухе? Рассчитайте $\Delta_f G^\circ \text{FeO}_{(\text{тв})}$ при 1000 К.

8-24. Определите константу равновесия реакции $\text{SO}_2 + 0.5\text{O}_2 = \text{SO}_3$ при температуре 700 К, если известно, что при температуре 500 К константа равновесия равна 588.9, а тепловой эффект реакции в этом температурном интервале постоянен и равен $-99480 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

8-25. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции, для которой константа равновесия а) увеличивается в 3 раза; б) уменьшается в 3 раза при изменении температуры от 273 до 303 К.

8-26. Изобразите зависимость константы равновесия от температуры в координатах $\ln K_p = f(1/T)$ для экзотермической реакции: а) без учёта

зависимости энтальпии реакции от температуры; б) в случае $\Delta C_p < 0$;

в) в случае $\Delta C_p > 0$.

8-27. Изобразите зависимость константы равновесия от температуры в координатах $\ln K_p = f(1/T)$ для эндотермической реакции: а) без учёта

зависимости энтальпии реакции от температуры; б) в случае $\Delta C_p < 0$;

в) в случае $\Delta C_p > 0$.

8-28. Для газофазной реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ константа равновесия при температуре 690 К равна 10, а стандартная энтальпия реакции составляет $-10200 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$. Рассчитайте парциальные давления каждого из газов в равновесной смеси, полученной из 0.4 моль CO и 0.2 моль H_2O в объёме 5 л при температуре 800 К.

8-29. Зависимость константы равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ в газовой фазе от температуры (в К) описывается уравнением

$$\lg K_p = \frac{9400}{T} - 1.353 \lg T + 1.38 \cdot 10^{-4} T + \frac{1.18 \cdot 10^4}{T^2} + 5.035.$$

Рассчитайте энтальпию реакции и разность теплоёмкостей продукта и реагентов при температуре 400 К. Какая это реакция – экзо- или эндотермическая? Запишите выражения для K_p , K_C и K_x при выбранных Вами начальных количествах реагентов. Будет ли наблюдаться смещение равновесия при снижении давления в системе от 1 до 0.5 атм?

8-30. Экспериментально измеренное давление NaF над расплавом неизвестного состава равно $7.5 \cdot 10^{-7}$ атм. Определите активность NaF в этом расплаве, если известны следующие данные:

Вещество	$\Delta_f H_0^\circ$, кДж·моль ⁻¹	Φ_{1200}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
NaF _(ж)	-574.21	78.038
NaF _(т)	-293.51	232.923

8-31. Рассчитайте константу диссоциации уксусной кислоты на основании справочных данных, приведённых в [2].

8-32. В равновесии давления паров пропанола-2 и ацетона над раствором, содержащим 0.8 мольных долей пропанола-2 (реакция $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_{(ж)} = \text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3_{(ж)} + \text{H}_2$), равны $p(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})$ и $p(\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3)$ при 298 К. Известны давления паров чистых жидкостей при этой температуре – $p^\circ(\text{C}_3\text{H}_7\text{OH})$ и $p^\circ(\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3)$. Рассчитайте константу равновесия реакции из справочных данных и покажите, как рассчитать равновесное давление водорода над раствором.

8-33. Рассчитайте константы равновесия K_p , K_C и K_x для реакции бутан = бутадиен-1,3 + 2H₂ при 800 К и 2 атм, используя приведённые энергии Гиббса по [9].

8-34. В реакционную трубку с катализатором при температуре 20°C и давлении 1 атм со скоростью 5 л·ч⁻¹ поступает смесь SO₂ и O₂. Смесь содержит 10 об. % SO₂. В трубке образуется SO₃ по уравнению реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ и устанавливается равновесие. Равновесная смесь газов, выходящая из трубки, пропускается через водный раствор BaCl₂, где за 2 ч в результате количественной реакции с SO₃ осаждается 5.58 г BaSO₄. Определите константу равновесия этой реакции при данной температуре.

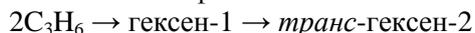
8-35. При алкилировании изобутана бутеном-1 возможны следующие реакции:



Рассчитайте состав равновесной смеси (в мол. %) при температуре 500°C и давлении 10 атм, если исходные вещества взяты в эквимолярных количествах (по 1 моль). Известны значения констант равновесия образования веществ, участвующих в реакции, при температуре 500°C:

Вещество	<i>изо</i> - C ₄ H ₁₀	C ₄ H ₈	2,2,3,3- тетраметилбутан	2,2,4- триметилпентан
lg K _{обр}	-6.2898	-11.7054	-20.530	-18.917

8-36. Рассчитайте состав равновесной смеси, получающейся при полимеризации пропилена в газовой фазе



при температуре 500 К и давлении в системе, равном 1 атм. Известно, что при данной температуре константа равновесия первой стадии равна 7.19, константа равновесия второй стадии равна 8.9.

8-37. Рассчитайте равновесный состав газовой смеси при 800 К и 2 атм, образующейся в результате протекания параллельных реакций изомеризации пентана, если в начальный момент количество пентана равно 2 моль, а продукты отсутствуют:

пентан = 2-метилбутан,

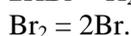
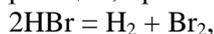
пентан = 2,2-диметилпропан.

Для расчётов используйте справочные значения и данные таблицы:

Вещество	Φ_{800}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta_f H_0^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹
2-метилбутан	374.26	-120.55
2,2-диметилпропан	340.04	-130.96

Запишите выражения для K_C и K_x этих реакций. Будет ли наблюдаться смещение равновесия при снижении давления в системе до 0.5 атм?

8-38. Используя справочные значения приведённых энергий Гиббса и энтальпий образования при 0 К, рассчитайте K_p последовательных реакций, протекающих в газовой фазе при 500 К и давлении 0.5 атм:



Запишите выражения для K_C и K_x этих реакций, если начальное количество HBr равно 2 моль, а продукты отсутствуют. Будет ли наблюдаться смещение равновесия при повышении давления в системе до 1.5 атм?

8-39. Составьте систему уравнений, описывающих равновесный состав газообразной смеси, образующейся в результате конверсии метана водяным паром при 900 К и 2 атм согласно уравнениям:



Исходный состав смеси в мольных процентах: CH₄ – 25%, H₂O – 70%, N₂ – 5%. Как влияет снижение давления на выход продуктов?

Домашнее задание № 1 по теме § 8

Вариант 8.1

1. Для газофазной реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при температуре 693 К константа равновесия K_p равна 50. Определите, будет ли происходить образование HI, если исходные концентрации веществ следующие:

№	$C(\text{H}_2)$, кмоль·м ⁻³	$C(\text{I}_2)$, кмоль·м ⁻³	$C(\text{HI})$, кмоль·м ⁻³
1	2.0	5.0	10.0
2	1.5	0.25	5.0
3	1.0	2.0	10.0

2. При исследовании газофазной реакции $2\text{A} + 3\text{B} = 2\text{C} + 2\text{D}$ обнаружили, что если смешать 1.0 моль вещества А, 2.0 моль вещества В и 1.0 моль вещества D, то в равновесной смеси при температуре 250 К и общем давлении 2 бар будет находиться 0.8 моль вещества С. Рассчитайте мольную долю каждого вещества при равновесии, константу равновесия и $\Delta_r G^\circ$. Будут ли меняться (если да, то как) константа равновесия и равновесный состав смеси при уменьшении давления до 1 бар?

3. Константа равновесия реакции $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})} + \text{CO} = 3\text{FeO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_2$ при температуре 600°C равна 1.15. Смесь 1 моль Fe_3O_4 , 2 моль CO, 0.5 моль FeO и 0.3 моль CO_2 нагрета до 600°C при общем давлении 5 атм. Определите количество каждого вещества при равновесии и парциальные давления CO и CO_2 в равновесной смеси.

4. Для реакции $\text{Cl}_2 = 2\text{Cl}$ константа равновесия K_p при температуре 1000 К равна $2.45 \cdot 10^{-7}$. Рассчитайте степень диссоциации хлора при этой температуре и давлении 1 атм и определите значение K_c . При каком давлении степень диссоциации хлора составит 0.05%?

5. Стандартные энергия Гиббса и энтальпия реакции гидролиза АТФ
 $\text{АТФ}^{4-} + \text{H}_2\text{O} = \text{АДФ}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$
 при температуре 25°C равны 5.4 кДж·моль⁻¹ и -19.7 кДж·моль⁻¹ соответственно. Рассчитайте: а) константу равновесия этой реакции при температуре 39°C; б) энергию Гиббса реакции при 39°C и стандарт-

ных состояниях компонентов, принятых в биохимии, $\Delta_r G^{\circ'}$. В каком направлении будет протекать реакция при температуре 39°C, pH = 5.5 и активностях ATP^{4-} , ADP^{3-} и HPO_4^{2-} , равных 0.001? Считайте, что в данном температурном интервале энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры.

Вариант 8.2

1. Для газовой реакции $\text{A}_2 + \text{B}_2 = 2\text{AB}$ при некоторой температуре T константа равновесия K_p равна 100. Определите, будет ли в этой системе происходить образование газа AB при следующих начальных концентрациях газов:

№	$C(\text{A}_2)$, моль·л ⁻¹	$C(\text{B}_2)$, моль·л ⁻¹	$C(\text{AB})$, моль·л ⁻¹
1	1.5	0.5	2.0
2	1.0	1.0	10.0
3	0.5	1.0	10.0

2. При исследовании газовой реакции $3\text{A} + 2\text{B} = \text{C} + 2\text{D}$ обнаружили, что если смешать 2.0 моль вещества A, 2.0 моль вещества B и 1.0 моль вещества D, то в равновесной смеси при температуре 400 К и общем давлении 1.5 бар будет находиться 0.5 моль вещества C. Рассчитайте мольную долю каждого вещества при равновесии, константу равновесия и $\Delta_r G^{\circ}$. Будут ли меняться (если да, то как) константа равновесия и равновесный состав смеси при увеличении давления до 2 бар?

3. Для реакции $\text{I}_{2(\text{тв})} + \text{Br}_{2(\text{г})} = 2\text{IBr}_{(\text{г})}$ при температуре 25°C константа равновесия K_p равна 0.164. Газообразный бром вводится в сосуд, в котором находится избыток твёрдого иода. Давление 0.164 атм и температура 25°C поддерживаются постоянными. Определите парциальные давления IBr и Br₂ при равновесии, считая, что давлением пара твёрдого иода можно пренебречь.

4. Методом измерения плотности газа найдено, что четырёхокись азота при температуре 25°C и давлении 1 атм диссоциирована на 18.46% по

уравнению реакции $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$. Определите значения K_p , K_C и рассчитайте степень диссоциации N_2O_4 при давлении 0.5 атм и температуре 25°C.

5. Стандартные энергия Гиббса и энтальпия реакции гидролиза АТФ



при температуре 25°C равны 5.4 кДж·моль⁻¹ и -19.7 кДж·моль⁻¹ соответственно. Рассчитайте: а) константу равновесия этой реакции при температуре 37°C; б) энергию Гиббса реакции при 37°C и стандартных состояниях компонентов, принятых в биохимии, $\Delta_r G^{\circ'}$. В каком направлении будет протекать реакция при температуре 37°C, pH = 8 и активностях АТФ^{4-} , АДФ^{3-} и HPO_4^{2-} , равных 0.01? Считайте, что в данном температурном интервале энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры.

Вариант 8.3

1. Один моль иода поместили в реактор объёмом 100 л и нагрели до 1000°C. Сколько останется непродиссоциировавшего иода (в моль), если стандартная энергия Гиббса ($C_{\text{ст}} = 1$ моль·л⁻¹) при 1000°C равна 4.558 ккал·моль⁻¹? Рассчитайте константу равновесия K_p и стандартную энергию Гиббса ($p_{\text{ст}} = 1$ атм).

2. Рассчитайте $\Delta_f G^{\circ}$, $\Delta_f H^{\circ}$ и S° для озона при 298 К на основании термодинамических данных, приведённых в [9] при $p_{\text{ст}} = 1$ атм, если в качестве стандартного состояния выбрано $p_{\text{ст}} = 1$ бар.

3. Определите степень диссоциации NO_2 для газофазной реакции $\text{NO}_2 = \text{NO} + 0.5\text{O}_2$, а также константы диссоциации K_C и K_p , если известно, что равновесная смесь, полученная путём диссоциации чистого NO_2 при 390°C, находится под давлением 1 атм в сосуде объёмом 1 л, а её масса равна 0.72 г. Как изменится степень диссоциации NO_2 при этой температуре, если объём сосуда увеличить? Ответ обоснуйте.

4. Рассчитайте степень насыщения миоглобина (Mb) кислородом при равновесном давлении кислорода, равном 20 и 30 мм рт. ст., если стандартная энергия Гиббса реакции оксигенирования $\text{Mb} + \text{O}_2 = \text{MbO}_2$ при 37°C равна $-12.95 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Изобразите на графике зависимость степени насыщения миоглобина от давления кислорода.

5. Для реакции взаимодействия воды с фумарат-ионом с образованием аниона яблочной кислоты по реакции $\text{Фумарат}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{Малат}^{2-}$ константа равновесия равна 4.42 при 25°C и 5.58 при 37°C. Найдите $\Delta_f H^\circ$ (в ккал·моль⁻¹) и $\Delta_f S^\circ$ (в кал·моль⁻¹·К⁻¹).

Домашнее задание № 2 по теме § 8

Вариант 9.1

1. Для газофазной реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ зависимость константы равновесия от температуры может быть выражена уравнением $\lg K_p = 5.4 + \frac{5190}{T} - 1.5 \lg T$ (T в К). Является ли эта реакция экзо- или эндотермической? Как изменятся константа равновесия, выход продукта и энтальпия этой реакции при увеличении а) температуры, б) общего давления? Запишите выражение для константы равновесия при общем давлении 3 атм, если в начальный момент времени система состоит только из двух молей HBr (H_2 и Br_2 отсутствуют). Примите, что газы идеальные.

2. Найдите давление пара хлора при температуре 298 К, а также температуру, при которой давление пара Cl_2 достигает 0.01 атм, если протекает диссоциация FeCl_3 по уравнению $2\text{FeCl}_{3(\text{тв})} = \text{Cl}_2 + 2\text{FeCl}_{2(\text{тв})}$. Для расчётов используйте данные таблицы:

Вещество	$\text{FeCl}_{3(\text{тв})}$	$\text{FeCl}_{2(\text{тв})}$	$\text{Cl}_{2(\text{г})}$
$\Delta_f H_{298}^\circ, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	-399.4	-342.0	0
$S_{298}^\circ, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	145	118	223

При расчётах предполагается, что $\Delta C_p = 0$; хлор считайте идеальным газом.

3. Равновесная степень превращения NO_2 по реакции $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ при 770 К и 1.5 атм равна 0.6348 (все вещества – идеальные газы). $\Delta_f H_{800}^\circ(\text{NO}) = 91.374$ кДж·моль⁻¹. Известны значения S_{800}° и средние величины C_p в интервале температур 770–800 К, соответственно равные (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) для NO_2 , NO и O_2 : 282.969, 240.974, 235.810 и 50.15, 32.65, 33.63. Вычислите K_p реакции при 770 К и энтальпию образования NO_2 при 800 К, $\Delta_f H_{800}^\circ(\text{NO}_2)$.

4. При пиролизе пропана протекают две параллельные реакции:



Вычислите состав равновесной смеси (в мол. %) при 1000 К и давлении 2 атм на основании данных таблицы (газы считайте идеальными):

Вещество	C_3H_8	C_3H_6	C_2H_4	CH_4	H_2
Φ_{1000}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	310.0	300.0	240.0	199.0	137
$\Delta_f H_0^\circ$, кДж·моль ⁻¹	-82.0	35.0	61.0	-67.0	0

5. Рассчитайте состав равновесной газовой смеси при общем давлении 1.1 атм и температуре 1000 К, образующейся из одного моля бутена-1 по реакции бутен-1 → *цис*-бутен-2 → *транс*-бутен-2 (газы считайте идеальными). Для расчёта констант равновесия воспользуйтесь данными таблицы:

Вещество	бутен-1	<i>цис</i> -бутен-2	<i>транс</i> -бутен-2
$\Delta_f H_0^\circ$, кДж·моль ⁻¹	20.75	14.43	9.38
Φ_{1000}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	351.11	343.71	341.54

Вариант 9.2

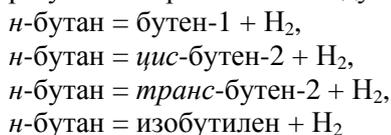
1. Для газофазной реакции $2\text{I} = \text{I}_2$ зависимость константы равновесия от температуры в интервале от 298 до 1000 К может быть выражена уравнением $\lg K_p = -4.3 + \frac{7875}{T} - 0.33 \lg T$ (T в К). Является ли эта реакция экзо- или эндотермической? Как изменятся константа равновесия, выход продукта и энтальпия этой реакции при увеличении

а) температуры, б) общего давления? Запишите выражение для константы равновесия при давлении 2 атм, если в начальный момент времени система состоит только из двух молей I_2 (атомы иода отсутствуют). Примите, что газы идеальные.

2. Для реакции разложения известняка $CaCO_{3(тв)} = CaO_{(тв)} + CO_{2(г)}$ равновесное давление CO_2 при температуре 800 К равно 0.26 атм, а при 1000 К равно 4.8 атм. Найдите средние значения ΔH° и ΔS° для этой реакции в интервале от 800 до 1000 К, а также температуру, при которой давление CO_2 равно 1 атм. При расчётах предполагается, что $\Delta C_p = 0$; CO_2 считайте идеальным газом.

3. Равновесная степень превращения N_2O по реакции $2N_2O = 2NO + N_2$ при температуре 200 К и давлении 1 атм составляет 0.99. Стандартная энтальпия образования NO $\Delta_f H_{298}^\circ(NO) = 90.3$ кДж·моль⁻¹, значения стандартных энтропий S_{298}° (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) и теплоёмкостей C_p (в Дж·моль⁻¹·К⁻¹) для N_2O , NO и N_2 составляют соответственно 220, 211, 200 и 39, 30, 29. Вычислите K_p этой реакции при температуре 200 К, стандартное изменение энергии Гиббса реакции $\Delta_r G_{200}^\circ$ и стандартную энтальпию образования N_2O $\Delta_f H_{298}^\circ(N_2O)$. Газы считайте идеальными.

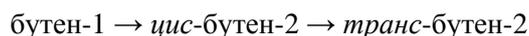
4. Рассчитайте состав (в мол. %) равновесной смеси, образующейся в результате протекания следующих параллельных реакций:



при температуре 1000 К и давлении 1 атм. Все газы считайте идеальными, используйте данные таблицы:

Вещество	<i>n</i> -бутан	бутен-1	<i>цис</i> -бутен-2	<i>транс</i> -бутен-2	изобутилен
$\Delta_f G_{1000}^\circ$, ккал·моль ⁻¹	64.500	63.080	63.340	62.650	61.730

5. Рассчитайте состав равновесной газовой смеси при общем давлении 1.2 атм и температуре 700 К, образующейся из одного моля бутена-1 по реакции



(газы считайте идеальными). Для расчёта констант равновесия воспользуйтесь данными таблицы:

Вещество	бутен-1	цис-бутен-2	транс-бутен-2
$\Delta_f H_0^\circ$, кДж·моль ⁻¹	20.75	14.43	9.38
Φ_{700}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	311.99	306.12	302.45

Вариант 9.3

1. Рассчитайте состав газообразной равновесной смеси, образующейся в результате дегидрирования циклогексана с образованием бензола при 500 К и 5 атм, используя приведённые данные:

Вещество	Φ_{500}° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta_f H_0^\circ$, кДж·моль ⁻¹
Циклогексан	277.84	-83.75
Бензол	252.08	100.41
H ₂	116.92	0

Как влияет общее давление на выход бензола?

2. Зависимости стандартных констант равновесия газовых реакций от температуры (в К) приведены в таблице:

Реакция	
1) C _(гр) + CO ₂ = 2CO	$\lg K_{p(1)} = -\frac{8750}{T} + 2.476 \lg T + 2.67$
2) CO ₂ + H ₂ = CO + H ₂ O	$\lg K_{p(2)} = -\frac{2117}{T} + 0.917 \lg T + 0.113$

Определите $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж·моль⁻¹, и $\Delta C_{p,298}$, Дж·моль⁻¹·К⁻¹, для реакции $2\text{C}_{(\text{графит})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$.

3. Рассчитайте константы равновесия и составьте систему уравнений, описывающих равновесный состав газообразной смеси, образующейся при 1000 К и общем давлении 3 атм в результате протекания реакций:



Исходный состав смеси в мольных долях: $\text{CO}_2 - a$, $\text{H}_2 - b$, $\text{CO} - c$, $\text{CH}_4 - l$, $\text{H}_2\text{O} - d$, $\text{N}_2 - n$.

4. Рассчитайте энтальпию реакции (в ккал·моль⁻¹), для которой константа равновесия при увеличении температуры от 300 до 310 К а) увеличивается в 2 раза; б) уменьшается в 2 раза.

5. Изменение энергии Гиббса при образовании АТФ из АДФ при рН = 7 и 37°C по реакции $\text{АДФ}^{3-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{АТФ}^{4-} + \text{H}_2\text{O}$ равно 30 кДж·моль⁻¹. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса для реакции гидролиза АТФ (при $C_{\text{ст}} = 1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ для всех участников реакции). Рассчитайте изменение энергии Гиббса при гидролизе АТФ в нейтральной среде при концентрациях участников реакции, соответствующих их концентрациям в мышцах ($[\text{АДФ}^{3-}] = 10^{-5} \text{ М}$, $[\text{HPO}_4^{2-}] = 10^{-3} \text{ М}$, $[\text{АТФ}^{4-}] = 10^{-3} \text{ М}$). Какое минимальное количество глюкозы необходимо затратить для синтеза 38 моль АТФ в условиях, близких к физиологическим, если изменение энергии Гиббса при полном окислении глюкозы равно $-2880 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$?

Пример контрольной работы по темам раздела II

1. Давление пара 2,2-диметилбутанола-1 задаётся выражением:

$$\lg p(\text{мм рт. ст.}) = -\frac{4849.3}{T} - 14.701 \lg T + 53.1187 \quad (T \text{ в К}).$$

Рассчитайте теплоту испарения вещества а) при 25°C; б) в нормальной точке кипения.

2. Сколько граммов глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ должно находиться в 0.5 л раствора, чтобы его осмотическое давление (при той же температуре) было таким же, как раствора, в 1 л которого содержится 9.2 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$?

3. При температуре 450°C равновесное давление кислорода в реакции $2\text{Ni}_{(\text{тв})} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}_{(\text{тв})}$ равно $5.181 \cdot 10^{-26}$ мм рт. ст. Пойдёт ли разложение NiO при 450°C а) при давлении кислорода, равном $5.181 \cdot 10^{-28}$ мм рт. ст.; б) на воздухе? Рассчитайте стандартную энергию Гиббса образования $\text{NiO}_{(\text{тв})}$ при 450°C . Как изменится равновесное давление кислорода, если никель образует твёрдый раствор с платиной с мольной долей Ni , равной 0.8?

4. Составьте систему уравнений, описывающую равновесный состав газовой смеси при 1000 К и 1.5 атм, если в системе протекают следующие реакции: $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_4$ (1) и $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$ (2). Исходная смесь содержала 1 моль C_2H_2 , 3 моль H_2 , 0.1 моль C_2H_4 и 0.7 моль Ar . Рассчитайте константы равновесия для соответствующих реакций.

Раздел III. Электрохимия**§ 9. Равновесия в растворах электролитов**

9-1. Водные растворы сахарозы и KNO_3 изотоничны при концентрациях 1.00 и 0.60 моль·л⁻¹ соответственно. Найдите кажущуюся степень диссоциации KNO_3 в растворе.

9-2. Осмотическое давление крови составляет 8 атм. Какова должна быть концентрация раствора NaCl (в массовых процентах), чтобы он был изотоничен с кровью? Примите степень диссоциации NaCl равной 0.95 .

9-3. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0.040 моль·кг⁻¹ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 0.030 моль·кг⁻¹ KCl и 0.050 моль·кг⁻¹ NaBr .

9-4. Ионная сила растворов KCl и BaCl_2 равна 0.2 моль·л⁻¹. Найдите концентрацию раствора KCl и концентрацию раствора BaCl_2 .

9-5. Рассчитайте ионную силу водного раствора объёмом 0.5 л, в котором содержится 0.05 моль хлорида натрия и 0.1 моль сульфата меди.

9-6. Рассчитайте активность электролита a и среднюю ионную активность a_{\pm} в 0.1 моляльном растворе CaCl_2 при 25°C , если средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm} = 0.518$.

9-7. Запишите выражение для активности раствора AlCl_3 через его моляльность и средний ионный коэффициент активности.

9-8. Запишите выражение для среднего ионного коэффициента активности раствора CaCl_2 через его активность и моляльность.

9-9. Рассчитайте среднюю ионную активность a_{\pm} и активность a ZnSO_4 в 0.1 моль·кг⁻¹ водном растворе, если средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm} = 0.148$.

9-10. Рассчитайте среднюю ионную активность a_{\pm} и активность a $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в водном растворе с концентрацией $0.01 \text{ моль}\cdot\text{кг}^{-1}$, если средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm} = 0.570$.

9-11. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте средний ионный коэффициент активности для 0.001 моляльных водных растворов NaCl , BaCl_2 , LaCl_3 , Na_2SO_4 , ZnSO_4 .

9-12. Рассчитайте при 25°C радиус ионной атмосферы и энергию взаимодействия ионов натрия с ионной атмосферой в водном растворе, содержащем $1 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$ хлорида натрия, а также средний ионный коэффициент активности.

9-13. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов Ca^{2+} , Cl^- и средний ионный коэффициент активности в $0.002 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ растворе CaCl_2 при 25°C .

9-14. Рассчитайте средний ионный коэффициент активности $1,1$ -зарядного электролита в этиловом спирте при 25°C для 0.001 молярного раствора (диэлектрическая проницаемость спирта $\varepsilon = 24.3$) и сравните его со значением для водного раствора.

9-15. Рассчитайте pH следующих водных растворов при 298 K : а) 0.02 M HBr ; б) $0.02 \text{ M HBr} + 0.08 \text{ M KBr}$.

9-16. При 25°C рассчитайте средние ионные коэффициенты активности водных растворов сульфата меди и сульфата цинка с концентрацией $1 \text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}$. Сопоставьте полученные значения со справочными величинами.

9-17. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов K^+ , Al^{3+} и SO_4^{2-} в $1\cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ растворе $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ при 25°C . Определите средний ионный коэффициент активности.

9-18. Выведите соотношение между коэффициентами активности, определёнными в шкале молярностей и моляльностей – $\gamma(C)$ и $\gamma(m)$.

9-19. Произведение растворимости сульфата бария в воде при 25°C равно $1.1 \cdot 10^{-10}$. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции $\text{BaSO}_4 = \text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+}$. Найдите растворимость соли а) в чистой воде; б) в водном растворе хлорида калия с концентрацией 0.01 М.

9-20. Растворимость AgCl в воде при 25°C равна $1.274 \cdot 10^{-5}$ моль·кг⁻¹. Рассчитайте а) стандартную энергию Гиббса для реакции $\text{AgCl}_{(\text{тв})} = \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$; б) растворимость AgCl в 0.020 моль·кг⁻¹ водном растворе $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

9-21. Изобразите зависимость растворимости биополимера S от ионной силы раствора I в координатах $\lg(S/S_0) = f(\sqrt{I})$, где S_0 – растворимость в чистой воде.

Домашнее задание по теме § 9

Вариант 10.1

1. Какой из двух водных растворов будет кипеть при более высокой температуре, если первый раствор получен при растворении 15 г хлорида натрия в 500 г воды, а второй – при растворении 100 г сахарозы в 500 г воды?

2. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} в 0.002 моль·кг⁻¹ водном растворе K_2CrO_4 , а также активность a и среднюю ионную активность a_{\pm} в этом растворе при 25°C.

3. Вычислите для 1,1-валентных электролитов при 323 К средние коэффициенты активности в растворе с $m = 0.003$ моль·кг⁻¹ в воде (диэлектрическая проницаемость воды при этой температуре $\epsilon = 69.7$) и бромбензоле (диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 5.0$).

4. Рассчитайте pH следующих водных растворов при 298 К: а) 0.003 М HCl ; б) 0.003 М HCl + 0.008 М MgCl_2 .

5. Вычислите моляльности водных растворов электролитов PbCl_2 , ZnSO_4 , K_3AsO_4 , $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ с одинаковой ионной силой 0.12 моль·кг⁻¹.

Вариант 10.2

1. Какой из двух разбавленных водных растворов – сульфата натрия или хлорида натрия – будет замерзать при более низкой температуре, если массовые доли солей в обоих растворах одинаковы?
2. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте средний ионный коэффициент активности γ_{\pm} в $5 \cdot 10^{-4}$ моль·кг⁻¹ водном растворе $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, а также активность a и среднюю ионную активность a_{\pm} в этом растворе при 25°C.
3. Вычислите для 1,1-валентных электролитов при 10°C средние коэффициенты активности в растворе с $m = 0.005$ моль·кг⁻¹ в воде (диэлектрическая проницаемость воды при этой температуре $\epsilon = 83.9$) и нитробензоле (диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 37.9$).
4. Рассчитайте pH следующих водных растворов при 298 К: а) 0.004 М HNO_3 ; б) 0.004 М HNO_3 + 0.006 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.
5. Вычислите моляльности водных растворов электролитов $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, LaBr_3 , MgSO_4 , Na_2CO_3 с одинаковой ионной силой 0.48 моль·кг⁻¹.

Вариант 10.3

1. Для слабой одноосновной кислоты константа диссоциации в воде равна 10^{-7} моль·л⁻¹. Оцените pH и ионную силу раствора, если концентрация кислоты 10^{-3} моль·л⁻¹. Как влияет на «кажущуюся» константу диссоциации добавление индифферентного электролита?
2. Найдите связь активностей с молярностью и средним ионным коэффициентом активности для растворов а) хлорида калия, б) бромида бария, в) сульфата цинка и г) хлорида хрома (III).
3. Рассчитайте pH $1 \cdot 10^{-8}$ М раствора соляной кислоты при 298 К.

4. Рассчитайте растворимость бромида серебра в воде при 298 К, используя термодинамические данные по энергиям Гиббса образования: $\Delta_f G^\circ \text{AgBr}_{(\text{тв})}$ при 298 К равна $-97.02 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

5. Для раствора сульфата хрома (III) с концентрацией $0.1 \text{ моль}\cdot\text{кг}^{-1}$ вычислите концентрации ионов, среднюю ионную моляльность, среднюю ионную активность и активность соли при 25°C .

§ 10. Электропроводность растворов

10-1. Рассчитайте удельную электропроводность абсолютно чистой воды при 25°C . Ионное произведение воды при 25°C равно $1.00\cdot 10^{-14}$.

10-2. По закону Стокса рассчитайте радиус иона $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ из его предельной подвижности в водном растворе при 25°C . Вязкость воды при 25°C равна $891 \text{ мкПа}\cdot\text{с}$. Оцените предельную подвижность этого иона в глицерине, вязкость которого равна $0.95 \text{ Па}\cdot\text{с}$.

10-3. Оцените предельную подвижность иона K^+ в формамиде и метилацетате, учитывая, что вязкость формамида в 3.7 раза больше, а вязкость метилацетата в 2.6 раза меньше, чем вязкость воды.

10-4. Эквивалентные электропроводности бесконечно разбавленных водных растворов KCl , KNO_3 и AgNO_3 при 25°C равны соответственно 149.9, 145.0 и $133.4 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Какова эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgCl в воде при 25°C ?

10-5. Удельная электропроводность водного раствора KI равна $89.00 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$, а раствора KCl той же концентрации – $186.53 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$. Удельная электропроводность раствора, содержащего обе соли, равна $98.45 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$. Рассчитайте мольную долю KCl в растворе.

10-6. Найдите эквивалентную и молярную электропроводности 10%-ного по массе водного раствора CaCl_2 , удельная электропроводность которого при 18°C составляет $11.4 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$. Плотность раствора равна $1.08\cdot 10^3 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$.

10-7. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgCl в воде при 25°C равна $2.28 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а удельная электропроводность воды, взятой для растворения соли, $1.16 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Рассчитайте растворимость AgCl в воде при 25°C .

10-8. Удельная электропроводность насыщенного раствора BaCO_3 в воде при 18°C равна $25.475 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Удельная электропроводность взятой для растворения воды $4.5 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Подвижности ионов Ba^{2+} и CO_3^{2-} при 18°C равны соответственно 55 и 66 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{эquiv}^{-1}$. Рассчитайте растворимость BaCO_3 в воде при 18°C , считая соль полностью диссоциированной, а подвижности ионов равными подвижностям при бесконечном разведении.

10-9. Константа диссоциации гидроксида аммония NH_4OH равна $1.79 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при 25°C . Рассчитайте концентрацию, при которой степень диссоциации NH_4OH составляет 0.01, и эквивалентную электропроводность раствора при этой концентрации и температуре.

10-10. Удельная электропроводность водного раствора KNO_3 при 25°C равна $1.36 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при концентрации $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $6.93 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при концентрации $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Найдите коэффициент A в уравнении Кольрауша и эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разведении.

10-11. Удельная электропроводность водного раствора AgNO_3 при 25°C равна $0.0130 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при концентрации $1.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $0.124 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при концентрации $1.0 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Найдите коэффициент A в уравнении Кольрауша и эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разведении.

10-12. На основании данных [9] по эквивалентным электропроводностям Λ растворов с разным разведением V рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разведении и константу диссоциации уксусной кислоты в воде. Постройте график в координатах $1/\Lambda = f(\Lambda/V)$.

10-13. На одном графике изобразите зависимость эквивалентной электропроводности водного раствора нитрата калия от \sqrt{C} , где C – молярная концентрация электролита, при 25°C и при 75°C.

10-14. Рассчитайте числа переноса катиона и аниона в водном растворе соляной кислоты на основании справочных значений подвижностей (эквивалентных электропроводностей) ионов при бесконечном разведении.

Домашнее задание по теме § 10

Вариант 11.1

1. Между круглыми электродами диаметром 1.2 см, отстоящими друг от друга на расстоянии 1.7 см, находится раствор NaNO_3 с концентрацией $0.05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. К электродам приложена разность потенциалов 0.5 В, сила возникающего при этом в цепи тока составляет 1.85 мА. Рассчитайте удельную и эквивалентную электропроводности раствора.

2. Удельная электропроводность водного раствора муравьиной кислоты (слабая органическая кислота) при 25°C равна $5.33\cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при концентрации $1.0\cdot 10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ и $1.45\cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при концентрации $1.0\cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Найдите константу диссоциации кислоты и эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разбавлении.

3. Удельная электропроводность раствора уксусной кислоты при разведении $32 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$ и 298 К равна $2.8754\cdot 10^{-2} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$. Рассчитайте степень диссоциации кислоты, концентрацию ионов водорода и рН этого раствора, а также константу диссоциации уксусной кислоты, зная предельные подвижности ионов: $\lambda_{\text{H}^+}^{\circ} = 349.8\cdot 10^{-4}$ и $\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{\circ} = 40.9\cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

4. Рассчитайте растворимость насыщенного раствора $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и произведение растворимости при 25°C, если удельная электропроводность раствора равна $3.045\cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$, а воды, взятой для

растворения гидроксида, $-1.0 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Предельные подвижности ионов следующие: $\lambda_{\text{OH}^-}^{\circ} = 198.3 \cdot 10^{-4}$ и $\lambda_{\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 53.5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$.

5. При определении чисел переноса методом движущейся границы после пропускания в течение 45 мин 57 с тока силой 1.6001 мА граница между 0.020 М раствором NaCl и индикаторным раствором CdCl₂ прошла вдоль трубки расстояние, эквивалентное объёму 0.8910 см³. Найдите числа переноса ионов Na⁺ и Cl⁻, а также подвижности ионов, если значение удельной электропроводности раствора хлорида натрия указанной концентрации равно 0.2313 См·м⁻¹.

Вариант 11.2

1. Электрическое сопротивление 0.02 М раствора KCl в ячейке для измерения электропроводности равно 170 Ом при 298 К, удельная электропроводность этого раствора равна 0.2765 См·м⁻¹. Определите удельную и молярную электропроводности 5·10⁻² М раствора NH₄NO₃, помещённого в данную ячейку, если известно, что при разности потенциалов 0.8 В через этот раствор проходит ток силой 12.2 мА.

2. Удельная электропроводность водного раствора хлоруксусной кислоты (слабая органическая кислота) при 25°C равна 1.21·10⁻³ Ом⁻¹·см⁻¹ при концентрации 1.0·10⁻² моль·л⁻¹ и 2.63·10⁻⁴ Ом⁻¹·см⁻¹ при концентрации 1.0·10⁻³ моль·л⁻¹. Найдите константу диссоциации кислоты и эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разбавлении.

3. Удельная электропроводность раствора гидроксида гидразония N₂H₅OH при разведении 256 л·моль⁻¹ и 298 К равна 2.1484·10⁻³ См·м⁻¹. Рассчитайте степень диссоциации основания, pH раствора, а также константу диссоциации гидроксида гидразония, зная предельные подвижности ионов: $\lambda_{\text{OH}^-}^{\circ} = 198.3 \cdot 10^{-4}$ и $\lambda_{\text{N}_2\text{H}_5^+}^{\circ} = 68.6 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

4. Рассчитайте растворимость насыщенного раствора CaF₂ и произведение растворимости при 25°C, если удельная электропроводность раствора равна 4.6·10⁻³ См·м⁻¹, а воды, взятой для

растворения соли, $-1.3 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Предельные подвижности ионов следующие: $\lambda_{\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}}^{\circ} = 59.5 \cdot 10^{-4}$ и $\lambda_{\text{F}^{-}}^{\circ} = 55.4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{эquiv}^{-1}$.

5. В методе движущейся границы при перемещении границы раздела между 0.1 М раствором NiSO_4 и индикаторным раствором K_2SO_4 под действием тока силой 4 мА в течение 1.5 ч было определено число переноса $t_{\text{Ni}^{2+}} = 0.404$. Рассчитайте расстояние, на которое переместилась граница между растворами вдоль трубки диаметром 1 см.

Вариант 11.3

1. Рассчитайте эквивалентную электропроводность водного раствора пропионовой кислоты при 298 К, а также константу диссоциации кислоты и рН раствора, если удельная электропроводность раствора равна $4.79 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ при концентрации $0.135 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а предельная электропроводность (подвижность) аниона равна $35.8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

2. Рассчитайте константу диссоциации уксусной кислоты и рН раствора с разведением $62.9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, если эквивалентная электропроводность раствора равна $12.77 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при 298 К.

3. Растворимость умеренно растворимого ферроцианида кобальта (II) $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ определяли на основании измерений удельной электропроводности насыщенного раствора. Найдено, что при 298 К насыщенный раствор имел электропроводность $2.06 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Удельная электропроводность использованной воды была $4.1 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Предельная электропроводность (подвижность) иона Co^{2+} равна $43 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{эquiv}^{-1}$, а иона $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ – $111 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{эquiv}^{-1}$. Определите растворимость $\text{Co}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ в воде при 298 К. Рассчитайте произведение растворимости.

4. Сколько времени понадобится ионам натрия и калия, находящимся в водном растворе при 298 К, чтобы пройти расстояние 1 см от одного электрода до другого, если к электродам приложена разность потенциалов 10 В?

5. Рассчитайте предельное значение электрической проводимости Λ° для раствора уксусной кислоты в воде, если предельные значения электрической проводимости для растворов HCl, NaCl и CH₃COONa равны 426, 126.5 и 91.1 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹ соответственно. Температура 298 К.

§ 11. Электродные процессы. Электродные потенциалы. Электродвижущие силы

11-1. Рассчитайте стандартный электродный потенциал редокс-электрода $\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+ | \text{Pt}$ по данным таблицы для электродных потенциалов полуэлементов $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$ ($E^\circ_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = 0.337$ В) и $\text{Cu}^+ | \text{Cu}$ ($E^\circ_{\text{Cu}^+|\text{Cu}} = 0.521$ В).

11-2. Как должен быть составлен гальванический элемент, чтобы в нём протекала химическая реакция $2\text{Ag}_{(\text{тв})} + \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{тв})} = 2\text{AgCl}_{(\text{тв})} + 2\text{Hg}_{(\text{ж})}$ и ЭДС такой цепи равнялась бы разности стандартных потенциалов? Чему она равна?

11-3. Запишите схему электрохимической цепи, с помощью которой можно определить стандартный электродный потенциал каломельного электрода. Запишите уравнение Нернста для этой цепи.

11-4. Составьте электрохимическую цепь, с помощью которой можно определить средний ионный коэффициент активности хлорида цинка в воде.

11-5. Три гальванических элемента имеют стандартные ЭДС, равные соответственно 0.01, 0.1 и 1.0 В при 25°C. Рассчитайте константы равновесия реакций, протекающих в этих элементах, если количество электронов для каждой реакции $n = 1$.

11-6. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает реакция $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{Br}^-_{(\text{aq})} = \text{AgBr}_{(\text{тв})}$. Рассчитайте стандартную ЭДС

элемента при 25°C, $\Delta_r G^\circ$ и константу равновесия реакции, а также растворимость AgBr в воде, полагая, что $\gamma_{\pm} = 1$.

11-7. При 25°C стандартный электродный потенциал полуэлемента $\text{Ag}^+ | \text{Ag}$ равен 0.7991 В, а произведение растворимости AgI равно $8.2 \cdot 10^{-17}$. Рассчитайте стандартный электродный потенциал для полуэлемента $\text{I}^- | \text{AgI} | \text{Ag}$.

11-8. С помощью первого приближения теории Дебая–Хюккеля оцените потенциал водородного электрода при давлении водорода 2 атм и концентрации HCl , равной $1 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹. Летучесть считайте равной давлению.

11-9. С помощью первого приближения теории Дебая–Хюккеля оцените электродный потенциал водородного электрода при давлении водорода 1140 мм рт. ст. и концентрации HCl , равной $1.0 \cdot 10^{-5}$ М.

11-10. Для редокс-электрода $\text{НАД}^+, \text{H}^+, \text{НАДН} | \text{Pt}$ стандартный электродный потенциал при 298 К и $\text{pH} = 7$ равен -0.32 В. Рассчитайте электродный потенциал этого электрода при $\text{pH} = 5$.

11-11. В элементе Вестона протекает следующая реакция: $\text{Cd}(\text{Hg}) + \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{тв}) = \text{CdSO}_4(\text{aq}) + 2\text{Hg}(\text{ж})$. Рассчитайте ЭДС этого элемента при 303 К, если ΔH и ΔS протекающей в нём реакции равны соответственно -198.8 кДж·моль⁻¹ и -7.8 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

11-12. Зависимость ЭДС (в В) от температуры t (в °С) для реакции $\text{Cd}(\text{Hg}) + \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{тв}) = \text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{Hg}(\text{ж})$, протекающей в элементе Вестона, может быть представлена уравнением $E = 1.0183 - 4.06 \cdot 10^{-5}(t - 20)$. Вычислите $\Delta_r H_{298}^\circ$, $\Delta_r G_{298}^\circ$ и $\Delta_r S_{298}^\circ$ реакции. Какое стандартное состояние Вы использовали? Запишите схему соответствующей электрохимической цепи.

11-13. В гальваническом элементе обратимо протекает реакция $\text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu}$. Рассчитайте ΔH и ΔS реакции, если ЭДС элемента равна 1.0960 В при 273 К и 1.0961 В при 276 К.

11-14. Энтальпия реакции $\text{Pb}_{(\text{тв})} + 2\text{AgCl}_{(\text{тв})} = \text{PbCl}_{2(\text{тв})} + 2\text{Ag}_{(\text{тв})}$, протекающей в гальваническом элементе, равна $-105.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. ЭДС этого элемента равна 0.4901 В при 298.2 К . Рассчитайте ЭДС элемента при 293.2 К .

11-15. В гальваническом элементе при температуре 298 К обратимо протекает реакция $\text{Cd}_{(\text{тв})} + 2\text{AgCl}_{(\text{тв})} = \text{CdCl}_{2(\text{aq})} + 2\text{Ag}_{(\text{тв})}$. Рассчитайте изменение энтропии реакции, если стандартная ЭДС элемента $E^\circ = 0.6753 \text{ В}$, а стандартные энтальпии образования CdCl_2 и AgCl равны -389.7 и $-126.9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ соответственно.

11-16. Для измерения pH раствора можно применять хингидронный электрод (хингидрон, $\text{Q}\cdot\text{QH}_2$, представляет собой комплекс хинона, $\text{Q} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, и гидрохинона, $\text{QH}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$). Электродная полуреакция записывается в виде $\text{Q} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{QH}_2$, стандартный потенциал $E^\circ = 0.6994 \text{ В}$. Каков pH раствора HCl , если элемент $\text{Pt} \mid \text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{HCl} \mid \text{Q}\cdot\text{QH}_2 \mid \text{Pt}$ имеет ЭДС 0.190 В ?

11-17. Предложите схему электрохимической ячейки, в которой происходил бы процесс

$\text{Pb}_{(\text{тв})} + \text{CuBr}_{2(\text{aq})}, 0.003 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; сильный электролит) = $\text{PbBr}_{2(\text{тв})} + \text{Cu}_{(\text{тв})}$.
Используя значения стандартных электродных потенциалов и теорию Дебая–Хюккеля, рассчитайте ЭДС гальванического элемента при 25°C . С помощью стандартного электродного потенциала пары $\text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}$ рассчитайте произведение растворимости PbBr_2 . Значения стандартных электродных потенциалов: $E^\circ_{\text{Cu}^{2+} \mid \text{Cu}} = 0.337 \text{ В}$, $E^\circ_{\text{Pb}^{2+} \mid \text{Pb}} = -0.126 \text{ В}$,

$$E^\circ_{\text{Br}^- \mid \text{PbBr}_2 \mid \text{Pb}} = -0.284 \text{ В}.$$

11-18. Вычислите константу равновесия реакции $\text{ZnSO}_{4(\text{aq})} + \text{Cd} = \text{CdSO}_{4(\text{aq})} + \text{Zn}$ при 298 К по данным о стандартных электродных потенциалах $E^\circ_{\text{Zn}^{2+} \mid \text{Zn}} = -0.763 \text{ В}$, $E^\circ_{\text{Cd}^{2+} \mid \text{Cd}} = -0.402 \text{ В}$.

Используя теорию Дебая–Хюккеля, рассчитайте максимальную полезную работу этой реакции при постоянных давлении и температуре, если концентрации растворов ZnSO_4 и CdSO_4 составляют соответственно 0.001 и $0.003 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

11-19. Запишите схему электрохимической цепи, в которой протекает реакция в водном растворе $0.5\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{тв})} + 0.5\text{H}_2 = \text{Hg}_{(\text{ж})} + \text{HCl}_{(\text{aq})}$, а также уравнение Нернста для этой цепи. Покажите, как изменится ЭДС этой цепи при увеличении давления водорода в 5 раз.

11-20. Запишите схему реальной электрохимической цепи, с помощью которой можно определить концентрацию хлора в сточных водах. Запишите реакции на электродах, реакцию в электрохимической цепи и уравнение Нернста для этой цепи. Как с помощью термодинамических функций рассчитать ЭДС этой цепи? Покажите, как изменится ЭДС этой цепи, если давление хлора уменьшить в 10 раз.

11-21. Оцените потенциал покоя (разность потенциалов внутри клетки и снаружи), если концентрация ионов калия внутри клетки в 20 раз выше, чем снаружи.

11-22. По данным об электродных потенциалах при 298 К рассчитайте константу равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_{2(\text{тв})} = 2\text{HI}_{(\text{aq})}$.

11-23. Вычислите при 298 К ЭДС электрохимической ячейки
 $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{HCl} (m_1) \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{HCl} (m_2) \mid \text{H}_2 \mid \text{Pt}$
 при давлении водорода, равном 1 атм, концентрациях электролита $m_1 = 0.1$ моль·кг⁻¹ и $m_2 = 2$ моль·кг⁻¹.

11-24. Вычислите при 298 К ЭДС электрохимической ячейки
 $\text{Pt} \mid \text{H}_2 (p_1) \mid \text{HCl} (m) \mid \text{H}_2 (p_2) \mid \text{Pt}$
 при концентрации электролита $m = 2$ моль·кг⁻¹, давлениях водорода $p_1 = 0.5$ атм и $p_2 = 1.5$ атм.

11-25. В свинцовом аккумуляторе протекает реакция
 $\text{Pb}_{(\text{тв})} + \text{PbO}_{2(\text{тв})} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} = 2\text{PbSO}_{4(\text{тв})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.
 Запишите схему этой электрохимической цепи, реакции на электродах и уравнение Нернста для этой цепи. Рассчитайте стандартное значение ЭДС этой цепи.

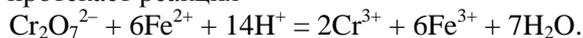
11-26. Рассчитайте стандартное значение ЭДС топливного элемента, в котором происходит полное окисление жидкого метанола при 298 К.

Домашнее задание по теме § 11

Вариант 12.1

1. Рассчитайте значение стандартного электродного потенциала полуэлемента $\text{Sn}^{4+} | \text{Sn}$ по данным таблиц для редокс-электрода $\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} | \text{Pt}$ ($E_{\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}}^{\circ} | \text{Pt} = 0.15 \text{ В}$) и пары $\text{Sn}^{2+} | \text{Sn}$ ($E_{\text{Sn}^{2+}}^{\circ} | \text{Sn} = -0.136 \text{ В}$).

2. Представьте схематически электрохимическую цепь, в которой самопроизвольно протекает реакция



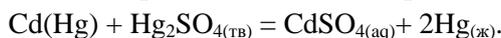
Вычислите при 25°C стандартную ЭДС цепи, стандартную энергию Гиббса ΔG° и константу равновесия K_a реакции, зная стандартные электродные потенциалы $E_{\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+}^{\circ} | \text{Pt} = 1.33 \text{ В}$ и $E_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^{\circ} | \text{Pt} = 0.771 \text{ В}$.

3. ЭДС элемента $\text{Pt} | \text{H}_2 (1 \text{ атм}) | \text{HCl}_{(\text{aq})} | \text{AgCl} | \text{Ag} | \text{Pt}$ при 25°C равна 0.322 В. Каков pH раствора HCl, если стандартный электродный потенциал хлорсеребряного электрода равен 0.2224 В?

4. На основании температурной зависимости стандартной ЭДС элемента Вестона $\text{Pt} | \text{Cd}(\text{Hg}) | \text{CdSO}_{4(\text{нас. р-р})} | \text{Hg}_2\text{SO}_{4(\text{тв})} | \text{Hg}_{(\text{ж})} | \text{Pt}$

$$E^{\circ}(T, \text{К}) = 1.0183 - 3.8 \cdot 10^{-5}(T - 293) - 6.5 \cdot 10^{-7}(T - 293)^2, \text{ В},$$

рассчитайте значения термодинамических величин $\Delta_r G^{\circ}$, $\Delta_r S^{\circ}$ и $\Delta_r H^{\circ}$, характеризующих протекающую в нём при 25°C реакцию



5. Вычислите при температуре 298 К ЭДС концентрационного элемента

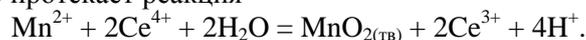


если известны значения константы диссоциации основания $K_d(\text{NH}_4\text{OH}) = 1.77 \cdot 10^{-5}$ и $\text{p}K_a = 4.757$ для кислоты. Примите коэффициенты активности равными единице. Стандартный электродный потенциал $E_{\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-}^{\circ} | \text{H}_2, \text{Pt} = -0.828 \text{ В}$.

Вариант 12.2

1. Рассчитайте значение стандартного электродного потенциала пары $\text{Ti}^{3+} | \text{Ti}$ по данным таблиц для пары $\text{Ti}^{2+} | \text{Ti}$ ($E_{\text{Ti}^{2+} | \text{Ti}}^{\circ} = -1.628 \text{ В}$) и редокс-электрода $\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{2+} | \text{Pt}$ ($E_{\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{2+} | \text{Pt}}^{\circ} = -0.369 \text{ В}$).

2. Представьте схематически электрохимическую цепь, в которой самопроизвольно протекает реакция



Вычислите при 25°C стандартную ЭДС цепи, стандартную энергию Гиббса ΔG° и константу равновесия K_a реакции, зная стандартные электродные потенциалы $E_{\text{Mn}^{2+}, \text{H}^{+} | \text{MnO}_2, \text{Pt}}^{\circ} = 1.23 \text{ В}$ и $E_{\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+} | \text{Pt}}^{\circ} = 1.61 \text{ В}$.

3. ЭДС элемента $\text{Pt} | \text{H}_2 (1 \text{ атм}) | \text{HCl}_{(\text{aq})} | \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{тв})} | \text{Hg}_{(\text{ж})} | \text{Pt}$ при 25°C равна 0.502 В . Каков pH раствора HCl, если стандартный электродный потенциал каломельного электрода равен 0.268 В ?

4. Температурная зависимость стандартной ЭДС гальванического элемента $\text{Pt} | \text{H}_2 (1 \text{ атм}) | \text{HCl} (a=1) | \text{AgCl} | \text{Ag} | \text{Pt}$ выражается уравнением $E^{\circ}(T, \text{ К}) = 0.2366 - 4.856 \cdot 10^{-4}(T - 273) - 3.421 \cdot 10^{-6}(T - 273)^2$, В.

Вычислите значения термодинамических величин $\Delta_r G^{\circ}$, $\Delta_r S^{\circ}$ и $\Delta_r H^{\circ}$, характеризующих протекающую в нём при 25°C реакцию.

5. ЭДС концентрационной цепи

$\text{Pt} | \text{H}_2 (p_1) | \text{HCl} (0.05 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}) | | \text{HCl} (1.0 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}) | \text{H}_2 (0.5 \text{ бар}) | \text{Pt}$ при температуре 298 К равна 120 мВ . Рассчитайте давление p_1 , под которым поступает водород в левый электрод, если известны значения средних ионных коэффициентов активности в обоих растворах HCl: $\gamma_{\pm} (0.05 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}) = 0.832$ и $\gamma_{\pm} (1.0 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}) = 0.811$.

Вариант 12.3

1. Рассчитайте электродный потенциал водородного электрода при $p = 1$ бар, если принять, что стандартный электродный потенциал водородного электрода равен нулю при $p = 1$ атм.

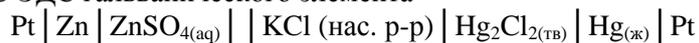
2. Рассчитайте $E_{\text{Au}^{3+}|\text{Au}^+}^{\circ}$, если $E_{\text{Au}^{3+}|\text{Au}}^{\circ} = 1.50$ В, а $E_{\text{Au}^+|\text{Au}}^{\circ} = 1.68$ В.

Предскажите направление реакции $2\text{Fe}^{2+} + \text{Au}^{3+} = 2\text{Fe}^{3+} + \text{Au}^+$.

3. Для редокс-электрода $\text{НАД}^+, \text{Н}^+, \text{НАДН} | \text{Pt}$ стандартный электродный потенциал при 298 К и $\text{pH} = 7$ равен -0.32 В. Рассчитайте E° этого электрода при $m_{\text{ст}} = 1$ моль·кг⁻¹. При каком значении отношения концентраций $[\text{НАД}^+]/[\text{НАДН}]$ ток в электрохимической цепи, составленной из этого электрода при 298 К и $\text{pH} = 7$ и стандартного водородного электрода, будет равен 0?

4. Рассчитайте стандартное значение ЭДС топливного элемента, в котором протекает полное окисление этана до жидкой воды и CO_2 при 298 К. Рассчитайте количество теплоты и максимальной полезной работы, которое можно получить при полном окислении 2 моль этана в этих условиях.

5. С помощью первого приближения теории Дебая–Хюккеля оцените при 25°C ЭДС гальванического элемента



с концентрацией сульфата цинка в воде 0.01 моль·кг⁻¹. Запишите реакции на электродах и уравнение Нернста для этой цепи.

Пример контрольной работы по темам раздела III

1. Константа диссоциации NH_4OH в водном растворе при 25°C равна $1.79 \cdot 10^{-5}$. Определите концентрацию OH^- -ионов и pH раствора, а) содержащего 10 ммоль·кг⁻¹ NH_4OH ; б) содержащего 10 ммоль·кг⁻¹ NH_4OH и 10 ммоль·кг⁻¹ NH_4Cl .

2. Константа диссоциации масляной кислоты C_3H_7COOH равна $1.74 \cdot 10^{-5}$ моль·л⁻¹ при 25°C. Эквивалентная электропроводность раствора при разведении 1024 л·моль⁻¹ равна 41.3 См·см²·моль⁻¹. Рассчитайте степень диссоциации кислоты и концентрацию ионов водорода в этом растворе, а также эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разведении и при этой температуре.

3. Определите растворимость AgI в воде при 25°C, используя термодинамические данные и данные по электродным потенциалам. Запишите схему электрохимической цепи, в которой происходит соответствующая реакция, реакции на электродах и уравнение Нернста для этой цепи.

Рекомендованная литература

1. Ерёмин Е.Н. Основы химической термодинамики. М.: Высшая школа, 1974.
2. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. М.: МГУ, 1993;
или Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. М.: БИНОМ, 2006.
3. Эткинс П. Физическая химия. М.: Мир, 1980, т. 1;
или Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. М.: Мир, 2007, т. 1.
4. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. М.: Высшая школа, 1991.
5. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. М.: Высшая школа, 1987.
6. Курс физической химии. / Под ред. Я.И. Герасимова. М.: Химия, 1964, т. 1, 2.
7. а) Ерёмин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Задачи по физической химии. М.: Экзамен, 2003; или
б) Ерёмин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи. М.: Экзамен, 2005.
8. Агеев Е.П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: МЦНМО, 2005.
9. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой. Л.: Химия, 1983.

Ответы**§ 1**

1-1. 2 атм, 0.67 атм N₂, 0.33 атм O₂, 1 атм CO₂.

1-2. 126.

1-3. 1.15 атм, 1.155 и 0.845 моль.

1-4. 10.57 моль, 8.3 кг·м⁻³ (CO₂) и 0.018 кг·м⁻³ (He).

1-5. BaCl₂·2H₂O.

1-6. C₃H₆.

1-7. 91 г·моль⁻¹.

1-8. 49.2 г·моль⁻¹.

1-9. 164.6 К, 396.5 К.

1-10. 1.38 Å.

1-11. $p_{кр} = \frac{a}{27b^2}$, $T_{кр} = \frac{8a}{27Rb}$, $V_{кр} = 3b$.

1-12. 303.8 К, 73 атм, 0.128 л·моль⁻¹.

1-13. 46.6 атм.

1-14. Не имеет.

1-15. Не имеет.

1-16. Не имеет.

§ 2

2-1. а) Не меняются ни внутренняя энергия, ни температура;

б) внутренняя энергия не меняется, а температура уменьшается.

2-2. 96.5 Дж, 326 К.

2-3. 119 ккал.

2-4. 0.25 м³, $A = -141$ кДж, $Q = -141$ кДж.

2-5. 23.9 Дж, 5.017 л.

2-6. 9.28 Дж.

2-7. 3.2 атм, 1668.6 Дж.

2-8. 0.208 моль·ч⁻¹, 391 кал.

2-9. а) 5.7 кДж; б) 2.1 кДж.

2-10. 31.6 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

2-11. а) 0.49 атм; б) 0.30 атм.

2-12. $T_{нач} = 243.9$ К, $T_{кон} = 97.6$ К, $V_{кон} = 4$ л, $A = 912$ Дж,

$\Delta U = -912$ Дж, $\Delta H = -1520$ Дж.

2-13. Азот.

2-14. 160.4 К, 1.6 атм.

2-15. 4.2 кДж, 58.5 л.

2-16. а) 225 К; б) 238 К.

2-17. 9970 Дж, 6110 Дж.

Точка	p , атм	A , Дж	Q , Дж	ΔU , Дж	ΔH , Дж
1	1	0	3715	3715	6191
2	2	-2475	-6191	-3715	-6191
3	2	1715	1715	0	0
В цикле		-762	-762	0	0

2-21. $\Delta C_V = 0$.

§ 3

3-1. -26.4157 ккал·моль $^{-1}$.

3-2. -0.07 ккал·моль $^{-1}$.

3-3. -11.04 ккал·моль $^{-1}$.

3-4. -108.71 ккал·моль $^{-1}$.

3-5. -810.1 кДж·моль $^{-1}$.

3-6. 82.0 кДж·моль $^{-1}$.

3-7. -30.6 кДж·моль $^{-1}$.

3-8. $\Delta_c H_{298}^{\circ} = -2205$ кДж·моль $^{-1}$, $\Delta_c U_{298}^{\circ} = -2210$ кДж·моль $^{-1}$.

3-9. -1113.0 кДж·моль $^{-1}$.

3-10. -68.8 ккал·моль $^{-1}$.

3-11. 52.4 кДж·моль $^{-1}$.

3-12. 11.3 кДж·моль $^{-1}$.

3-13. -14599 кал·моль $^{-1}$.

3-14. 1170.9 кДж·моль $^{-1}$.

3-15. 2.8 кДж·моль $^{-1}$.

3-16. 54.1936 ккал·моль $^{-1}$.

3-17. -138.54 ккал·моль $^{-1}$.

3-20. -225.2 кДж·моль $^{-1}$.

3-21. -802.2 кДж·моль $^{-1}$.

3-22. -981.4 кДж·моль $^{-1}$.

3-23. -99.6 кДж·моль $^{-1}$.

3-24. $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -415.49$ кДж·моль $^{-1}$, $\Delta_f U_{298}^{\circ} = -414.25$ кДж·моль $^{-1}$.

3-25. -193.91 ккал·моль $^{-1}$.

3-26. 2.44 кДж, 156.7 г, 27°C .

3-27. 5.33 ккал·моль $^{-1}$.

- 3-28. $-644.69 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.
- 3-29. $\Delta_c H_{298}^{\circ} = -6979.75 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -244.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.
- 3-30. $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -167.45 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.
- 3-31. $\Delta_f H_{298}^{\circ} = -111.66 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$.
- 3-34. $\Delta_r H_{298}^{\circ} = -311.42 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta_r U_{298}^{\circ} = -306.46 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$,
 $\Delta_f H_{1000}^{\circ} = -328.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.
- 3-35. $-894.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.
- 3-36. $-103.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.
- 3-37. $-182.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.
- 3-38. $-640.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.
- 3-39. $40.7 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$.
- 3-40. $-316.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.
- 3-41. $\Delta_c H^{\circ}(\text{H}_2) = -57005 - 2.8076T + 0.4733 \cdot 10^{-3}T^2 + 0.787 \cdot 10^{-7}T^3$,
 $-60 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$.
- 3-42. $\Delta_c H^{\circ}(\text{CH}_4) = -192920 + 5.160T - 0.0047T^2$, $-194 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$.
- 3-43. $-92.6 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.
- 3-44. $\Delta_r H^{\circ} = -684718 + 36.77T - 38.57 \cdot 10^{-3}T^2 + 8.21 \cdot 10^{-6}T^3 + \frac{2.89 \cdot 10^5}{T}$,
 $-674.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.
- 3-45. $-28 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$.

§ 4

- 4-1. 897 Дж, 389 Дж.
- 4-2. 5.2 км.
- 4-3. $-15.5 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$.
- 4-4. $4.7 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$.
- 4-5. $\Delta S_{\text{газ}} = 15.56 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta S_{\text{сист}} = 0$.
- 4-6. а) $3243.6 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$, б) $4541.0 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$.
- 4-7. $21.6 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$.
- 4-8. $62.5 \text{ кДж}\cdot\text{K}^{-1}$.
- 4-9. $8.08 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- 4-10. $-73.8 \text{ кал}\cdot\text{K}^{-1}$.
- 4-11. $247 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$.
- 4-12. $4.4 \text{ кал}\cdot\text{K}^{-1}$.

4-13. $\Delta S(\text{H}_2\text{O}) = 19.72 \text{ кал}\cdot\text{K}^{-1}$, $\Delta S(\text{Fe}) = -16.80 \text{ кал}\cdot\text{K}^{-1}$,

$$\Delta S(\Sigma) = 2.92 \text{ кал}\cdot\text{K}^{-1}.$$

4-14. $25.5 \text{ кал}\cdot\text{K}^{-1}$.

4-15. $42.6 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$.

4-16. $22.38 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$.

4-17. $11.5 \text{ кДж}\cdot\text{K}^{-1}$.

4-18. $0.55 \text{ кал}\cdot\text{K}^{-1}$.

4-19. $396.7 \text{ Дж}\cdot\text{K}^{-1}$.

4-20. 117.3 К .

4-26. $9.9 \text{ кал}\cdot\text{K}^{-1}$.

4-27. $188.79 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

4-30. $-58.12 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

4-31. $\omega(\text{кон})/\omega(\text{нач}) = 2^N$, $\Delta S = Nk_B \ln 2$ при $N = 6.02 \cdot 10^{23}$.

§ 5

5-1. $\Delta S = R \ln \frac{V_2 - b}{V_1 - b}$.

5-2. $-\Delta S = a(p_2 - p_1) + \frac{b}{2}(p_2^2 - p_1^2) + \frac{c}{3}(p_2^3 - p_1^3)$.

5-3. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{RT^2}{V^2} \cdot B'(T)$.

5-4. $\Delta S = nR \ln \frac{V_2 - nb}{V_1 - nb}$.

5-5. $C_p - C_v = \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}}$.

5-6. $p(V, T) = R \ln(V - b) - \frac{a}{V^2}$, $U(V, T) = cT - \frac{a}{V} + F_0$.

5-7. $Q = 0$, $A = 0$, $\Delta U = 0$, $\Delta T = -\frac{an}{3RV}$,

$$\Delta S = nR \left[\ln \frac{2V - nb}{V - nb} + \frac{3}{2} \ln \left(1 - \frac{an}{3RVT_0} \right) \right].$$

5-8. $\Delta G = 0$, $\Delta F = -2792.7 \text{ Дж}$.

- 5-9. $\Delta G = 4455$ Дж, $\Delta F = 4455$ Дж.
- 5-10. $Q = 5743$ Дж·моль⁻¹, $A = 5743$ Дж·моль⁻¹, $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$,
 $\Delta G = -5743$ Дж·моль⁻¹, $\Delta F = -5743$ Дж·моль⁻¹,
 $\Delta S = 19.14$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.
- 5-11. $A = 3193$ Дж·моль⁻¹, $Q = 33288$ Дж·моль⁻¹,
 $\Delta U = 30105$ Дж·моль⁻¹, $\Delta H = 33288$ Дж·моль⁻¹, $\Delta G = 0$,
 $\Delta F = -3193$ Дж·моль⁻¹, $\Delta S = 86.7$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.
- 5-12. -212.5 Дж·моль⁻¹.
- 5-13. -326.8 Дж·моль⁻¹.
- 5-14. $\Delta G = -309.4$ Дж·моль⁻¹, $\Delta F = -3246.7$ Дж·моль⁻¹.
- 5-15. -26853 Дж.
- 5-18. $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta S = -89.38$ Дж К⁻¹, $\Delta F = 26.6$ кДж,
 $\Delta G = 26.6$ кДж.
- 5-19. $\Delta U = -1.08$ Дж, $\Delta H = 70.8$ Дж, $\Delta S = -0.0036$ Дж К⁻¹, $\Delta F = 0$,
 $\Delta G = 71.9$ кДж.
- 5-26. -2822 кДж·моль⁻¹, $1.47 \cdot 10^9$ Па (14551 атм).
- 5-27. $\Delta G = 135.34$ Дж·моль⁻¹, $\Delta F = 135.34$ Дж·моль⁻¹.
- 5-28. -34 ккал·моль⁻¹.
- 5-29. $\Delta G = -65$ кДж·моль⁻¹, $\Delta F = -61.7$ кДж·моль⁻¹.

§ 6

- 6-1. 0.0075 К·атм⁻¹, 269.4 К.
- 6-2. 27.63 К·атм⁻¹, 383.7 К.
- 6-3. 316.3 К.
- 6-4. 577 мм рт. ст.
- 6-5. 38.1 кДж·моль⁻¹, 28 мм рт. ст.
- 6-6. 45.1 кДж·моль⁻¹, 97°C .
- 6-7. 37.7 кДж·моль⁻¹, 65.2°C .
- 6-8. 28.4 кДж·моль⁻¹, 35°C .
- 6-9. 439 К.
- 6-10. 630 К, 59.1 кДж·моль⁻¹.
- 6-11. Нельзя.
- 6-12. 81.53 кал·моль⁻¹·К⁻¹, 345 К.
- 6-13. 170 К и 1200 Па, 9.1 кДж·моль⁻¹, 53.5 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.
- 6-14. $2.72 \cdot 10^{-4}$ К·Па⁻¹, 73°C .
- 6-15. 40 атм.
- 6-16. 298 Дж, 0.9 атм.

6-19. Увеличится в 1.08 раз.

6-20. 26 мм рт. ст., $1.4 \cdot 10^5$ молекул.

6-21. а) 14.9 см, б) 149 м.

§ 7

7-1. $2.33 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $4.65 \text{ г-экв} \cdot \text{л}^{-1}$, $2.55 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$, 0.044.

7-2. $4.84 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

7-3. 18 см^3 .

7-4. $4.1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$.

7-5. 154 мм рт. ст. (бензол) и 83 мм рт. ст. (толуол), 237 мм рт. ст., 0.65 и 0.35.

7-6. $\Delta_{\text{mix}} S = 5.74 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\Delta_{\text{mix}} G = -1709.4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$,

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0, \Delta_{\text{mix}} V = 0.$$

7-8. $\Delta U = 0$, $\Delta H = 0$, $\Delta S = 12.4 \text{ Дж} \text{ К}^{-1}$, $\Delta G_{298} = -3.7 \text{ кДж}$,

$$\Delta G_{303} = -4 \text{ кДж}.$$

7-9.

$x_{\text{этанол}}(\text{p-p})$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$\gamma_{\text{этанол}}$	–	2.045	1.316	1.068	0.982	1.000
$\gamma_{\text{хлороформ}}$	1.000	1.110	1.333	1.627	1.854	–

7-10.

$x(\text{CS}_2)(\text{p-p})$	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
$\gamma(\text{CS}_2)$	–	2.731	1.845	1.384	1.122	1.000
$\gamma(\text{ацетон})$	1.000	1.054	1.235	1.672	2.756	–

7-11. а) 0.781 (хлороформ) и 0.807 (ацетон); б) 156.5 мм рт. ст.

(хлороформ) и 157.6 мм рт. ст. (ацетон); в) 1.464;

г) 1.87 (хлороформ) и 2.19 (ацетон); д) $-2369 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

7-12. $\ln \gamma_1 = 2A \left[\ln(1 - x_2) + x_2 + \frac{x_2^3}{2} \right].$

7-13. $0.934 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

7-14. $20.4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

7-15. $39.7 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

7-16. $26.01 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, $27.00 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

7-17. 559.3 см^3 воды и 471.6 см^3 этанола.

7-18. $\bar{V}(\text{NaCl}) = 17.483 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, $\bar{V}(\text{H}_2\text{O}) = 18.06 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

7-19. $K = 1.86 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\varepsilon = 0.51 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

7-20. 7.7 атм.

- 7-21. 9.7 атм.
7-22. 0.26°C.
7-23. -0.33°C.
7-24. 0.014 г.
7-25. 128.3 г·моль⁻¹.
7-26. 8.
7-27. 168.7 г·моль⁻¹.
7-28. 7.
7-29. 2.04 моль·кг⁻¹, 41%, -3.8°C.
7-30. 2.5 атм.
7-31. 0.4 мм рт. ст.
7-32. 23.38 мм рт. ст.
7-33. 186.0 мм рт. ст.
7-34. 1.13 моль·кг⁻¹.
7-35. 55.6 г.
7-36. C₃₄H₃₃N₄O₅Fe.
7-37. 3.15 атм, 100.07°C, -0.25°C, 17.49 мм рт. ст.
7-38. 4.62 атм, 100.10°C, -0.37°C, 2306.6 Па.
7-39. 0.259 моль·л⁻¹, 0.260 моль·кг⁻¹, 6.23 атм, 100.13°C, -0.48°C,
17.46 мм рт. ст.

§ 8

- 8-1. 0.22 моль, 22%.
8-2. 4.18·10⁻⁶.
8-3. 81.4.
8-4. 1.46, 0.022.
8-5. 54.2%, 42.6%, 0.35 атм.
8-6. 1.78, 97.3%.
8-7. 2.2, 178.5 кДж·моль⁻¹.
8-8. 9.64 г, 1.191 атм (H₂), 0.033 атм (I₂) и 1.441 атм (HI).
8-9. По 34 об. % H₂O и CO, по 16 об. % H₂ и CO₂.
8-10. -2718 Дж·моль⁻¹.
8-11. 30 атм.
8-12. 1.8 об. %, 0.022 атм.
8-13. 0.363, 5.77·10⁻³, 8046 Па.
8-14. 0.31 атм (NO₂), 0.69 атм (N₂O₄).
8-15. 99%, 7·10⁻⁴ моль·л⁻¹.
8-16. 3550 л, 87.85 мол. % CO₂ и 12.15 мол. % CO.

- 8-17.** 231 атм.
8-18. 14.7%, 0.7 атм.
8-19. Да, нет, нет, да.
8-21. 50.2.
8-23. $-71.9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.
8-24. 0.63.
8-25. а) $25 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, б) $-25 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.
8-28. 3.06 атм (CO), 0.43 атм (H₂O), 2.19 атм (CO₂), 2.19 атм (H₂).
8-29. $-185.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $-6.31 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.
8-30. $1\cdot 10^{-2}$.
8-31. $1.75\cdot 10^{-5}$.
8-33. $K_p = 1.566\cdot 10^{-3}$, $K_c = 3.6\cdot 10^{-7}$, $K_x = 3.9\cdot 10^{-4}$.
8-34. 2.0.
8-35. По 40.12 мол. % *изо*-C₄H₁₀ и C₄H₈, 0.47 мол. % 2,2,3,3-тетраметилбутана и 19.29 мол. % 2,2,4-триметилпентана.
8-36. 10.43 мол. % C₃H₆, 9.29 мол. % *н*-C₆H₁₂, 80.28 мол. % *транс*-C₆H₁₂.
8-39.
$$K_{p1} = \frac{(3x+y)^3(x-y)}{(0.25-x)(0.7-x-y)(1+2x)^2} \left(\frac{p}{p_{\text{ст}}} \right)^2,$$

$$K_{p2} = \frac{(3x+y)y}{(x-y)(0.7-x-y)}. \text{ Увеличивает.}$$
- § 9**
9-1. 0.97.
9-2. 0.95%.
9-3. $0.320 \text{ моль}\cdot\text{кг}^{-1}$.
9-4. $0.2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $0.067 \text{ моль}\cdot\text{кг}^{-1}$.
9-5. $0.9 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.
9-6. $5.56\cdot 10^{-4}$, $8.22\cdot 10^{-2}$.
9-7. $27\gamma_{\pm}^4 m^4$.
9-8. $\frac{1}{m} \left(\frac{a}{4} \right)^{\frac{1}{3}}$.
9-9. $2.96\cdot 10^{-2}$, $7.68\cdot 10^{-7}$.
9-10. $1.30\cdot 10^{-2}$, $2.85\cdot 10^{-8}$.
9-11. 0.964, 0.880, 0.761, 0.880, 0.743.
9-12. 9.6 нм, $-92 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$, 0.96.

9-13. 0.695, 0.913, 0.834.

9-14. 0.806 (0.964).

9-15. а) 1.76; б) 1.82.

9-16. 0.74, 0.74.

9-17. 0.895, 0.367, 0.640, 0.606.

9-19. $56.85 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $1.05\cdot 133.3 \text{ см}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, $1.68\cdot 10^{-5} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

9-20. а) $55.9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$; б) $1.6\cdot 10^{-5} \text{ моль}\cdot\text{кг}^{-1}$.

§ 10

10-1. $5.5\cdot 10^{-6} \text{ см}\cdot\text{м}^{-1}$.

10-2. 2 \AA , $4.3\cdot 10^{-6} \text{ см}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

10-3. $19.9 \text{ см}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, $191.1 \text{ см}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

10-4. $138.3 \text{ см}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

10-5. 0.097.

10-6. $58.6\cdot 10^{-4} \text{ см}\cdot\text{м}^2\cdot\text{г}\cdot\text{экв}^{-1}$, $117.2\cdot 10^{-4} \text{ см}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

10-7. $8.1\cdot 10^{-6} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

10-8. $1.03\cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

10-9. $0.177 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $2.72\cdot 10^{-4} \text{ см}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

10-10. $2.8\cdot 10^{-4} \text{ см}\cdot\text{м}^{7/2}\cdot\text{моль}^{-3/2}$, $144.9\cdot 10^{-4} \text{ см}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

10-11. $0.68\cdot\text{см}\cdot\text{см}^2\cdot\text{л}^{1/2}\cdot\text{моль}^{-3/2}$, $133.3 \text{ см}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

10-12. $282.5 \text{ см}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, $3.4\cdot 10^{-5} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$.

10-14. 0.82, 0.18.

§ 11

11-1. 0.153 В.

11-2. 0.0454 В.

11-3. $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{HCl}_{(\text{aq})} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg} \mid \text{Pt}$.

11-4. $\text{Pt} \mid \text{Zn} \mid \text{ZnCl}_{2(\text{aq})} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag} \mid \text{Pt}$.

11-5. 1.48, 49.15, $8.23\cdot 10^{16}$.

11-6. 0.728 В, $-70.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $2\cdot 10^{12}$, $7\cdot 10^{-7} \text{ моль}\cdot\text{кг}^{-1}$.

11-7. -0.152 В .

11-8. -0.187 В .

11-9. -0.301 В .

11-10. -0.26 В .

11-11. 1.018 В.

11-12. $-198.79 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $-196.46 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $-7.83 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

$\text{Pt} \mid \text{Cd}(\text{Hg}) \mid \text{CdSO}_{4(\text{нас. р-р})} \mid \text{Hg}_2\text{SO}_{4(\text{тв})} \mid \text{Hg}_{(\text{ж})} \mid \text{Pt}$.

11-13. $-209.8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $6.43 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

11-14. 0.491 В.

11-15. $-18.75 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

11-16. 2.0.

11-17. 0.406 В, $4.52 \cdot 10^{-6}$.

11-18. $6.12 \cdot 10^{-13}$, $-72 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

11-19. $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{HCl}_{(\text{aq})} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg} \mid \text{Pt}$.

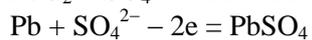
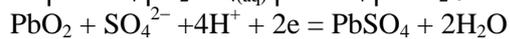
$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\pm}^2}{(p(\text{H}_2)/p_{\text{ст}})^{0.5}} = E^\circ + 0.0207 \text{ (В)}.$$

11-21. -77 мВ .

11-22. 10^{18} .

11-24. -0.014 В .

11-25. $\text{Pb} \mid \text{PbSO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} \mid \text{PbSO}_4 \mid \text{PbO}_2 \mid \text{Pb}$.



$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\pm}^3}, 2.09 \text{ В}.$$

11-26. 1.21 В.