



ЛАНЬ

О. С. Гамеева

СБОРНИК ЗАДАЧ
И УПРАЖНЕНИЙ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ
И КОЛЛОИДНОЙ
ХИМИИ

О. С. ГАМЕЕВА

СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Учебное пособие
Издание шестое, стереотипное



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ · МОСКВА · КРАСНОДАР
2020

УДК 544.77(076.5)
ББК 24.5я723

Г 18 Гамеева О. С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии : учебное пособие для СПО / О. С. Гамеева. — 6-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 192 с. — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-5932-2

Сборник содержит 800 задач и упражнений, относящихся к следующим разделам данного курса: газы и жидкости, первый и второй законы термодинамики, термохимия, фазовые равновесия и растворы, химическое равновесие, химическая кинетика, электрохимия, поверхностные явления, коллоидное состояние вещества. Каждый раздел включает параграфы, в которых кратко излагаются некоторые теоретические вопросы, приводятся формулы, необходимые для решения задач. В разобранных примерах даны методические указания для решения задач и выполнения упражнений. Во многих разделах помещены задачи, представляющие практический интерес. Размерности физических величин даны в Международной системе единиц (СИ), а также применяются несистемные единицы, удобные для характеристики химических процессов с участием небольших количеств веществ и протекающих в малых объемах.

Учебное пособие предназначено для студентов ссузов, обучающихся по специальностям, входящим в УГС «Химические технологии».

УДК 544.77(076.5)
ББК 24.5я723

Обложка
Е. А. БЛАСОВА

© Издательство «Лань», 2020
© О. С. Гамеева, наследники, 2020
© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2020

Предисловие к третьему изданию

В настоящее время «Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии» (2-е изд.) широко используется преподавателями и учащимися многих техникумов страны и по отзывам способствует более глубокому усвоению курса физической и коллоидной химии, а также ряда специальных дисциплин.

Приведенные в каждой главе краткие теоретические сведения и методические указания в примерах решения типичных задач облегчают работу учащихся на уроках и при выполнении ими домашних заданий, а также оказывают большую помощь учащимся-заочникам в самостоятельном изучении курса. Настоящее издание построено по такому же принципу, как и предыдущее. Однако часть однотипных задач заменена на более интересные в практическом отношении. Большое количество приведенных задач требует при решении использования справочной литературы или сравнения результатов вычислений с табличными значениями.

В 3-м издании учтено изменение ГОСТов на размерность и обозначение некоторых физических величин, использована новая терминология химических соединений, предусмотрено более точное вычисление э. д. с. гальванических элементов с учетом активности ионов, исправлены опечатки и неточности, допущенные во 2-м издании.

Автор весьма признателен ассистенту кафедры химии Днепропетровского горного института С. А. Чудному, оказавшему большую помощь в подборе новых задач и оформлении рукописи 3-го издания сборника. Автор выражает глубокую благодарность преподавателю Новомосковского химико-механического техникума Т. П. Шаминой за внимательное рецензирование данного издания сборника и высказанные ею ценные предложения по улучшению данного учебного пособия.

Автор

Глава I

ГАЗЫ И ЖИДКОСТИ

1. Законы идеального газа

Состояние газа можно охарактеризовать тремя параметрами: температурой, давлением и объемом.

Единицей измерения термодинамической температуры T в Международной системе единиц СИ является 1 кельвин (К). Для выражения результатов практических измерений температуры t применяется градус Цельсия ($^{\circ}\text{C}$) — единица температуры Международной практической температурной шкалы:

$$1 \text{ градус Цельсия } (^{\circ}\text{C}) = 1 \text{ К.}$$

Температура по Международной термодинамической и Международной практической шкалам может быть выражена как в градусах Цельсия, так и Кельвина. Соотношение между данными шкалами выражается уравнением $T = t + 273,15$, или $T \approx t + 273$.

Давление газа p в системе СИ выражается в паскалях. Паскаль — это давление, при котором на площадь 1 м^2 действует сила в один ньютон (1Н):

$$p = 1 \text{ Н/1 м}^2 = \text{Н/м}^2 = 1 \text{ Па (паскаль).}$$

В качестве единицы объема в системе СИ принят кубический метр (м^3). Допускается применение дольных и кратных единиц (дм^3 , см^3 , мм^3). В химии в качестве единицы объема используется литр (л):

$$л = 1,000028 \text{ дм}^3 = 1,000028 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

При вычислениях с точностью до четвертого знака можно считать, что $1 \text{ л} \approx 1 \text{ дм}^3 \approx 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Температура 0°C (273 К) и давление $101\,325 \text{ Па}$ характеризуют нормальные условия для газа (н. у.). Объем, занимаемый газом при этих условиях, обозначают через v_0 .

В производственных условиях довольно часто приходится иметь дело с газами, находящимися при низких давлениях и высоких температурах. В этом случае при расчетах без больших погрешностей можно использовать простые закономерности, установленные для идеальных газов.

Для данной массы газа при постоянной температуре произведения давления (p) на объем (v) есть величина постоянная (закон Бойля — Мариотта), или при постоянной температуре объемы данной массы газа обратно пропорциональны давлениям, под которыми находится газ:

$$p_1/p_2 = v_2/v_1. \quad (\text{I.1})$$

Плотности газа ρ и его концентрации C при постоянной температуре прямо пропорциональны давлениям:

$$\rho_1/\rho_2 = p_1/p_2, \quad (\text{I.2})$$

$$C_1/C_2 = p_1/p_2. \quad (\text{I.3})$$

При постоянном давлении объемы данной массы газа прямо пропорциональны абсолютным температурам (закон Гей-Люссака). При постоянном объеме давления данной массы газа прямо пропорциональны абсолютным температурам (закон Шарля):

$$v_1/T_1 = v_2/T_2 = v_3/T_3 = \dots = v_k/T_k; \quad (I.4)$$

$$p_1/T_1 = p_2/T_2 = p_3/T_3 = \dots = p_k/T_k. \quad (I.5)$$

Плотности и концентрации газа, находящегося под постоянным давлением, изменяются обратно пропорционально абсолютным температурам:

$$\rho_1/\rho_2 = T_2/T_1, \quad (I.6)$$

$$C_1/C_2 = T_2/T_1. \quad (I.7)$$

Пример 1. Газ под давлением $1,2 \cdot 10^5$ Па занимает объем 4,5 л. Каково будет давление, если, не изменяя температуры, увеличить объем до $0,0055$ м³?
Решение. Дано *:

$$p_1 = 1,2 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$v_1 = 4,5 \text{ л} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

$$v_2 = 0,0055 \text{ м}^3$$

$$t = \text{const}$$

Используем формулу закона

Бойля — Мариотта (I.1)

$$p_1/p_2 = v_2/v_1, \text{ откуда}$$

$$p_2 = p_1 v_1 / v_2;$$

$$p_2 = \frac{1,2 \cdot 10^5 \cdot 4,5 \cdot 10^{-3}}{0,0055} = 9,8 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Пример 2. При 37°C объем газа равен $0,5$ м³. Какой объем займет газ при 100°C , если давление останется постоянным?

Решение. Определяем объем газа, применяя закон Гей-Люссака (I.4):

$$v_2 = v_1 T_2 / T_1.$$

В градусах термодинамической шкалы температура равна:

$$T_1 = 37 + 273 = 310 \text{ К}, \quad T_2 = 100 + 273 = 373 \text{ К},$$

$$v_2 = \frac{0,5 \cdot 373}{310} = 0,60 \text{ м}^3.$$

Пример 3. При н. у. концентрация метана равна $0,0447$ кмоль/м³. Вычислить, при какой температуре и нормальном давлении масса 10 м³ метана будет равна 8 кг?

Решение. Из соотношения (I.7) определяем T :

$$T = C_0 T_0 / C; \quad T_0 = 273 \text{ К}.$$

Число киломолей метана равно $8/16 = 0,5$, а концентрация $C = 0,5/10 = 0,05$ кмоль/м³;

$$T = 0,0447 \cdot 273 / 0,05 = 244 \text{ К}; \quad t = 244 - 273 = -29^\circ\text{C}.$$

* При решении задач условие следует записывать в сокращенном виде, как показано в этом примере. В дальнейшем сокращенная запись условий не приводится.

ЗАДАЧИ

1. Вычислить объем дымовых газов при нормальном давлении, если их объем при давлении $9,888 \cdot 10^4$ Па и постоянной температуре равен 10 м^3 .

2. При н. у. 1 кг воздуха занимает объем $0,773 \text{ м}^3$. Каков будет объем этого же количества воздуха при $93\,280$ Па и 0°С ?

3. Объем азота под давлением $2,25 \cdot 10^5$ Па равен 125 л. Под каким давлением объем станет 10 м^3 ? Температура газа постоянна.

4. Давление газа, занимающего объем $2,6 \text{ м}^3$, равно $1,5 \cdot 10^5$ Па. Каким станет давление, если, не изменяя температуры, сжать газ до 500 л?

5. В стальном баллоне емкостью 12 л находится кислород под давлением $1,418 \cdot 10^7$ Па и при 0°С . Какой объем (м^3) займет это количество кислорода при н. у.?

6. Определить начальный объем и начальное давление газа, исходя из следующих опытных данных: при изменении давления на $2 \cdot 10^5$ Па объем газа изменяется на 3 л, а при изменении давления на $5 \cdot 10^5$ Па — на 5 л. Температура газа во время опыта не изменялась.

7. При н. у. плотность ацетилена $1,16 \text{ кг/м}^3$. Определить плотность этого же газа под давлением $1,216 \cdot 10^6$ Па и 0°С .

8. При н. у. плотность азота $1,251 \text{ кг/м}^3$. Какое давление необходимо приложить, чтобы плотность этого газа при 0°С стала 5 кг/м^3 ?

9. Под каким давлением находится кислород, если плотность его при 0°С равна $6,242 \text{ кг/м}^3$? Плотность кислорода при н. у. $1,429 \text{ кг/м}^3$.

10. При 0°С и $4,558 \cdot 10^5$ Па плотность азота $5,625 \text{ кг/м}^3$. Какова плотность азота при 0°С и $1,165 \cdot 10^6$ Па?

11. Масса 1 м^3 воздуха при н. у. $1,293$ кг. Какова масса этого же объема воздуха при 435 Па и 0°С ?

12. Масса 1 м^3 сухого коксового газа при н. у. $0,480$ кг. Какова масса этого же объема газа под давлением $93\,300$ Па и при 0°С ?

13. Масса 1 м^3 сухого доменного газа при н. у. $1,24$ кг. Какова масса этого же объема газа при 0°С и $1,566 \cdot 10^5$ Па?

14. Под давлением $6,078 \cdot 10^5$ Па $2,4$ кг кислорода занимают объем 3 м^3 . Вычислить давление, при котором концентрация кислорода равна $0,1 \text{ кмоль/м}^3$. Температура постоянна.

15. Под давлением $101\,325$ Па и при 0°С концентрация метана $0,04472 \text{ кмоль/м}^3$. Под каким давлением масса 4 м^3 метана при 0°С составит 32 кг?

16. При 17°С газ занимает объем 680 м^3 . Какой объем займет этот же газ при 100°С , если давление его останется неизменным?

17. Во сколько раз увеличится объем газа при постоянном давлении, если повысить температуру от 0 до 280°С ?

18. Коксовый газ выходит из подводного пространства камер коксовых печей со средней температурой 700°С . Какой объем займет 1 м^3 этого газа при охлаждении в газосборнике до 80°С при

том же давлении? (Конденсацией некоторых продуктов пренебречь.)

19. Воздух в регенераторе мартеновской печи нагревается от 20 до 1000°C при постоянном давлении. Определить, во сколько раз при этом увеличится объем воздуха?

20. За 1 с при 400°C и некотором давлении через дымовую трубу проходит 300 м^3 дымовых газов. Определить их объем за это время при нормальной температуре и постоянном давлении.

21. При 27°C объем газа 16 м^3 . До какой температуры нужно нагреть газ при постоянном давлении, чтобы объем его увеличился до 20 м^3 ?

22. При 17°C газ занимает объем $68,25\text{ м}^3$. До какой температуры нужно охладить газ при постоянном давлении, чтобы его объем стал $50,42\text{ м}^3$?

23. Сжатый воздух в баллоне имеет температуру 15°C . Во время пожара температура воздуха в баллоне поднялась до 450°C . Взорвется ли баллон, если при этой температуре он может выдержать давление не более $9,8 \cdot 10^6\text{ Па}$? Начальное давление $4,8 \cdot 10^6\text{ Па}$.

24. При 17°C давление газа в закрытом сосуде $95\,940\text{ Па}$. На сколько понизится давление, если охладить газ до -50°C ?

25. Давление газа в закрытом сосуде при 31°C равно $1,12 \times 10^5\text{ Па}$. До какой температуры нужно охладить газ, чтобы давление его стало нормальным?

26. Стальной баллон наполнен азотом при давлении $1,317 \times 10^7\text{ Па}$ и 18°C . При какой температуре давление азота достигнет рабочего давления $1,52 \cdot 10^7\text{ Па}$?

27. Давление кислорода в баллоне при 15°C равно $1,255 \cdot 10^7\text{ Па}$. На сколько понизится давление газа, если охладить баллон до -33°C ?

28. Давление газа в баллоне при 17°C равно $1,52 \cdot 10^7\text{ Па}$. При какой температуре оно будет составлять 60% от первоначального?

29. При 17°C давление газа в баллоне составляло $1,255 \cdot 10^7\text{ Па}$. На сколько понизилась температура газа, если установившееся давление стало на 35% ниже первоначального?

30. Во сколько раз уменьшится давление в сосуде, если охладить газ от 200 до -50°C ?

31. Плотность газообразного хлора при н. у. $3,124\text{ кг/м}^3$. Вычислить плотность хлора, принимая его за идеальный газ, при 37°C и том же давлении.

32. Плотность оксида углерода при 80°C и нормальном давлении $0,967\text{ кг/м}^3$. Определить плотность его при н. у.

33. Открытый сосуд нагрет до 727°C . Какая часть воздуха по массе осталась в нем по сравнению с тем количеством, какое было в сосуде при 0°C ? Расширением сосуда пренебречь.

34. Вычислить, до какой температуры нужно нагреть газ, находящийся в открытом сосуде при 15°C , чтобы в нем осталась $\frac{1}{4}$ первоначального количества. Расширение сосуда во внимание не принимать.

35. При давлении $2,026 \cdot 10^5$ Па и 0°C концентрация азота $0,08944$ кмоль/ м^3 . Вычислить, при какой температуре и том же давлении масса 3 м^3 азота будет равна $8,4$ кг.

36. При давлении $3,039 \cdot 10^5$ Па и 0°C концентрация оксида углерода $0,1342$ кмоль/ м^3 . Вычислить, при какой температуре и том же давлении масса 2 м^3 этого газа будет $5,6$ кг.

37. При некотором давлении концентрация кислорода равна $0,1$ кмоль/ м^3 . Вычислить, какая при этом была температура, если при 0°C и том же давлении концентрация кислорода составляла $0,471$ кмоль/ м^3 .

2. Уравнение состояния идеального газа

Зависимость между объемами, давлениями и температурами для одной и той же массы газа выражается уравнением

$$p_1 v_1 / T_1 = p_2 v_2 / T_2 = p_3 v_3 / T_3 = \dots, \quad (\text{I.8})$$

где v_1 — объем газа при температуре T_1 и давлении p_1 , м^3 ; v_2 — объем газа при температуре T_2 и давлении p_2 , м^3 ...;

или

$$p_1 v'_1 / T_1 = p_2 v'_2 / T_2 = p_3 v'_3 / T_3 = \dots, \quad (\text{I.9})$$

где v'_1, v'_2, v'_3 — удельные объемы газа, $\text{м}^3/\text{кг}$.

Уравнение (I.9) можно представить следующим образом: $p_1 / \rho_1 T_1 = p_2 / \rho_2 T_2$. Следовательно:

$$\rho_2 = \rho_1 \frac{p_2}{p_1} \frac{T_1}{T_2}. \quad (\text{I.10})$$

Уравнение (I.10) позволяет вычислить плотность газа при любых условиях, если известна величина плотности газа при определенных условиях. Уравнение (I.8) часто применяют для приведения объема газа к н. у., если объем его при каких-либо значениях p и t известен:

$$p_0 v_0 / T_0 = p v / T. \quad (\text{I.11})$$

В расчетах часто используется закон Авогадро и следствие, вытекающее из этого закона. В равных объемах различных газов при одинаковых температуре и давлении содержится одно и то же число молекул (закон Авогадро). Установлено, что моль любого вещества содержит одинаковое число молекул, равное постоянной Авогадро $N_A = 6,025 \cdot 10^{23}$ молекул·моль $^{-1}$. Поэтому объем 1 моля любого вещества, находящегося в состоянии идеального газа при одинаковых t и p , имеет одну и ту же величину. Так, при н. у. объем 1 кмоль равен $22,414 \text{ м}^3$ ($\sim 22,4 \text{ м}^3$), а объем 1 моля вещества в газообразном (идеальном) состоянии при этих же условиях составляет $22,4 \text{ л}$ ($\sim 0,02240 \text{ м}^3$) (следствие закона Авогадро). Плотность газа ($\text{кг}/\text{м}^3$) при н. у.

$$\rho_0 = M / 22,4. \quad (\text{I.12})$$

Пользуясь формулой (I.12), можно определить удельный объем любого газа ($\text{м}^3/\text{кг}$) при н. у.:

$$v'_0 = 22,4/M. \quad (\text{I.13})$$

При расчетах газов и газовых смесей широко пользуются уравнением состояния Клапейрона — Менделеева, выведенным на основе объединенного уравнения (I.8) с применением закона Авогадро:

$$pV = RT, \quad (\text{I.14})$$

где V — объем одного киломоля идеального газа при давлении p (Па) и температуре T (К), м^3 ; R — молярная газовая постоянная, не зависящая от природы газа. Для n киломолей идеального газа уравнение состояния (I.14) записывается так:

$$pv = nRT, \quad (\text{I.15})$$

где $v = nV$ — объем n киломолей газа при давлении p и температуре T ; $n = m/M$, где m — масса газа, кг; M — масса одного киломоля газа;

$$pv = mRT/M. \quad (\text{I.16})$$

В системе СИ $R = 8,314 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль · К) или $R = 8,314$ Дж/(моль · К). Газовую постоянную, отнесенную к 1 кг газа, определяют из уравнения

$$R' = R/M = 8,314 \cdot 10^3/M. \quad (\text{I.17})$$

Пример 1. При 22°C и $95\,940$ Па объем кислорода равен 20 л. Рассчитать объем этого газа при н. у. Какова плотность кислорода при заданных условиях? Решение. Из уравнения (I.11) определяем объем кислорода при н. у.:

$$v_0 = \frac{pvT_0}{p_0T} = \frac{95\,940 \cdot 20 \cdot 273}{101\,325(273 + 22)} = 17,5 \text{ л.}$$

Плотность кислорода при н. у. согласно (I.12)

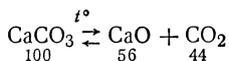
$$\rho_0 = M_{\text{O}_2}/22,4 = 32/22,4 = 1,428 \text{ кг/м}^3.$$

Используем (I.10) для нормальных и заданных условий:

$$\rho = \rho_0 \frac{p}{p_0} \cdot \frac{T_0}{T} = 1,428 \frac{95\,940}{101\,325} \cdot \frac{273}{295} = 1,252 \text{ кг/м}^3.$$

Пример 2. Сколько кубических метров диоксида углерода, измеренных при 22°C и $99\,280$ Па, можно получить при обжиге 1000 кг известняка с содержанием 90% CaCO_3 (в масс. долях, %)?

Решение. В 1000 кг известняка содержится 900 кг CaCO_3 (остальное приходится на долю различных примесей). По уравнению реакции



рассчитываем массу полученного диоксида углерода:

$$m_{\text{CO}_2} = 44 \cdot 900/100 = 396 \text{ кг.}$$

Определяем объем CO_2 при указанных условиях по уравнению (I.16):

$$v = \frac{m_{\text{CO}_2} RT}{M_{\text{CO}_2} p} = \frac{396,8 \cdot 314 \cdot 10^3 \cdot 295}{44 \cdot 99 \cdot 280} = 222,3 \text{ м}^3.$$

Пример 3. При 27°C и $106\,600 \text{ Па}$ масса 380 см^3 газа равна $0,4550 \text{ г}$. Определить молекулярную массу (кг) и его плотность при 50°C и том же давлении. Решение. Из уравнения (I.16), выразив все величины в системе СИ, находим

$$M = \frac{mRT}{pv} = \frac{0,4550 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 300}{106\,600 \cdot 380 \cdot 10^{-6}} = 28,00 \text{ кг}.$$

Плотность газа при н. у. согласно (I.12)

$$\rho_0 = 28,00/22,4 = 1,250 \text{ кг/м}^3.$$

Плотность газа при 50°C рассчитываем по формуле (I.6):

$$\rho = \rho_0 T_0/T = 1,250 \cdot 273/323 = 1,057 \text{ кг/м}^3.$$

ЗАДАЧИ

38. Привести к н. у. газ, который при -33°C и $4,052 \cdot 10^5 \text{ Па}$ занимает объем 12 м^3 .

39. При н. у. объем газа равен 82 м^3 . Какой объем займет это же количество газа при -15°C и $99\,280 \text{ Па}$?

40. В газовый холодильник коксовый газ поступает при 80°C и $100\,600 \text{ Па}$. Какой объем будет занимать 1 м^3 этого газа при н. у.?

41. В газовый холодильник коксовый газ поступает при 80°C и $100\,600 \text{ Па}$, а выходит при 35°C и $92\,280 \text{ Па}$. Во сколько раз изменится объем этого газа?

42. В подогреватель поступает коксовый газ из электрофильтра при 50°C и $120\,900 \text{ Па}$. Здесь он подогревается до 70°C . Вычислить объемы поступающего и выходящего газа при данной температуре и давлении, если объем его при н. у. составляет $37\,500 \text{ м}^3$.

43. При 20°C и $98\,600 \text{ Па}$ объем водорода равен $2,5 \text{ м}^3$. Рассчитать объем этого газа при н. у. Определить плотность водорода при заданных температуре и давлении.

44. Какой объем коксового газа будет поступать в эксгаустер при следующих условиях всасывания: температура 35°C , давление $97\,270 \text{ Па}$, объем газа при н. у. $40\,900 \text{ м}^3$? Какова плотность коксового газа при заданных условиях? Газовую постоянную коксового газа (R') принять равной $721 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$.

45. При 15°C и $100\,500 \text{ Па}$ объем воздуха равен 15 л . Вычислить объем этого количества воздуха при н. у. и его плотность при заданных температуре и давлении. Газовую постоянную воздуха (R') принять равной $287,0 \text{ Дж/(кг} \cdot \text{К)}$.

46. При н. у. объем газа равен 100 м^3 . До какой температуры нужно нагреть этот газ, чтобы при $9,852 \cdot 10^4 \text{ Па}$ объем его стал равен 122 м^3 ?

47. Определить, во сколько раз увеличится объем оболочки стратостата при подъеме, если температура при старте была -10°C ,

давление $1,02 \cdot 10^5$ Па; на высоте 22 км температура стала -55°C , а давление 5332 Па?

48. Сероводород при -7°C и 97 270 Па занимает объем $52,71 \text{ м}^3$. При каком давлении он займет объем $45,84 \text{ м}^3$, если температура повысится до 16°C ?

49. До какой температуры нужно нагреть диоксид углерода, чтобы при $2,253 \cdot 10^5$ Па он занял объем 137 м^3 , если при 15°C и 100 600 Па его объем равен 290 м^3 ?

50. До какой температуры нужно охладить воздух, чтобы при $1,255 \cdot 10^5$ Па он занял объем 150 л, если при 10°C и $9,684 \cdot 10^4$ Па его объем 275 л?

51. Какой объем аммиака может быть получен при разложении 1 кг чистого нитрида кальция (Ca_3N_2) водой при н. у.?

52. Какой объем ацетилену при н. у. получится при взаимодействии с водой 10 кг карбида кальция, содержащего 10% примесей?

53. Сколько килограммов паров эфира (C_2H_5)₂O содержится в 1 м^3 воздуха, насыщенного парами эфира при 20°C ? Давление паров эфира при данной температуре 58 950 Па.

54. Определить массу паров свинца в камере объемом 12 м^3 при 1640°C . Давление паров свинца при этой температуре 8941 Па.

55. Сколько граммов хлорпикрина CCl_3NO_2 выпадает в виде тумана, если 1 м^3 воздуха, насыщенного парами хлорпикрина при 30°C охладить до 15°C ? Давления паров хлорпикрина при 30 и 15°C соответственно равны 4105 и 1852 Па.

56. Сколько граммов водяного пара содержится в комнате размером $12 \times 6 \times 4 \text{ м}^3$ при 20°C , если относительная влажность* 60%? Давление насыщенного пара воды при этой температуре 2337 Па.

57. Давление пара нафталина при 80°C равно 1040 Па. Какой объем воздуха, измеренный при 22°C и 99 950 Па, необходимо пропустить над 5 г нафталина при 80°C и этом же давлении, чтобы вызвать полное испарение нафталина?

58. Давление пара иода при 137°C равно 26 660 Па. Какой объем воздуха, измеренный при 20°C и 101 600 Па, необходимо пропустить над 10 г иода при 137°C и этом же давлении, чтобы вызвать полную возгонку иода?

59. При запуске первого спутника Земли использовалось устройство, испаряющее 1 кг натрия. Какой объем занимали пары натрия в верхних слоях атмосферы при температуре -73°C и давлении 1330 Па?

60. На некоторой высоте давление воздуха $3,059 \cdot 10^4$ Па, а температура -43°C . Какова плотность воздуха на этой высоте?

61. Баллон с кислородом вместимостью 20 л находится под давлением $1 \cdot 10^7$ Па при 15°C . После израсходования части кислорода давление понизилось до $7,6 \cdot 10^6$ Па, а температура — до 10°C . Определить массу израсходованного кислорода.

* Относительная влажность — это отношение давления водяного пара, содержащегося в воздухе, к давлению насыщенного пара при данной температуре (выражают в процентах).

62. Из баллона вместимостью 900 л сжатый воздух выпускают в атмосферу. Начальная температура 27°C , а давление в баллоне $9,32 \cdot 10^6$ Па. Определить массу выпущенного воздуха, если после выпуска давление стало $4,22 \cdot 10^6$ Па, а температура воздуха снизилась до 17°C .

63. Какое количество гелия потребуется для наполнения оболочки стратостата вместимостью 1 м^3 при 27°C и нормальном давлении? Как изменится объем этого газа на некоторой высоте, когда давление станет $13\,320$ Па, а температура понизится до -50°C ?

64. Газометр емкостью 15 л наполнен водородом. При 27°C давление в нем равно $99,540$ кПа. Определить массу водорода, принимая во внимание, что давление водяного пара при этой температуре $3,598$ кПа.

65. Наивысшая температура в газгольдере летом 40°C , наименьшая зимой -30°C . На сколько больше (по массе) метана в газгольдере вместимостью 2000 м^3 зимой, чем летом, при нормальном давлении?

66. Определить давление кислорода, если 40 кг его находятся в газгольдере объемом 20 м^3 при -13°C .

67. Над бензолом при 0°C медленно пропущено 15 л воздуха, в результате чего произошло испарение $1,799$ г бензола. Вычислить давление паров бензола при данной температуре.

68. В газгольдере имеется 2500 м^3 водорода под давлением $106\,400$ Па при 27°C . Сколько баллонов вместимостью 25 л каждый можно наполнить водородом при той же температуре, но под давлением $1,418 \cdot 10^7$ Па?

69. Сколько кубических метров диоксида углерода при 27°C и 10^5 Па можно получить при обжиге 250 кг известняка с содержанием 89% CaCO_3 ?

70. Сколько кубических метров водорода при 125°C и $9,57 \times 10^4$ Па образуется при взаимодействии 250 кг железа с водяным паром по уравнению реакции $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} (\text{пар}) = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \uparrow$?

71. Сколько литров водорода, измеренных при 20°C и нормальном давлении, получится при взаимодействии 100 г цинка с серной кислотой?

72. Сколько литров ацетилену при 17°C и $95\,940$ Па можно получить из 2 кг карбида кальция, если примеси посторонних веществ в нем составляют 20% ?

73. При взаимодействии азота с раскаленным металлическим кальцием образуется нитрид кальция $3\text{Ca} + \text{N}_2 = \text{Ca}_3\text{N}_2$. Какой объем азота при 27°C и $111\,900$ Па вступит в реакцию с $0,8000$ г кальция?

74. При взаимодействии $1,5$ т кристаллической соды, содержащей $2,2\%$ примесей, с CO_2 образовался гидрокарбонат натрия по уравнению реакции



Какой объем CO_2 потребовался для этого, если потери составили 2% (по объему)? Температура 17°C , давление $99\,280$ Па.

75. Навеска калийной селитры 0,5436 г была разложена в нитрометре при 17° С и 103 100 Па. При этом выделилось 96 см³ оксида азота (II). Определить процентное содержание N₂O₅ в селитре.

76. Из навески известняка 0,4410 г было получено 84 см³ диоксида углерода при 17° С и нормальном давлении. Определить процентное содержание CaCO₃ в известняке.

77. Сколько кубических метров диоксида углерода при 817° С и 95 940 Па можно получить из 1600 кг доломита (CaCO₃·MgCO₃)? Примеси посторонних веществ составляют 8%.

78. Масса 200 см³ газа при н. у. 0,2320 г. Определить молекулярную массу (кг) газа.

79. При 17° С и 104 000 Па масса 624 см³ газа составляет 1,560 г. Определить молекулярную массу газа (кг).

80. Вычислить молекулярную массу газа (кг), зная, что масса 380 см³ его паров при 97° С и давлении 98 600 Па равна 1,9 г.

81. При 39° С и 98 740 Па масса 640 см³ газа равна 1,73 г. Вычислить молекулярную массу (кг) газа и его плотность при 20° С.

82. Рассчитать молекулярную массу (кг) газа и его плотность при 25° С, если 3,5 г его при 0° С и 25 310 Па занимают объем 11 200 см³.

83. Вычислить молекулярную массу (кг) газа и его плотность при 40° С, если 24 г его при 0° С и 2,026·10⁵ Па занимают объем 5,6 л.

84. Объем 0,93 г паров ацетона (СН₃)₂СО при 87° С и 9,59×10⁴ Па равен 500 см³. Вычислить молярную газовую постоянную R [Дж/(кмоль·К)] и относительную ошибку опыта.

85. Объем 1,34 г паров хлороформа СНСl₃, измеренный при 91° С и 9,7·10⁴ Па, равен 350 см³. Вычислить молярную газовую постоянную R [Дж/(кмоль·К)] и относительную ошибку опыта.

86. Рассчитать относительную плотность по воздуху (d) при н. у. для газов: метана, азота и хлора.

87. Определить число молекул в 1 см³ бензола, воды и ацетона при 20° С. Какова масса одной молекулы каждой из этих жидкостей? Плотности жидкостей найти в справочнике.

3. Скорость движения молекул газа

Молекулы газа, непрерывно сталкиваясь друг с другом и со стенками сосуда, движутся с различными скоростями ($u_1, u_2, u_3, \dots, u_n$) и распределяются по скоростям движения в соответствии с законом распределения Максвелла. В кинетической теории газов пользуются величинами средней арифметической \bar{u}_a и средней квадратичной скорости \bar{u} . Средние скорости \bar{u}_a и \bar{u} зависят от природы газа, изменяются с температурой и вычисляются по формулам

$$\bar{u}_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (I.18)$$

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}, \quad (I.19)$$

где M — молекулярная масса газа; R — молярная газовая постоянная; T — абсолютная температура газа.

Пример. Вычислить среднюю арифметическую скорость движения молекул кислорода при 600°C (873 K).

Решение. Используем формулу (I.18):

$$\bar{u}_a = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 873}{3,14 \cdot 32}} = 760,2 \text{ м/с.}$$

ЗАДАЧИ

88. Вычислить среднюю арифметическую скорость движения молекул хлора при 0°C .

89. Вычислить среднюю арифметическую скорость движения молекул кислорода при 17°C .

90. Вычислить среднюю арифметическую скорость движения молекул диоксида углерода при 100°C .

91. Вычислить среднюю арифметическую скорость движения молекул водорода при 20°C . При какой температуре такую же скорость будут иметь молекулы гелия?

92. Сравнить между собой средние арифметическую и квадратичную скорости движения молекул водяного пара при 127°C .

93. Какова средняя квадратичная скорость движения молекул кислорода при 20°C ?

94. Чему равна средняя квадратичная скорость движения молекул метана при 500°C ? При какой температуре такую же скорость будут иметь молекулы кислорода?

95. Вычислить среднюю квадратичную скорость движения молекул водорода при 20°C . При какой температуре средняя арифметическая скорость движения молекул достигнет этой величины?

96. Сравнить между собой средние квадратичные скорости движения молекул кислорода при -100 , 0 и $+100^\circ\text{C}$.

97. Вычислить при 0°C соотношение средних квадратичных скоростей движения молекул водорода и хлора.

98. Вычислить среднюю квадратичную скорость движения атомов серебра при 1200°C и сравнить с экспериментальной величиной 580 м/с .

99. Вычислить среднюю квадратичную скорость движения атомов железа при 1800°C . При какой температуре средняя арифметическая скорость движения атомов железа достигнет этого значения?

100. Вычислить, во сколько раз отличаются друг от друга средние квадратичные скорости движения молекул бензола и толуола при 135°C .

101. При какой температуре средняя арифметическая скорость движения молекул оксида углерода будет равна 900 м/с ?

102. При какой температуре средняя арифметическая скорость движения молекул водорода станет равной 1500 м/с ?

103. При 51°C средняя квадратичная скорость движения молекул водорода равна 2000 м/с . На сколько градусов необходимо по-

высить температуру, чтобы скорость движения молекул данного газа возросла на 3%?

104. При какой температуре средняя квадратичная скорость движения молекул сероводорода станет равной 800 м/с?

105. При 103°С средняя квадратичная скорость движения молекул ацетилена 600 м/с. На сколько градусов надо охладить ацетилен, чтобы скорость движения его молекул понизилась на 15%?

106. При каких температурах средняя арифметическая и средняя квадратичная скорости движения молекул аммиака достигнут 600 м/с?

4. Неидеальные газы

Законы идеальных газов, следствия, вытекающие из этих законов, и уравнения состояния (I.15), (I.16) часто используют в различных теххимических расчетах. Однако хорошее совпадение вычисленных результатов с опытными данными наблюдается лишь в ограниченной области температур и давлений. Газы, находящиеся в условиях, для которых неприменимы законы идеальных газов и уравнения газового состояния (I.15), (I.16), называются реальными или неидеальными. Параметры состояния p , V , T таких газов для 1 кмоль связаны между собой уравнением Ван-дер-Ваальса

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \quad (\text{I.20})$$

где p — давление, Па; V — объем 1 кмоль газа, м³; a — постоянная, учитывающая взаимное притяжение молекул газа, Дж·м³/кмоль²; b — постоянная, учитывающая собственный объем молекул, м³/кмоль. Постоянные a и b зависят от природы газа. Значения a и b для ряда газов приводятся в справочных таблицах (см. приложение, табл. 1).

Уравнение Ван-дер-Ваальса достаточно точно (точнее, чем уравнение состояния идеального газа) характеризует состояния реальных газов при температурах выше критических и объемах одного киломоля не менее 0,3 м³. В области температур ниже критических и при объемах одного киломоля менее 0,3 м³ уравнение (I.20) неприменимо. В этих условиях пользуются уравнением Менделеева — Клапейрона (I.14) с введением поправочного коэффициента z_c , называемого коэффициентом (или фактором) сжимаемости газа:

$$pV = z_c RT, \quad (\text{I.2})$$

откуда $z_c = pV/RT$.

Коэффициент сжимаемости z_c представляет собой функцию приведенного давления π и приведенной температуры τ :

$$\pi = p/p_{кр}; \quad \tau = T/T_{кр}, \quad (\text{I.22})$$

где p — давление газа; T — абсолютная температура газа; $p_{кр}$ — критическое давление газа; $T_{кр}$ — критическая температура газа.

Коэффициент сжимаемости определяют или графическим путем или рассчитывают, используя таблицу значений z_c (см. приложение, табл. 2).

Пример 1. Рассчитать давление, оказываемое 1 кмоль диоксида углерода при 50°C , объемом которого 1 м³, по уравнениям Ван-дер-Ваальса и Менделеева — Клапейрона. Сопоставить полученные результаты.

Решение. Из уравнения (I.20) получаем

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}; \quad T = 273 + 50 = 323 \text{ К.}$$

Константы a и b для CO_2 находим в табл. 1 приложения:

$$p = \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 323}{1 - 0,0427} - \frac{0,365}{1} = 2804999,6 \text{ Па} \approx 2805 \text{ кПа.}$$

Из уравнения (I.14)

$$p = \frac{RT}{V} = \frac{8,314 \cdot 10^3 \cdot 323}{1} = 2685000 \text{ Па} = 2685 \text{ кПа.}$$

Расхождение в результатах составляет 4,27%. При таком большом давлении диоксид углерода отклоняется от идеального состояния и более точные результаты получаются при вычислении с использованием уравнения Ван-дер-Ваальса.

Пример 2. Определить объем 1 кмоль водорода при -100°C и $3,888 \cdot 10^7$ Па.

Решение. При таком высоком давлении и низкой температуре уравнения Менделеева — Клапейрона (I.14) и Ван-дер-Ваальса (I.20) неприменимы. В данном случае следует воспользоваться уравнением (I.21). Из этого уравнения $V = z_c RT/p$; $T = 273,2 - 100 = 173,2$ К. Вычисляем π и τ по уравнениям (I.22). Значения критического давления и критической температуры для водорода находим по «Краткому справочнику физико-химических величин» (под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. М. — Л., Химия, 1974, с. 111, табл. 45)

$$\pi = \frac{3,888 \cdot 10^7}{1,296 \cdot 10^6} = 30; \quad \tau = \frac{173,2}{33,3} = 5,20.$$

Из табл. 2 приложения находим, что при $\pi=30$ и $\tau=5,0$ $z_c=1,57$, а при $\pi=30$ и $\tau=6,0$ $z_c=1,50$. Из приведенных данных следует, что при возрастании τ на 1 при одном и том же приведенном давлении z_c уменьшается на 0,07. При возрастании τ на 0,2 z_c уменьшается на $0,07 \cdot 0,2 = 0,014$. Следовательно, при $\pi=30$ и $\tau=5,20$ $z_c=1,57 - 0,014 = 1,556$. Тогда

$$V = \frac{1,556 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 173,2}{3,888 \cdot 10^7} = 0,05764 \text{ м}^3 (57,64 \text{ л}).$$

ЗАДАЧИ

107. Вычислить давление, которое создает 1 кмоль диоксида серы, находящегося в объеме 10 м³ при 100°C , используя для этого уравнения состояния идеального и реального газов. Сопоставить полученные результаты и сделать заключение о возможности применения в расчетах при заданных условиях уравнения Менделеева — Клапейрона.

108. Вычислить давление 1 кмоль водорода, занимающего при 0°C объем 448 л. Использовать для расчетов уравнения состояния идеального и реального газов. Сравнить полученные результаты в том и другом случаях с опытной величиной $5,228 \cdot 10^6$ Па.

109. Вычислить давление 1 моль диоксида серы при 100°C , заключенного в сосуд вместимостью 1 л, используя для этого уравнения Ван-дер-Ваальса и состояния идеального газа. Сравнить оба результата.

110. По уравнению Ван-дер-Ваальса вычислить давление 1 кмоль аммиака при 200°C , находящегося в сосуде вместимостью 500 л. На сколько найденное давление (%) отличается от вычисленной величины по уравнению состояния идеального газа?

111. Вычислить давление 1 моль сероводорода при 127°C , находящегося в сосуде вместимостью 500 см^3 , используя для этих целей уравнения Ван-дер-Ваальса и Менделеева — Клапейрона. Сопоставить полученные результаты.

112. По уравнению Ван-дер-Ваальса вычислить температуру, при которой объем 1 кмоль метана станет равным 2 м^3 под давлением $2,0265 \cdot 10^6\text{ Па}$.

113. По уравнению Ван-дер-Ваальса вычислить температуру, при которой объем 1 кмоль сероводорода под давлением $6,66 \cdot 10^6\text{ Па}$ станет равным 500 л.

114. Определить объем 1 кмоль диоксида углерода при 200°C и $1,477 \cdot 10^8\text{ Па}$ (учесть коэффициент сжимаемости газа при заданных условиях). Критическую температуру и давление CO_2 найти по справочнику.

115. Определить объем 1 кмоль азота при 100°C и $6,79 \cdot 10^7\text{ Па}$ с учетом коэффициента сжимаемости газа при указанных условиях. Критическую температуру и давление азота найти по справочнику.

116. Вычислить объем 1 кмоль кислорода при -50°C и $1,0154 \times 10^8\text{ Па}$, определив по критическим параметрам для кислорода коэффициент сжимаемости.

117. Определить плотность и массу диоксида углерода (кг), содержащегося в сосуде вместимостью 1 л под давлением $2,216 \cdot 10^8\text{ Па}$ и 300°C с учетом коэффициента сжимаемости газа. Критические параметры CO_2 найти по справочнику.

118. Определить плотность и массу (кг) сероводорода, находящегося в сосуде вместимостью 500 см^3 при $473,8^\circ\text{C}$ и $6,756 \cdot 10^7\text{ Па}$. Коэффициент сжимаемости найти экстраполяцией, построив зависимость z_c от τ при вычисленном значении τ (необходимые данные для построения графика и решения задачи взять из табл. 2 приложения и «Краткого справочника физико-химических величин» (под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. М.—Л., Химия, 1974).

5. Идеальные газовые смеси. Закон Дальтона

Идеальными газовыми смесями называются смеси газов, которые подчиняются законам идеальных газов. При отсутствии химических реакций общее давление идеальной газовой смеси $P_{\text{общ}}$ равно сумме парциальных давлений всех входящих в нее газов $p_1, p_2, p_3, \dots, p_n$ (закон Дальтона). Парциальное давление газа в смеси равно тому давлению газа, которым он обладал бы один, занимая

объем смеси при той же температуре:

$$P_{\text{общ}} = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n. \quad (1.23)$$

Состав газовых смесей может быть выражен массовыми, объемными долями, числом молей или молярными долями. Массовой долей данного газа в смеси называется отношение массы этого газа к массе газовой смеси. Обозначив массовые доли газов через $G_1, G_2, G_3, \dots, G_k$, массы газов в смеси — через $m_1, m_2, m_3, \dots, m_k$ и общую массу газовой смеси — через m , получим

$$G_1 = m_1/m; \quad G_2 = m_2/m; \quad G_3 = m_3/m; \dots; \quad G_k = m_k/m, \quad (1.24)$$

$$G_1 + G_2 + G_3 + \dots + G_k = 1, \quad \text{а} \quad m = m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_k.$$

Чтобы выразить состав газовой смеси в объемных долях, необходимо объемы газов, составляющих смесь, привести к одному давлению и температуре. Объем отдельного газа, входящего в смесь, приведенный к давлению смеси, называется приведенным объемом. Для нахождения приведенного объема газа при давлении газовой смеси $P_{\text{общ}}$ и температуре T необходимо воспользоваться законом Бойля — Мариотта:

$$p_1 V_{\text{общ}} = v_1 P_{\text{общ}}; \quad p_2 V_{\text{общ}} = v_2 P_{\text{общ}};$$

$$p_3 V_{\text{общ}} = v_3 P_{\text{общ}}; \quad p_k V_{\text{общ}} = v_k P_{\text{общ}},$$

где $v_1, v_2, v_3, \dots, v_k$ — приведенные объемы отдельных газов, составляющих смесь; $p_1, p_2, p_3, \dots, p_k$ — парциальные давления отдельных газов;

$$v_1 = \frac{p_1 V_{\text{общ}}}{P_{\text{общ}}}; \quad v_2 = \frac{p_2 V_{\text{общ}}}{P_{\text{общ}}};$$

$$v_3 = \frac{p_3 V_{\text{общ}}}{P_{\text{общ}}}; \quad v_k = \frac{p_k V_{\text{общ}}}{P_{\text{общ}}}. \quad (1.25)$$

Сумма приведенных объемов отдельных газов равняется общему объему смеси

$$v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_k = V_{\text{общ}}.$$

Отношение приведенных объемов отдельных газов к общему объему смеси называется объемной долей и обозначается через r :

$$r_1 = v_1/V_{\text{общ}}; \quad r_2 = v_2/V_{\text{общ}}; \quad r_3 = v_3/V_{\text{общ}}; \dots; \quad r_k = v_k/V_{\text{общ}}. \quad (1.26)$$

Киломолярной (молярной) долей газа в газовой смеси называется отношение числа кмолей (молей) данного газа $n_1, n_2, n_3, \dots, n_k$ к общему числу кмолей (молей) газов, составляющих данную смесь:

$$\sum n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_k;$$

$$n_1/\sum n; \quad n_2/\sum n; \quad n_3/\sum n; \dots; \quad n_k/\sum n.$$

Для идеальных газовых смесей состав, выраженный объемными и молярными долями, одинаков, т. е.

$$n_1/\sum n = v_1/V_{\text{общ}} = r_1; \quad n_2/\sum n = v_2/V_{\text{общ}} = r_2;$$

$$n_3/\sum n = v_3/V_{\text{общ}} = r_3; \quad n_k/\sum n = v_k/V_{\text{общ}} = r_k. \quad (1.27)$$

Количество кмоль можно определить делением масс $m_1, m_2, m_3, \dots, m_k$ (кг) на молекулярные массы газов в смеси:

$$n_1 = m_1/M_1; \quad n_2 = m_2/M_2; \quad n_3 = m_3/M_3; \dots; \quad n_k = m_k/M_k. \quad (I.28)$$

Парциальное давление каждого газа удобно рассчитывать, исходя из общего давления смеси газов (определяется опытным путем) и молярного содержания газов в смеси по формуле

$$p_k = (n_k/\sum n) P_{\text{общ}}. \quad (I.29)$$

Если известны массы газов и температура смеси, то для отдельного газа используют уравнение состояния идеального газа:

$$p_k = n_k RT/V_{\text{общ}}. \quad (I.30)$$

Уравнение состояния для смеси газов записывают так:

$$P_{\text{общ}} V_{\text{общ}} = \sum nRT, \quad (I.31)$$

или

$$P_{\text{общ}} V_{\text{общ}} = (m_{\text{см}}/M_{\text{ср}}) RT, \quad (I.32)$$

где $m_{\text{см}}$ — масса смеси газов, кг; $\sum n$ — сумма газов, составляющих смесь, кмоль; $M_{\text{ср}}$ — средняя молекулярная масса газовой смеси, которую вычисляют по формуле правила смешения, учитывая молекулярные массы газов, составляющих смесь, и их объемные доли:

$$M_{\text{ср}} = M_1 r_1 + M_2 r_2 + M_3 r_3 + \dots + M_k r_k. \quad (I.33)$$

Объемные, молярные и массовые доли газов в газовой смеси можно выражать в процентах. Для перехода от объемных долей, выраженных в процентах r_k (%), к массовым долям в процентах m_k (%) пользуются формулой

$$m_k (\%) = r_k (\%) (M_k/M_{\text{ср}}), \quad (I.34)$$

где M_k — молекулярная масса данного газа; $M_{\text{ср}}$ — средняя молекулярная масса смеси газов.

Если состав газовой смеси выражен в массовых долях отдельных газов, то среднюю молекулярную массу вычисляют по формуле

$$M_{\text{ср}} = \frac{1}{(G_1/M_1) + (G_2/M_2) + (G_3/M_3) + \dots + (G_k/M_k)}. \quad (I.35)$$

Пример 1. Газовая смесь состоит из 3 м³ диоксида углерода, взятого под давлением 95 940 Па, 4 м³ кислорода при давлении 106 600 Па, 6 м³ азота при давлении 93 280 Па. Объем смеси 10 м³. Определить парциальные давления газов в смеси и общее давление смеси. Температура постоянная.

Решение. Парциальные давления каждого из газов вычисляем, используя формулу закона Бойля — Мариотта (I.1):

$$p'_{\text{CO}_2} = \frac{95\,940 \cdot 3}{10} = 28\,782 \text{ Па}; \quad p'_{\text{O}_2} = \frac{106\,600 \cdot 4}{10} = 42\,640 \text{ Па};$$

$$p'_{\text{N}_2} = \frac{93\,280 \cdot 6}{10} = 55\,968 \text{ Па}.$$

Согласно (I.23)

$$P_{\text{общ}} = 28\,782 + 42\,640 + 55\,968 = 127\,390 \text{ Па}.$$

Пример 2. Колошниковый газ имеет примерный состав (об. доли): CO 0,28; H₂ 0,03; CO₂ 0,10; N₂ 0,59. Вычислить парциальные давления составляющих смесь газов, если общее давление газовой смеси 106 400 Па.

Решение. Парциальные давления отдельных газов в смеси можно вычислить, используя соотношения (I.25) и (I.26):

$$p_{\text{CO}} = \frac{v_{\text{CO}} P_{\text{общ}}}{V_{\text{общ}}}, \quad \frac{v_{\text{CO}}}{V_{\text{общ}}} = r_{\text{CO}}.$$

Тогда $p_{\text{CO}} = P_{\text{общ}} r_{\text{CO}} = 106\,400 \cdot 0,28 = 29\,792$ Па.

Аналогично рассчитываем парциальные давления других газов смеси:

$$p_{\text{H}_2} = 106\,400 \cdot 0,03 = 3192 \text{ Па}; \quad p_{\text{CO}_2} = 106\,400 \cdot 0,1 = 10\,640 \text{ Па};$$

$$p_{\text{N}_2} = 106\,400 \cdot 0,59 = 62\,776 \text{ Па}.$$

Пример 3. Сухой воздух имеет примерно следующий состав (%): N₂ 78,09; O₂ 20,95; Ar 0,93; CO₂ 0,03. Определить массу 40 м³ сухого воздуха при 22° С и нормальном давлении.

Решение. По формуле (I.33) вычисляем среднюю молекулярную массу воздуха:

$$M_{\text{ср}} = M_{\text{N}_2} r_{\text{N}_2} + M_{\text{O}_2} r_{\text{O}_2} + M_{\text{Ar}} r_{\text{Ar}} + M_{\text{CO}_2} r_{\text{CO}_2},$$

$$M_{\text{ср}} = 28,02 \cdot 0,7809 + 32,00 \cdot 0,2095 + 39,94 \cdot 0,0093 + 44,01 \cdot 0,0003 = 28,97.$$

Для определения $m_{\text{возд}}$ используем уравнение (I.32):

$$m_{\text{возд}} = \frac{p_0 v M_{\text{ср}}}{RT} = \frac{101\,325 \cdot 40 \cdot 28,97}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 295} = 47,86 \text{ кг}.$$

Пример 4. Генераторный газ имеет приблизительно следующий состав (масс. доли, %): CO₂ 12; H₂ 14; CO 20 и N₂ 54. Вычислить содержание каждой составной части генераторного газа в объемных долях (%).

Решение. Из формулы (I.34)

$$r_{\text{CO}_2 \%} = m_{\text{CO}_2 \%} M_{\text{ср}} / M_{\text{CO}_2}.$$

Для вычисления $M_{\text{ср}}$ используем (I.35):

$$M_{\text{ср}} = \frac{1}{\frac{0,12}{44,01} + \frac{0,20}{28,01} + \frac{0,14}{2,02} + \frac{0,54}{28,02}} = 10,16.$$

Содержание каждой составной части генераторного газа в объемных долях, %:

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{12 \cdot 10,16}{44,01} = 2,8\%; \quad r_{\text{CO}} = \frac{20 \cdot 10,16}{28,01} = 7,2\%;$$

$$r_{\text{H}_2} = \frac{14 \cdot 10,16}{2,02} = 70,4\%; \quad r_{\text{N}_2} = \frac{54 \cdot 10,16}{28,02} = 19,6\%.$$

Пример 5. В сосуде объемом 2000 м³ смешиваются 1 кг азота, 2 кг кислорода и 3 кг водорода. Вычислить парциальные объемы и давления составляющих смесь газов, а также общее давление газовой смеси при 17° С.

Решение. Вычисляем числа кмоль газов по уравнению (I.28):

$$n_{\text{N}_2} = \frac{1}{28,02} = 0,03569; \quad n_{\text{O}_2} = \frac{2}{32,00} = 0,0625; \quad n_{\text{H}_2} = \frac{3}{2,02} = 1,485;$$

$$\sum n = 0,03569 + 0,0625 + 1,485 = 1,583; \quad T = 273 + 17 = 290 \text{ К}.$$

Из уравнения (I.31) определяем общее давление смеси газов $P_{\text{общ}}$:

$$P_{\text{общ}} = \frac{\sum nRT}{V_{\text{общ}}} = \frac{1,583 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 290}{2000} = 1908 \text{ Па.}$$

По уравнению (I.29) рассчитываем парциальные давления газов в смеси:

$$P_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{\sum n} P_{\text{общ}} = \frac{0,03569}{1,583} 1908 = 42,93 \text{ Па,}$$

$$P_{\text{O}_2} = \frac{0,0625}{1,583} 1908 = 75,18 \text{ Па; } P_{\text{H}_2} = \frac{1,485}{1,583} 1908 = 1789,89 \text{ Па.}$$

По уравнению (I.25) определяем парциальные объемы газов:

$$v_{\text{N}_2} = \frac{P_{\text{N}_2} V_{\text{общ}}}{P_{\text{общ}}} = \frac{42,93 \cdot 2000}{1908} = 45,11 \text{ м}^3;$$

$$v_{\text{O}_2} = \frac{75,18 \cdot 2000}{1908} = 78,79 \text{ м}^3; \quad v_{\text{H}_2} = \frac{1789,89 \cdot 2000}{1908} = 1876,1 \text{ м}^3.$$

ЗАДАЧИ

119. В баллоне вместимостью 20 л при 18° С находится смесь из 28 кг кислорода и 24 г аммиака. Определить парциальные давления каждого из газов и общее давление смеси.

120. Сосуд объемом 7 л содержит 0,4 г водорода и 3,15 г азота при 0° С. Определить парциальные давления газов и общее давление газовой смеси.

121. В сосуде вместимостью 5000 м³ при 47° С содержится смесь из 10 кг азота, 1 кг аммиака и 2 кг водорода. Вычислить парциальные объемы и давления газов, образующих смесь, и общее давление газовой смеси.

122. В сосуде объемом 4000 м³ при 27° С находится смесь из 3 кг СО₂, 1 кг N₂ и 9 кг СО. Вычислить парциальные объемы и давления газов, образующих смесь, и общее давление газовой смеси.

123. Рассчитать парциальные давления и парциальные объемы газов в газовой смеси, состоящей из 40 г этилена и 30 г метана и находящейся в сосуде вместимостью 100 л при 25° С.

124. В сосуд, объем которого 6 л, под вакуумом ввели по 1 г воды и гексана С₆Н₁₄, нагретых до 250° С. Вычислить парциальные объемы газов в смеси.

125. В сосуде вместимостью 3000 м³ при 67° С содержится смесь из 5 кг СО₂, 3 кг СО и 1 кг О₂. Вычислить парциальные объемы газов в газовой смеси.

126. Взят 5 л азота, 2 л кислорода и 3 л диоксида углерода под давлением соответственно 2,3 · 10⁵; 2,7 · 10⁵ и 5,6 · 10⁵ Па и перемешаны, причем объем смеси равен 15 л. Вычислить парциальные давления, парциальные объемы газов в смеси и общее давление газовой смеси.

127. Газовая смесь приготовлена из 3 л метана при давлении 95 940 Па, 4 л водорода при давлении 83 950 Па и 1 л оксида угле-

рода при давлении 108 700 Па. Объем смеси равен 8 л. Определить парциальные давления, парциальные объемы отдельных газов в смеси и общее давление смеси газов.

128. Два баллона с кислородом вместимостью 3 и 4 л соединены между собой трубкой с краном. При закрытом кране давление кислорода в первом баллоне равно 55 970 Па, во втором — 103 500 Па. Температура газа одинакова. Каким станет давление в баллонах при той же температуре, если открыть кран? Объемом трубки пренебречь.

129. Сосуд объемом $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ разделен пополам полупроницаемой перегородкой. В одну половину сосуда введены 2,4 г водорода и 30 г азота, в другой половине — вакуум. Через перегородку может диффундировать только водород. Во время процесса поддерживается температура 100°C . Какие давления установятся в обеих частях сосуда?

130. Три баллона вместимостью 3, 7 и 5 л наполнены соответственно кислородом ($p_{\text{O}_2} = 65\,650 \text{ Па}$), азотом ($p_{\text{N}_2} = 45\,930 \text{ Па}$) и диоксидом углерода ($p_{\text{CO}_2} = 84\,640 \text{ Па}$) при одной и той же температуре. Баллоны соединяют между собой, причем образуется смесь той же температуры. Каково общее давление смеси газов?

131. Смешивают 3 л азота, находящегося под давлением 95 940 Па, с 2 л кислорода. Объем смеси 5 л, общее давление 104 200 Па. Под каким давлением был введен кислород?

132. Имеется 2 л кислорода под давлением 100 500 Па. Сколько литров азота под таким же давлением надо прибавить к кислороду, чтобы при неизменном общем давлении парциальное давление азота в смеси стало 83 950 Па?

133. Имеется 3 л азота под давлением 119 400 Па. Сколько литров водорода, взятых при таком же давлении, надо прибавить к азоту, чтобы при неизменном общем давлении парциальное давление его в смеси стало 26 650 Па?

134. Под давлением 101 325 Па и 400°C равновесная смесь $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ содержит 0,802 моль COCl_2 , 0,198 моль CO и столько же молей хлора. Вычислить парциальные давления каждого из газов.

135. Сухой воздух имеет примерно состав (об. доли, %): N_2 78,09; O_2 20,95; Ar 0,93; CO_2 0,03. Каковы парциальные давления газов, входящих в состав воздуха, при нормальном атмосферном давлении?

136. Смесь азота и водорода находится в газометре вместимостью 8 л при 20°C . Парциальное давление водорода 50 660 Па, количество азота 0,85 моль. Определить давление смеси газов в газометре.

137. Смесь, содержащая азот и 0,854 моль водорода, при давлении $3,55 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и 20°C занимает объем 25 л. Определить число молей и массу азота.

138. Смесь газов имеет состав (об. доли, %): H_2 3,0; CO_2 11,0; CO 26,0; N_2 60,0. Определить массу 80 м^3 этой смеси при 15°C и нормальном атмосферном давлении.

139. Сухой коксовый газ после улавливания из него химических продуктов имеет состав (об. доли, %): H_2 56,7; CO 6,0; CO_2 3; O_2 0,8; CH_4 26,0; N_2 5,0; C_2H_4 2,5. Вычислить массу 1 м^3 коксового газа при 82°C и $100\,500 \text{ Па}$. Каков состав коксового газа в массовых долях (%)?

140. Средний состав сухого доменного газа (об. доли, %): CO 28,0; H_2 2,7; N_2 58,5; CO_2 10,5; CH_4 0,3. Вычислить массу 10 м^3 этого газа при 20°C и $99\,950 \text{ Па}$.

141. Азотоводородная смесь для синтеза аммиака имеет состав (об. доли, %): H_2 75,0 и N_2 25,0. Вычислить массу 1 м^3 азотоводородной смеси при 27°C и $2,4 \cdot 10^7 \text{ Па}$. Выразить состав этой смеси в кмоль/ м^3 при заданных условиях.

142. Для смеси газов состава (масс. доли, %): CO 63,0; O_2 25,0; CO_2 12 вычислить: а) состав в объемных долях, %; б) парциальные давления компонентов; в) объем 1 кг смеси. Общее давление $101\,325 \text{ Па}$. Температура 100°C .

143. Подсчитать плотность азотокислородной смеси при н. у., если она содержит 55% N_2 и 45% O_2 .

144. Состав паров бензольных углеводородов над поглотительным маслом в бензольных скрубберах (масс. доли, %): бензол C_6H_6 73,0; толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 21,0; ксилол $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ 4,0; сольвенты — триметилбензол $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ 2,0. Вычислить содержание каждой составной части в объемных долях (%) и парциальные давления паров веществ в смеси, если общее давление $13\,200 \text{ Па}$.

145. В конденсатор из дефлегматора за 1 ч поступает в виде паров (кг): бензола 821, толуола 236, ксилола 45, сольвентов (триметилбензола) 23, поглотительного масла 125, водяных паров 650. Выразить состав поступающих паров в объемных долях (%) и определить парциальные давления паров каждого из веществ, если общее давление $101\,325 \text{ Па}$. Молекулярная масса поглотительного масла 170.

6. Жидкости

Жидкости характеризуются рядом физических величин: плотностью ρ , температурой замерзания $t_{\text{зам}}$, температурой кипения $t_{\text{кип}}$, критической температурой $T_{\text{кр}}$, коэффициентом преломления n_D , коэффициентом поверхностного натяжения σ , коэффициентом внутреннего трения (вязкостью) η и др.

Коэффициент поверхностного натяжения σ жидкостей измеряют при помощи сталагмометра, по высоте поднятия жидкости в капилляре радиуса r или по методу Ребиндера. Величину σ при использовании сталагмометра вычисляют по формуле

$$\sigma_{\text{ж}} = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} m_{\text{ж}} n_{\text{H}_2\text{O}} / (m_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{ж}}), \quad (1.36)$$

где $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ — коэффициент поверхностного натяжения воды (табл. 3 приложения); $m_{\text{ж}}$ и $m_{\text{H}_2\text{O}}$ — масса капель исследуемой жидкости и воды; $n_{\text{ж}}$ и $n_{\text{H}_2\text{O}}$ — число капель жидкости и воды (определяют при помощи сталагмометра). При измерении σ по высоте поднятия

жидкости в капилляре h (м), радиус которого r (м), вычисления производят по формуле

$$\sigma_{\text{ж}} = rh\rho_{\text{ж}}g/2. \quad (1.37)$$

При работе по методу П. А. Ребиндера определяют разность высот жидкости в обоих коленах манометра, которая пропорциональна избыточному давлению, необходимому для отрыва пузырька воздуха от конца капилляра, погруженного в поверхностный слой исследуемой жидкости $h_{\text{ж}}$ и воды $h_{\text{H}_2\text{O}}$. Измерив $h_{\text{ж}}$, $h_{\text{H}_2\text{O}}$ и найдя значение $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ по таблице при заданной температуре, вычисляют $\sigma_{\text{ж}}$ по формуле

$$\sigma_{\text{ж}} = \sigma_{\text{H}_2\text{O}}(h_{\text{ж}}/h_{\text{H}_2\text{O}}). \quad (1.38)$$

Вязкостью (внутренним трением) называется сопротивление, возникающее внутри жидкости при перемещении одних слоев ее относительно других. Вязкость характеризуется коэффициентом внутреннего трения η . При определении η при помощи вискозиметра измеряют время истечения (с) $\tau_{\text{ж}}$ и $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$ одинаковых объемов исследуемой жидкости и воды через капилляр вискозиметра определенного радиуса и длины

$$\eta_{\text{ж}} = \eta_{\text{H}_2\text{O}}\rho_{\text{ж}}\tau_{\text{ж}}/(\rho_{\text{H}_2\text{O}}\tau_{\text{H}_2\text{O}}). \quad (1.39)$$

Коэффициент вязкости воды $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$, плотность воды $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ и плотность жидкости $\rho_{\text{ж}}$ при температуре опыта находят по справочнику*.

При работе по методу падающего шарика радиусом r вязкость вычисляют по формуле Стокса:

$$\eta = \frac{2}{9} \frac{r^2(\rho - \rho_{\text{ж}})g}{u}, \quad (1.40)$$

где ρ — плотность вещества шарика; $\rho_{\text{ж}}$ — плотность исследуемой жидкости; u — скорость падения шарика в жидкости; g — ускорение силы тяжести. Формула Стокса (1.40) применяется также в металлургии при определении зависимости скорости всплывания неметаллических примесей, переходящих в шлак, от различных факторов:

$$u = \frac{2}{9} \frac{r^2(\rho_{\text{мет}} - \rho_{\text{шл}})g}{\eta_{\text{ст}}}, \quad (1.41)$$

где r — радиус всплывающих частиц; $\rho_{\text{мет}}$, $\rho_{\text{шл}}$ — плотности металла и шлака соответственно; $\eta_{\text{ст}}$ — вязкость стали.

Испарение жидкостей всегда сопровождается затратой теплоты. Количество теплоты, поглощаемой при испарении 1 моль (кмоль) жидкости в условиях равновесия, называется молярной теплотой испарения. Согласно приближенному правилу Трутона, молярная теплота испарения жидкостей при температуре их кипения под нор-

* См.: Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. М. — Л., Химия, 1974.

мальным атмосферным давлением $L_{\text{исп}}$ прямо пропорциональна нормальной температуре кипения $T_{\text{кип}}$ (К):

$$L_{\text{исп}} = K_{\text{кип}} T_{\text{кип}}, \quad (1.42)$$

где $K_{\text{кип}}$ — коэффициент пропорциональности, равный для большинства неассоциированных жидкостей 88—92 Дж/(моль·К).

Удельная теплота испарения рассчитывается на 1 г (1 кг) вещества и, следовательно, в M раз меньше молярной (киломолярной) теплоты испарения $l_{\text{исп}}$.

Пример. Во сколько раз изменится скорость всплывания неметаллических примесей в стали, если в качестве раскислителя вместо кремния применять цирконий. Плотность шлака при использовании циркония при 20°С 5800 кг/м³, а при использовании кремния 2400 кг/м³. Плотность стали $\rho_{\text{ст}}$ принять 7600 кг/м³.

Решение. Применяя формулу (1.41) для кремния и циркония:

$$u_{\text{Si}} = \frac{2}{9} \frac{gr^2(\rho_{\text{ст}} - \rho_{\text{SiO}_2})}{\eta_{\text{ст}}}; \quad u_{\text{Zr}} = \frac{2}{9} \frac{gr^2(\rho_{\text{ст}} - \rho_{\text{ZrO}_2})}{\eta_{\text{ст}}}.$$

Определяем соотношение $u_{\text{Si}}/u_{\text{Zr}}$, считая, что радиус частиц шлака одинаков:

$$\frac{u_{\text{Si}}}{u_{\text{Zr}}} = \frac{\rho_{\text{ст}} - \rho_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{ст}} - \rho_{\text{ZrO}_2}} = \frac{7600 - 2400}{7600 - 5800} = 2,9.$$

Скорость всплывания при замене кремния на цирконий уменьшится примерно в 3 раза.

ЗАДАЧИ

146. Вычислить поверхностное натяжение толуола при 50°С, если при медленном его выпуске из сталагмометра масса 38 капель составила 1,4864 г. При выпуске из того же сталагмометра воды при той же температуре масса 25 капель ее оказалась равной 2,6570 г. Сравнить полученный результат с табличным значением $\sigma_{\text{тол}}^{50^\circ}$.

147. Из сталагмометра при 24°С выпускали последовательно воду и три разных раствора этилового спирта в воде. При этом общая масса выпущенных жидкостей соответственно была равна 4,6386; 4,6162; 4,6218 и 4,3918, а число капель — 29; 41; 57 и 75. Вычислить поверхностное натяжение каждого из растворов спирта.

148. Вычислить поверхностное натяжение ацетона при 20°С, учитывая, что в капиллярной трубке радиусом 0,0234 см ацетон поднимается на высоту 2,56 см. Плотность ацетона (кг/м³) при указанной температуре найти в справочнике.

149. Поверхностное натяжение метилового спирта при 20°С равно $22,6 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Чему равен радиус капилляра, в котором жидкость сможет подняться на 1,5 см? Плотность метилового спирта при заданной температуре взять из справочника.

150. При 14,8°С ацетилхлорид ($\rho = 1124$ кг/м³) поднимается в капиллярной трубке радиусом 0,01425 см на высоту 3,28 см. При 46,2°С эта же жидкость в той же трубке поднимается на высоту 2,85 см; плотность ее при этом 1064 кг/м³. Во сколько раз измени-

лось поверхностное натяжение ацетилхлорида при повышении температуры от 14,8 до 46,2°С?

151. При измерении поверхностного натяжения методом П. А. Ребиндера средняя разность высот уровней жидкости в манометре при 30°С была для воды 8,8 см, для этилового спирта 2,7 см. Вычислить поверхностное натяжение этилового спирта.

152. Во сколько раз изменилось поверхностное натяжение уксусной кислоты при нагревании от 18 до 110°С, если при измерении поверхностного натяжения методом П. А. Ребиндера средние разности высот уровней жидкости в манометре были равны соответственно 9,4 и 6,1 см?

153. При измерении поверхностного натяжения ртути при 22°С максимальное давление паров в пузырьке было 1220 Па. Для воды при этой же температуре оно составляло 188 Па. Вычислить поверхностное натяжение ртути при указанной температуре.

154. Некоторое количество гептана протекает через вискозиметр за 83,9 с, а для того же объема воды при тех же условиях требуется 2 мин 22,1 с. Вычислить вязкость гептана при 20°С, найдя все необходимые для этого данные по справочнику.

155. Плотность поглотительного масла при 50°С 1045 кг/м³, а плотность воды при этой температуре 988 кг/м³. Поглотительное масло протекает через вискозиметр за 2 мин 30,6 с, а для того же объема воды при этой температуре требуется 14 с. Вычислить вязкость поглотительного масла при 50°С. (Вязкость воды $\eta_{\text{H}_2\text{O}}^{50^\circ}$ найти по справочнику.)

156. Вычислить вязкость раствора спирта при 22°С, если он протекает через вискозиметр за 6 мин 38 с, а для того же объема воды при тех же условиях требуется 1 мин 45 с. Плотность раствора 809 кг/м³.

157. Во сколько раз изменится скорость всплывания неметаллических включений в стали, если в качестве раскислителя вместо марганца применить алюминий? Плотность стали 7600 кг/м³, оксида марганца (II) 5400 кг/м³, оксида алюминия 4000 кг/м³.

158. Во сколько раз изменится скорость всплывания шлака в стали, если радиус частиц увеличится в 1,6 раза?

159. Во сколько раз изменится скорость всплывания шлака в стали, если в качестве раскислителя вместо кремния применять алюминий, а радиус частиц шлака увеличится в 1,4 раза? Плотность стали 7600 кг/м³, оксида алюминия 4000 кг/м³, а оксида кремния 2400 кг/м³.

160. Определить молярную и удельную теплоты испарения $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ при $K_{\text{кип}}=91$, используя данные табл. 8 приложения.

161. Определить молярную и удельную теплоты испарения четыреххлористого углерода CCl_4 при $K_{\text{кип}}=91$, используя данные табл. 8 приложения.

162. Используя правило Трутона, вычислить молярную и удельную теплоты испарения сероуглерода при $K_{\text{кип}}=91$, используя данные табл. 8 приложения. Определить, какое примерно количество теплоты расходуется на испарение 25 кг сероуглерода.

Глава II

ПЕРВЫЙ И ВТОРОЙ ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОХИМИЯ

7. Теплоемкость веществ

Мерой теплоемкости является количество теплоты, выражаемое в джоулях и поглощаемое веществом при нагревании на 1 К. Различают массовую, молярную и объемную теплоемкости веществ.

Массовая теплоемкость c представляет собой количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг вещества на один градус [кДж/(кг·К)].

Под молярной теплоемкостью C понимают количество теплоты, необходимое для нагревания одного киломоля вещества на один градус [кДж/(кмоль·К)]. Молярная и массовая теплоемкости связаны соотношением $C = cM$.

Объемная теплоемкость c' равна количеству теплоты, которое необходимо для нагревания на один градус массы вещества, заключенной в 1 м³ газа при н. у. [кДж/(м³·К)]. Массовая, объемная и молярная теплоемкости связаны между собой соотношениями:

$$c = C/M, \quad (\text{II.1})$$

$$c' = C/22,4, \quad (\text{II.2})$$

где $c' = C\rho_0$; ρ_0 — плотность газа при н. у.

У газов различают теплоемкость при постоянном объеме (изохорную) C_v , c_v и при постоянном давлении (изобарную) C_p , c_p ; $C_p > C_v$ и $c_p > c_v$ на величину работы расширения

$$C_p = C_v + A.$$

Для 1 кмоль идеального газа при нагревании его на 1°С при $p = \text{const}$ $A = R = 8,314$ кДж/(кмоль·К). Следовательно,

$$C_p = C_v + R, \quad (\text{II.3})$$

$$\text{а} \quad c_p = c_v + R',$$

где $R' = R/M$, кДж/(кг·К).

Теплоемкость газов растет с повышением температуры. Исключение составляют лишь одноатомные газы (He, Ne, Ar и др.), теплоемкость которых не зависит от температуры. В тепловых расчетах используют или истинные теплоемкости $C_{\text{ист}}$, $c_{\text{ист}}$, т. е. теплоемкости веществ при данной температуре, или средние теплоемкости \bar{C} , \bar{c} в пределах заданных температур от T_1 до T_2 . Обычно определяют средние теплоемкости. Допустим, что для нагревания 1 кмоль вещества от T_1 до T_2 потребовалось Q теплоты. Тогда средняя теплоемкость

$$\bar{C} = Q/(T_2 - T_1). \quad (\text{II.4})$$

Истинная теплоемкость $C_{ист}$ является пределом средней теплоемкости, когда разность температур $T_2 - T_1$ становится бесконечно малой величиной ΔT :

$$C_{ист} = \lim (Q/\Delta T)_{\Delta T \rightarrow 0} = dQ/dT. \quad (II.5)$$

При расчетах тепловых балансов производственных процессов, как правило, пользуются табличными величинами средних теплоемкостей веществ от 0 до $t^\circ C$. Точное значение средней теплоемкости для любых пределов температуры вычисляют, используя математическую зависимость истинной теплоемкости (массовой, молярной и др.) от температуры. Эта зависимость выражается степенными рядами двух видов:

$$C_{ист} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots, \quad (II.6)$$

или

$$C_{ист} = a_0 + a_1 T + a_2' T^{-2} + \dots, \quad (II.7)$$

где a_0, a_1, a_2, a_2' — коэффициенты, зависящие от природы вещества. При расчетах обычно ограничиваются двумя-тремя членами этих рядов. Из формулы (II.5) вытекает: $dQ = C_{ист} dT$. При повышении температуры от T_1 до T_2 количество поглощаемой теплоты вычисляют интегрированием: $Q = \int_{T_1}^{T_2} C_{ист} dT$. Подставив сюда значение истинной теплоемкости (II.6), получим

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} (a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots) dT. \quad (II.8)$$

Из формулы (II.4) можно определить то же количество теплоты Q , учитывая среднюю теплоемкость \bar{C} :

$$Q = \bar{C} (T_2 - T_1). \quad (II.9)$$

Приравняв правые части равенств (II.8) и (II.9), получим

$$\bar{C} (T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} (a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots) dT.$$

Откуда

$$\bar{C} = a_0 + a_1 \frac{T_2 + T_1}{2} + a_2 \frac{T_2^2 + T_1 T_2 + T_1^2}{3}. \quad (II.10)$$

При интегрировании с учетом степенного ряда (II.7) получим

$$\bar{C} = a_0 + \frac{a_1}{2} (T_2 + T_1) + \frac{a_2'}{T_2 T_1}. \quad (II.11)$$

Для определения истинной теплоемкости по средней в пределах от 0 до T необходимо умножить среднюю теплоемкость на T и продифференцировать по T :

$$C_{ист} = (d/dT) (\bar{C} T). \quad (II.12)$$

Если температура выражена в градусах Цельсия, то это уравнение записывают так:

$$C_{\text{ист}} = (d/dT)(\bar{C}t). \quad (\text{II.13})$$

Теплоемкость газовых смесей суспензий, эмульсий, если между их составными частями не наблюдается химическое взаимодействие, является аддитивной величиной и для расчетов можно использовать формулу правила смешения

$$C_{\text{смеси}} = \frac{1}{100} (m_1(\%) c_1 + m_2(\%) c_2 + \dots) \quad (\text{II.14})$$

или

$$C_{\text{смеси}} = \frac{1}{100} (r_1(\%) C_1 + r_2(\%) C_2 + \dots), \quad (\text{II.15})$$

где $m_1(\%)$, $m_2(\%)$, ... — содержание компонентов в смеси в масс. долях (%); c_1 , c_2 , ... — массовые теплоемкости соответствующих веществ; $r_1(\%)$, $r_2(\%)$, ... — молярные (а для газов то же, что и объемные) доли (%) составных частей смеси; C_1 , C_2 , ... — молярные теплоемкости. Влияние температуры на теплоемкость жидкостей и твердых веществ сказывается в меньшей степени, чем для газов (наблюдается незначительный рост теплоемкости жидкостей с повышением температуры). Теплоемкость твердых веществ при высоких температурах почти не изменяется. При низких температурах теплоемкость твердых веществ меняется очень сильно, приближаясь к нулю при температурах, близких к абсолютному нулю. Теплоемкость твердых веществ можно вычислять по эмпирической формуле, согласно которой теплоемкость твердых химических соединений равна алгебраической сумме теплоемкостей элементов, входящих в данное соединение:

$$C_{\text{вещ}} = \sum n C_i, \quad (\text{II.16})$$

где $C_{\text{вещ}}$ — теплоемкость твердого вещества; n — доля элемента, входящего в данное вещество; C_i — теплоемкость данного элемента в соединении. Формула (II.16) пригодна для подсчета теплоемкостей сплавов. Теплоемкость растворов с повышением их концентрации в большинстве случаев падает и не подчиняется строго правилу аддитивности. Однако достаточно точно теплоемкость растворов в пределах концентраций до 40—50% можно определять по правилу смешения (аналогично газовым смесям). При растворении кислот и щелочей в воде наблюдаются глубокие физико-химические изменения и расчет теплоемкостей по правилу смешения допустим только при небольших концентрациях. Для определения теплоемкостей растворов кислот, щелочей и солей при различных концентрациях пользуются графиками в координатах теплоемкость — концентрация раствора, построенными по опытным данным.

Пример 1. Определить теплоту, которую отдадут 100 кг паров метилового спирта при охлаждении от 200 до 100° С при нормальном давлении.

Решение. Количество выделяемой теплоты можно рассчитать двумя способами: 1) используя значение средней (массовой) теплоемкости между 200

и 100°С (с учетом массы паров спирта); 2) определив среднюю массовую теплоемкость паров метилового спирта от 0 до 200 и от 0 до 100°С. Подсчитав относительные количества теплоты при $t_1=200^\circ\text{C}$ и при $t_2=100^\circ\text{C}$ (с учетом массы паров), вычитают одно из другого. Воспользуемся вариантом 2. Из таблицы* находим для CH_3OH средние молярные теплоемкости при нормальном давлении: $\bar{c}_1^{200^\circ} = 57 \text{ кДж}/(\text{кмоль}\cdot\text{K})$ и $\bar{c}_2^{100^\circ} = 53,7 \text{ КДж}/(\text{кмоль}\cdot\text{K})$. Согласно (II.1)

$$\bar{c}_1^{200^\circ} = \bar{C}_1^{200^\circ}/M = 57/32 = 1,78 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K});$$

$$\bar{c}_2^{100^\circ} = \bar{C}_2^{100^\circ}/M = 53,7/32 = 1,68 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K});$$

$$Q = 100 (\bar{c}_1^{200^\circ} \cdot 200 - \bar{c}_2^{100^\circ} \cdot 100) = 100 (1,78 \cdot 200 - 1,68 \cdot 100) = 18\,800 \text{ кДж}.$$

Пример 2. Определить теплоту, поглощаемую при нагревании 100 г диоксида углерода от 15 до 100°С при постоянном объеме, если

$$C_p^{\text{CO}_2} = 27,24 + 0,00809t \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K}).$$

Решение. Используем формулу (II.8). Температуру можно взять в градусах Цельсия:

$$Q = \frac{100}{44} \int_{15}^{100} (27,24 + 0,00809t) dt =$$

$$= \frac{100}{44} \left[27,24(100 - 15) + \frac{0,00809}{2} (100^2 - 15^2) \right] = 5353 \text{ Дж}.$$

Пример 3. Рассчитать среднюю молярную теплоемкость водорода в интервале 400—500°С, если

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^{-5}T^2.$$

Решение. Используем формулу (II.11)

$$\bar{C} = a_0 + \frac{a_1}{2} (T_2 + T_1) + \frac{a_2'}{T_2 T_1};$$

$$\bar{C}_p^{\text{H}_2} = 27,28 + \frac{3,26 \cdot 10^{-3}}{2} (773 + 673) + \frac{0,502 \cdot 10^5}{773 \cdot 673} = 29,73 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K}).$$

Пример 4. Средняя массовая теплоемкость диоксида углерода в интервале от 0 до 1000°С выражается формулой

$$c_p = 0,8497 + 0,03284t - 0,077t^2.$$

Рассчитать истинную молярную и массовую теплоемкости для диоксида углерода при 200°С.

Решение. В соответствии с формулой (II.13)

$$c_p = (d/dt) (0,8497t + 0,03284t^2 - 0,077t^3).$$

Продифференцировав и подставив $t=200^\circ\text{C}$, получим

$$c_p = 0,8497 + 2 \cdot 0,03284 \cdot 200 - 3 \cdot 0,077 \cdot 200^2 = 0,9549 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{K}),$$

$$C_p = 0,9549 \cdot 44 = 42,02 \text{ кДж}/(\text{кмоль}\cdot\text{K}).$$

* С. Д. Бесков. Технохимические расчеты. М., Высшая школа, 1966. с. 455.

Пример 5. Средняя молярная теплоемкость кислорода при постоянном давлении в интервале температур от 0 до 1500°С выражается формулой

$$\bar{C}_p^{O_2} = 29,58 + 0,0034t \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}.$$

Определить средние молярную, массовую и объемную теплоемкости при постоянном давлении в интервале температур от 0 до 1000°С. Какова средняя молярная теплоемкость кислорода при постоянном объеме в этом же интервале температур?

Решение. Рассчитаем среднюю молярную теплоемкость от 0 до 1000°С:

$$\bar{C}_p^{O_2} = 29,58 + 0,0034 \cdot 1000 = 32,98 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}.$$

Рассчитываем среднюю массовую теплоемкость по формуле (II.1):

$$\bar{c}_p^{O_2} = \frac{\bar{C}_p^{O_2}}{M_{O_2}} = \frac{32,98}{32} = 1,03 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}.$$

Определим объемную теплоемкость по формуле (II.2):

$$\bar{c}^v = \frac{\bar{C}_p^{O_2}}{22,4} = \frac{32,98}{22,4} = 1,472 \text{ кДж/(м}^3 \cdot \text{К)}.$$

Рассчитаем среднюю молярную теплоемкость кислорода при постоянном объеме в интервале от 0 до 1000°С. Используем соотношение (II.3):

$$\bar{C}_v^{O_2} = \bar{C}_p^{O_2} - R = 32,98 - 8,31 = 24,67 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}.$$

Пример 6. Вычислить массовую теплоемкость сплава состава (масс. доли, %): Вi 50,7; Pb 25,0; Cd 10,1; Sn 14,2, если C_p^{298} [кДж/(кг·К)] для висмута 0,122; свинца 0,129; кадмия 0,231; олова 0,221.

Решение. Массовую теплоемкость сплава вычисляем по формуле (II.16):

$$\begin{aligned} c_p &= 0,507 \cdot 0,122 + 0,25 \cdot 0,129 + 0,101 \cdot 0,231 + 0,142 \cdot 0,221 = \\ &= 0,148 \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)}^*. \end{aligned}$$

ЗАДАЧИ

163. Средняя массовая теплоемкость паров бензола в пределах температур 85—115°С (при нормальном атмосферном давлении) равна 1,257 кДж/(кг·К). Вычислить средние молярные теплоемкости бензола при постоянных давлении и объеме и их соотношение \bar{C}_p/\bar{C}_v .

164. Средняя массовая теплоемкость при постоянном (нормальном) давлении для водяного пара в пределах температур 100—500°С равна 2,01 кДж/(кг·К). Вычислить средние молярные теплоемкости водяного пара при постоянных давлении и объеме и их соотношение \bar{C}_p/\bar{C}_v .

165. Температурная зависимость истинной молярной теплоемкости воздуха выражается уравнением

$$C_p = 27,2 + 0,0042T.$$

* Теплоемкость сплава указанного состава по справочным данным 0,147 кДж/(кг·К). Следовательно, вычисленные величины хорошо совпадают со справочными данными.

Вычислить: а) истинную молярную и массовую теплоемкости воздуха при постоянных давлении и объеме при 400°C , если соотношение \bar{C}_p/\bar{C}_v для воздуха равно 1,4; б) среднюю теплоемкость в интервале температур $200\text{—}500^\circ\text{C}$. Приведенная молекулярная масса воздуха (с учетом аргона) 28,96.

166. Молярная теплоемкость азота при н. у. равна $20,95\text{ кДж}/(\text{кмоль}\cdot\text{К})$. Определить массовую и объемную теплоемкости азота при тех же условиях.

167. Температурная зависимость истинной молярной теплоемкости гематита Fe_2O_3 выражается уравнением

$$C_p = 103,58 + 67,21 \cdot 10^{-3}T - 17,74 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Определить количество теплоты (кДж), необходимое для нагревания 1 кг гематита от 16 до 1538°C .

168. Температурная зависимость истинной молярной теплоемкости кристобалита $\beta\text{-SiO}_2$ выражается уравнением

$$C_p = 71,61 + 1,9 \cdot 10^{-3}T - 37,59 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Определить количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг кристобалита от 16 до 1538°C .

169. Зависимость молярной теплоемкости паров ацетона от температуры выражается уравнением

$$C_p = 31,59 + 154,94 \cdot 10^{-3}T - 30,33 \cdot 10^{-6}T^2.$$

Вычислить расход теплоты (Дж) на нагревание $116,2\text{ г}$ ацетона от 298 до 500 К .

170. Вычислить количество поглощенной теплоты (кДж) при нагревании 1 кг этилового спирта от 127 до 327°C (при постоянном давлении), если температурная зависимость истинной молярной теплоемкости [кДж/(кмоль·К)] выражается формулой

$$C_p = 19,07 + 0,2127T - 0,1086 \cdot 10^{-3}T^2.$$

171. Вычислить количество выделившейся теплоты при изобарном охлаждении 100 кг формальдегида от 500 до 200°C , если температурная зависимость молярной теплоемкости [кДж/(кмоль·К)] выражается уравнением

$$C_p = 20,94 + 0,0586T - 0,0156 \cdot 10^{-3}T^2.$$

172. Какое количество теплоты выделится при изобарном охлаждении 100 кг паров воды от 827 до 127°C , если

$$C_p = 30,0 + 0,01071T - 0,330 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

173. Какое количество теплоты потребуется для нагревания 10 кг паров изопрена от 127 до 227°C при нормальном давлении, если температурная зависимость истинной молярной теплоемкости [кДж/(кмоль·К)] выражается формулой

$$C_p = 3,98 + 0,337T - 0,1243 \cdot 10^{-3}T^2.$$

174. Какое количество теплоты потребуется для нагревания 100 м^3 метана от 100 до 200°C при нормальном давлении, если тем-

пературная зависимость истинной объемной теплоемкости [кДж/(м³·К)] выражается формулой

$$c' = 1,62 + 3,56 \cdot 10^{-3}t.$$

175. Какое количество теплоты выделится при изобарном охлаждении (при нормальном давлении) 5 м³ водяных паров от 500 до 200°С, если температурная зависимость истинной объемной теплоемкости [кДж/(м³·К)] выражается формулой

$$c' = 1,55 + 4,64 \cdot 10^{-5}t + 2,55 \cdot 10^{-7}t^2.$$

176. Вычислить количество теплоты, отданное 150 кг паров этилового спирта при охлаждении их от 400 до 100°С при нормальном давлении. Средние молярные теплоемкости от 0 до t° для спирта (\bar{C}) при температурах 100 до 400°С соответственно равны 80,5 и 97,2 кДж/(кмоль·К) (давление нормальное).

177. Какое количество теплоты потребуется для нагревания 50 кг этилена от 200 до 500°С при нормальном давлении? Средние молярные теплоемкости этилена, [кДж/(кмоль·К)]: $\bar{C}_{200} = 48,6$; $\bar{C}_{500} = 62,5$.

178. Какое количество теплоты отдадут 100 кг водяного пара при охлаждении их от 700 до 500 К при нормальном давлении? Средняя молярная теплоемкость водяных паров при 500 К 34,48, а при 700 К 35,52 кДж/(кмоль·К). Давление нормальное.

179. Воспользовавшись табличными данными*, вычислить количество теплоты, необходимое для нагревания 250 кг оксида железа (III) от 500 до 1000 К.

180. Рассчитать количество теплоты, отданное 100 кг паров бензола при охлаждении от 800 до 500 К. Средние теплоемкости бензола для указанных температур найти в таблице*.

181. Вычислить среднюю молярную теплоемкость аммиака в интервале от 100 до 200°С, если

$$C_p^{\text{NH}_3} = 29,8 + 25,48 \cdot 10^{-3}T - 1,67 \cdot 10^{-5}T^{-2}.$$

182. Рассчитать среднюю массовую теплоемкость железа в интервале от 100 до 200°С, если истинная массовая теплоемкость в пределах температур от 0 до 600°С выражается уравнением

$$c = 0,4613 + 2,12 \cdot 10^{-4}t + 6,87 \cdot 10^{-7}t^2.$$

183. Зависимость молярной теплоемкости ацетилена от температуры выражается формулой

$$C_p = 23,46 + 85,77 \cdot 10^{-3}T - 58,34 \cdot 10^{-6}T^2.$$

Вычислить среднюю массовую теплоемкость (\bar{c}_p) ацетилена в интервале температур от 400 до 500 К.

* См.: Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. М. — Л., Химия, 1974, табл. 7, с. 32.

184. Определить среднюю массовую теплоемкость оксида кальция в интервале 1200—1300° С, если

$$c_p = 49,63 + 4,52 \cdot 10^{-3}T - 6,95 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

185. Вычислить истинную молярную теплоемкость бензола при 30° С, если

$$\bar{c}_p = 86,74 + 0,1089t.$$

186. Вычислить истинные молярную и объемную теплоемкости сероводорода при 35° С, если

$$\bar{c}_p = 33,14 + 10,27 \cdot 10^{-3}t - 16,8 \cdot 10^{-7}t^2.$$

187. Вычислить истинные молярную, объемную и массовую теплоемкости этилена при 37° С, если

$$\bar{c}_p = 46,06 + 0,03268t.$$

188. Для диоксида углерода

$$\bar{c}_v = 21,39 + 0,01399T - 30,8 \cdot 10^{-7}T^2 \text{ кДж/(кмоль} \cdot \text{К)}.$$

Вычислить истинные молярную и массовую теплоемкости CO₂ при постоянном давлении и 27° С.

189. Определить средние молярную, массовую и объемную теплоемкости оксида углерода при постоянном объеме от 0 до 500° С, если в интервале температур от 0 до 1500° С

$$\bar{c}_p^{\text{CO}} = 29,08 + 0,002818t.$$

190. Газ подземной газификации имеет примерно следующий состав (об. доли, %): CO 12; H₂ 14,0; N₂ 62,2; CO₂ 10; CH₄ 1,8. Определить среднюю объемную теплоемкость газа при 0° С, если средние теплоемкости газов, составляющих газовую смесь при 0° С, соответственно равны [кДж/(м³·К)]: 1,270; 1,295; 1,265; 1,688; 1,487.

191. Определить среднюю объемную теплоемкость сухого коксового газа при 100° С состава (об. доли, %): H₂ 56,7; CO 6,0; CO₂ 3,0; O₂ 0,8; CH₄ 26,0; N₂ 5,0; C₂H₄ 2,5. Объемные теплоемкости [кДж/(см³·К)] компонентов коксового газа при 100° С соответственно равны 1,299; 1,286; 1,751; 1,920; 1,630; 1,282; 2,200.

192. Определить массовую теплоемкость железной руды состава (масс. доли, %): Fe₂O₃ 84,1; H₂O 7,5; SiO₂ и пустая порода 8,4. Массовые теплоемкости [кДж/(кг·К)] компонентов руды соответственно равны 0,610; 4,2; 1,17.

193. Доменный шлак имеет примерно состав (масс. доли, %): CaO 45,0; Al₂O₃ 15,0; SiO₂ 40,0. Вычислить среднюю массовую теплоемкость доменного шлака в интервале температур 0—500° С по правилу смешения и сравнить с величиной, вычисленной с учетом температурной зависимости средней массовой теплоемкости доменного шлака (в интервале 0—1360° С):

$$\bar{c} = 0,694 + 8,95 \cdot 10^{-4}t - 1,18 \cdot 10^{-6}t^2 + 0,572 \cdot 10^{-9}t^3.$$

Температурные зависимости средних теплоемкостей компонентов доменного шлака выражаются уравнениями:

$$\text{CaO} \quad 0 - 800^{\circ}\text{C}$$

$$\bar{c} = 0,749 + 3,78 \cdot 10^{-4}t - 0,1533 \cdot 10^{-6}t^2,$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \quad 0 - 500^{\circ}\text{C}$$

$$\bar{c} = 0,786 + 5,97 \cdot 10^{-4}t - 0,298 \cdot 10^{-6}t^2,$$

$$\text{SiO}_2 \quad 0 - 575^{\circ}\text{C}$$

$$\bar{c} = 0,794 + 9,44 \cdot 10^{-4}t - 0,715 \cdot 10^{-6}t^2.$$

194. Основные мартеновские шлаки имеют примерно состав (масс. доли, %): CaO 47; FeO 14; MnO 15; SiO₂ 24. Вычислить среднюю массовую теплоемкость данного шлака в интервале 0—1000°С по правилу смешения и сравнить с величиной, вычисленной с учетом температурной зависимости средней теплоемкости (в интервале от 0°С до температуры плавления):

$$\bar{c} = 0,777 + 1,31 \cdot 10^{-4}t + 0,0545 \cdot 10^{-6}t^2.$$

Температурные зависимости средних массовых теплоемкостей компонентов основного мартеновского шлака выражаются следующими уравнениями:

$$\bar{c}_{\text{CaO}} = 0,749 + 3,78 \cdot 10^{-4}t - 0,1533 \cdot 10^{-6}t^2,$$

$$\bar{c}_{\text{SiO}_2} = 0,768 + 3,23 \cdot 10^{-4}t,$$

$$\bar{c}_{\text{FeO}} = 0,7872,$$

$$\bar{c}_{\text{MnO}} = 0,7268.$$

195. Пользуясь правилом аддитивности, рассчитать при 25°С по атомным теплоемкостям элементов молярную теплоемкость пирита FeS₂. Средняя массовая теплоемкость ромбической серы в интервале 0—95,6°С равна 0,735 кДж/(кг·К), а температурная зависимость средней массовой теплоемкости железа в интервале 0—777°С выражается формулой

$$\bar{c} = 0,453 + 1,05 \cdot 10^{-4}t + 0,175 \cdot 10^{-6}t^2.$$

Вычислить молярную теплоемкость пирита при 25°С, используя температурную зависимость истинной теплоемкости FeS₂ в интервале 0—600°С:

$$C = (0,611 + 7,88 \cdot 10^{-4}t)M_{\text{FeS}_2}$$

(M_{FeS_2} — молекулярная масса пирита). Как отличаются друг от друга оба результата?

196. Пользуясь правилом аддитивности, рассчитать массовую теплоемкость халькопирита CuFeS₂ при 20°С и сравнить полученный результат с табличной величиной 0,542 кДж/(кг·К). Средняя

массовая теплоемкость меди в интервале 20—100°С равна 0,394, серы ромбической 0,735, а железа 0,46 кДж/(кг·К).

197. При 20°С в 1 м³ воды растворили 200 кг поваренной соли. Определить среднюю массовую теплоемкость полученного раствора, если при комнатной температуре средняя массовая теплоемкость поваренной соли равна 0,864, а воды 4,2 кДж/(кг·К). Плотность воды $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{20}$ 998,2 кг/м³.

198. Определить среднюю массовую теплоемкость 0,2 н. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре. Средние массовые теплоемкости при комнатной температуре для $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1,128, а для воды 4,2 кДж/(кг·К). Плотность раствора принять равной единице.

199. Рассчитать массовую теплоемкость сплава, состоящего из 80% меди и 20% олова при 25°С. Средняя массовая теплоемкость меди в интервале 20—100°С равна 0,394 кДж/(кг·К), а олова в интервале 19—99°С 0,231 кДж/(кг·К). Сравнить полученный результат с табличным: $C = 0,3606$ кДж/(кг·К).

200. Рассчитать по правилу смешения массовую теплоемкость сплава состава (масс. доли, %): Al 11; Fe 5; Ni 6; Cu 78. Средняя массовая теплоемкость металлов, образующих сплав, при комнатной температуре: меди 0,394; алюминия 0,935; железа 0,456; никеля 0,445 кДж/(кг·К). Сравнить полученный результат с табличным: $C = 0,457$ кДж/(кг·К).

8. Первый закон термодинамики

Первый закон термодинамики устанавливает эквивалентность при взаимных превращениях механической и тепловой энергии. При поглощении системой извне некоторого количества теплоты Q увеличивается ее внутренняя энергия на величину ΔU ($\Delta U = U_2 - U_1$; $U_2 > U_1$), а также при изменении объема системы совершается работа A . Для конечного изменения состояния первый закон термодинамики математически записывается уравнением

$$Q = \Delta U + A. \quad (\text{II. 17})$$

При постоянной температуре $\Delta U = 0$, т. е. внутренняя энергия системы не изменяется. В теплотехнических расчетах обычно требуется знать изменение внутренней энергии ΔU , а не ее абсолютное значение. Изменение внутренней энергии идеального газа для любого процесса при бесконечно малом изменении состояния для 1 кмоль

$$dU = C_v dT. \quad (\text{II. 18})$$

Интегрируя (II.18) в пределах от T_1 до T_2 , получим

$$\Delta U = \bar{C}_v (T_2 - T_1). \quad (\text{II. 19})$$

Следовательно, изменение внутренней энергии идеального газа для любого процесса ΔU равно произведению средней теплоемкости при постоянном объеме на разность температур газа. При раз-

личных термодинамических процессах работа изменения объема одного киломоля (моля) газа от v_1 до v_2 неодинакова и вычисляется по формулам:

а) при изобарном расширении от v_1 до v_2 ($p = \text{const}$)

$$A_p = p(v_2 - v_1) \quad (\text{II.20})$$

или

$$A_p = R(T_2 - T_1); \quad (\text{II.21})$$

б) при изохорном процессе $v = \text{const}$, $v_1 = v_2$, а $\Delta v = 0$; тогда

$$A_v = 0; \quad (\text{II.22})$$

в) при изотермическом процессе $T = \text{const}$. Работа расширения 1 кмоль газа равна:

$$\begin{aligned} A_T &= 2,303RT \lg(v_2/v_1); \\ A_T &= 2,303RT \lg(C_1/C_2); \\ A_T &= 2,303RT \lg(p_1/p_2), \end{aligned} \quad (\text{II.23})$$

где T — температура, при которой протекает процесс; v_1 , v_2 — начальные и конечные объемы соответственно; C_1 , C_2 — начальные и конечные концентрации соответственно; p_1 , p_2 — начальные и конечные давления газа соответственно;

г) при адиабатном процессе, протекающем без теплообмена между рабочим телом и окружающей средой, работа расширения газа совершается за счет убыли внутренней энергии:

$$A_Q = -\Delta U.$$

Учитывая (II.19),

$$A_Q = \bar{C}_v(T_1 - T_2). \quad (\text{II.24})$$

Применительно к различным термодинамическим процессам математическое уравнение первого закона термодинамики (II.17) записывают так: для изобарного процесса

$$Q_p = \Delta U + p(v_2 - v_1); \quad (\text{II.25})$$

для изохорного процесса с учетом (II.19)

$$Q_v = \Delta U = \bar{C}_v(T_2 - T_1);$$

для изотермического процесса

$$\Delta U = 0, \quad Q_T = A = 2,303RT \lg(v_2/v_1), \quad (\text{II.26})$$

или

$$Q_T = A = 2,303RT \lg(p_1/p_2).$$

В технологических расчетах широко применяется метод определения количества затраченной или выделенной в том или ином процессе теплоты по энтальпии данного вещества. При нагревании единицы массы вещества (моль, киломоль, кг и т. п.) от T_1 до T_2 при $p = \text{const}$ согласно (II.4)

$$Q_p = \bar{C}_p(T_2 - T_1) = \bar{C}_p T_2 - \bar{C}_p T_1.$$

Это же количество теплоты можно определить, используя формулу первого закона термодинамики для изобарного процесса (II.25):

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(v_2 - v_1) = (U_2 + pv_2) - (U_1 + pv_1).$$

Обозначим $U_2 + pv_2 = i_2$ и $U_1 + pv_1 = i_1$. Тогда

$$Q_p = i_2 - i_1. \quad (\text{II.27})$$

Функция $i = U + pv$, зависящая, как и внутренняя энергия, только от состояния системы, называется энтальпией. Таким образом, если известна энтальпия вещества при данных условиях, то совершенно отпадает необходимость вычислять теплоемкость его для тех же условий. Значения энтальпий берут или из таблиц, или из диаграмм, построенных на основе опытных данных, или расчетов (например, энтропийных диаграмм $i-S$ и др.). Обычно оперируют в расчетах не с абсолютными величинами энтальпий, а с относительными. Для этого условно выбирают нулевое состояние системы, от которого и исчисляют ее энтальпию. Энтальпию в нулевом состоянии условно принимают равной нулю. Почти во всех таблицах энтальпий за нулевое состояние взяты нормальные условия (0°C и $101,325$ кПа). При этом величина i_0 вещества равна нулю, а все остальные значения i при температуре $t^\circ\text{C}$ даны в соответствии с тепловыми закономерностями данного тела по отношению к этому нулевому состоянию. Для определения энтальпии газовых смесей ($i_{\text{смеси}}$) пользуются правилом смешения

$$i_{\text{смеси}} = (1/100)(r_1 i_1 + r_2 i_2 + r_3 i_3 + \dots), \quad (\text{II.28})$$

где r_1, r_2, r_3, \dots — содержание отдельного газа в смеси, об. доли (%); i_1, i_2, i_3, \dots — энтальпии соответствующих газов.

Пример 1. Рассчитать изменение внутренней энергии при испарении 20 г спирта при температуре его кипения, если удельная теплота парообразования спирта $858,95$ Дж/г, а удельный объем пара 607 см³/г (объемом жидкости пренебречь).

Решение. Используем уравнение первого закона термодинамики (II.17)

$$Q = q \text{ Дж/г} = 858,95 \text{ Дж/г.}$$

Так как спирт кипит, то давление его паров равно атмосферному давлению $p = 101\,325$ Па. При решении необходимо учесть количество граммов испаряемого спирта, работу расширения выразить в джоулях, а объем — в м³/г. Процесс протекает изобарически. Согласно (II.20)

$$A_p = 101325 \cdot 0,607 \cdot 10^{-3} = 61,48 \text{ Дж,}$$

$$\Delta U = 20(858,95 - 61,48) = 15949 \text{ Дж} = 15,949 \text{ кДж; } \Delta U > 0.$$

Пример 2. Определить изменение внутренней энергии при испарении 100 г воды при 20°C , если пары воды подчиняются законам идеальных газов и объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара. Удельная теплота парообразования воды 2451 Дж/г.

Решение. Используем уравнение состояния идеального газа

$$p\Delta v = nRT, \text{ но } p\Delta v = A,$$

$$A = nRT = (100/18) 8,314 \cdot 293,$$

$$\Delta U = 100 \left(2451 - \frac{8,314 \cdot 293}{18} \right) = 231,57 \text{ кДж.}$$

Пример 3. Определить изменение внутренней энергии при охлаждении 10 кг воздуха от 300 до 0° С, если зависимость массовой теплоемкости при постоянном объеме для воздуха в пределах 0—1000° С является линейной $c_v = 0,7084 + 0,00018698t$ кДж/(кг·К).

Решение. Рассчитаем среднюю теплоемкость воздуха $|\bar{c}_v|_0^{300}$, используя (II.10):

$$|\bar{c}_v|_0^{300} = 0,7084 + \frac{0,00018698}{2} \cdot 300 = 0,7364 \text{ кДж/(кг·К)}.$$

Согласно (II.19)

$$\Delta U = \bar{c}_v (t_2 - t_1) = 10 \cdot 0,7364 (0 - 300) = -2209,2 \text{ кДж}.$$

Пример 4. Подсчитать энтальпию 100 кг жидкого алюминия при 800° С, если: а) скрытая теплота плавления алюминия $l_{пл} = 361$ кДж/кг; б) массовая теплоемкость жидкого алюминия $c_{ж} = 1,19$ кДж/(кг·К); в) т. пл. алюминия 659° С; г) истинная массовая теплоемкость твердого алюминия в интервале от 0 до 659° С

$$c_{ТВ} = 0,887 + 5,18 \cdot 10^{-4}t.$$

Решение. Энтальпию жидкого алюминия при 800° С определяем суммированием: а) энтальпии i_1 , при нагревании твердого алюминия от 0 до температуры плавления (659° С); б) скрытой теплоты плавления $l_{пл}$; в) энтальпии i_2 при нагревании алюминия от температуры плавления до 800° С (с учетом количества килограммов алюминия):

$$i_{Al} = i_1 + l_{пл} + i_2,$$

$$i_1 = 100 \int_0^{659} (0,887 + 5,18 \cdot 10^{-4}t) dt = 100 \left(0,887 \cdot 659 + \frac{5,18 \cdot 10^{-4}}{2} 659^2 \right) = 69\,700 \text{ кДж},$$

$$l_{пл} = 100 \cdot 361 = 36\,100 \text{ кДж},$$

$$i_2 = 100 \cdot 1,19 (800 - 659) = 16\,779 \text{ кДж},$$

$$i_{Al} = 69\,700 + 36\,100 + 16\,779 = 122\,579 \text{ кДж}.$$

Пример 5. Воспользовавшись значениями энтальпий (табл. 4 приложения), определить количество теплоты, отданное при охлаждении 100 кг водяных паров от 500 до 100° С. Давление нормальное.

Решение. Рассчитаем количество кмоль водяных паров: $100/18 = 5,55$ кмоль.

С учетом количества кмоль водяных паров и значений энтальпий $i'_{100} = 3320 \cdot 5,55 = 18\,426$ кДж; $i'_{500} = 17\,850 \cdot 5,55 = 99\,067,5$ кДж. Количество отданной теплоты 100 кг водяного пара вычисляем по формуле (II.27):

$$Q_p = i_2 - i_1 = i'_{100} - i'_{500} = 18\,426 - 99\,067,5 = -80\,641,5 \text{ кДж}.$$

Пример 6. Рассчитать количество теплоты, необходимое для нагревания от 100 до 500° С 100 кмоль смеси газов, состоящей из 25 об. долей (%) азота и 75 об. долей (%) водорода. Давление нормальное. Энтальпии газов найти в табл. 4 приложения.

Решение. По формуле (II.28) вычисляем энтальпии смеси указанного состава при 100 и 500°С [объемные доли (%) для газов совпадают с молярными долями (%)]:

$$i_{\text{смеси}}^{100} = (1/100)(25 \cdot 2870 + 75 \cdot 2900) = 2892,5 \text{ кДж},$$

$$i_{\text{смеси}}^{500} = (1/100)(25 \cdot 14\,980 + 75 \cdot 14\,650) = 14732,5 \text{ кДж}.$$

Для 100 кмоль смеси, состоящей из 25 кмоль азота и 75 кмоль водорода, на нагревание от 100 до 500°С потребуются теплоты

$$Q_p = \Delta i_{\text{смеси}} = i_{\text{смеси}}^{500} - i_{\text{смеси}}^{100} = 14732,5 - 2892,5 = 11\,840 \text{ кДж}.$$

ЗАДАЧИ

201. Определить изменение внутренней энергии при испарении 90 г воды при температуре ее кипения. Скрытая теплота парообразования воды 40714,2 Дж/моль, удельный объем водяного пара 1,699 л/г. Давление нормальное, объемом жидкости пренебречь.

202. Определить изменение внутренней энергии при испарении 50 г толуола при 30°С, приняв, что пары толуола подчиняются законам идеальных газов и объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара. Скрытая теплота испарения толуола 347,8 Дж/г.

203. Определить изменение внутренней энергии при испарении 200 г бензола при 20°С, приняв, что пары бензола подчиняются законам идеальных газов и что объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара. Молярная теплота испарения бензола 30,92 кДж/моль.

204. Вычислить изменение внутренней энергии при охлаждении 1 кг кислорода от 200 до 0°С, если теплоемкость его при постоянном объеме в пределах от 0 до 1000°С выражается линейным уравнением $C_v = 0,6527 + 0,00025448 t$ кДж/(кг·К).

205. Вычислить изменение внутренней энергии при нагревании 5 кг воздуха от 0 до 500°С, если теплоемкость его при постоянном объеме в пределах от 0 до 1000°С выражается линейным уравнением $C_v = 0,7084 + 0,00018698 t$ кДж/(кг·К).

206. Нагреваются 2 м³ кислорода при постоянном давлении 98 340 Па. Определить произведенную газом работу, если объем его достиг 7 м³.

207. Под давлением 1,325 · 10⁶ Па 200 г воздуха занимают объем 80 л. Определить произведенную воздухом работу, если объем его при постоянном давлении увеличится в 2 раза.

208. Какую работу могут совершить 12 кг водорода при повышении температуры на 12°С при постоянном давлении?

209. Какая работа (Дж) будет совершена, если 51 г аммиака, занимавшего при 27°С объем 25 л, расширяется при постоянной температуре до 75 л?

210. Определить работу (Дж) при расширении 110 г диоксида углерода от 50 до 175 л при 17°С.

211. При 180°C 4,032 г водорода занимают объем 3 л. Определить работу при изотермическом расширении этого количества водорода до объема 4,8 л.

212. Какое количество теплоты выделится при изотермическом сжатии идеального газа от 24 до 3 л, если он был взят при 17°C и $1,454 \cdot 10^5 \text{ Па}$?

213. Вычислить количество теплоты, выделяющееся при изотермическом сжатии 15 л идеального газа, взятого при давлении $97\,280 \text{ Па}$ и 20°C , если объем газа уменьшится в 3 раза.

214. При $2,142 \cdot 10^5 \text{ Па}$ и 25°C 10 кг воздуха подвергаются изотермическому сжатию до $\frac{1}{3}$ первоначального объема. Какое при этом установится давление, какую работу необходимо затратить и сколько теплоты при этом отводится? Средняя молекулярная масса воздуха 29.

215. При 17°C 10 кг воздуха изотермически расширяются от $1,025 \cdot 10^6$ до $1,342 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Определить объемы в начале и конце процесса расширения, совершенную работу (Дж) и количество подведенной теплоты.

216. При изотермическом процессе к азоту, занимающему объем 500 л и находящемуся под давлением $4,182 \cdot 10^6 \text{ Па}$, подводится 2514 кДж теплоты. Определить объем и давление азота к концу процесса.

217. При изотермическом расширении при 50°C объем 2 кг воздуха увеличился в 8 раз. Определить количество затраченной теплоты. Средняя молекулярная масса воздуха равна 29.

218. Какое количество теплоты выделится при изотермическом сжатии 100 г диоксида углерода при 0°C от 50 до 10 л?

219. Работа, затраченная на адиабатное сжатие 3 кг воздуха, равна 471 кДж. Начальная температура 15°C . Определить изменение внутренней энергии и конечную температуру. Среднюю теплоемкость \bar{C}_v воздуха при сжатии принять равной $0,732 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$.

220. В баллоне вместимостью 100 л находится воздух под давлением $p_1 = 5 \cdot 10^6 \text{ Па}$ при $t_1 = 20^{\circ}\text{C}$. Определить работу, которая может быть получена при расширении воздуха до давления окружающей среды $p_2 = 0,1 \cdot 10^6 \text{ Па}$ по изотерме и по адиабате. Вычислить конечные объемы воздуха (v_2) при изотермическом и адиабатическом процессах*.

221. Вычислить энтальпию 100 кг жидкой меди при нагревании от 0 до 1500°C , если: а) скрытая теплота плавления меди $l_{\text{пл}} = 206 \text{ кДж}/\text{кг}$; б) массовая теплоемкость жидкой меди $0,494 \text{ кДж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; в) т. пл. меди 1084°C ; г) истинная массовая теплоемкость твердой меди в интервале $0-1084^{\circ}\text{C}$ нелинейно зави-

* А. Работу адиабатического расширения воздуха вычислить по формуле

$$A_{\text{ад}} = \frac{p_1 v_1}{K-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{K-1}{K}} \right]; \quad K=1,4 \text{ — показатель адиабаты. Б. Конечный}$$

объем найти из уравнения адиабаты $p_1/p_2 = (v_2/v_1)^K$.

сит от температуры:

$$c_{\text{ТВ}} = 0,382 + 1,13 \cdot 10^{-4}t + 3,8 \cdot 10^{-9}t^2.$$

222. Подсчитать энтальпию 1 т металлургического шлака при 1500°C , если скрытая теплота плавления шлака $l_{\text{пл}} = 190$ кДж/кг, массовая теплоемкость жидкого шлака $1,2$ кДж/(кг·К), температура плавления металлургического шлака 1400°C , истинная массовая теплоемкость твердого металлургического шлака в интервале от 0° до температуры плавления линейно изменяется с температурой:

$$c_{\text{ТВ}} = 0,777 + 2,62 \cdot 10^{-4}t.$$

223. По значениям энтальпий * определить количество теплоты, отданное при охлаждении 100 кг аммиака от 500 до 100°C при нормальном давлении.

224. Используя величины энтальпий *, рассчитать количество теплоты, которое необходимо для нагревания 100 м³ этилена от 0 до 300°C при нормальном давлении.

225. По энтальпиям * вычислить количество теплоты, необходимое для нагревания 1 м³ диоксида серы при нормальном давлении от 100 до 500°C .

226. Используя табличные данные энтальпий газов *, рассчитать количество теплоты, необходимое для нагревания от 100 до 700°C 100 кмоль смеси газов, содержащей (об. доли, %): 20 оксида углерода и 80 диоксида углерода. Давление нормальное.

227. По энтальпиям * рассчитать количество теплоты, необходимое для нагревания от 500 до 800°C 100 кмоль смеси газов состава (об. доли, %): N_2 52; CO_2 30; N_2 15 и CO 3.

228. По табличным данным * вычислить количество теплоты, необходимое для нагревания от 300 до 500°C (при нормальном давлении) 100 кг смеси газов, содержащей (масс. доли, %): N_2 82, SO_2 8 и O_2 10.

9. Термохимия. Закон Гесса

Тепловым эффектом химической реакции называется теплота, выделенная или поглощенная в процессе, протекающем необратимо при постоянстве объема или давления (продукты реакции при этом имеют ту же температуру, что и исходные вещества). В термохимии (в отличие от термодинамики) выделяемая системой теплота считается положительной, а поглощаемая — отрицательной.

Теплоту в термохимическом понимании обозначают \bar{Q} . Тепловые эффекты химических реакций выражают в кДж/моль. Различают тепловой эффект реакции при постоянном объеме \bar{Q}_v (изохорный тепловой эффект) и при постоянном давлении \bar{Q}_p (изобарный тепловой эффект). Применяя первый закон термодинамики к химическим процессам (уравнение II.17), можно записать

$$\bar{Q}_v = U_1 - U_2 = -\Delta U, \quad (\text{II.29})$$

* Воспользоваться табл. 4 приложения.

т. е. изохорный тепловой эффект химической реакции равен убыли внутренней энергии реагирующей системы. Изобарный тепловой эффект с учетом уравнения (II.27) равен убыли энтальпии реагирующих веществ:

$$\bar{Q}_p = i_1 - i_2 = -\Delta i \quad (\text{II.30})$$

или

$$\bar{Q}_p = \bar{Q}_v - \Delta nRT. \quad (\text{II.31})$$

Формула (II.31) позволяет по величине \bar{Q}_p рассчитывать \bar{Q}_v (или наоборот). Для определения Δn число молей газообразных веществ, находящихся в левой части химического уравнения, берут со знаком «-», а в правой — со знаком «+». В справочных таблицах тепловые эффекты приводятся обычно для стандартных условий. Однако таблицы не охватывают всего многообразия химических реакций, поэтому часто тепловые эффекты приходится рассчитывать, используя закон Гесса и следствия, вытекающие из этого закона. Иногда тепловые эффекты вычисляют по теплотам диссоциации (энергия связей атомов, входящих в состав молекулы данного химического соединения). Согласно закону Гесса, тепловой эффект реакции (при постоянных объеме и давлении) не зависит от пути, по которому протекает реакция, а определяется только начальным и конечным состояниями системы.

В термохимических расчетах широко используют следующие два следствия закона Гесса:

1. Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов ($\bar{Q}_{\text{обр.прод.}}$) и суммой теплот образования исходных веществ ($\bar{Q}_{\text{обр.исх.вещ.}}$) с учетом стехиометрических коэффициентов веществ в уравнении реакции:

$$\bar{Q}_{\text{реакции}} = \sum \bar{Q}_{\text{обр.прод.}} - \sum \bar{Q}_{\text{обр.исх.вещ.}} \quad (\text{II.32})$$

2. Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ ($\bar{Q}_{\text{сг.исх.вещ.}}$) и суммой теплот сгорания продуктов реакции ($\bar{Q}_{\text{сг.прод.}}$) с учетом стехиометрических коэффициентов веществ в уравнении реакции*:

$$\bar{Q}_{\text{реакции}} = \sum \bar{Q}_{\text{сг.исх.вещ.}} - \sum \bar{Q}_{\text{сг.прод.}} \quad (\text{II.33})$$

Закон Гесса и следствия (1,2) позволяют вычислять тепловые эффекты различных реакций на основе сравнительно небольшого количества табличных данных о теплотах образования неорганических веществ и теплотах сгорания органических соединений при стандартных условиях ($p = 101\,325$ Па, $t = 25^\circ\text{C}$ или 298 К). Поскольку расчеты в химии и химической технологии чаще всего приходится производить для изобарных процессов, то можно использовать табличные значения Δi_{298}^0 . Согласно (II.30)

$$\Delta i_{298}^0 = -\bar{Q}_p^{\text{обр.}} \quad (\text{II.34})$$

Для простых веществ условно $\Delta i_{298}^0 = 0$.

* В таблицах $\bar{Q}_{\text{обр.}}$ и $\bar{Q}_{\text{сг.}}$ даны для 1 моль вещества.

В основе расчетов тепловых эффектов по энергиям связей атомов, входящих в состав данного химического соединения, лежат следующие положения:

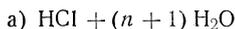
1) каждая определенная связь между атомами имеет более или менее постоянную энергию независимо от того, в какое химическое соединение эти атомы входят;

2) атомные связи обладают свойством аддитивности, т. е. энергия образования молекулы из свободных атомов в газообразном состоянии приблизительно равна сумме энергий связей отдельных ее частиц. Теплоты образования, вычисленные по энергиям связи атомов в молекуле, в ряде случаев не совпадают с действительными данными, так как не всегда соблюдается аддитивность свойств энергии связей. Теплотой растворения ($\bar{Q}_{\text{раств}}$) называется теплота (Дж, кДж), которая выделяется или поглощается при растворении единицы массы (моль, кг) данного вещества в большом количестве растворителя, т. е. в таком его количестве, когда дальнейшее разбавление раствора уже не влияет на тепловой эффект растворения. Если растворитель химически взаимодействует с растворяемым веществом или вещество, растворяясь, подвергается ионизации, то теплоты растворения таких веществ, указанные в справочниках, включают в себя теплоту сольватации (гидратации) или теплоту ионизации.

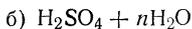
По интегральной теплотой растворения понимают теплоту растворения 1 моль вещества в большом количестве растворителя (число молей растворителя $n \rightarrow \infty$). При измерении $\bar{Q}_{\text{раств}}$ растворяют g г исследуемого вещества в G г растворителя и определяют при помощи термометра Бекмана изменение температуры ($\pm \Delta t$). Расчет ведут по формуле

$$\bar{Q}_{\text{раств}} = \frac{(c_p m + c_{\text{кал}}) \Delta t M}{g}, \quad (\text{II. 35})$$

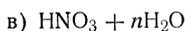
где m — масса раствора, $m = G + g$; M — молекулярная масса растворяемого вещества; c_p и $c_{\text{кал}}$ — теплоемкости раствора и калориметра. Для вычисления теплоты растворения 1 моль минеральной кислоты в n моль воды пользуются эмпирическими формулами:



$$\bar{Q}_{\text{раств}}^{\text{HCl}} = \frac{50,1n}{n + 1} + 22,5 \text{ кДж/моль}; \quad (\text{II. 36})$$



$$\bar{Q}_{\text{раств}}^{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{74,8n}{n + 1,7983} \text{ кДж/моль}; \quad (\text{II. 37})$$



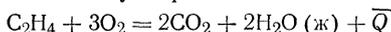
$$\bar{Q}_{\text{раств}}^{\text{HNO}_3} = \frac{37,6n}{n + 1,737} \text{ кДж/моль}. \quad (\text{II. 38})$$

Теплотой сгорания называется теплота (кДж), выделяющаяся при полном сгорании 1 моль вещества в токе кислорода. Теплоты сгорания веществ определяют калориметрически или приближенно рассчитывают по формуле Д. П. Коновалова:

$$\bar{Q}_v^{cr} = 204,2n + 44,4m + x, \quad (II.39)$$

где n — число атомов кислорода, необходимых для полного сгорания одного моля данного вещества (по уравнению реакции); m — число молей воды, образующихся при сгорании (по уравнению реакции); x — термическая характеристика — величина постоянная для всех членов одного гомологического ряда. Чем больше в соединении непредельных связей, тем больше x . Если в молекулу входят различные группы и типы связей, то термическую характеристику определяют суммированием ($\sum x$) *.

Пример 1. Определить теплоту сгорания этилена



исходя из следующих данных:

$$2C_{гр} + 2H_2 = C_2H_4 - 62,01 \text{ кДж/моль} \quad (a)$$

$$C_{гр} + O_2 = CO_2 + 393,9 \text{ кДж/моль} \quad (б)$$

$$H_2 + 1/2O_2 = H_2O(ж) + 284,9 \text{ кДж/моль} \quad (в)$$

Решение. В данном случае можно воспользоваться двумя методами. *1-й метод.* Комбинируя заданные термохимические уравнения, исключаем водород и углерод, которые не участвуют в реакции горения этилена. Для этого уравнение (б) умножаем на 2 и вычитаем из него уравнение (а):

$$\begin{array}{r} 2C_{гр} + 2O_2 = 2CO_2 + 787,8 \\ - 2C_{гр} + 2H_2 = C_2H_4 - 62,01 \\ \hline 2O_2 - 2H_2 = 2CO_2 - C_2H_4 + 849,81 \end{array}$$

Полученный результат складываем почленно с уравнением (в), предварительно умножив его на 2:

$$\begin{array}{r} 2O_2 - 2H_2 = 2CO_2 - C_2H_4 + 849,81 \\ + 2H_2 + O_2 = 2H_2O(ж) + 569,80 \\ \hline 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O(ж) - C_2H_4 + 1419,61 \end{array}$$

или $C_2H_4 + 3O_2 = 2CO_2 + 2H_2O(ж) + 1419,61 \text{ кДж/моль}$

$$\bar{Q}_{C_2H_4}^{cr} = 1419,61 \text{ кДж/моль.}$$

2-й метод. Применяем 1-е следствие закона Гесса (II.32), поскольку все приведенные в условии задачи тепловые эффекты являются теплотами образования соответственно этилена, диоксида углерода и жидкой воды из простых веществ графита, водорода и кислорода **::

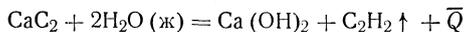
$$\bar{Q} = \sum \bar{Q}_{обр.прод} - \sum \bar{Q}_{обр.исх.вещ}$$

$$\bar{Q} = 2 \cdot 393,9 + 2 \cdot 284,9 - (-62,01) = 1419,61 \text{ кДж/моль.}$$

* Значения термической характеристики x для некоторых групп и связей приведены в табл. 6 приложения.

** Теплоты образования простых веществ (в данном примере кислорода) принимаются равными нулю.

Пример 2. Вычислить Δi^0 и \bar{Q}_p при 25° С для реакции по уравнению



Решение. Изменение энтальпии для реакции определяем алгебраическим сложением Δi_{298}^0 участвующих в реакции веществ с учетом стехиометрических коэффициентов (Δi_{298}^0 полученных веществ берем со знаком «+», а исходных — со знаком «-»):

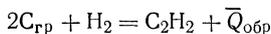
$$\Delta i_{\text{реакции}}^0 = \Delta i_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^0 + \Delta i_{\text{C}_2\text{H}_2}^0 - \Delta i_{\text{CaC}_2}^0 - 2\Delta i_{\text{H}_2\text{O}}^0.$$

Находим по таблице* значения Δi^0 всех участвующих в реакции веществ:

$$\Delta i_{\text{реакции}}^0 = -986,2 + 226,75 + 62,7 + 2 \cdot 285,84 = -125,07 \text{ кДж}.$$

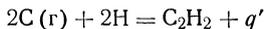
С учетом (П.34) $\bar{Q}_p = 125,07$ кДж на 1 моль CaC_2 .

Пример 3. Определить теплоту образования ацетилена по энергиям связей отдельных его атомов:



Сравнить полученный результат с табличным значением.

Решение. В молекуле ацетилена $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ имеются две связи $\text{C}-\text{H}$ и одна связь $\text{C}\equiv\text{C}$. По энергиям связей определяем теплоту образования ацетилена q' из свободных атомов углерода и водорода, находящихся в газообразном состоянии:

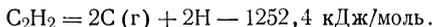


Из табл. 5 приложения находим, что энергия связи $\text{C}-\text{H}$ 358,2 кДж, а энергия связи $\text{C}\equiv\text{C}$ 536 кДж:

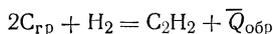
$$q' = 2 \cdot 358,2 + 536 = 1252,4 \text{ кДж/моль}.$$

Следовательно, $2\text{C} (\text{г}) + 2\text{H} = \text{C}_2\text{H}_2 + 1252,4$ кДж/моль.

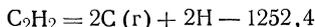
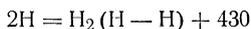
Преобразуем полученное уравнение:



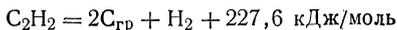
Определим теплоту образования ацетилена из простых веществ:



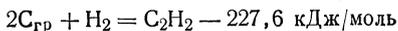
Находим по табл. 5 приложения энергии связей реагирующих веществ. Напишем уравнения всех процессов:



Сложив почленно левые и правые части уравнений и сократив одинаковые члены, получим



или

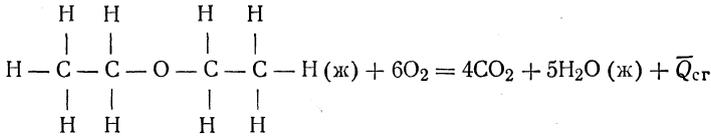


* См.: Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. М.—Л., Химия, 1974, табл. 6 (в данной таблице изменение энтальпии веществ обозначено ΔH_f^0 , 298).

Теплота образования ацетилена, вычисленная по энергиям связей, равна $\bar{Q}_{обр} = -227,6$ кДж/моль. Табличная величина $\Delta i_{298}^0 = 226,75$ кДж/моль, а $Q_p = -226,75$ кДж/моль (при стандартных условиях).

Пример 4. Рассчитать тепловой эффект сгорания диэтилового эфира $(C_2H_5)_2O$ по энергиям разрыва связей при 298 К. Теплота испарения эфира $q_{исп}^{эф}$ 26,2 кДж/моль, а теплота испарения воды $q_{исп}^{H_2O}$ 44,0 кДж/моль.

Решение. Реакция горения диэтилового эфира протекает по уравнению



Тепловой эффект реакции равен разности теплот испарения и энергий разрыва связей продуктов реакции и исходных веществ. В молекуле эфира имеются связи: 10 С—Н, 2 С—С и 2 С—О. По табл. 5 приложения находим энергии (ϵ) отдельных связей и вычисляем $\bar{Q}_{сг}^{эф}$:

$$\begin{aligned} \bar{Q}_{сг}^{эф} &= 8\epsilon_{C-O} + 10\epsilon_{O-H} + 5q_{исп}^{H_2O} - 10\epsilon_{C-H} - 2\epsilon_{C-C} - 2\epsilon_{C-O} - 6\epsilon_{O=O} - q_{исп}^{эф}, \\ \bar{Q}_{сг}^{эф} &= 8 \cdot 702,9 + 10 \cdot 460,0 + 5 \cdot 44,0 - 10 \cdot 358,2 - 2 \cdot 262,8 - \\ &\quad - 2 \cdot 374 - 6 \cdot 490,4 - 26,2 = 3144,6 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Пример 5. Вычислить интегральную теплоту растворения хлорида аммония, если при растворении 1,473 г этой соли в 528,5 г воды температура понизилась на 0,174° С. Массовая теплоемкость полученного раствора 4,109 Дж/(г·К). Теплоемкость калориметра 181,4 Дж/К.

Решение. Рассчитываем $Q_{раств}$ по формуле (II.35):

$$\bar{Q}_{раств} = \frac{(c_{рм} + c_{кал}) \Delta t M}{q},$$

где $m = 528,5 + 1,473 \approx 530$ г; $\Delta t = -0,174^\circ \text{C}$;

$$\bar{Q}_{раств}^{NH_4Cl} = \frac{(4,109 \cdot 530 + 181,4) (-0,174) \cdot 53,5}{1,473 \cdot 1000} = -15,11 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 6. Какое количество теплоты выделится при растворении 200 г моногидрата H_2SO_4 в 350 см³ воды?

Решение. Для вычисления $q_{раств}$ H_2SO_4 (кДж/моль) воспользуемся эмпирической формулой (II.37), предварительно определив число молей воды и число молей серной кислоты:

$$n_{H_2O} = \frac{350}{18} = 19,4 \text{ моль}; \quad n_{H_2SO_4} = \frac{200}{98} = 2,04 \text{ моль}.$$

На 1 моль H_2SO_4 приходится 19,4 : 2,04 = 9,50 моль H_2O ;

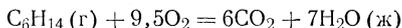
$$q_{раств} = \frac{74,8n}{n + 1,7983} = \frac{7,48 \cdot 9,50}{9,50 + 1,7983} = \frac{74,8 \cdot 9,50}{11,298} = 62,88 \text{ кДж/моль}.$$

При растворении 200 г H_2SO_4 в 350 м³ воды выделится теплоты

$$q = 62,88 \cdot 2,04 = 128,28 \text{ кДж}.$$

Пример 7. Вычислить теплоту сгорания газообразного гексана \bar{Q}_p при 25° С, используя формулу Д. П. Коновалова.

Решение. Горение гексана в калориметрической бомбе протекает при постоянном объеме по уравнению



$$\bar{Q}_v^{\text{сг}} = 204,2n + 44,4m + x.$$

Для предельных углеводородов $x=0$. При горении гексана $n=19$, а $m=7$. Тогда

$$\bar{Q}_v^{\text{сг}} = 204,2 \cdot 19 + 44,4 \cdot 7 = 4194,7 \text{ кДж.}$$

Значение \bar{Q}_p для реакции горения гексана рассчитываем по формуле (II.31). При подсчете Δn учитываем только газообразные вещества:

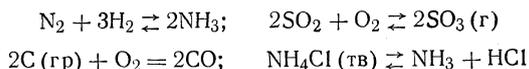
$$\Delta n = -10,5 + 6 = -4,5,$$

$$\bar{Q}_p = 4194,7 + 4,5(8,314/1000) \cdot 298 = 4205,8 \text{ кДж/моль.}$$

Табличная величина $\bar{Q}_p^{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 4150 \text{ кДж/моль.}$

ЗАДАЧИ

229. Найти разность между \bar{Q}_p и \bar{Q}_v при 25° С для следующих реакций:



230. Вычислить разность между \bar{Q}_p и \bar{Q}_v при 25° С для реакций полного сгорания бензола C_6H_6 , нафталина C_{10}H_8 и этилена C_2H_4 с образованием диоксида углерода и воды (в жидком состоянии).

231. Определить разность между \bar{Q}_p и \bar{Q}_v при 500° С для реакций:



232. Тепловой эффект образования метана из простых веществ при 25° С $\bar{Q}_p = 74,95 \text{ кДж/моль.}$ Определить \bar{Q}_v этой же реакции при той же температуре.

233. Тепловой эффект реакции $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$ при постоянном давлении $\bar{Q}_p = 46,26 \text{ кДж/моль}$ при 25° С. Определить \bar{Q}_v для этой реакции при той же температуре.

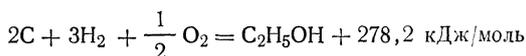
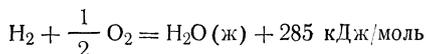
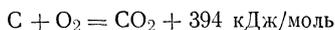
234. Тепловой эффект реакции $2\text{Fe} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3$ при 18° С $\bar{Q}_p = 823,3 \text{ кДж/моль.}$ Определить \bar{Q}_v для этой реакции при той же температуре.

235. Тепловой эффект сгорания нафталина до диоксида углерода и воды (в жидком состоянии) при постоянном объеме и 18° С равен 5162 кДж/моль. Определить тепловой эффект сгорания нафталина при постоянном давлении и той же температуре.

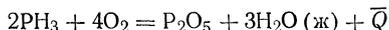
236. Определить теплоту сгорания спирта



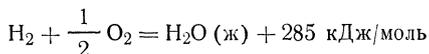
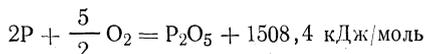
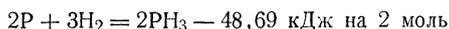
исходя из следующих данных:



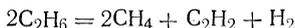
237. Определить теплоту сгорания фосфористого водорода



используя следующие термохимические уравнения:

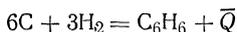


238. Вычислить стандартную теплоту реакции дегидрирования этана



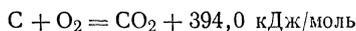
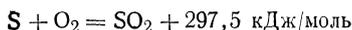
проводимой в газовой фазе. Теплоты сгорания этана, метана, ацетилена и водорода (кДж/моль) соответственно равны 1560; 890,2; 1299,0; 285,9.

239. Вычислить теплоту образования бензола

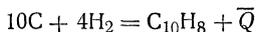


если теплоты сгорания водорода, углерода и бензола соответственно равны (кДж/моль) 285,0; 394,0; 3282,4 (вода образуется в жидком состоянии).

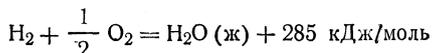
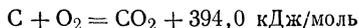
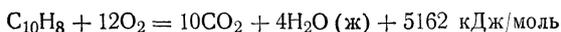
240. Определить теплоту образования сероуглерода $C + 2S = CS_2 + \bar{Q}$, используя следующие термохимические уравнения:



241. Определить теплоту образования нафталина

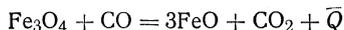


при постоянном давлении и 18° С, если



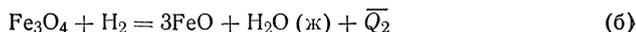
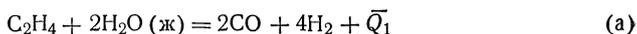
Теплота сгорания нафталина дана при постоянном объеме и 18° С; теплоты образования CO₂ и воды — при постоянном давлении и той же температуре.

242. Определить тепловой эффект реакции



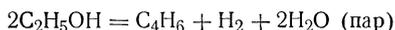
если теплоты образования FeO и Fe₃O₄ равны 263,7 и 1117,7 кДж/моль, а теплота сгорания оксида углерода 283,4 кДж/моль. Рассчитать тепловой эффект этой же реакции, используя величины Δ*i*₂₉₈⁰ участвующих в реакции веществ*.

243. Вычислить тепловые эффекты следующих реакций:



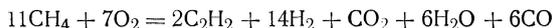
используя величины Δ*i*₂₉₈⁰ веществ при стандартных условиях*.

244. Определить стандартную теплоту реакции получения 1,3-бутадиена из этанола, протекающей в газовой фазе (25° С)):



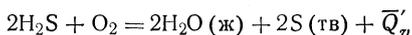
В расчете воспользоваться справочными величинами Δ*i*₂₉₈^{0*} реагирующих веществ.

245. Один из методов получения ацетилена — окислительный пиролиз метана (неполное горение в кислороде):

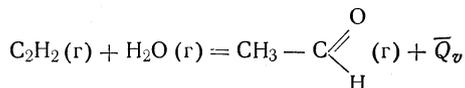


(Все вещества в газообразном состоянии.) Вычислить стандартную теплоту реакции, воспользовавшись табличными значениями Δ*i*₂₉₈⁰ веществ, участвующих в реакции*.

246. Воспользовавшись таблицей стандартных значений Δ*i*₂₉₈^{0*} вычислить \bar{Q}_v для реакций:

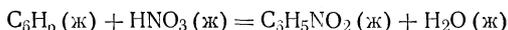


247. Воспользовавшись таблицей стандартных значений Δ*i*₂₉₈^{0*}, вычислить \bar{Q}_v для реакции получения ацетальдегида из ацетилена и воды:

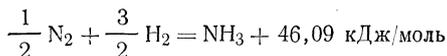


* Воспользоваться табл. 6 в «Кратком справочнике физико-химических величин»/Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. М. — Л., Химия, 1974. Изменение энтальпии (тепловой эффект) при образовании соединения из простых веществ здесь обозначено Δ*H*_{f, 298}⁰.

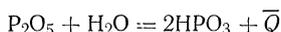
248. Воспользовавшись таблицей стандартных значений Δ_f^{0*} , вычислить тепловой эффект для реакции нитрования бензола:



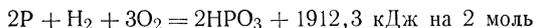
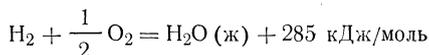
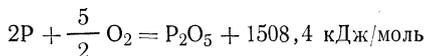
249. Определить теплоту, выделяемую при нейтрализации 100 л аммиака (измеренных при н. у.) серной кислотой, если



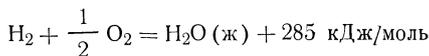
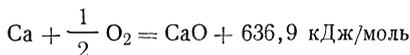
250. Определить, какое количество теплоты выделится при взаимодействии 30 кг пентаоксида фосфора с водой



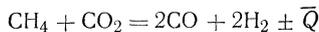
если тепловые эффекты реакций равны:



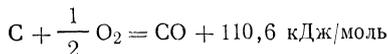
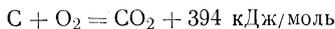
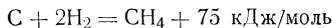
251. Определить количество теплоты, выделяющейся при гашении 500 кг извести водой, если



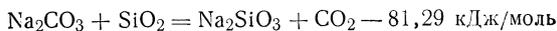
252. Рассчитать расход теплоты на 100 м³ водорода в н. у. при конверсии метана по уравнению



если

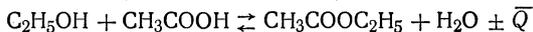


253. На основании термохимических уравнений



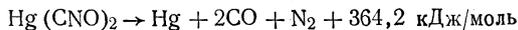
Определить расход теплоты на разложение 5 кг безводной соды с образованием оксида натрия и диоксида углерода.

254. Определить, какое количество теплоты потребуется для образования 100 г уксусноэтилового эфира по уравнению реакции



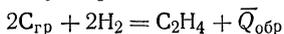
если теплоты сгорания этилового спирта, уксусной кислоты и уксусноэтилового эфира соответственно равны 1374; 871,6 и 2256 кДж/моль.

255. Разложение гремучей ртути происходит согласно уравнению



Определить объем выделяющихся газов при н. у. и количество теплоты при взрыве 1 кг $\text{Hg}(\text{CNO})_2$.

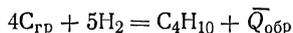
256. Рассчитать теплоту образования этилена



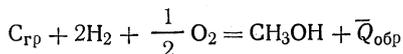
по величинам энергии связей*. Сравнить полученный результат с табличным

$$(\bar{Q}_{\text{обр}}^{\text{C}_2\text{H}_4} = -52,28 \text{ кДж/моль}).$$

257. Рассчитать теплоту образования *n*-бутана по энергиям связей*:

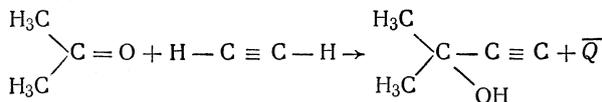


258. Вычислить теплоту образования метанола по величинам энергий связей*:



Сравнить с табличной величиной $\bar{Q}_{\text{обр}}^{\text{CH}_3\text{OH}} = 238,7 \text{ кДж/моль}$.

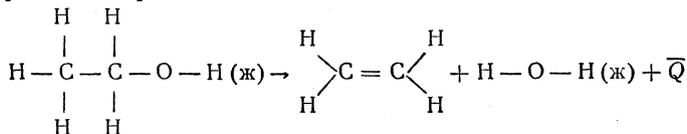
259. Определить тепловой эффект реакции, протекающей в газовой фазе по уравнению



использовав значения энергий связей*.

260. Рассчитать тепловой эффект сгорания этилацетата $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (ж) до CO_2 и H_2O (ж) по энергиям разрыва связей при 298 К*. Теплота испарения этилацетата 31,47 кДж/моль, а воды 44,0 кДж/моль.

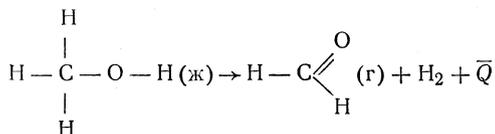
261. Вычислить тепловой эффект дегидратации этилового спирта по уравнению реакции



* См. табл. 5 приложения.

Энергии соответствующих связей найти в таблице*. Теплота испарения этилового спирта 41,68 кДж/моль, а воды 44,0 кДж/моль.

262. По энергиям связей* вычислить тепловой эффект дегидрирования 1 моль жидкого метилового спирта по уравнению реакции



Теплота испарения метилового спирта 35,2 кДж/моль.

263. По опытным данным рассчитать приблизительно теплоту растворения нитрата аммония (Дж/моль):

Масса пустого стакана калориметра, г	50,72
Масса стакана с водой, г	150,88
Температура воды, °С	22,5
Температура после растворения навески соли, °С	19,2
Навеска соли NH ₄ NO ₃ , г	5,00

Теплоемкость раствора принять 4,19 Дж/(г·К), а стекла 0,729 Дж/(г·К).

264. Вычислить интегральную теплоту растворения хлорида калия в воде, если в результате растворения навески 9,3413 г в 445,38 г воды температура понизилась на 1,115°. Теплоемкость полученного раствора 4,068 Дж/(г·К), а теплоемкость калориметра 122,7 Дж/К.

265. Рассчитать интегральную теплоту растворения безводного сульфата меди при 20°С, если интегральная теплота растворения кристаллогидрата CuSO₄·5H₂O при данной температуре равна —11,94 кДж/моль, а теплота гидратации безводной соли CuSO₄ при переходе ее в кристаллогидрат 78,50 кДж/моль.

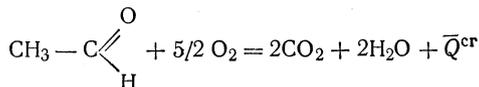
266. Какое количество теплоты выделится при растворении 50 г моногидрата серной кислоты в 100 см³ воды?

267. Какое количество теплоты выделится при растворении 200 г 38%-ной соляной кислоты в 400 см³ воды?

268. Какое количество теплоты выделится при растворении 100 г 67%-ной азотной кислоты в 150 см³ воды?

269. Вычислить теплоты сгорания \bar{Q}_v^{cr} и \bar{Q}_p^{cr} метилацетилена CH₃—C≡CH. Сравнить полученный результат с табличной величиной ($\bar{Q}_p^{298} = 1946$ кДж/моль)**.

270. Вычислить по формуле Д. П. Коновалова теплоту сгорания газообразного ацетальдегида



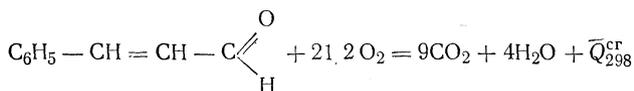
и сравнить с экспериментально полученной величиной 1192 кДж/моль**.

* См. табл. 5 приложения.

** Воспользоваться табл. 6 приложения.

271. Вычислить по формуле Д. П. Коновалова теплоту сгорания жидкого этилового спирта и сравнить с табличным значением $\bar{Q}_p^{298} = 1366,91$ кДж/моль. Теплота испарения спирта 41,68 кДж/моль.

272. Вычислить по формуле Д. П. Коновалова теплоту сгорания \bar{Q}_{298}^{cr} газообразного коричневого альдегида



и сравнить полученную величину с табличной — 4729 кДж/моль.

273. Вычислить по формуле Д. П. Коновалова теплоту сгорания *n*-бутана (C_4H_{10}) \bar{Q}_v^{cr} и рассчитать \bar{Q}_p^{cr} для данной реакции при 18° С. Полученный результат сравнить с табличным значением для указанной температуры $\bar{Q}_p^{cr} = 2884$ кДж/моль.

10. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Закон Кирхгофа

В справочных таблицах тепловые эффекты обычно приводятся при стандартных условиях (нормальное давление, 25° С). Часто химические реакции протекают при других температурах, отличающихся от стандартной. Чтобы рассчитать тепловые эффекты реакций при заданных температурах \bar{Q}_T , необходимо учесть температурные зависимости теплоемкостей веществ реагирующей системы. Для реакций с участием веществ, у которых зависимость теплоемкости от температуры выражается степенным рядом

$$C_{ист} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + \dots,$$

$$\bar{Q}_T = \bar{Q}_{298} - \left[\Delta a_0 (T - 298) + \frac{1}{2} \Delta a_1 (T^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \Delta a_2 (T^3 - 298^3) \right], \quad (II.40)$$

где Δa_0 , Δa_1 , Δa_2 — алгебраические суммы постоянных a_0 , a_1 и a_2 индивидуальных веществ в соответствующих уравнениях. При суммировании постоянных веществ, стоящих слева в уравнении реакции, берут со знаком «—», а веществ, находящихся справа, — со знаком «+» (с учетом числа молей); \bar{Q}_{298} — тепловой эффект данной реакции при 25° С (298 К)*. Если температурная зависимость теплоемкостей выражается степенным рядом

$$C_{ист} = a_0 + a_1 T + a'_2 T^{-2},$$

то

$$\bar{Q}_T = \bar{Q}_{298} - \left[\Delta a_0 (T - 298) + \frac{1}{2} \Delta a_1 (T^2 - 298^2) - \Delta a'_2 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right]. \quad (II.41)$$

* Если \bar{Q}_{298} — теплота сгорания или теплота образования данного вещества, то эту величину находят из таблиц. В остальных случаях \bar{Q}_{298} реакции рассчитывают, используя справочные данные по теплотам образования, теплотам сгорания или по энергиям связей (см. § 9).

При практических расчетах производственных процессов часто используют метод определения теплового эффекта реакции по табличным величинам энтальпий реагирующих веществ. Переход системы из одного (начального) состояния в другое (конечное) состояние сопровождается изменением ее энтальпии Δi . Состояние системы при 25° С и нормальном давлении принимают за нулевое. Разность энтальпий между конечными продуктами и исходными веществами реакций при заданной температуре T равна

$$\Delta i = -\Delta \bar{Q} \quad \text{или} \quad \bar{Q}_{25} - \bar{Q}_T = \sum i_{\text{кон}} - \sum i_{\text{нач}},$$

а

$$\bar{Q}_T = \bar{Q}_{25} - (\sum i_{\text{кон}} - \sum i_{\text{нач}}). \quad (\text{II.42})$$

Пример 1. Тепловой эффект сгорания СО до СО₂ при 25° С равен 283 кДж/моль. Определить зависимость теплового эффекта этой реакции от температуры и его значение при 2000 К. Температурные зависимости молярных теплоемкостей веществ, участвующих в реакции, выражаются следующими уравнениями:

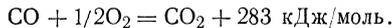
для СО₂

$$C_v = 21,39 + 0,02975T - 0,000007793T^2 \quad \text{Дж/моль},$$

для СО и О₂

$$C_v = 18,92 + 0,00419T \quad \text{Дж/моль}.$$

Решение. Запишем термохимическое уравнение горения оксида углерода:



Согласно (II.40) для $T=2000$ К

$$\bar{Q}_v = \bar{Q}_v^{298} - \left[\Delta a_0 (2000 - 298) + \frac{1}{2} \Delta a_1 (2000^2 - 298^2) + \frac{1}{3} \Delta a_2 (2000^3 - 298^3) \right].$$

Определим Δa_0 , Δa_1 , Δa_2 , учитывая числа молей газа и знаки:

$$\Delta a_0 = -18,92 - \frac{1}{2} 18,92 + 21,39 = -6,99;$$

$$\Delta a_1 = -0,00419 - \frac{1}{2} 0,00419 + 0,02975 = 0,02347;$$

$$\Delta a_2 = 0 - 0,000007793 = -7,793 \cdot 10^{-6}.$$

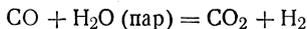
Подставив полученные значения Δa_0 , Δa_1 , Δa_2 в уравнение (II.40), получим зависимость теплового эффекта горения оксида углерода от температуры:

$$\bar{Q}_v = \bar{Q}_{298} + \frac{6,99 (T - 298)}{1000} - \frac{0,01173 (T^2 - 298^2)}{1000} + \frac{2,598 \cdot 10^{-6} (T^3 - 298^3)}{1000} \quad \text{кДж/моль}.$$

Определим тепловой эффект этой реакции при $T=2000$ К:

$$\bar{Q}_v^{2000} = 283,0 + \frac{6,99 (2000 - 298)}{1000} - \frac{0,01173 (2000^2 - 298^2)}{1000} + \frac{2,598 \cdot 10^{-6} (2000^3 - 298^3)}{1000} = 269,75 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 2. Подсчитать тепловой эффект реакции при 600°С, протекающей по уравнению



используя температурные зависимости теплоемкостей реагирующих веществ [Дж/(моль·К)]:

$$C_p^{\text{CO}} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p^{\text{CO}_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Решение. По теплотам образования веществ, участвующих в реакции, вычисляем по формуле (II.32) тепловой эффект \bar{Q}_{298} при стандартных условиях. Для этого находим Δi_{298}^0 в «Кратном справочнике физико-химических величин» и определяем $\bar{Q}^{\text{обр}}$ с учетом, что $\Delta i_{298}^0 = -\bar{Q}^{\text{обр}}$ [формула (II.34)]:

$$\begin{aligned} \bar{Q}_{298} &= \bar{Q}_{\text{CO}_2}^{\text{обр}} + \bar{Q}_{\text{H}_2}^{\text{обр}} - \bar{Q}_{\text{CO}}^{\text{обр}} - \bar{Q}_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар})}^{\text{обр}} = \\ &= 393,51 + 0 - 110,5 - 241,84 = 41,17 \text{ кДж/моль, или } \bar{Q}_{298} = 41\,170 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

Определяем Δa_0 , Δa_1 и $\Delta a_2'$:

$$\Delta a_0 = -28,41 - 30,00 + 44,14 + 27,28 = 13,01,$$

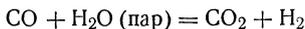
$$\Delta a_1 = (-4,1 - 10,71 + 9,04 + 3,26) \cdot 10^{-3} = -2,51 \cdot 10^{-3},$$

$$\Delta a_2' = (0,46 - 0,33 - 8,53 + 0,502) \cdot 10^5 = -7,898 \cdot 10^5,$$

$T = 600 + 273 = 873$ К. Используем формулу (II.41):

$$\begin{aligned} \bar{Q}_{873} &= \bar{Q}_{298} - \left[\Delta a_0(873 - 298) + \frac{1}{2} \Delta a_1(873^2 - 298^2) - \Delta a_2' \left(\frac{1}{873} - \frac{1}{298} \right) \right], \\ \bar{Q}_{873} &= 41\,170 - 13,01 \cdot 575 + 1,255 \cdot 10^{-3} (873^2 - 298^2) - \\ &- 7,898 \cdot 10^5 \frac{298 - 873}{873 \cdot 298} = 36\,281 \text{ Дж/моль, или } \bar{Q}_{873} = 36,28 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Пример 3. Рассчитать тепловой эффект реакции, протекающей по уравнению



при 600°С по энтальпиям веществ. Сопоставить полученный результат с вычисленным по теплоемкости (см. пример 2, § 10).

Решение. Воспользуемся данными табл. 4 приложения:

$$i_{\text{CO}}^{600} - i_{\text{CO}}^{25} = 18\,300 - 2880 \cdot 0,25 = 17\,580 \text{ Дж/моль,}$$

$$i_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар})}^{600} - i_{\text{H}_2\text{O}(\text{пар})}^{25} = 21\,740 - 3320 \cdot 0,25 = 20\,910 \text{ Дж/моль,}$$

$$i_{\text{CO}_2}^{600} - i_{\text{CO}_2}^{25} = 27\,300 - 3920 \cdot 0,25 = 26\,320 \text{ Дж/моль,}$$

$$i_{\text{H}_2}^{600} - i_{\text{H}_2}^{25} = 17\,620 - 2900 \cdot 0,25 = 16\,895 \text{ Дж/моль,}$$

$$\sum i_{\text{нач}} = 17\,580 + 20\,910 = 38\,490 \text{ Дж/моль,}$$

$$\sum i_{\text{кон}} = 26\,320 + 16\,895 = 43\,215 \text{ Дж/моль.}$$

Подставив \bar{Q}_{298} (см. пример 2, § 10), $\Sigma i_{\text{нач}}$ и $\Sigma i_{\text{кон}}$ в уравнение (II.42), получим

$$\bar{Q}_{600} = \bar{Q}_{25} - (\Sigma i_{\text{кон}} - \Sigma i_{\text{нач}}) = 41\,170 - 43\,215 + \\ + 38\,490 = 36\,445 \text{ Дж/моль, или } \bar{Q}_{600} = 36,445 \text{ кДж/моль.}$$

Расхождение в значениях \bar{Q}_{600} , вычисленных по теплоемкостям и по энтальпиям, небольшое ($\sim 0,45\%$). Расчет тепловых эффектов по энтальпиям является более простым.

ЗАДАЧИ

274. Теплота диссоциации CaCO_3 на CaO и CO_2 при 900°C составляет $-178,3$ кДж/моль. Теплоемкости веществ Дж/(моль·К):

$$C_p^{\text{CaCO}_3} = 104,5 + 21,92 \cdot 10^{-3}T - 25,94 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p^{\text{CaO}} = 49,63 + 4,52 \cdot 10^{-3}T - 6,95 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p^{\text{CO}_2} = 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T + 8,53 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

Вывести температурную зависимость теплового эффекта термической диссоциации CaCO_3 и вычислить его значение при 1000°C .

275. Вывести температурную зависимость теплового эффекта реакции $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{HCl}$, если при 25°C он равен $92,55$ кДж/моль. Определить \bar{Q}_p приведенной реакции при 727°C :

$$C_v^{\text{Cl}_2} = 23,90 + 0,0020957T \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$C_v^{\text{HCl}} = 20,53 + 0,003771T \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$C_v^{\text{H}_2} = 18,86 + 0,0029337T \text{ Дж/(моль·К)}.$$

276. Тепловой эффект реакции образования воды $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$ (пар) при 25°C и постоянном давлении $\bar{Q}_p = -241,84$ кДж/моль. Вычислить тепловой эффект этой реакции при 1000 K и вывести температурную зависимость, пользуясь следующими уравнениями для истинных молярных теплоемкостей реагирующих веществ:

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p^{\text{O}_2} = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T + 0,33 \cdot 10^5 T^{-2}.$$

277. Определить тепловой эффект реакции при 300°C , протекающей по уравнению $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ (г). Температурная зависимость истинных молярных теплоемкостей Дж/(моль·К), участвующих в реакции веществ выражается следующими уравнениями:

$$C_p^{\text{CO}} = 28,41 + 4,10 \cdot 10^{-3}T - 0,46 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T + 0,502 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$C_p^{\text{CH}_3\text{OH}} = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3}T.$$

278. Вывести температурную зависимость теплового эффекта реакции, протекающей по уравнению



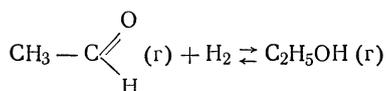
и рассчитать тепловой эффект этой реакции при 400 К. Температурная зависимость истинных молярных теплоемкостей [Дж/(моль · К)] выражается уравнениями:

$$C_p^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 19,07 + 212,7 \cdot 10^{-3}T - 108,6 \cdot 10^{-6}T^2,$$

$$C_p^{\text{C}_2\text{H}_4} = 4,196 + 154,59 \cdot 10^{-3}T - 81,09 \cdot 10^{-6}T^2,$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 30,00 + 10,71 \cdot 10^{-3}T.$$

279. Вывести температурную зависимость теплового эффекта реакции, протекающей по уравнению



и рассчитать \bar{Q}_p реакции при 327° С. Температурная зависимость истинных молярных теплоемкостей [Дж/(моль · К)] выражается уравнениями:

$$C_p^{\text{CH}_3\text{CHO}} = 13,00 + 153,5 \cdot 10^{-3}T - 53,7 \cdot 10^{-6}T^2,$$

$$C_p^{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 19,07 + 212,7 \cdot 10^{-3}T - 108,6 \cdot 10^{-6}T^2,$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3}T.$$

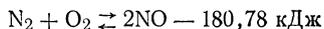
280. Вычислить тепловой эффект реакции при 1000° С



воспользовавшись данными, приведенными в табл. 4 приложения и табл. 6 Краткого справочника физико-химических величин.

281. Вычислить тепловой эффект реакции образования аммиака $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ при 500° С и нормальном давлении по энтальпиям*.

282. Реакция между азотом и кислородом протекает по уравнению



Вычислить тепловой эффект данной реакции при 1000 С и нормальном давлении по энтальпиям участвующих в реакции веществ (см. табл. 4 приложения).

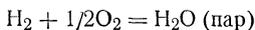
283. Горение сероводорода протекает согласно уравнению



* См. табл. 4 приложения и табл. 6 в «Справочнике физико-химических величин»/Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. М. — Л., Химия, 1974.

Вычислить тепловой эффект этой реакции при 500° С *.

284. Вычислить тепловой эффект при 1000 К для реакции



по энтальпиям *. Сравнить полученный результат с тепловым эффектом, вычисленным по теплоемкостям реагирующих веществ (см. задачу 276).

11. Второй закон термодинамики. Термодинамические потенциалы

Второй закон термодинамики устанавливает, возможен или невозможен при данных условиях тот или иной процесс, до какого предела он может протекать и какая наибольшая полезная работа совершается при этом. Всякая тепловая машина может производить работу только лишь при наличии разности температур между теплоотдачиком T_1 и теплоприемником T_2 . Если обозначить количество теплоты, поглощенное рабочим телом от теплоотдатчика, Q_1 , а количество теплоты, отданное телу с более низкой температурой (теплоприемнику), Q_2 , то в работу превращается

$$A = Q_1 - Q_2.$$

Отношение количества произведенной работы A к количеству теплоты Q_1 называется термическим коэффициентом полезного действия (к. п. д.) машины η_t :

$$\eta_t = A/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1. \quad (\text{II.43})$$

Из термодинамического цикла идеальной машины Карно вытекает, что

$$\eta_t = (Q_1 - Q_2)/Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1 \quad \text{или} \quad \eta_t = (T_1 - T_2)/T_1. \quad (\text{II.44})$$

На основании второго закона термодинамики внутреннюю энергию системы представляют в виде двух слагаемых:

$$U = F + TS, \quad (\text{II.45})$$

где F — свободная энергия системы, т. е. часть внутренней энергии, которая способна преобразовываться в полезную работу при постоянной температуре; TS — связанная энергия. Она представляет собой часть внутренней энергии, не способной превращаться в работу при постоянной температуре; S — термодинамическая функция, зависящая от состояния системы, называемая энтропией. Рост функции S свидетельствует об уменьшении «работоспособности» системы. Обычно определяют не абсолютное значение энтропии, а ее изменение $\Delta S = S_2 - S_1$ в том или ином процессе при переходе из состояния 1 в состояние 2. Таким образом, ΔS характеризует происходящие в системе изменения.

* См. табл. 4 приложения и табл. 6 в «Справочнике физико-химических величин»/Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. М. — Л., Химия, 1974.

Для практических расчетов пользуются абсолютными значениями энтропии S^0 в стандартном состоянии ($p = 101\,325$ Па), сведенными в таблицу. Стандартное значение энтропии при 298 К обозначают S_{298}^0 , а для других температур — S_T^0 . Изменение энтропии $\Delta S = S_2 - S_1$ при обратимом переходе одного моля идеального газа из одного состояния в другое зависит от характера процесса и вычисляется по заданным параметрам (при допущении постоянства теплоемкости):

$$S_2 - S_1 = R \ln(v_2/v_1) + C_v \ln(T_2/T_1), \quad (\text{II.46})$$

$$S_2 - S_1 = R \ln(p_1/p_2) + C_p \ln(T_2/T_1), \quad (\text{II.47})$$

$$S_2 - S_1 = C_v \ln(p_2/p_1) + C_p \ln(v_2/v_1). \quad (\text{II.48})$$

Изменение энтропии при нагревании единицы массы вещества, находящегося в твердом или жидком состояниях, рассчитывают по формуле

$$S_2 - S_1 = \bar{c} \ln(T_2/T_1), \quad (\text{II.49})$$

где \bar{c} — средняя массовая теплоемкость вещества.

При переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое изменение энтропии определяют по формуле

$$S_2 - S_1 = L/T, \quad (\text{II.50})$$

где L — скрытая теплота обратимого фазового превращения (испарения, плавления и др.); T — температура фазового превращения. Размерность энтропии Дж/(моль · К), как и теплоемкости веществ.

К термодинамическим потенциалам относятся внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия при постоянных объеме и температуре (изохорно-изотермический потенциал F) и свободная энергия при постоянных давлении и температуре (изобарно-изотермический потенциал G — энергия Гиббса). Убыль термодинамических потенциалов в равновесном процессе, протекающем при постоянстве значений определенной пары термодинамических параметров (S и v , S и p , T и v , T и p), равна максимальной работе, произведенной системой. При постоянных T и v согласно (II.45)

$$F = U - TS$$

и

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S. \quad (\text{II.51})$$

Максимальная работа процесса

$$A_{\text{макс}} = -\Delta F. \quad (\text{II.52})$$

При постоянных T и p

$$G = i - TS$$

или

$$G = U - TS + pv.$$

Учитывая (II.45),

$$G = F + pv.$$

Для изобарного процесса

$$\Delta G = \Delta F + p\Delta v, \quad (\text{II.53})$$

$$\Delta G = \Delta i - T\Delta S. \quad (\text{II.54})$$

Формула (II.54) позволяет по тепловому эффекту или Δi реакции и соответствующему изменению энтропии системы рассчитать изменение изобарного потенциала и максимальную работу:

$$A'_{\text{макс}} = -\Delta G. \quad (\text{II.55})$$

Согласно (II.52) и (II.53)

$$A'_{\text{макс}} = A_{\text{макс}} - p\Delta v, \quad (\text{II.56})$$

т. е. максимальная полезная работа изобарно-изотермического процесса $A'_{\text{макс}}$ равна максимальной работе $A_{\text{макс}}$ при постоянных объеме и температуре за вычетом работы против внешнего давления.

Применительно к химическим процессам второй закон термодинамики можно сформулировать так: всякое химическое взаимодействие при неизменных давлении или объеме и постоянстве температуры протекает в направлении уменьшения свободной энергии системы. Пределом протекания химических реакций (т. е. условием равновесия) является достижение некоторого минимального для данных условий значения свободной энергии системы G или F . Процессы протекают самопроизвольно и дают некоторую полезную работу, если $\Delta F < 0$ или $\Delta G < 0$. При $\Delta F > 0$ и $\Delta G > 0$ процессы не могут при заданных условиях (v, T или p, T) протекать самопроизвольно и возможны лишь при получении работы извне (например, реакции при электролизе, фотохимические реакции и др.). Изменение термодинамических функций $\Delta U, \Delta F, \Delta i, \Delta G$ и ΔS для любых реакций рассчитывают по закону Гесса аналогично вычислению тепловых эффектов реакций. Значения термодинамических функций при стандартных условиях $t = 25^\circ\text{C}$ и $p = 101\,325$ Па приводятся в справочных таблицах.

Пример 1. При охлаждении 12 л кислорода от 200 до -40°C одновременно повышается давление от 10^5 до $6 \cdot 10^6$ Па. Рассчитать изменение энтропии, если $C_p^{O_2} = 29,2$ Дж/(моль·К). (Считать кислород идеальным газом.)

Решение. Рассчитаем число молей кислорода из уравнения состояния идеального газа (I.15):

$$n = \frac{pv}{RT} = \frac{10^5 \cdot 12 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 473} = 0,3052.$$

Используем формулу (II.47):

$$S_2 - S_1 = 0,3052 \cdot 2,303 \left(8,314 \lg \frac{10^5}{6 \cdot 10^6} + 29,2 \lg \frac{233}{473} \right) = -16,77 \text{ Дж/К}.$$

При охлаждении газа энтропия уменьшается ($S_1 > S_2$).

Пример 2. Определить изменение энтропии ΔS при нагревании 30 г ледяной уксусной кислоты от температуры плавления до 60°C . Т. пл. уксусной кислоты

16,6° С, теплота плавления 194 Дж/г. Массовая теплоемкость уксусной кислоты в пределах 0—80° С выражается формулой $c = 1,96 + 0,0039t$ Дж/(г·К).

Решение. Общее изменение энтропии ΔS равно сумме изменения энтропий при плавлении ледяной уксусной кислоты ΔS_1 при нагревании жидкой уксусной кислоты от температуры плавления до заданной температуры (60° С) ΔS_2

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2.$$

По формуле (II.50) рассчитываем изменение энтропии при плавлении:

$$\Delta S_1 = L/T, \quad \text{но } L = lM = 194 \cdot 60 = 11\,640 \text{ Дж/моль},$$

$$\Delta S_1 = 11\,640/289,6 = 40,20 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Для 30 г (0,5 моль) CH_3COOH $\Delta S_1 = 20,10$ Дж/К.

Для вычисления ΔS_2 предварительно определяем массовую теплоемкость CH_3COOH при 60° С:

$$C^{60} = 1,96 + 0,0039 \cdot 60 = 2,194 \text{ Дж/(г·К)}.$$

По формуле (II.49) рассчитываем ΔS_2 :

$$\Delta S_2 = 2,303 \cdot 30 \cdot 2,194 \lg(333/289,6) = 9,20 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 20,10 + 9,20 = 29,30 \text{ Дж/К}.$$

Пример 3. Определить изменение энтропии и изобарно-изотермического потенциала при стандартных условиях для реакции



и решить вопрос о возможности самопроизвольного протекания ее при указанных условиях:

$$\Delta G_{\text{CO}_2}^0 = -394,89 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{\text{CO}}^0 = -137,4 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{\text{FeO}}^0 = -246,0 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 = -1010 \text{ кДж/моль}.$$

Решение. Значения ΔS_{298}^0 и ΔC_{298}^0 реакции вычисляем по закону Гесса:

$$\Delta S_{\text{реакции}}^0 = 3S_{\text{FeO}}^0 + S_{\text{CO}_2}^0 - S_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^0 - S_{\text{CO}}^0.$$

Находим S^0 веществ [Дж/(моль·К)] в табл. 6 «Краткого справочника физико-химических величин» (под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. М.—Л., Химия, 1974).

$$\Delta S_{\text{реакции}}^0 = 3 \cdot 58,79 + 213,6 - 151,46 - 197,4 = 39,11 \text{ Дж/(моль·К)},$$

$$\Delta G_{\text{реакции}}^0 = 3(-246,0) - 394,89 + 1010 + 137,4 = +14,51 \text{ кДж/моль}.$$

Итак, $\Delta G_{298}^0 > 0$. Следовательно, при стандартных условиях самопроизвольный процесс восстановления Fe_3O_4 оксидом углерода невозможен.

Пример 4. Вычислить стандартное изменение изобарного потенциала ΔG^0 для реакции



Воспользоваться табличными значениями Δi_{298}^0 и S_{298}^0 .

Решение. Находим по справочнику стандартные значения энтальпий и энтропий веществ, участвующих в реакции. Используем формулу (II.54) для стандартных условий ($t=25^\circ\text{C}$; $p=101\,325\text{ Па}$):

$$\Delta G^0 = \Delta i^0 - T\Delta S^0,$$

$$\begin{aligned}\Delta i^0_{\text{реакции}} &= 2\Delta i^0_{\text{CO}_2} + \Delta i^0_{\text{H}_2\text{O(ж)}} - \Delta i^0_{\text{C}_2\text{H}_2} = \\ &= 2(-393,51) - 285,84 - 226,75 = -1299,61 \text{ кДж/моль},\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^0_{\text{реакции}} &= 2S^0_{\text{CO}_2} + S^0_{\text{H}_2\text{O(ж)}} - S^0_{\text{C}_2\text{H}_2} - 2,5S^0_{\text{O}_2} = \\ &= 2\cdot 213,6 + 69,96 - 200,8 - 2,5\cdot 205,03 = -216,21 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}) \\ &\text{или } \Delta S^0 = -0,2162 \text{ кДж/(моль}\cdot\text{К)}.\end{aligned}$$

$$\Delta G^0_{298} = -1299,61 - (-0,2162\cdot 298) = -1235,19 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 5. В сосуде вместимостью 200 л находится воздух при давлении $p_1=5\cdot 10^6\text{ Па}$ и $t_1=20^\circ\text{C}$. Параметры внешней среды: $p_0=10^5\text{ Па}$, $t_0=20^\circ\text{C}$. Определить максимальную полезную работу, которую может произвести сжатый воздух, находящийся в сосуде.

Решение. Максимальную полезную работу можно вычислить по формуле (II.56): $A'_{\text{макс}}=A_{\text{макс}}-p\Delta v$, $A_{\text{макс}}$ — максимальная работа при постоянном объеме согласно (II.52) равна $A_{\text{макс}}=-\Delta F$. В соответствии с (II.51) $\Delta F=-\Delta U-T\Delta S$. Так как температура начального и конечного состояния одна и та же, то, следовательно, работа производится воздухом в результате изотермического расширения. При этом $\Delta U=0$. Тогда

$$A_{\text{макс}} = T_0\Delta S = T_0(S_2 - S_1),$$

$$A'_{\text{макс}} = T_0(S_2 - S_1) - p_0(v_2 - v_1).$$

Определим число киломолей воздуха в сосуде по уравнению состояния (I.15)

$$n = \frac{p_1 v_1}{RT_1} = \frac{5\cdot 10^6\cdot 0,2}{8,314\cdot 10^3\cdot 293} = 0,4105.$$

Из уравнения изотермы газа (I.1) находим объем воздуха после изотермического расширения:

$$v_2 = \frac{p_1 v_1}{p_0} = \frac{5\cdot 10^6\cdot 0,2}{1\cdot 10^5} = 10 \text{ м}^3.$$

Изменение энтропии рассчитываем по уравнению (II.47), учитывая, что начальная и конечная температуры газа равны между собой:

$$S_2 - S_1 = R \ln(p_1/p_0).$$

$$A'_{\text{макс}} = nT_0 R \ln(p_1/p_0) - p_0(v_2 - v_1) =$$

$$\begin{aligned}&= 0,4105\cdot 2,303\cdot 293\cdot 8,314\cdot 10^3 \lg \frac{5\cdot 10^6}{1\cdot 10^5} - 1\cdot 10^5(10,0 - 0,2) = \\ &= 3\,913\,000 - 980\,000 = 2\,933\,000 \text{ Дж} = 2933 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

ЗАДАЧИ

285. Рассчитать к. п. д. идеальной машины Карно, получающей пар при 140°C и выпускающей его при 105°C .

286. Максимальная температура в двигателе внутреннего сгорания 1800°C , а минимальная, с которой газы выходят из цилиндра машины, 300°C . Определить максимально возможный термический к. п. д., если двигатель будет работать по циклу Карно.

287. К газу при круговом процессе подведено 270 кДж теплоты. Термический к. п. д. равен 0,48. Определить работу цикла и количество теплоты, отданное теплоприемнику.

288. В результате осуществления кругового процесса получена работа, равная 70 кДж, а отдано теплоприемнику 47 кДж теплоты. Определить термический к. п. д. цикла и количество теплоты, сообщенное рабочему телу от теплоотдачаика.

289. Идеальная машина Карно, работающая в интервале между 350 и 50° С, дает 33,52 кДж работы за цикл. Какое количество теплоты сообщается машине и отдается теплоприемнику за этот же цикл?

290. В обратном цикле Карно от теплоотдачаика при 0° С отнимается 419 кДж теплоты и передается теплоприемнику с температурой 77° С. Определить работу, расходуемую на осуществление этого цикла.

291. В цикле Карно 1 кг воздуха в пределах температур 800—273 К совершает работу, равную 50,28 кДж. Определить к. п. д. цикла и количество отведенной теплоты.

292. При охлаждении 42 г азота от 150 до 20° С давление повышается от $5 \cdot 10^5$ до $2,5 \cdot 10^6$ Па. Определить изменение энтропии в данном процессе, если $c_p = 1,039$ Дж/(г·К).

293. Определить изменение энтропии для 1 кг воздуха при нагревании его от -50 до +50° С. При этом происходит изменение давления от 10^6 до 10^5 Па. Массовая теплоемкость воздуха 1,005 Дж/(г·К). Средняя молекулярная масса воздуха 29.

294. Определить разность энтропий 1 г воды при 0 и 100° С (давление нормальное), считая теплоемкость воды постоянной и равной 4,19 Дж/(г·К).

295. Средняя массовая теплоемкость железа в пределах температур 0—200° С равна 0,486 Дж/(г·К). Определить изменение энтропии при нагревании 1 кг железа от 100 до 150° С.

296. Определить изменение энтропии при охлаждении 5 моль алюминия от 0 до -100° С. Средняя массовая теплоемкость алюминия в указанном интервале температур 0,8129 Дж/(г·К).

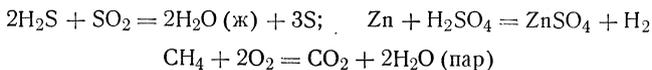
297. Чему равно изменение энтропии 1 моль нафталина при нагревании от 0 до 80,4° С (температура плавления), если теплота плавления 149,6 Дж/г, а средняя массовая теплоемкость кристаллического нафталина 1,315 Дж/(г·К).

298. Рассчитать суммарное изменение энтропии при нагревании 1 моль бензола от температуры плавления (5,49° С) до полного испарения при температуре кипения (80,2° С). Теплота плавления бензола 126,54 Дж/г, теплота парообразования 396 Дж/г, массовая теплоемкость бензола 1,94 Дж/(г·К).

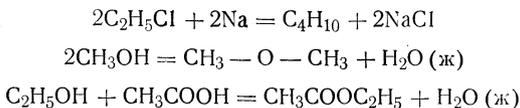
299. Вычислить суммарное изменение энтропии при нагревании 1 моль воды от температуры плавления до полного испарения при температуре кипения. Теплота плавления льда 335,2 Дж/г, теплота парообразования воды 2260 Дж/г, массовая теплоемкость воды 4,188 Дж/(г·К).

300. Вычислить изменение энтропии при нагревании 1 кг свинца от температуры его плавления ($327,4^{\circ}\text{C}$) до 800°C . Теплота плавления свинца $24,8$ кДж/кг, а теплоемкость жидкого свинца в интервале температур $327-1000^{\circ}\text{C}$ равна $0,1415$ кДж/(кг·К).

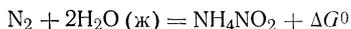
301. Вычислить изменение энтропии ΔS^0 при стандартных условиях для уравнений реакций:



302. Вычислить изменение энтропии ΔS^0 при стандартных условиях для уравнений реакций:



303. Определить изменение изобарно-изотермического потенциала для уравнения реакции



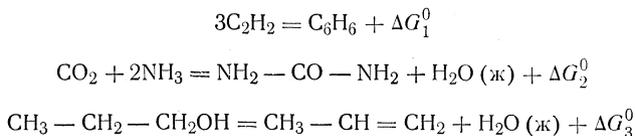
и дать заключение о возможности ее протекания при стандартных условиях, если

$$\Delta G_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 = -237,5 \text{ кДж/моль} \quad \text{и} \quad \Delta G_{\text{NH}_4\text{NO}_2}^0 = +115,94 \text{ кДж/моль}.$$

304. В каком направлении может протекать реакция крекинга циклогексана при 727°C $\text{C}_6\text{H}_{12} \rightleftharpoons 3\text{C}_2\text{H}_4$, если при данной температуре

$$\Delta G_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = 402,2 \text{ кДж/моль}, \quad \text{а} \quad \Delta G_{\text{C}_2\text{H}_4} = 114,0 \text{ кДж/моль}.$$

305. Вычислить изобарно-изотермический потенциал ΔG^0 реакций и дать заключение о возможности их протекания при стандартных условиях:



Значения ΔG^0 реагирующих веществ взять из таблицы

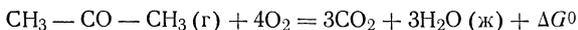
Вещество	кДж/моль	Вещество	кДж/моль
Ацетилен C_2H_2	+209,7	Мочевина	
Бензол C_6H_6	+123,48	$\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2$	-198,0
Диоксид углерода CO_2	-394,89	Пропиловый спирт	
H_2O (ж)	-237,5	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	-171,4
Аммиак NH_3	-16,55	Пропилен C_3H_6	+61,70

306. Вычислить стандартное изменение изобарного потенциала ΔG^0 для реакции хлорирования метана:



Воспользоваться табличными значениями Δi^0 и S^0 для всех веществ, участвующих в данной реакции *.

307. Вычислить стандартное изменение изобарного потенциала для реакции горения ацетона:



Необходимые величины Δi^0 и S^0 реагирующих веществ взять из справочника *.

308. В сосуде объемом 300 л находится воздух под давлением $p_1 = 4,8 \cdot 10^6$ Па и $t_1 = 17^\circ \text{C}$. Температура внешней среды $t_0 = 17^\circ \text{C}$, давление $p_0 = 1,2 \cdot 10^5$ Па. Определить максимальную полезную работу, которую может произвести сжатый воздух, находящийся в сосуде при изотермическом расширении до давления внешней среды.

309. В сосуде вместимостью 250 л находится азот при $t = 27^\circ \text{C}$ и давлении $p_1 = 1,2 \cdot 10^7$ Па. Давление внешней среды $p_0 = 1,5 \cdot 10^5$ Па. Определить максимальную полезную работу, которую может произвести находящийся в сосуде азот при изотермическом расширении до давления внешней среды.

Глава III

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И РАСТВОРЫ

12. Правило фаз.

Расчеты с использованием фазовых диаграмм состояния

Правило фаз (Д. Гиббс, 1873—1876) устанавливает, при каких условиях (температуре, давлении, концентрациях веществ) имеющиеся фазы гетерогенных систем находятся в состоянии термодинамического равновесия. Гетерогенные равновесия, при которых процесс перехода веществ из одной фазы в другую не сопровождается изменением их химического состава, называются фазовыми равновесиями (например, испарение, плавление, растворение, полиморфные превращения и др.). Для характеристики фазовых равновесий широко пользуются уравнением правила фаз, которое связывает число фаз Φ , число компонентов K и число степеней свободы S равновесных гетерогенных систем $\Phi + S = K + 2$. Это уравнение обычно применяют для определения числа степеней свободы, т. е.

* См.: Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. М.—Л., Химия, 1974, табл. 6 (изменение энтальпии в этом справочнике обозначается ΔH_f^0 , 298).

числа переменных (t , p , концентраций), которые можно в системе до известного предела изменять, не нарушая равновесия (т. е. не изменяя числа фаз в системе):

$$C = K + 2 - \Phi. \quad (\text{III.1})$$

Для конденсированных систем, состоящих только из твердых и жидких фаз, фактор давления не учитывают и уравнение правила фаз записывают так:

$$C = K + 1 - \Phi. \quad (\text{III.2})$$

В физических системах, т. е. в системах, составные части которых химически не взаимодействуют друг с другом, число независимых компонентов равно числу составных частей системы. В химических системах (составные части таких систем участвуют в химических реакциях) число независимых компонентов определяют по разности: число составных частей минус число химических реакций, возможных в данной системе при заданных условиях. Фазовые равновесия изучают при помощи физико-химического анализа. Для этого устанавливают зависимость между измеримыми на опыте физическими свойствами ($t_{\text{пл}}$, $t_{\text{кип}}$, η , плотностью и др.) и химическим составом систем. Изучение зависимости температуры кристаллизации (плавления) от состава системы составляет сущность термического анализа. Диаграммы состояния, построенные по данным термического анализа в координатах температура кристаллизации — состав, называются фазовыми диаграммами плавкости. Количество твердых фаз, образующихся при постепенном охлаждении расплавов заданного состава, определяют на основе фазовых диаграмм плавкости, руководствуясь правилом рычага или правилом отрезков (см. пример 1).

Пример 1. Воспользовавшись диаграммой состояния Sb—Pb (рис. 1), определить количество выкристаллизовавшейся сурьмы при охлаждении до 430°C 3 кг жидкого сплава с содержанием 40 масс. доли, % свинца.

Решение. Если сплав указанного состава охладить до 430°C , то состояние его на диаграмме будет изображаться точкой G . По мере кристаллизации сурьмы процентное содержание свинца в жидком сплаве возрастает до 60 масс. доли, %. Обозначим массу выкристаллизовавшейся сурьмы p , а массу жидкого сплава P . Согласно правилу рычага (или правилу отрезков) количество выкристаллизовавшейся фазы p так относится к количеству взятого жидкого расплава P , как отрезок, прилегающий к кривой кристаллизации GD , к отрезку FD , характеризующему состав жидкой фазы при охлаждении до заданной температуры, т. е. $p/P = GD/FD$.

Отсюда $p = P(GD/FD)$. Из рис. 1 следует, что $FD = 60$, а $GD = 60 - 40 = 20$. Тогда $p = 3(20/60) = 1$ кг сурьмы.

Пример 2. Эвтектический сплав сурьмы и свинца содержит 13% (масс. доли, %) сурьмы (рис. 1). Какой из металлов и в каком количестве будет на-

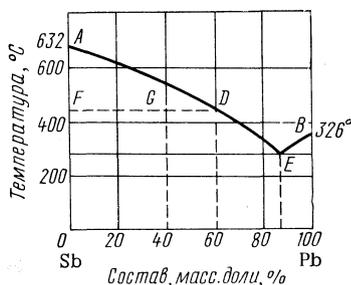


Рис. 1. Диаграмма состояния системы Sb—Pb

ходиться в сплаве в виде кристаллов, вкрапленных в эвтектику, если 10 кг жидкого сплава, содержащего 10% (масс. доли, %) сурьмы, охладить до полного его затвердевания.

Решение. Состав сплава: 10% Sb, 90% Pb. Определим количество (кг) каждого из металлов в 10 кг жидкого сплава; свинца $10 \cdot 0,9 = 9$ кг, сурьмы $10 \cdot 0,1 = 1$ кг. Так как содержание сурьмы в сплаве меньше, чем содержание ее в эвтектике, то вся сурьма израсходуется на образование эвтектики. Определим массу эвтектического сплава. Согласно условию в 100 кг эвтектического сплава содержится 13 кг сурьмы. Составим пропорцию

$$13/1 = 100/x, \text{ откуда } x = (100 \cdot 1)/13 = 7,7 \text{ кг.}$$

Остальная часть сплава представляет собой кристаллы свинца, вкрапленные в эвтектику. Масса их равна $10 - 7,7 = 2,3$ кг.

ЗАДАЧИ

310. Вычислить максимальное число степеней свободы и максимальное число фаз, находящихся в равновесии в однокомпонентной и двухкомпонентной системах.

311. Чему равны наибольшее число степеней свободы и число фаз, находящихся в равновесии в трехкомпонентной системе?

312. Руководствуясь правилом фаз, доказать, что любой эвтектический сплав из двух веществ и криогидратные смеси в водно-

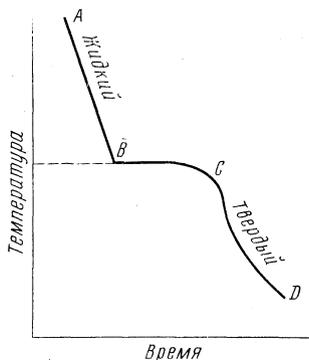


Рис. 2. Диаграмма охлаждения чистого металла

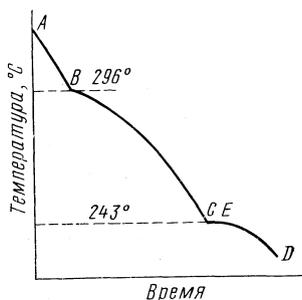


Рис. 3. Диаграмма охлаждения сплава свинца с содержанием 5% сурьмы

солевых системах (вода + соль) должны обладать строго определенными составом и температурой плавления. Являются ли эвтектика и криогидрат химическими соединениями компонентов?

313. По диаграмме охлаждения чистого нелетучего металла (рис. 2) определить число степеней свободы системы на участках AB , BC и CD .

314. По диаграмме охлаждения сплава свинца с содержанием 5% (масс. доли, %) сурьмы (рис. 3) определить число степеней свободы системы на участках AB , BC , CE и ED .

315. Определить число степеней свободы, которыми обладает система, состоящая из составных частей: а) раствора сульфата

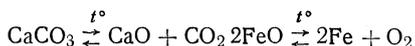
натрия, кристаллов льда и паров воды; б) раствора сульфата натрия, кристаллов льда, кристаллов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ и паров воды; в) раствора сульфата натрия, кристаллов $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 и паров воды; г) раствора сульфата натрия и паров воды.

316. Определить число степеней свободы для следующих систем:



Возможно ли такое равновесие фаз $S(\text{ромб}) \rightleftharpoons S(\text{мон}) \rightleftharpoons S(\text{ж}) \rightleftharpoons S(\text{пар})$? (Дать обоснованный ответ.)

317. Определить число степеней свободы для следующих равновесных систем:



Как можно истолковать полученные результаты?

318. При растворении KNO_3 и NaCl в воде и в расплаве возможна реакция



Определить число степеней свободы системы, если раствор KNO_3 и NaCl находится в равновесии с водяными парами и кристаллами KNO_3 . Сколько степеней свободы будет в расплаве солей KNO_3 и NaCl , находящихся в равновесии с кристаллами KNO_3 ?

319. По диаграмме состояния системы Sb—Pb (см. рис. 1) определить количество выкристаллизовавшейся сурьмы при охлаждении до 300°C 10 кг жидкого сплава с содержанием 25% свинца.

320. По диаграмме состояния системы *o*-ксилол — *m*-ксилол (рис. 4) определить, какая твердая фаза и в каком количестве будет выкристаллизовываться при охлаждении до -50°C 1 кг смеси *o*-ксилола и *m*-ксилола с содержанием 30% *m*-ксилола.

321. По диаграмме состояния Si—Mg (рис. 5) определить, какое вещество и в каком количестве выкристаллизуется при охлаждении до 1000°C 10 кг жидкого сплава, содержащего 30% магния.

322. Взято 500 кг сплава олова со свинцом с содержанием 30% Sn . Определить, какая фаза и в каком количестве находится в сплаве в виде кристаллов, вкрапленных в эвтектику. Содержание олова в эвтектике 61,9% (рис. 6).

323. Имеется 2,5 кг жидкого сплава свинца с сурьмой, содержащего 60% свинца. Определить количество образовавшейся эвтек-

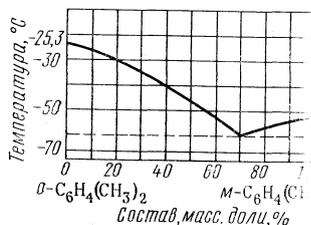


Рис. 4. Диаграмма состояния системы *o*-ксилол — *m*-ксилол

тики при охлаждении сплава до полного затвердевания, если эвтектический сплав содержит 13% сурьмы.

324. При сплавлении олова с магнием образуется эвтектический сплав с содержанием 2% магния (рис. 7). Какая фаза и в каком количестве будет находиться в сплаве в виде кристаллов, вкрапленных в эвтектику, если 1 кг жидкого сплава с содержанием 90% олова охладить до полного затвердевания?

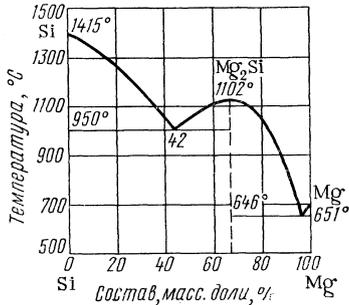


Рис. 5. Диаграмма состояния Si—Mg

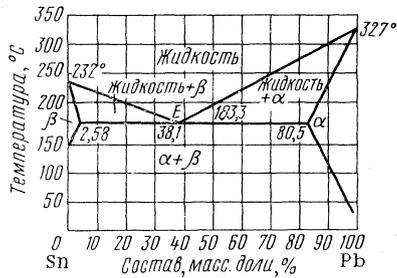


Рис. 6. Диаграмма состояния Sn—Pb

325. Построить диаграмму состояния конденсированной системы LiCl—KCl, если т. пл. KCl 800° С, LiCl 600° С, а эвтектического сплава 300° С. Состав эвтектики: LiCl 60%, KCl 40%. Определить, сколько степеней свободы имеют следующие составы при соответствующих температурах:

LiCl, масс. доли (%)	40	60	80	100
t, °С	700	300	200	500

326. Построить диаграмму состояния Sn—Zn, если т. пл. олова 232° С, цинка 418° С. Эвтектический сплав содержит 8% цинка и плавится при 200° С. По диаграмме определить, сколько степеней свободы имеют следующие составы при указанных температурах:

Zn, масс. доли (%)	5	20	60
t, °С	250	170	300

Какие фазы существуют при этом?

327. По диаграмме состояния Si—Mg (см. рис. 5) охарактеризовать состояние равновесия следующих систем при указанных температурах:

Mg, масс. доли (%)	20	50	30	80	96
t, °С	1300	975	1000	900	646

328. По диаграмме состояния Mg—Sn (рис. 7) определить, какие фазы находятся в равновесии, а также число степеней свободы систем при следующих составах и температурах:

Sn, масс. доли					
(%)	98	80	60	30,4	20
t, °C	200	400	500	561	700

329. По диаграмме состояния Sn—Pb определить фазы, находящиеся в равновесии, и определить число степеней свободы для следующих составов при указанных температурах:

Pb, масс. доли					
(%)	20	38,1	60	70	80
t, °C	250	183,3	150	200	100

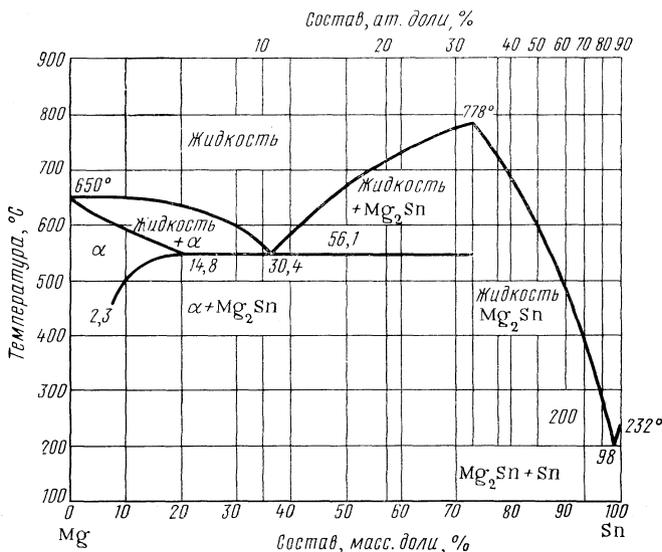


Рис. 7. Диаграмма состояния Mg—Sn

330. На основании приведенных данных построить примерную диаграмму состояния двухкомпонентной системы Ca—Mg и объяснить значение фазовых полей, линий и точек на этой диаграмме:

Вещество	Mg	Ca	Mg ₄ Ca ₃	1-я эвтектика	2-я эвтектика
				19% Ca	79% Ca
T. пл., °C	651	805	721	518	475

331. На миллиметровой бумаге построить фазовую диаграмму Ba(NO₃)₂—KNO₃ и определить состав и температуру плавления эвтектики по следующим данным:

KNO ₃ , мол. доли								
(%)	0	50	68	80	88,3	92,3	97,4	100
T. кр., °C	595	506	432	358	290	311	326	337

332. На миллиметровой бумаге построить фазовую диаграмму $\text{BaCl}_2\text{—Ba}(\text{NO}_3)_2$ и определить состав и температуру плавления эвтектики по следующим данным:

BaCl_2 , мол. доли	0	26	32	35,2	40	48	58,3	100
(%)	0	26	32	35,2	40	48	58,3	100
Т. кр., °С	595	532	516	504	520	583	646	955

333. На миллиметровой бумаге построить фазовую диаграмму системы KI—PbI_2 по следующим данным:

PbI_2 , мол. доли	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
(%)	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Т. пл., °С	412	375	367	324	337	349	422	504	585	641	686

По диаграмме определить состав и температуру плавления эвтектики.

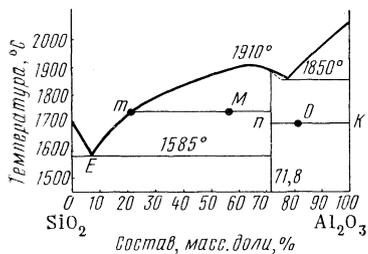


Рис. 8. Диаграмма состояния $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$

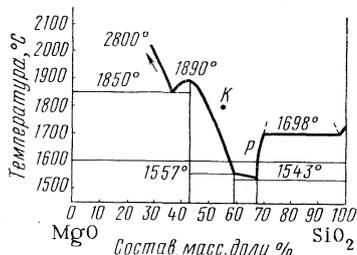


Рис. 9. Диаграмма состояния MgO—SiO_2

334. Определить на рис. 8: 1) число и род фаз, число степеней свободы в системе, заданной точкой M ; 2) указать изменения состава жидкой фазы при охлаждении системы состава M ; 3) установить формулу химического соединения, образующегося в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$; 4) определить, какие фазы образуются при охлаждении до 1900°C жидкого расплава, содержащего 80% Al_2O_3 ; 5) определить количества равновесных фаз, образующихся при охлаждении 100 г расплава, содержащего 80% Al_2O_3 , до 1700°C .

335. Определить на рис. 9: 1) число фаз и степеней свободы в точке K ; 2) число фаз и число степеней свободы при нагревании смеси с содержанием 50% (масс. доли, %) до 1630°C . Вычислить количественное соотношение равновесных фаз при этой температуре; 3) состав исходной смеси, при нагревании которой до 1600°C образовалось 30% расплава, содержащего 66% SiO_2 и 34% MgO .

336. 1. Указать на рис. 10 фазы, находящиеся в равновесии в точке O . Определить число степеней свободы системы в данной точке. 2. Описать путь кристаллизации расплава, состоящего из 85% SiO_2 и 15% Na_2O (масс. доли, %). Сделать табличную запись результатов охлаждения по следующей форме:

Температура	Состав жидкой фазы	Состав твердой фазы	Примечание

3. Установить формулу химического соединения, состоящего из 50,8% Na_2O и 49,2% SiO_2 (масс. доли, %). 4. Указать температуру, при которой начнется кристаллизация расплава, содержащего 70% (масс. доли, %) SiO_2 . Указать температуру, при которой закончится процесс кристаллизации.

337. По диаграмме плавкости $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (рис. 11) определить: 1) область кристаллизации α -кristобалита; 2) сколько химических соединений образуется в этой системе; 3) какие фазы находятся в равновесии в эвтектической точке E_1 ; 4) какие химические соединения плавятся с разложением; 5) при какой температуре появится жидкая фаза, если нагревать смесь, содержащую 30% (масс. доли, %) CaO ; 6) какое количество жидкой фазы образуется при нагревании смеси, содержащей 30% CaO , до 1600°C .

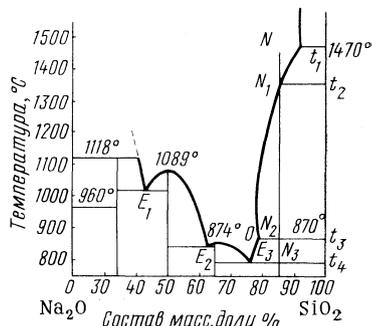


Рис. 10. Диаграмма состояния $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$

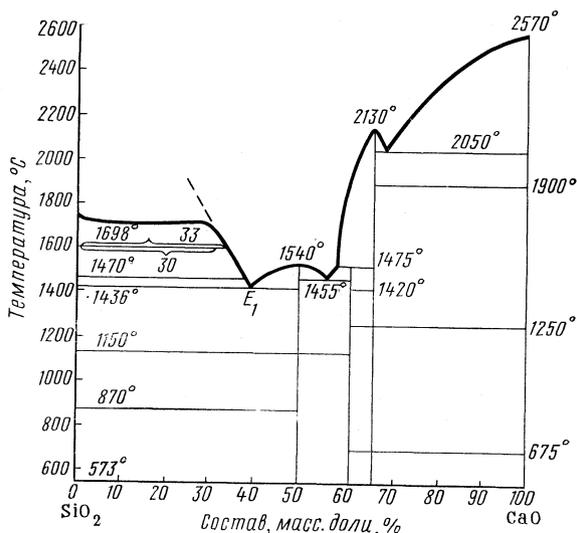


Рис. 11. Диаграмма состояния SiO_2-CaO

13. Равновесные состояния при фазовых переходах. Уравнение Клаузиуса—Клапейрона

В физических системах при любых равновесных переходах вещества из одной фазы в другую справедливо термодинамическое соотношение

$$L = T (dp/dT) \Delta v, \quad (\text{III.3})$$

где L — теплота фазового перехода (испарения, плавления, сублимации, полиморфного превращения) при температуре T К; Δv — изменение объема при данном процессе; dp/dT — производная от давления, отвечающего равновесию, по температуре или, приближенно, возрастанию давления при увеличении температуры на 1°C . Соотношение (III.3) называется уравнением Клаузиуса — Клапейрона. При испарении и сублимации объем жидкости и твердого вещества очень мал по сравнению с объемом пара. Поэтому без большой погрешности можно принять, что

$$\Delta v = v_{\text{пар}} - v_{\text{ж}} \approx v_{\text{пар}}; \quad \Delta v = v_{\text{пар}} - v_{\text{тв}} \approx v_{\text{пар}}.$$

Допуская, что к парам применимы законы идеального газа, для 1 кмоль пара можно записать:

$$V_{\text{пар}} = RT/p.$$

Тогда

$$\bar{L}_{\text{пар}} = RT^2 (dp/dT) (1/p) \quad (\text{III.4})$$

или

$$\bar{L}_{\text{пар}} = RT^2 (d \ln p/dT) \quad (\text{III.5})$$

$$\bar{L}_{\text{субл}} = RT^2 (d \ln p/dT), \quad (\text{III.6})$$

где $\bar{L}_{\text{пар}}$ и $\bar{L}_{\text{субл}}$ — молярные теплоты испарения и сублимации. Проинтегрировав уравнения (III.5) и (III.6) в заданном интервале температур, получим

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\bar{L}_{\text{пар}}}{2,303R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}, \quad (\text{III.7})$$

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\bar{L}_{\text{субл}}}{2,303R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}, \quad (\text{III.8})$$

где p_1 и p_2 — давления паров, соответствующие температурам T_1 и T_2 ; $\bar{L}_{\text{пар}}$ и $\bar{L}_{\text{субл}}$ — средние молярные теплоты испарения и сублимации в заданном интервале температур. Уравнение (III.3) можно также применять при изучении равновесия твердое тело \rightleftharpoons жидкость, т. е. для определения зависимости температуры плавления от внешнего давления:

$$dT/dp = T (V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}})/L_{\text{пл}}, \quad (\text{III.9})$$

где $L_{\text{пл}}$ — молярная теплота плавления; $V_{\text{ж}}$ и $V_{\text{тв}}$ — молярные объемы вещества в жидком и кристаллическом состояниях.

Уравнение (III.9) применяется также для определения влияния давления на температуру полиморфного превращения, при этом необходимо знать молярные (атомные) объемы одной и второй кристаллических модификаций вещества.

Пример 1. Температура кипения ртути под нормальным атмосферным давлением 357° С. Теплота парообразования 283,2 Дж/г. Определить изменение давления пара ртути при изменении температуры на 1° С вблизи температуры кипения ртути под нормальным атмосферным давлением.

Решение. Используем формулу (III.4), откуда

$$\begin{aligned} dp/dT &= \bar{L}_{\text{пар}} p / RT^2; & T &= 357 + 273 = 630 \text{ К}; \\ L_{\text{пар}} &= I_{\text{исп}} M = 283,2 \cdot 200,6 \text{ Дж/моль}; \\ \frac{dp}{dT} &= \frac{283,2 \cdot 200,6 \cdot 101325}{8,314 \cdot 630^2} = 1744 \text{ Па на } 1^\circ \text{С}. \end{aligned}$$

Пример 2. Давление паров воды при 97° С равно 90919,9 Па, а при 103° С — 112651,8 Па. Определить давление паров воды при 110° С (p_3).

Решение. Из формулы (III.7) находим $\bar{L}_{\text{пар}}$:

$$\begin{aligned} \bar{L}_{\text{пар}} &= 2,303R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{p_2}{p_1}; \\ T_1 &= 97 + 273 = 370 \text{ К}; & T_2 &= 103 + 273 = 376 \text{ К}; \\ & & T_3 &= 110 + 273 = 383 \text{ К}; \\ \bar{L}_{\text{пар}} &= 2,303 \cdot 8,314 \frac{376 \cdot 370}{376 - 370} \lg \frac{112651,8}{90919,8} = 41290 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

Определим p_3 , используя полученное значение $\bar{L}_{\text{пар}}$ и p_2 при T_2 :

$$\begin{aligned} \lg(p_3/p_2) &= (\bar{L}_{\text{пар}}/2,303R) [(T_3 - T_2)/T_3 T_2], \\ \lg p_3 &= \frac{\bar{L}_{\text{пар}}}{2,303R} \frac{T_3 - T_2}{T_3 T_2} + \lg p_2 = \frac{41290}{2,303 \cdot 8,314} \frac{383 - 376}{383 \cdot 376} + \\ &+ \lg 112651,8 = 5,1560; & p_3 &= 143200 \text{ Па}. \end{aligned}$$

Пример 3. Удельная теплота плавления нафталина при его нормальной т. пл. 79,9° С равна 149,25 Дж/г. Разность удельных объемов в жидком и твердом состояниях при температуре плавления (Δv) 0,146 см³/г. Определить изменение температуры плавления нафталина при увеличении давления в 100 раз по сравнению с нормальным атмосферным давлением (101325 Па).

Решение. Используем уравнение (III.9):

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}})}{L_{\text{пл}}}; \quad T_{\text{пл}} = 79,9 + 273 = 352,9 \text{ К}.$$

Так как давление дано в паскалях, то изменение удельного объема нужно выразить в м³/кг, а теплоту плавления — в Дж/кг. Поскольку Δv — разность удельных объемов, то вместо молярной теплоты плавления можно взять удельную теплоту плавления (Дж/кг):

$$\frac{dT_{\text{пл}}}{dp} = \frac{352,9 \cdot 0,146 \cdot 10^{-3}}{149,25 \cdot 10^3} = 3,453 \cdot 10^{-7} \text{ град/Па}.$$

Изменение температуры плавления $\Delta T_{\text{пл}}$ при увеличении давления в 100 раз по сравнению с нормальным атмосферным давлением (т. е. при $1,013 \cdot 10^7$ Па) равно

$$3,453 \cdot 10^{-7} \cdot 1,013 \cdot 10^7 = 3,5^\circ.$$

ЗАДАЧИ

338. Теплота испарения воды при температуре кипения под нормальным атмосферным давлением 2258,4 Дж/г. Определить изменение давления пара воды при изменении температуры на 1°C вблизи температуры кипения.

339. Температура кипения ртути под нормальным атмосферным давлением 357°C . Изменение давления пара ртути при изменении температуры на 1°C вблизи температуры кипения под нормальным атмосферным давлением $1,744 \cdot 10^5$ Па. Вычислить теплоту парообразования ртути (Дж/г) по формуле Клаузиуса — Клапейрона и сравнить с результатом, полученным по уравнению Трутона*.

340. Давления паров воды при 95 и 97°C соответственно равны 84 513 и 90 920 Па. Вычислить теплоту парообразования воды (Дж/моль) по формуле Клаузиуса — Клапейрона и количество теплоты, необходимое для испарения 100 кг воды. Показать, что формула Трутона для сильно ассоциированной воды неприменима.

341. Определить изменение давления пара ацетона при изменении температуры на 1°C вблизи температуры кипения. Теплоту парообразования ацетона вычислить по приближенной формуле Трутона*. Температуру кипения ацетона найти в табл. 8 приложения.

342. Давления паров диэтилового эфира при 20 и 30°C соответственно равны 58 945 и 86 285 Па. Рассчитать среднюю теплоту испарения эфира (Дж/г) в указанном интервале температур. Сравнить полученный результат с вычисленным по приближенной формуле Трутона*. Температуру кипения эфира найти в табл. 8 приложения.

343. Давления паров расплавленного железа при 2777 и 2376°C соответственно равны 6666 и 13 332 Па. Определить среднюю теплоту испарения (кДж/кг) в указанном интервале температур.

344. Давление паров иода при 90°C 3572,4 Па, а при 100°C 6065,15 Па. Определить давление паров иода при 115°C .

345. Давление паров жидкого аммиака при -10°C $2,907 \cdot 10^5$ Па, а при 0°C $4,293 \cdot 10^5$ Па. Определить давление паров жидкого аммиака при -5°C .

346. Давление насыщенных паров ртути при 90°C 20,91 Па, а при 100°C 36,16 Па. Определить теплоту испарения 10 кг ртути в указанном интервале температур и давление насыщенных паров ртути при 106°C .

347. Давление насыщенных паров воды при 60°C 19 918 Па. Определить давление водяных паров при 65°C и сравнить с табличной величиной 25 003 Па. Скрытая теплота парообразования воды при 65°C равна 2347,2 Дж/г.

348. Вычислить давление насыщенных паров сероуглерода при -10°C , если давление пара при 0°C 16 929 Па. Скрытая теплота парообразования сероуглерода 363,3 Дж/г. Определить массу па-

* $K_{\text{Трунт}} = 90$.

ров сероуглерода в помещении $5 \times 10 \times 3$ м³ при -10°C и концентрацию его паров (в кг/м³) при этой температуре.

349. Т. пл. свинца $327,4^\circ\text{C}$; разность молярных объемов свинца в жидком и твердом состояниях $0,66$ см³/моль. Скрытая теплота плавления свинца $23,04$ Дж/г. Определить изменение температуры плавления при повышении давления по сравнению с нормальным в 10 раз.

350. Т. пл. висмута 271°C ; разность молярных объемов висмута в жидком и твердом состояниях $\Delta v = -0,72$ см³/моль. При какой температуре висмут расплавится под давлением $1,013 \cdot 10^8$ Па? Скрытая теплота плавления висмута $54,47$ Дж/г.

351. Т. пл. бензола $5,49^\circ\text{C}$. Разность молярных объемов бензола в жидком и твердом состояниях $\Delta v = 10,28$ см³/моль. При какой температуре будет плавиться бензол под давлением $1,013 \cdot 10^7$ Па? Скрытая теплота плавления бензола $125,7$ Дж/г.

352. Рассчитать разность молярных объемов для воды ($\Delta v = v_{\text{ж}} - v_{\text{тв}}$), если при повышении давления на 1 Па температура плавления льда понижается на $7,5 \cdot 10^{-8}$ град (dT/dp). Скрытая теплота плавления льда $333,7$ Дж/г.

353. Температура перехода ромбической серы в моноклинную под нормальным атмосферным давлением $95,6^\circ\text{C}$. Теплота полиморфного превращения $S(\text{ромб}) \rightleftharpoons S(\text{мон})$ $13,07$ Дж/г. Изменение температуры плавления при повышении давления на 1 Па $dT/dp = 3,94 \cdot 10^{-7}$ град/Па. Вычислить разность удельных объемов ромбической и моноклинной серы.

14. Концентрация растворов

Концентрация — величина, показывающая относительное содержание данного компонента в растворе. В химии чаще всего в расчетах используют концентрации растворов:

1) в массовых долях, т. е. в долях растворенного вещества (г, кг) в 100 г (или 100 кг) раствора (выражают в долях единицы или процентах);

2) числом грамм-эквивалентов растворенного вещества в 1 л (1 дм³) раствора (нормальность);

3) числом молей растворенного вещества в 1 л (1 дм³) раствора (молярность);

4) числом молей растворенного вещества в 1 кг (1000 г) растворителя (моляльность);

5) в молярных долях.

Молярная доля показывает, какую часть от общего числа молей раствора составляет растворенное вещество (или растворитель). Если обозначить число молей растворителя через n_a , а число молей растворенного вещества через n_b , то молярная доля растворенного вещества равна

$$N_b = n_b / (n_a + n_b), \quad (\text{III.10})$$

а молярная доля растворителя

$$N_a = n_a / (n_a + n_b). \quad (\text{III.11})$$

Сумма $N_a + N_b = 1$.

Пример 1. Вычислить молярность раствора глюкозы, если массовая доля $C_6H_{12}O_6$ 0,01 (1%). Плотность раствора принять равной единице.

Решение. В 100 г раствора глюкозы заданной концентрации содержится 1 г глюкозы. Так как $\rho_{\text{раств}} = 1$, то масса 1 л раствора равна 1 кг. Содержание глюкозы в 1 л равно $1000 \cdot 1/100 = 10$ г, что составляет $10/180 = 0,055$ моль. $M_{C_6H_{12}O_6} = 180$. Следовательно, раствор глюкозы 0,055 М.

Пример 2. Определить нормальность раствора серной кислоты, если массовая доля H_2SO_4 0,30 (30%). Плотность раствора равна 1,224 г/см³.

Решение. Определим массу 1 л серной кислоты указанной концентрации $1000 \cdot 1,224 = 1224$ г. В растворе содержится $\frac{30 \cdot 1224}{100} = 367,2$ г H_2SO_4 , или $367,2 : 49 = 7,5$ г-экв. Следовательно, раствор серной кислоты 7,5 н.

Пример 3. Имеется раствор серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 0,1 (10%). Вычислить молярность этого раствора.

Решение. В 100 г раствора серной кислоты содержится 10 г H_2SO_4 и 90 г воды. Определим содержание серной кислоты в 1000 г воды; оно равно $1000 \times 10/90 = 111,1$ г, или $111,1/98 = 1,13$ моль.

Раствор серной кислоты с массовой долей H_2SO_4 0,1 (10%) 1,13 м.

Пример 4. Вычислить молярные доли воды и спирта в водном растворе спирта, если массовая доля спирта 0,4 (40%).

Решение. В 100 г раствора указанной концентрации содержатся 40 г спирта C_2H_5OH и 60 г воды. Вычисляем количество молей спирта и воды:

$$n_b = 40/46 = 0,87 \text{ моль } C_2H_5OH; \quad n_a = 60/18 = 3,33 \text{ моль } H_2O$$

Сумма $n_a + n_b = 4,20$ моль. Согласно (III.10) и (III.11)

$$\text{для спирта } N_b = 0,87/4,20 = 0,207 \text{ (20,7\%),}$$

$$\text{для воды } N_a = 3,33/4,20 = 0,793 \text{ (79,3\%).}$$

ЗАДАЧИ

354. В 100 см³ воды растворили 25 г сахара. Рассчитать концентрацию полученного раствора в масс. долях (%).

355. Вычислить молярность раствора поваренной соли, если масс. доля $NaCl$ 0,005 (0,5%). Плотность раствора 1.

356. Вычислить молярность раствора серной кислоты, если масс. доля H_2SO_4 0,48 (48%). Плотность раствора, 1,380 г/см³.

357. Какова концентрация в масс. долях 6,038 н. раствора HCl , плотность которого 1,10 г/см³?

358. Выразить концентрацию 7,2 н. $NaOH$ в масс. долях (%). Плотность раствора 1,252 г/см³.

359. Определить нормальность, молярность и молярность раствора серной кислоты концентрации 0,91 (91%) масс. долей H_2SO_4 . Плотность раствора 1,825 г/см³.

360. Вычислить молярность 4,7 н. раствора $NaOH$, плотность которого 1,175 г/см³.

361. Вычислить молярность 10 н. H_2SO_4 . Плотность раствора 1,290 г/см³.

362. Вычислить моляльность и молярность водного раствора этилового спирта ($C=0,47$ масс. доли C_2H_5OH). Плотность раствора $0,9204$ г/см³.

363. В 50 см³ воды растворили 18 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$. Определить моляльность полученного раствора.

364. Вычислить молярные доли спирта и воды в водном растворе этилового спирта, концентрация которого $0,96$ (96%) масс. доли C_2H_5OH .

365. Вычислить молярные доли $NaOH$ и воды в водном растворе $NaOH$ концентрации $0,4$ (40%) масс. доли.

366. Раствор серной кислоты имеет концентрацию 577 г/л. Плотность раствора $1,335$ г/см³. Вычислить: а) концентрацию в массовых долях; б) молярность и моляльность; в) содержание серной кислоты в растворе в молярных долях ($\%$).

367. Определить молярные доли воды и спирта в растворе этилового спирта ($C=0,65$ масс. доли C_2H_5OH).

368. Раствор хлорида калия содержит $245,7$ г соли на 1000 г воды. Плотность раствора $1,131$ г/см³. Вычислить моляльность, молярность, молярные доли воды и соли и концентрацию KCl в растворе в массовых долях ($\%$).

369. Смешано 20 г бензола, 10 г этилового спирта и 50 г ацетона. Чему равны молярные доли указанных веществ в растворе?

15. Растворы газов в жидкостях

На растворимость газов в жидкостях влияют многие факторы: природа газа, природа растворителя, присутствие посторонних веществ, температура, давление. Зависимость растворимости газа от давления при неизменной температуре выражается законом Генри, согласно которому в единице объема растворителя при постоянной температуре растворяется одинаковый объем данного газа независимо от давления. Количество растворенного газа в жидкости ($C_{ж}$) пропорционально его давлению над раствором p :

$$C_{ж} = kp, \quad (III.12)$$

где k — коэффициент пропорциональности, характеризующий растворимость, не зависит от давления, но изменяется с температурой. При растворении в жидкостях смеси газов масса каждого из газов в растворе пропорциональна парциальному давлению его в газовой фазе (закон Дальтона). Растворимость газов в жидкостях чаще всего выражают одним из следующих способов:

а) объемом газа, растворяющимся в 1 объеме растворителя при общем давлении (газа и паров жидкости), $101\,325$ Па (коэффициент растворимости s);

б) объемом газа, приведенным к н.у. и поглощаемым 1 объемом растворителя при парциальном давлении газа $101\,325$ Па (коэффициент абсорбции α);

в) количеством граммов газа, растворяющимся в 100 г растворителя при общем давлении $101\,325$ Па (обозначается q);

г) количеством газа (г или мг) в 1 л растворителя;
 д) объемом газа в см³ (приведенным к н. у.), поглощенным 1 г растворителя при указанной температуре и парциальном давлении газа 101 325 Па (обозначается β).

Под растворимостью газов, называемой также коэффициентом растворимости, понимают отношение концентрации газа в жидкости $C_{ж}$ к концентрации газа в газовой фазе $C_{г}$:

$$s = C_{ж}/C_{г}. \quad (\text{III.13})$$

Зависимость между растворимостью и коэффициентом абсорбции определяется соотношением

$$s/\alpha = T/273.$$

Откуда

$$s = \alpha (T/273). \quad (\text{III.14})$$

Пример 1. Коэффициент растворимости диоксида углерода в воде при 0° С равен 1,713. Какое количество диоксида углерода (г) растворится в 5 л воды при 0° С и давлении $2,026 \cdot 10^6$ Па?

Решение. Данная задача может быть решена двумя способами. *1-й способ.* В 1 л воды при 101 325 Па растворяется 1,713 л диоксида углерода. В соответствии с законом Генри в единице объема растворителя растворяется один и тот же объем газа независимо от давления. Следовательно, и при давлении $2,026 \cdot 10^6$ Па растворится такой же объем, т. е. 1,713 л. Этот объем при нормальном давлении (101 325 Па) будет равен v_0 . Его можно определить на основании закона Бойля — Мариотта:

$$1,713/v_0 = 1,01325 \cdot 10^5/2,026 \cdot 10^6. \quad \text{Откуда } v_0 = 34,26 \text{ л.}$$

Один моль CO_2 , т. е. 44,01 г, занимает при н. у. 22,4 л. Составив пропорцию, получим, что масса 34,26 л CO_2 равна $(34,26 \cdot 44,01)/22,4 = 67,31$ г. Это количество газа содержится в 1 л H_2O , а в 5 л $C'_{ж} = 67,31 \cdot 5 = 336,55$ г. *2-й способ.* По формуле (III.13) определим $C_{ж} = sC_{г}$. Определим $C_{г}$ из уравнения состояния

$$C_{г} = \frac{p}{RT} = \frac{2,026 \cdot 10^6}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 273} = 0,8928 \text{ кмоль/м}^3 \text{ или моль/л.}$$

Концентрация газа в воде (моль/л) равна

$$C_{ж} = sC_{г} = 1,713 \cdot 0,8928 = 1,529 \text{ моль/л.}$$

Число граммов диоксида углерода, содержащихся в 5 л воды, равно

$$C'_{ж} = C_{ж}Mv = 1,529 \cdot 44,01 \cdot 5 = 336,5 \text{ г.}$$

Пример 2. При н. у. 1 л кислорода взбалтывается в закрытом сосуде с 10 л воды. Вычислить конечное давление нерастворившегося кислорода и объем кислорода, поглощенный водой, измеренный при 0° С и 101 325 Па. Коэффициент растворимости кислорода в воде при 0° С равен 0,0489.

Решение. Обозначим конечное давление 1 л нерастворившегося кислорода через p_{O_2} . При этом давлении 1 л воды, по условию, растворяет 0,0489 л кислорода. Следовательно, 10 л воды растворяют $0,0489 \cdot 10 = 0,489$ л O_2 при давлении p_{O_2} .

При н. у. этот объем будет равен

$$v'_{\text{O}_2} = \frac{0,489 p_{\text{O}_2}}{1,013 \cdot 10^5} = 0,4827 \cdot p_{\text{O}_2} \cdot 10^{-5},$$

а объем нерастворившегося кислорода, приведенный к н. у.,

$$v_1 = \frac{1 \cdot p_{O_2}}{1,013 \cdot 10^5} = 0,9872 \cdot p_{O_2} \cdot 10^{-5}.$$

Сумма $v_1 + v'_{O_2}$ равна объему взятого кислорода, т. е. 1 л

$$v_1 + v'_{O_2} = (0,4827 + 0,9872) p_{O_2} \cdot 10^{-5} = 1.$$

$$\text{Откуда } p_{O_2} = \frac{1}{(0,4827 + 0,9872) \cdot 10^{-5}} = 68\,030 \text{ Па.}$$

Находим объем растворившегося кислорода:

$$v'_{O_2} = 0,4827 \cdot 68\,030 \cdot 10^{-5} = 0,3283 \text{ л.}$$

Пример 3. В газометре над водой имеется смесь газов состава (об. доли, %): H_2 0,20; CH_4 0,70; CO 0,10. Каков состав (об. доли) газовой смеси, растворенной в воде при н. у.? Коэффициенты растворимости H_2 , CO и CH_4 соответственно равны 0,0217, 0,0354 и 0,0556.

Решение. Парциальные давления (Па): водорода 0,2·101 325; метана 0,7·101 325; оксида углерода 0,1·101 325. В 1 л воды содержится водорода (0,2·101325·0,0217) л:

$$CH_4 (0,7 \cdot 101\,325 \cdot 0,0556) \text{ л, } CO (0,1 \cdot 101\,325 \cdot 0,0354) \text{ л.}$$

Следовательно, объем смеси газов равен

$$101\,325 (0,2 \cdot 0,0217 + 0,7 \cdot 0,0556 + 0,1 \cdot 0,0354) = 101\,325 \cdot 0,0468 \text{ л.}$$

Вычислим состав газовой смеси в растворе (об. доли):

$$C'_{H_2} = \frac{0,2 \cdot 101\,325 \cdot 0,0217}{101\,325 \cdot 0,0468} = 0,0927 (9,27 \%),$$

$$C'_{CH_4} = \frac{0,7 \cdot 101\,325 \cdot 0,0556}{101\,325 \cdot 0,0468} = 0,8316 (83,16 \%),$$

$$C'_{CO} = \frac{0,1 \cdot 101\,325 \cdot 0,0354}{101\,325 \cdot 0,0468} = 0,0757 (7,57 \%).$$

ЗАДАЧИ

370. Растворимость сероводорода в анилине $C_{ж}$ при 22° С в зависимости от давления изменяется следующим образом:

p , Па	13590	51990	116200	154600
$C_{ж}$, г/л	2,74	10,6	24,0	31,6

Вычислив соотношение $C_{ж/p}$ для приведенных данных, показать, что растворимость сероводорода в анилине подчиняется закону Генри.

371. Растворимость водорода в воде β при 0° С в зависимости от давления изменяется следующим образом:

p , Па	$50,65 \cdot 10^5$	$75,97 \cdot 10^5$	$101,3 \cdot 10^5$
β	1,068	1,601	2,130

Показать, что растворение водорода в воде подчиняется закону Генри.

372. Коэффициент растворимости кислорода в воде при 0°C 0,0489. Сколько растворится кислорода в 1 л воды при этой же температуре и давлении $2,532 \cdot 10^6$ Па?

373. Растворимость аммиака в воде при 28°C 586. Выразить концентрацию полученного раствора в массовых долях (%).

374. Растворимость хлористого водорода при 20°C равна 442. Какова концентрация полученного раствора в массовых долях (%)?

375. Коэффициент растворимости сероводорода при 0°C равен 4,67. Под каким давлением нужно растворять сероводород, чтобы получить раствор с концентрацией 0,1 (10%) масс. доли.

376. При н. у. 1 л этилена взболтали в закрытом сосуде с 5 л воды. Вычислить конечное давление нерастворившегося остатка этилена, массу и объем поглощенного водой этилена. Коэффициент растворимости этилена в воде при 0°C 0,226.

377. При н. у. 1 л сероводорода взболтали в закрытом сосуде с 5 л воды. Вычислить конечное давление нерастворившегося остатка и объем поглощенного водой сероводорода, измеренный при н. у. Коэффициент растворимости сероводорода в воде при 0°C 4,67.

378. При н. у. 2 л оксида углерода взболтали в закрытом сосуде с 20 л воды. Вычислить массу и объем поглощенного водой СО, измеренный при н. у. Коэффициент растворимости оксида углерода в воде при 0°C 0,0354.

379. Газовая смесь состава 0,35 об. доли N_2O и 0,65 об. доли NO растворяется в воде при 17°C и постоянном давлении до полного насыщения. Определить состав растворенной в воде смеси газов, если растворимость N_2O при 17°C составляет 0,69, а NO при той же температуре — 0,050.

380. Состав атмосферного воздуха (об. доли %): O_2 20,96, N_2 78,1, Ar 0,9; CO_2 0,04. Определить состав растворенного в воде воздуха при 0°C *. Коэффициент растворимости кислорода в воде при 0°C 0,0489; азота 0,0235; аргона 0,058; диоксида углерода 1,713.

381. Состав сухого природного (Курдюмского) газа (об. доли, %): CH_4 92,2; C_2H_6 0,8; N_2 7,0. Определить состав газовой смеси, растворенной в воде при 0°C , если при данной температуре коэффициенты растворимости компонентов смеси соответственно равны 0,0556; 0,0987 и 0,0235.

382. Доменный газ имеет состав (об. доли, %): CO 28; H_2 2,7; CH_4 0,3; H_2S 0,3; CO_2 10,5; N_2 58,2. Определить состав газовой смеси, растворенной в воде при 0°C , если при данной температуре коэффициенты растворимости компонентов смеси соответственно равны 0,0354; 0,0217; 0,0556; 4,67, 1,713; 0,0235.

383. Коэффициент абсорбции метана водой при 20°C равен 0,0331. Какое количество метана растворится в 10 л воды при той же температуре и $5,065 \cdot 10^5$ Па?

* Предполагается, что вода, в которой растворяется воздух, находится в открытом сосуде и вследствие неограниченного количества воздуха состав его постоянен, так что начальное и равновесное давления одинаковы.

384. Коэффициент абсорбции ацетилена водой при 30° С 0,840. Вычислить коэффициент растворимости этого газа при той же температуре.

385. Коэффициент растворимости хлора при 20° С 2,26. Вычислить коэффициент абсорбции хлора для этой же температуры.

386. Коэффициент абсорбции метана водой при 0° С 0,0556. Определить содержание метана (в граммах) на 100 г воды.

387. Бессемеровская сталь соедержит 0,006—0,03 масс. доли (%) растворенного азота. Определить, сколько по объему и массе азота выделится при полном извлечении газа из 1 т бессемеровской стали (переводной коэффициент от массовых долей, %, к объемным долям, %, равен $1 \text{ см}^3 \text{ N}_2/100 \text{ г Fe} = 1,25 \cdot 10^{-3}$ масс. доли, %)?

388. Бессемеровская сталь в среднем в 100 г содержит 3 см³ водорода. Определить, сколько по объему и массе водорода выделится при полном извлечении газа из 1 т бессемеровской стали (переводной коэффициент $1 \text{ см}^3 \text{ H}_2/100 \text{ г Fe} = 0,9 \cdot 10^{-4}$ масс. доли, %).

16. Осмотическое давление растворов

Осмотическим давлением называется сила на единицу площади (Па), заставляющая растворитель переходить через полупроницаемую перегородку в раствор, находящийся при том же внешнем давлении, что и растворитель. Осмотическое давление разбавленных растворов подчиняется законам идеального газа. Осмотическое давление разбавленных растворов при постоянной температуре прямо пропорционально концентрации растворенного вещества C (закон Бойля—Мариотта): $\pi = \text{const} \cdot C$ или $\pi/C = \text{const}$ при $t = \text{const}$. Осмотическое давление разбавленных растворов при постоянной концентрации прямо пропорционально абсолютной температуре (закон Гей-Люссака):

$$\pi = \text{const}' \cdot T \quad \text{или} \quad \pi/T = \text{const}' \quad \text{при} \quad C = \text{const}.$$

Два раствора различных веществ при одинаковых температуре и молярной концентрации обладают одинаковым осмотическим давлением и называются изотоническими (закон Авогадро). К разбавленным растворам также применимо уравнение состояния идеального газа Клапейрона—Менделеева (I.15):

$$\pi = CRT, \quad (\text{III.15})$$

где C — концентрация раствора, кмоль/м³ или моль/л; R — молярная газовая постоянная.

В растворах электролитов вследствие электролитической диссоциации и увеличения числа частиц опытное осмотическое давление всегда больше, чем теоретически вычисленное по уравнению (III.5). Степень отклонения наблюдаемого осмотического давления $\pi_{\text{оп}}$ от теоретически вычисленной величины $\pi_{\text{выч}}$ выражается изотоническим коэффициентом $i = \pi_{\text{оп}}/\pi_{\text{выч}}$. Поэтому при вычислении осмотического давления растворов электролитов в уравнение

(III.15) вводят поправочный (изотонический) коэффициент $i > 1$, учитывающий увеличение числа частиц в растворе, вследствие электролитической диссоциации молекул растворенного вещества:

$$\pi = iCRT. \quad (\text{III.16})$$

Для растворов неэлектролитов изотонический коэффициент равен 1. Изотонический коэффициент i зависит от природы электролита и степени диссоциации его молекул. В общем случае при распаде электролита с образованием K -ионов

$$i = 1 + (K - 1)\alpha. \quad (\text{III.17})$$

Если при диссоциации молекулы образуется два иона ($K=2$) формула (III.17) принимает более простой вид:

$$i = 1 + \alpha. \quad (\text{III.18})$$

Молекулы сильных электролитов даже в концентрированных растворах диссоциированы полностью. Однако при опытном определении степень диссоциации всегда оказывается меньше 100%. Это объясняется проявлением электростатического притяжения между ионами, вследствие чего активность их уменьшается и создается видимость неполной диссоциации. Поэтому при вычислении степени диссоциации сильных электролитов говорят не об истинной, а о «кажущейся» степени диссоциации вещества в растворе.

Пример 1. Осмотическое давление 0,1 н. ZnSO_4 при 0°C равно $1,59 \cdot 10^5$ Па. Определить кажущуюся степень диссоциации соли в данном растворе.

Решение. Концентрация раствора сульфата цинка равна 0,05 моль/л, или 0,05 кмоль/м³. Для растворов электролитов применяем формулу (III.16), из которой находим изотонический коэффициент:

$$i = \frac{\pi}{CRT} = \frac{1,59 \cdot 10^5}{0,05 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 273} = 1,401.$$

Соль ZnSO_4 при диссоциации образует два иона ($K=2$). Согласно (III.18) $i = 1 + \alpha$. Отсюда $\alpha = i - 1 = 1,401 - 1 = 0,401$ или $\alpha = 40,1\%$.

Пример 2. Определить концентрацию раствора глюкозы, если раствор этого вещества при 18°C изотоничен с раствором, содержащим 0,5 моль/л хлорида кальция. Кажущаяся степень диссоциации CaCl_2 в растворе при указанной температуре составляет 65,4%.

Решение. Согласно (III.15) и (III.16) $\pi_{\text{г.л.}} = C_{\text{г.л.}}RT$, а $\pi_{\text{CaCl}_2} = iC_{\text{CaCl}_2}RT$. Так как оба раствора изотоничны, то $\pi_{\text{г.л.}} = \pi_{\text{CaCl}_2}$ и $C_{\text{г.л.}} = iC_{\text{CaCl}_2}$. При диссоциации молекулы соли CaCl_2 образуется три иона ($K=3$) $\alpha = 0,654$. Согласно (III.17) $i = 1 + (K-1)\alpha = 1 + (3-1) \cdot 0,654 = 2,308$. Следовательно, $C_{\text{г.л.}} = 2,308 \cdot 0,5 = 1,154$ моль/л.

ЗАДАЧИ

389. При 22°C осмотическое давление раствора тростникового сахара равно $7,3 \cdot 10^4$ Па. Каково будет осмотическое давление, если раствор разбавить в два раза, а температуру повысить на 25°C ?

390. При 18°C осмотическое давление раствора глицерина $3,039 \cdot 10^5$ Па. Каково будет осмотическое давление, если раствор разбавить в три раза, а температуру повысить до 37°C ?

391. Вычислить осмотическое давление раствора сахарозы при 0°C , если при 20°C осмотическое давление этого же раствора $1,066 \cdot 10^5$ Па.

392. Осмотическое давление раствора неэлектролита при 17°C $4,82 \cdot 10^5$ Па. Определить осмотическое давление этого же раствора при 57°C .

393. Не вычисляя осмотического давления, ответить: какой раствор при одной и той же температуре обладает большим осмотическим давлением: содержащий в 1 л 3 г нафталина C_{10}H_8 или 3 г антрацена $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$?

394. Водные растворы фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ содержат в 1 л равные массы растворенных веществ. Температура растворов одинакова. У какого из растворов осмотическое давление больше? Во сколько раз?

395. Растворы нитрата бария и сульфата алюминия содержат одинаковое количество молей в 1 л воды. Какой из этих растворов будет обладать большим осмотическим давлением, если кажущаяся степень диссоциации той и другой соли одинакова? Дать обоснованный ответ, не производя вычислений.

396. Вычислить осмотическое давление при 25°C водного раствора, содержащего 225 г сахара в 5 л раствора.

397. Вычислить при 27°C осмотическое давление раствора тростникового сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, концентрация которого 0,025 (2,5%) масс. доли. Плотность раствора принять равной единице.

398. Вычислить при 18°C осмотическое давление раствора хлорида магния концентрации 0,005 масс. доли. Плотность раствора 1, а кажущаяся степень диссоциации соли в растворе 75%.

399. Вычислить осмотическое давление 0,01 н. K_2SO_4 при 18°C . Кажущаяся степень диссоциации соли в растворе 87%.

400. Вычислить осмотическое давление морской воды при 27°C , если ее состав (г/л): NaCl 27,2; MgCl_2 3,4; MgSO_4 2,3; CaSO_4 1,3; KCl 0,6. Кажущаяся степень диссоциации указанных солей равна единице.

401. Вычислить молекулярную массу мочевины, если водный раствор, содержащий 0,3680 г мочевины в 200 см^3 , при 20°C имеет осмотическое давление 74 630 Па.

402. Осмотическое давление раствора, содержащего в 500 см^3 1,55 г анилина, при 21°C $8,104 \cdot 10^4$ Па. Определить молекулярную массу анилина.

403. Осмотическое давление раствора, содержащего 7,5 г сахара в 625 см^3 раствора, $8,307 \cdot 10^4$ Па при 12°C . Определить молекулярную массу сахара.

404. Определить молекулярную массу растворенного вещества (неэлектролита), если раствор, содержащий 12 г/л растворенного вещества, при 17°C обладает осмотическим давлением $4,82 \cdot 10^5$ Па.

405. Раствор, содержащий 9 г растворенного вещества (неэлектролита) в 250 см^3 раствора, обладает осмотическим давлением $4,56 \cdot 10^5$ Па при 0°C . Определить молекулярную массу растворенного вещества.

406. Сколько граммов этилового спирта (C_2H_5OH) нужно растворить в 200 см^3 воды, чтобы осмотическое давление этого раствора при 17°C было $2,026 \cdot 10^5\text{ Па}$?

407. Осмотическое давление 1 моль бромида калия, растворенного в 8 л воды, равно $5,63 \cdot 10^5\text{ Па}$ при 25°C . Определить кажущуюся степень диссоциации бромида калия в растворе.

408. Осмотическое давление $0,05\text{ М}$ раствора электролита $2,725 \cdot 10^5\text{ Па}$ при 0°C . Кажущаяся степень диссоциации электролита в растворе 70% . На сколько ионов диссоциирует молекула электролита?

409. Раствор, содержащий $0,4359$ моль/л тростникового сахара, при 18°C изотоничен с раствором хлорида натрия, концентрация которого $14,616\text{ г/л}$. Определить кажущуюся степень диссоциации хлорида натрия в растворе.

410. Сколько граммов спирта C_2H_5OH должен содержать 1 л раствора, чтобы его осмотическое давление было таким же, как молярного раствора азотной кислоты, кажущаяся степень диссоциации которой в этом растворе 80% ?

411. Какова концентрация (масс. доли, %) физиологического раствора поваренной соли, применяемого для подкожного вливания, если этот раствор изотоничен с осмотическим давлением крови, равным $8,104 \cdot 10^5\text{ Па}$ при нормальной температуре человеческого тела 37°C ? Кажущуюся степень диссоциации поваренной соли принять равной единице.

412. Сколько граммов глицерина $C_3H_5(OH)_3$ должен содержать 1 л раствора, чтобы его осмотическое давление было таким же, как и раствора, содержащего в 1 л при той же температуре $4,5\text{ г}$ формальдегида (CH_2O)?

413. Вычислить концентрацию водного раствора мочевины, если раствор при 27°C изотоничен с $0,5\text{ М}$ раствором $CaCl_2$. Кажущаяся степень диссоциации в $0,5\text{ М}$ $CaCl_2$ $65,4\%$.

17. Давление пара разбавленных растворов.

Закон Рауля

Давление пара над раствором нелетучего вещества в каком-либо растворителе всегда ниже, чем над чистым растворителем при одной и той же температуре. Согласно закону Рауля, относительное понижение давления пара растворителя над раствором (депрессия раствора) равно молярной доле растворенного вещества N_b :

$$(p_A^0 - p_A)/p_A^0 = n_b/(n_a + n_b) = N_b, \quad (\text{III. 19})$$

где p_A^0 — давление пара над чистым растворителем при данной температуре; p_A — парциальное давление пара растворителя над раствором при той же температуре; n_b — число молей растворенного вещества; n_a — число молей растворителя. Таким образом, относительное понижение давления пара растворителя над раствором (или депрессия раствора) зависит только от концентрации раство-

ра, но не зависит от температуры. Для разбавленных растворов n_b по сравнению с n_a мало и поэтому его величиной в знаменателе уравнения (III.19) можно пренебречь. Тогда

$$(p_A^0 - p_A)/p_A^0 = n_b/n_a. \quad (\text{III.20})$$

При диссоциации молекул растворенного вещества в формулы (III.19) и (III.20) перед n_b ставят изотонический коэффициент:

$$(p_A^0 - p_A)/p_A^0 = i n_b/(n_a + i n_b), \quad (\text{III.21})$$

$$(p_A^0 - p_A)/p_A^0 = i n_b/n_a. \quad (\text{III.22})$$

Пример 1. Давление пара чистого ацетона при 20°C 23 940 Па. Давление пара раствора камфоры в ацетоне, содержащего 5 г камфоры на 200 г ацетона при той же температуре, равно 23 710 Па. Определить молекулярную массу камфоры, растворенной в ацетоне.

Решение. Раствор разбавленный, поэтому можно воспользоваться упрощенной формулой (III.20). Из этой формулы рассчитываем число молей камфоры:

$$n_b = n_a \frac{p_A^0 - p_A}{p_A^0}, \quad M_{\text{CO}(\text{CH}_3)_2} = 58; \quad n_a = \frac{200}{58}.$$

$$n_b = \frac{200}{58} \frac{(23\,940 - 23\,710)}{23\,940} = 0,03313.$$

$$\text{Но } n_b = \frac{m_{\text{камф}}}{M_{\text{камф}}}. \text{ Откуда } M_{\text{камф}} = \frac{m_{\text{камф}}}{n_b} = \frac{5}{0,03313} = 151,0.$$

Пример 2. Давление пара раствора, содержащего 5 г едкого натра в 180 г воды, при 100°C 99 000 Па. Вычислить кажущуюся степень диссоциации едкого натра в данном растворе.

Решение. Используем упрощенную формулу (III.22) и определим изотонический коэффициент i :

$$i = (p_A^0 - p_A) n_a / p_A^0 n_b.$$

При 100°C для воды $p_A^0 = 101325$ Па; число молей воды $n_a = 180/18 = 10$; число молей NaOH $n_b = 5/40$

$$i = \frac{(101325 - 99\,000) \cdot 10 \cdot 40}{101\,325 \cdot 5} = 1,837.$$

Для определения α используем уравнение (III.18):

$$\alpha = i - 1 = 1,837 - 1 = 0,837;$$

кажущаяся степень диссоциации NaOH в растворе составляет 83,7%.

Пример 3. Определить атмосферное давление, если 0,1 М NaCl кипит при $99,8^\circ\text{C}$? Кажущаяся степень диссоциации 0,1 М NaCl 84,4%. Давление насыщенного пара чистой воды при $99,8^\circ\text{C}$ 100 600 Па. Плотность раствора $\rho = 1$.

Решение. При температуре кипения давление пара растворителя над раствором равно атмосферному давлению. Следовательно, используя формулу (III.22) и рассчитав p_A , можно определить и атмосферное давление $p_A = p_{\text{атм}}$. Из формулы (III.22)

$$p_A = p_A^0 - \frac{i n_b p_A^0}{n_a}$$

находим i и n_a : $i = 1 + 0,844 = 1,844$.

В 1 л 0,1 М NaCl содержится 5,85 г NaCl. Число молей воды равно

$$n_a = \frac{1000 - 5,85}{18} = 55,2 \text{ моль,}$$

$$p_A = p_{\text{атм}} = 100600 - \frac{1,844 \cdot 0,1 \cdot 100 \ 600}{55,2} = 100 \ 264 \text{ Па.}$$

ЗАДАЧИ

414. Вычислить при 25°С давление пара раствора глюкозы $C_6H_{12}O_6$, концентрация которого 0,2 масс. доли (20%). Давление пара воды при указанной температуре 3167,73 Па.

415. Вычислить давление пара раствора 6,4 г нафталина $C_{10}H_8$ в 90 г бензола C_6H_6 при 20°С. Давление пара бензола при данной температуре 9953,82 Па.

416. В 150 г водного раствора содержится 34,2 г тростникового сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$. Вычислить давление пара этого раствора при 30°С, если давление пара воды при этой температуре 4242,30 Па.

417. В 200 г раствора нафталина $C_{10}H_8$ в бензоле C_6H_6 содержится 60 г нафталина. Вычислить давление пара данного раствора при 40°С. Давление пара бензола при указанной температуре 24144,6 Па.

418. Вычислить при 20°С давление пара раствора анилина $C_6H_5NH_2$ в эфире $(C_2H_5)_2O$, концентрация анилина равна 0,05 масс. доли (5%). Давление пара чистого эфира при этой температуре 58920 Па.

419. Вычислить при 100°С давление пара раствора хлорида натрия с концентрацией 0,01 масс. доли (1%). Кажущуюся степень диссоциации соли в растворе принять равной единице.

420. Вычислить при 40°С давление пара раствора, содержащего 1,5 моль поваренной соли в 1500 г воды. Кажущаяся степень диссоциации соли в растворе 70%; давление пара воды при 40°С 7375,37 Па.

421. Сколько граммов глицерина $C_3H_8O_3$ надо растворить в 90 г воды при 30°С, чтобы понизить давление пара на 266,5 Па? Давление пара воды при 30°С 4242,30 Па.

422. Какое количество воды следует взять, чтобы, растворив в нем 4,5 г глицерина $C_3H_8O_3$ при 27°С, понизить давление пара на 399,7 Па? Давление пара воды при этой температуре 3565 Па.

423. В каком количестве бензола C_6H_6 нужно растворить 8,90 г антрацена $C_{14}H_{10}$, чтобы при 20°С давление пара понизилось на 379,7 Па? Давление пара бензола при 20°С 9954 Па.

424. Определить количество сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$, растворенного в 270 г воды, если давление пара раствора при 70°С 30 470 Па. Давление пара воды при заданной температуре 31157,4 Па.

425. Вычислить молекулярную массу анилина в эфире, если при 30°С давление пара раствора, содержащего 6,28 г анилина в 740 г эфира $(C_2H_5)_2O$, 85 800 Па, а давление пара чистого эфира при той же температуре 86 380 Па.

426. Давление пара раствора, содержащего 13 г растворенного вещества (неэлектролита) в 100 г воды, при 28°С 3642 Па. Вычислить молекулярную массу растворенного вещества. Давление пара воды при указанной температуре 3780 Па.

427. Давление пара эфира $(C_2H_5)_2O$ при 20°С 58 920 Па, а давление пара раствора, содержащего 12,4 г бензойной кислоты в 100 г эфира, 54 790 Па при той же температуре. Вычислить молекулярную массу бензойной кислоты в эфире.

428. Давление пара раствора, содержащего 13,38 г $Ca(NO_3)_2$ в 200 г воды, 99 560 Па при 100°С. Вычислить кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

429. Давление пара раствора, содержащего 14,2 г сульфата натрия в 900 г воды, при 100°С 100 800 Па. Вычислить кажущуюся степень диссоциации соли в указанном растворе.

430. Под нормальным атмосферным давлением 101 325 Па водный раствор хлорида калия, концентрация которого 0,075 (7,5%) масс. доли KCl кипит при 101°С. Давление пара воды при 101°С 104 974 Па. Определить кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

431. Определить атмосферное давление, если 0,1 н. $BaCl_2$ кипит при 99,6°С. Кажущаяся степень диссоциации соли в данном растворе 75%. Давление пара чистой воды при температуре 99,6°С равно 99 930 Па.

432. Определить атмосферное давление, если раствор 51,3 г сахара $(C_{12}H_{22}O_{11})$ в 120 г воды закипает при 99,5°С. Давление пара чистой воды при данной температуре 99 540 Па.

433. Определить атмосферное давление, если раствор 6,4 г нафталина $C_{10}H_8$ в 117 г бензола C_6H_6 закипает при 80°С. Давление пара чистого бензола при 80°С 100 500 Па.

18. Замерзание и кипение растворов

Вследствие понижения давления пара растворителя над растворами нелетучих или малолетучих веществ температуры замерзания растворов ниже, а температуры их кипения выше, чем у чистых растворителей. Понижение температуры замерзания раствора ΔT_3 , равное разности температур замерзания растворителя и раствора $\Delta T_3 = T_{3 \text{ раств}} - T_{3 \text{ раств}}$, прямо пропорционально молярной концентрации C растворенного вещества:

$$\Delta T_3 = E_3 C \quad \text{или} \quad \Delta T_3 = E_3 (g/M), \quad (\text{III.23})$$

где E_3 — молекулярное понижение температуры замерзания растворителя или криоскопическая постоянная; M — молекулярная масса растворенного вещества; g — масса растворенного вещества в 1000 г растворителя.

Для растворов электролитов в формулу (III.23) вводят изотонический коэффициент i :

$$\Delta T_3 = i E_3 C \quad \text{или} \quad \Delta T_3 = i E_3 (g/M). \quad (\text{III.24})$$

Обычно берут не 1000 г растворителя, а значительно меньшее его количество G (г) и растворяют в нем небольшую навеску вещества m . Тогда формулы (III.23) и (III.24) записывают так:

$$\Delta T_3 = E_3 m 1000 / GM, \quad (\text{III.25})$$

$$\Delta T_3 = i E_3 m 1000 / GM. \quad (\text{III.26})$$

Определив опытным путем понижение температуры замерзания раствора и используя формулу (III.25), можно рассчитать молекулярную массу растворенного вещества — неэлектролита или по формуле (III.26) изотонический коэффициент и по формуле (III.17) кажущуюся степень диссоциации α электролитов (метод криоскопии). Формулу (III.25) можно использовать также для определения температуры плавления сплавов.

Повышение температуры кипения раствора ΔT_K , равное разности между температурами кипения раствора ($T_{K \text{ раст}}$) и растворителя ($T_{K \text{ раств}}$), прямо пропорционально моляльной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_K = E_K C, \quad (\text{III.27})$$

где E_K — молекулярное повышение температуры кипения, или эбулиоскопическая постоянная. Для m г растворенного вещества в G г растворителя

$$\Delta T_K = E_K m 1000 / GM, \quad (\text{III.28})$$

а для электролитов

$$\Delta T_K = i E_K C \quad \text{или} \quad \Delta T_K = i E_K m 1000 / GM. \quad (\text{III.29})$$

Определив опытным путем повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем, можно по формуле (III.28) вычислить молекулярную массу растворенного вещества — неэлектролита (метод эбулиоскопии). Криоскопические и эбулиоскопические постоянные E_3 и E_K являются константами растворителей. Значения E_3 и E_K некоторых растворителей приведены в табл. 7 и 8 приложения. При отсутствии табличных данных E_3 и E_K можно рассчитать по формулам:

$$E_3 = RT_3^2 / 1000 l_{пл}, \quad (\text{III.30})$$

$$E_K = RT_K^2 / 1000 l_{исп}, \quad (\text{III.31})$$

где T_3 — температура замерзания растворителя, К; T_K — нормальная температура кипения растворителя, К; $l_{пл}$ — удельная теплота плавления растворителя, Дж/г; $l_{исп}$ — удельная теплота испарения растворителя, Дж/г.

Пример 1. Выразить концентрацию водного раствора глицерина $C_3H_8O_3$ в масс. долях, если он замерзает при $-0,52^\circ \text{C}$.

Решение. Определим понижение температуры замерзания:

$$\Delta T_3 = T_{3 \text{ раств}} - T_{3 \text{ раст}} = 0 - (0,52) = 0,52^\circ.$$

Из формулы (III.23) вычисляем моляльную концентрацию раствора. E_3 для воды 1,86 (табл. 7 приложения)

$$C = \frac{\Delta T_3}{E_3} = \frac{0,52}{1,86} = 0,280 \text{ моль в } 1000 \text{ г воды.}$$

$M_{\text{глиц}} = 92$. Следовательно, в 1000 г воды содержится

$$0,280 \cdot 92 = 25,76 \text{ г глицерина.}$$

Общая масса раствора равна $1000 + 25,76 = 1025,76 \text{ г}$.

Рассчитаем масс. долю глицерина в растворе:

$$\frac{25,76}{1025,76} = 0,0251 (2,51 \%).$$

Пример 2. При какой примерно температуре будет замерзать водный раствор этилового спирта концентрации 0,4 (40%) масс. доли C_2H_5OH .

Решение. Используем формулу (III.25):

$$\Delta T_3 = \frac{E_3 m 1000}{GM} = \frac{1,86 \cdot 40 \cdot 1000}{60 \cdot 46} = 26,95,$$

$$\Delta T_3 = T_{3 \text{ раств}} - T_{3 \text{ раст}} = 0 - 26,95 = -26,95^\circ.$$

Раствор начнет замерзать примерно при -27°C .

Пример 3. Раствор, содержащий 1,70 г хлорида цинка в 250 г воды, замерзает при $-0,23^\circ \text{C}$. Определить кажущуюся степень диссоциации хлорида цинка в этом растворе.

Решение. Вычисляем ΔT_3 данного раствора:

$$\Delta T_3 = 0 - (-0,23) = 0,23, \quad M_{ZnCl_2} = 136.$$

Из формулы (III.26) находим изотонический коэффициент:

$$i = \frac{\Delta T_3 GM}{E_3 m 1000} = \frac{0,23 \cdot 250 \cdot 136}{1,86 \cdot 1,70 \cdot 1000} = 2,473.$$

Используя формулу (III.17), вычислим α соли в растворе ($K=3$):

$$\alpha = \frac{i - 1}{K - 1} = \frac{2,473 - 1}{3 - 1} = \frac{1,473}{2} = 0,7365 (73,65 \%).$$

Пример 4. Определить температуру кипения раствора едкого кали, содержащего в 100 г воды 14 г КОН. Кажущаяся степень диссоциации КОН в растворе равна 60%.

Решение. Рассчитаем изотонический коэффициент i ($K=2$):

$$i = 1 + \alpha = 1 + 0,6 = 1,6; \quad M_{\text{KOH}} = 56.$$

Моляльность раствора $C = 140/56$. Используем формулу (III.29): $E_K^{H_2O} = 0,516$ (табл. 8 приложения):

$$\Delta T_K = i E_K C = 1,6 \cdot 0,516 \cdot 140/56 = 2,064^\circ,$$

$$\Delta T_K = T_{K \text{ раст}} - T_{K \text{ раств}}; \quad T_{K \text{ раст}} = T_{K \text{ раств}} + \Delta T_K = 100 + 2,064^\circ = 102,064^\circ \text{C}.$$

Пример 5. Водный раствор, содержащий нелетучее растворенное вещество — неэлектролит, замерзает при $-3,5^\circ \text{C}$. Определить температуру кипения раствора и давление пара раствора при 25°C . Давление пара чистой воды при 25°C 3167,2 Па.

Решение. Определяем понижение температуры замерзания раствора $\Delta T_3 = 0 - (-3,5) = 3,5^\circ$. E_3 и E_K находим в табл. 7 и 8 приложения. По формуле (III.23) определим моляльную концентрацию раствора:

$$C = \Delta T_3 / E_3 = 3,5 / 1,86 = 1,881 \text{ моль на } 1000 \text{ г воды.}$$

По формуле (III.27) определим

$$\Delta T_K = E_K C = 0,516 \cdot 1,881 = 0,9705^\circ.$$

Следовательно, температура кипения раствора

$$T_K = 100 + 0,9705 = 100,9705^\circ\text{C} \approx 101^\circ\text{C}.$$

Для вычисления давления пара раствора при 25°C преобразуем формулу (III.19):

$$p_A = p_A^0 \frac{n_a}{n_a + n_b}; \quad n_a = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль}; \quad n_b = 1,881 \text{ моль};$$
$$p_A = 3167,2 \frac{55,56}{55,56 + 1,881} = 3064 \text{ Па.}$$

ЗАДАЧИ

434. Определить концентрацию (масс. доли, %) водного раствора глюкозы, если он замерзает при -1°C .

435. Определить концентрацию сахара в растворе (масс. доли, %), если раствор закипает при $100,5^\circ\text{C}$.

436. К 15,40 г бензола, температура затвердевания которого $5,5^\circ\text{C}$, прибавили 3,75 г раствора фосфора в бензоле, насыщенного при 18°C . Температура затвердевания этой смеси $5,155^\circ\text{C}$. Считая, что молекула фосфора, растворенного в бензоле, состоит из четырех атомов (P_4), вычислить растворимость фосфора в бензоле при 18°C .

437. Какое количество глицерина нужно добавить к 1000 г воды, чтобы раствор не замерзал до -5°C ?

438. При какой приблизительно температуре будет замерзать раствор метилового спирта (CH_3OH) в воде, концентрация которого 0,45 масс. доли?

439. Какой из растворов будет замерзать при более низкой температуре: 5%-ный (масс. доли) раствор глицерина или 5%-ный (масс. доли) раствор глюкозы? Дайте мотивированный ответ, не производя вычислений.

440. Какова температура плавления сплава железа с углеродом, если сплав содержит 0,06 (6%) масс. доли углерода?

441. Какова температура плавления сплава железа с кремнием, если сплав содержит (масс. доли) 1,5% кремния*?

442. Определить температуру затвердевания сплава железа с кремнием, если сплав содержит 0,145 (14,5%) масс. доли кремния*.

443. Определить температуру плавления сплава железа с углеродом, если в сплаве содержится 0,036 (3,6%) масс. доли углерода*.

* Использовать данные табл. 7 приложения.

444. Определить соотношение между марганцем и железом в сплаве, если понижение температуры затвердевания железа в данном сплаве составляет 4°C *.

445. В каком соотношении (по массе) надо смешать воду и глицерин, чтобы получить смесь, замерзающую при -20°C *?

446. Определить температуру замерзания водного раствора CaCl_2 , если кажущаяся степень диссоциации соли в растворе равна единице. Концентрация раствора 0,005 (0,5%) масс. доли CaCl_2 .

447. Имеются 0,1 *m* растворы AlCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и BaCl_2 . Кажущаяся степень диссоциации солей в этих растворах примерно одинакова. В какой последовательности будут замерзать указанные растворы при охлаждении?

448. Температура затвердевания олова $231,610^{\circ}\text{C}$. Молекулярное понижение его температуры затвердевания (E_3) 34,61. При растворении 1,5163 г меди в 440 г олова температура затвердевания последнего понижается до $229,692^{\circ}\text{C}$. Вычислить молекулярную массу меди, растворенной в олове.

449. Температура затвердевания чистого бензола $5,500^{\circ}\text{C}$, а раствора, содержащего 0,2242 г камфоры в 30,55 г бензола, $5,254^{\circ}\text{C}$. Определить молекулярную массу камфоры в бензоле *.

450. Температура затвердевания чистого нафталина $80,1^{\circ}\text{C}$. Определить молекулярную массу бензола, растворенного в нафталине, если при добавлении 0,4 cm^3 бензола к 10 г нафталина температура затвердевания полученного расплава $77,01^{\circ}\text{C}$. Теплота плавления нафталина 148,7 Дж/г, а плотность бензола 0,879 г/ cm^3 .

451. К 10 cm^3 бензола (пл. 0,879 г/ cm^3) добавили 0,5548 г нафталина. Температура затвердевания полученного раствора $2,981^{\circ}\text{C}$. Определить молекулярную массу нафталина в бензоле, если температура затвердевания чистого бензола $5,5^{\circ}\text{C}$, а теплота плавления его 127,4 Дж/г.

452. Температура затвердевания чистого бензола $5,5^{\circ}\text{C}$, а раствора 1,632 г трихлоруксусной кислоты CCl_3COOH в 100 г бензола $5,15^{\circ}\text{C}$. Подвергаются ли молекулы трихлоруксусной кислоты диссоциации или ассоциации в бензольном растворе и в какой степени? (Сравнить вычисленную молекулярную массу кислоты с табличным значением.)

453. Нафталин и дифениламин $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—C}_6\text{H}_5$ образуют эвтектику с температурой затвердевания $32,45^{\circ}\text{C}$. Растворение 1,268 г эвтектики в 18,43 г нафталина понижает температуру затвердевания последнего на $1,890^{\circ}\text{C}$. Рассчитать состав эвтектики в массовых долях (%).

454. Раствор, содержащий 0,05 моль сульфата алюминия в 100 г воды, замерзает при $-4,19^{\circ}\text{C}$. Определить кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

* Использовать данные табл. 7 приложения.

455. Раствор, содержащий 2 моль хлорида цинка в 1000 г воды, замерзает при $-5,49^{\circ}\text{C}$. Определить кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

456. При какой приблизительно температуре будет кипеть раствор сахара в воде, концентрация которого 0,5 (50%) масс. доли*?

457. Имеются 25%-ные (масс. доли, %) водные растворы мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ и фруктозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. В какой последовательности будут закипать эти растворы при постепенном нагревании их? Дать обоснованный ответ, не производя вычислений.

458. Сколько граммов глюкозы нужно добавить к 100 г воды, чтобы раствор закипел при $102,5^{\circ}\text{C}$ *?

459. При растворении 6,48 г серы в 80 г бензола температура кипения последнего повысилась на $0,81^{\circ}\text{C}$. Из скольких атомов состоят молекулы серы в растворе*?

460. В 10,6 г раствора салициловой кислоты в этиловом спирте содержится 0,401 г салициловой кислоты. Повышение температуры кипения раствора равно $0,320^{\circ}\text{C}$, теплота парообразования этилового спирта 906 Дж/г. Определить молекулярную массу салициловой кислоты, растворенной в спирте.

461. Определить температуру кипения 1 н. HNO_3 . Степень диссоциации HNO_3 в данном растворе 0,82. Плотность раствора принять равной единице*.

462. При растворении 2,05 г едкого натра в 100 г воды температура кипения повысилась на $0,496^{\circ}\text{C}$. Определить кажущуюся степень диссоциации NaOH в данном растворе*.

463. При растворении 19,46 г сульфата натрия в 100 г воды температура кипения повысилась на $1,34^{\circ}\text{C}$. Определить кажущуюся степень диссоциации соли в данном растворе.

464. Имеются растворы, содержащие в равных массах воды: первый 0,25 моль сахара, второй 0,13 моль хлорида кальция. Оба раствора кипят при одинаковой температуре. Определить кажущуюся степень диссоциации CaCl_2 в растворе.

465. Водный раствор, содержащий нелетучее растворенное вещество (неэлектrolит), замерзает при $-2,2^{\circ}\text{C}$. Определить температуру кипения раствора и давление пара раствора при 20°C . Давление пара чистой воды при 20°C 2337,8 Па.

466. Некоторое количество тростникового сахара растворили в 1000 г воды. Давление пара полученного раствора при 100°C 100 200 Па. Вычислить температуру кипения и осмотическое давление указанного раствора при 100°C . Плотность раствора принять 1.

467. Вычислить температуру замерзания раствора 7,308 г хлорида натрия в 250 г воды, если при 18°C осмотическое давление указанного раствора $2,1077 \cdot 10^6$ Па. Плотность раствора принять 1.

19. Перегонка жидких смесей

Если имеется смесь двух летучих жидкостей А и В, то в пар переходит как одна, так и другая жидкость. Общее давление пара

* См. табл. 8 приложения.

$P_{\text{общ}}$ определяется суммированием парциальных давлений жидкости А (p_A) и жидкости В (p_B): $P_{\text{общ}} = p_A + p_B$.

Для идеальных растворов наблюдается линейная зависимость парциального давления от молярной доли каждой жидкости в смеси, т. е. в данном случае при любой концентрации применим закон Рауля:

$$p_A = \frac{n_a}{n_a + n_b} p_A^0 = N_A^{\text{ж}} p_A^0, \quad (\text{III.32})$$

$$p_B = \frac{n_b}{n_a + n_b} p_B^0 = N_B^{\text{ж}} p_B^0, \quad (\text{III.33})$$

где n_a и n_b — числа молей жидкости А и В в смеси; p_A^0 и p_B^0 — давления паров чистых жидкостей А и В при заданной температуре; $N_A^{\text{ж}}$ и $N_B^{\text{ж}}$ — молярные доли жидкостей А и В в жидкой смеси.

Общее давление пара над смесью жидкостей рассчитывают по уравнению

$$P_{\text{общ}} = N_A^{\text{ж}} p_A^0 + N_B^{\text{ж}} p_B^0. \quad (\text{III.34})$$

Парциальные давления веществ А и В в парах согласно следствию закона Дальтона

$$p_A = P_{\text{общ}} N_A^{\text{г}}, \quad (\text{III.35})$$

$$\text{и } p_B = P_{\text{общ}} N_B^{\text{г}}. \quad (\text{III.36})$$

Сопоставив (III.32) и (III.35), (III.33) и (III.36), получим соотношения, позволяющие определять количества компонентов А и В в парах над жидкими смесями любого состава при заданных температурах:

$$N_A^{\text{ж}} p_A^0 = P_{\text{общ}} N_A^{\text{г}}, \quad \text{откуда } N_A^{\text{г}} = \frac{p_A^0}{P_{\text{общ}}} N_A^{\text{ж}}, \quad (\text{III.37})$$

$$N_B^{\text{ж}} p_B^0 = P_{\text{общ}} N_B^{\text{г}}, \quad \text{а } N_B^{\text{г}} = \frac{p_B^0}{P_{\text{общ}}} N_B^{\text{ж}}. \quad (\text{III.38})$$

Количества парообразной и жидкой фаз при заданной температуре определяют по фазовым диаграммам, используя правило рычага. Если жидкости практически не растворяются друг в друге, то при любом составе смеси парциальные давления каждого из компонентов над смесью равны давлениям их паров в чистом состоянии при той же температуре (p_A^0 и p_B^0):

$$p_A = p_A^0 \quad \text{и} \quad p_B = p_B^0, \quad \text{а} \quad P_{\text{общ}} = p_A^0 + p_B^0. \quad (\text{III.39})$$

Состав пара и конденсата для смеси практически не растворимых друг в друге жидкостей при данной температуре не зависит от состава жидкой фазы и определяется из соотношения

$$n'_a/n'_b = p_A^0/p_B^0, \quad (\text{III.40})$$

где n_a' и n_b' — числа молей компонентов А и В (в парах и в конденсате);

$$\text{или} \quad m_A/m_B = p_A^0 M_A / p_B^0 M_B. \quad (\text{III.41})$$

Для вычисления количеств паров перегоняемых жидкостей или содержания жидкостей в конденсате (в масс. долях) формулу (III.41) преобразуют:

$$G_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} = \frac{p_A^0 M_A}{p_A^0 M_A + p_B^0 M_B}, \quad (\text{III.42})$$

откуда G_B определяют по разности $G_B = 1 - G_A$.

Пример 1. Рассчитать при 30°C общее давление и состав пара (в молярных долях) над смесью, состоящей из 117,2 г бензола и 884,5 г толуола (смесь бензола и толуола является идеальной). При 30°C давление пара чистого бензола 15 756 Па, а толуола 4892 Па.

Решение. Определим количество молей бензола C_6H_6 и толуола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$.

$$M_6 = 78,11; \quad M_T = 92,14;$$

$$n_6 = \frac{m_6}{M_6} = \frac{117,2}{78,11} = 1,5 \text{ моль}; \quad n_T = \frac{m_T}{M_T} = \frac{884,5}{92,14} = 9,6 \text{ моль}.$$

По формулам (III.32) и (III.33) определим парциальные давления бензола и толуола в парах:

$$p_6 = \frac{1,5}{1,5 + 9,6} 15\,756 = 2130 \text{ Па},$$

$$p_T = \frac{9,6}{1,5 + 9,6} 4892 = 4232 \text{ Па}.$$

Общее давление паров бензола и толуола при 30°C над жидкой смесью заданного состава равно

$$P_{\text{общ}} = p_6 + p_T = 2130 + 4232 = 6362 \text{ Па}.$$

Вычислим молярные доли жидкостей в смеси:

$$N_6^{\text{ж}} = \frac{1,5}{1,5 + 9,6} = 0,1352 (13,52\%),$$

$$N_T^{\text{ж}} = \frac{9,6}{1,5 + 9,6} = 0,8648 (86,48\%).$$

По формулам (III.37) и (III.38) рассчитаем молярные доли бензола и толуола в парах:

$$N_6^{\text{г}} = \frac{p_6^0 N_6^{\text{ж}}}{P_{\text{общ}}} = \frac{15\,756 \cdot 0,1352}{6362} = 0,3351 (33,51\%),$$

$$N_T^{\text{г}} = \frac{p_T^0 N_T^{\text{ж}}}{P_{\text{общ}}} = \frac{4892 \cdot 0,8648}{6362} = 0,6649 (66,49\%).$$

Таким образом, по сравнению с жидкой смесью пар богаче более летучим (низкокипящим) компонентом бензолом:

$$t_{\text{кип}}^{\text{C}_6\text{H}_6} = 80,10^\circ\text{C}; \quad t_{\text{кип}}^{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} = 110,63^\circ\text{C}.$$

Пример 2. Вода и бензол практически не смешиваются друг с другом. Давления паров этих двух жидкостей при 68°C соответственно равны 28 553 и 68 143 Па, а при 69°C — 29 819 и 70 196 Па. Принимая, что давление пара в интервале между 68 и 69°C для каждого вещества растет пропорционально температуре, вычислить температуру кипения смеси воды и бензола под давлением 98 642 Па и количество бензола, которое будет содержаться в отгоне (в массовых долях).

Решение. Определяем общее давление пара над смесью воды и бензола при 68 и 69°C :

$$\text{при } 68^\circ\text{C} \quad P_{\text{общ}} = 68\,143 + 28\,553 = 96\,696 \text{ Па};$$

$$\text{при } 69^\circ\text{C} \quad P_{\text{общ}} = 70\,196 + 29\,819 = 100\,015 \text{ Па}.$$

Из полученных данных видно, что температура кипения смеси будет находиться между 68 и 69°C . Определим эту температуру. При повышении температуры на 1°C давление пара над смесью увеличится на $100\,015 - 96\,696 = 3319$ Па. Давление пара при 68°C ниже заданного на $98\,642 - 96\,696 = 1946$ Па. Чтобы давление пара увеличилось на эту величину и тем самым достигло заданного внешнего давления (смесь при этом закипает), смесь жидкостей необходимо нагреть выше 68°C на Δt . Значение Δt определим из пропорции

$$\Delta t/1 = 1946/3319 = 0,586, \quad \Delta t \approx 0,59^\circ.$$

Таким образом, под давлением $P_{\text{атм}} = 98\,642$ Па смесь закипит при температуре

$$68^\circ + \Delta t = 68^\circ + 0,59 = 68,59^\circ\text{C}.$$

Увеличение температуры на 1°C повысило давление паров бензола на

$$70\,196 - 68\,143 = 2053 \text{ Па}.$$

Следовательно, при $68,59^\circ\text{C}$ парциальное давление паров бензола равно

$$68\,143 + 2053 \cdot 0,59 = 69354,3 \text{ Па}.$$

Парциальное давление паров воды будет

$$98\,642 - 69354,3 = 29287,7 \text{ Па}.$$

Используя (III.41), получаем соотношение количеств перегоняемых жидкостей:

$$\frac{m_6}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{p_6^0 M_6}{p_{\text{H}_2\text{O}}^0 M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{69354,3 \cdot 78,11}{29287,7 \cdot 18,02} = 10,27.$$

Следовательно, на каждый килограмм воды приходится 10,27 кг бензола. Содержание бензола в отгоне согласно (III.42) в массовых долях

$$G_6 = \frac{10,27}{10,27 + 1} = 0,9112 (91,12\%).$$

Пример 3. По диаграмме температура кипения — состав двухкомпонентной системы А—В (рис. 12) определить изменение состава жидкой и парообразной фаз при нагревании исходной жидкой смеси состава, характеризующегося точкой a , и количества парообразной и жидкой фаз при охлаждении пара состава a до температуры t_2 (точка n).

Решение. На рис. 12 представлена диаграмма кипения двухкомпонентной жидкой системы, т. е. зависимость температуры кипения от состава кипящей системы при $p = \text{const}$. Компонент В имеет более низкую температуру кипения t_B ; компонент А — большую температуру кипения t_A . Кривая 1 характеризует изменение температуры кипения жидких смесей А и В в зависимости от их состава. Кривая 2 отвечает составам равновесного пара при температурах кипения жидких смесей различного состава. Выше кривой 2 система находится в газообразном (парообразном) состоянии, ниже кривой 1 — в жидком состоя-

нии. Между кривыми 1 и 2 находится гетерогенная область равновесных состояний жидкость \rightleftharpoons пар.

Жидкая смесь состава точки a (40% В и 60% А) закипает при температуре t_1 . Отходящие при этом первые порции пара имеют состав, характеризующийся точкой b (69% В + 31% А), т. е. в пар при t_1 переходит в большем количестве наиболее низкокипящий компонент В. Так как пар богаче компонентом В, то вследствие испарения жидкая фаза обедняется компонентом В и обогащается компонентом А. Изменение состава жидкой фазы на диаграмме показано стрелками (участок АС на кривой 1). Вместе с этим меняется и состав пара, находящегося в равновесии с жидкостью (участок ED на кривой 2). Температура кипения жидкой смеси постепенно повышается. При достижении температуры кипения t_3 состав пара станет равным составу исходной смеси, а жидкая фаза вся перейдет в пар. При этой температуре закончится кипение. Состав последней капельки жидкости соответствует точке С (17% В и 83% А). Для определения количеств жидкой и парообразной фаз, образующихся при охлаждении пара состава a до температуры t_2 (точка n), воспользуемся правилом рычага. По этому правилу масса жидкой фазы так относится к массе пара, как плечо nm к плечу kn :

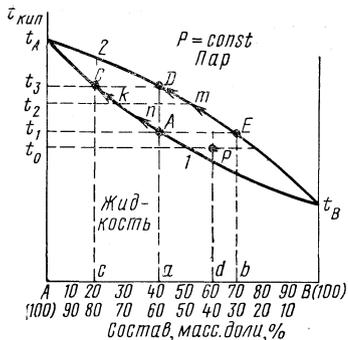


Рис. 12. Диаграмма состояния двухкомпонентной жидкой системы

$$m_{ж}/m_{п} = 11/15 = 1/1,363.$$

т. е. на 1 кг жидкой фазы приходится 1,363 кг паров жидкостей А и В.

ЗАДАЧИ

468. Определить общее и парциальные давления насыщенных паров при 70°C над смесью бензола с толуолом, в которой молярная доля бензола равна 0,35. Давления паров бензола и толуола при указанной температуре соответственно равны 72980,4 и 26984,3 Па.

469. Определить общее давление и состав пара в молярных долях над смесью бензола и *o*-ксилола при 20°C . Молярная доля бензола в смеси 0,6. Давление пара *o*-ксилола при 20°C 1339,7 Па, а давление пара бензола 9953,82 Па.

470. Определить общее давление и состав пара в молярных долях над смесью, состоящей из 125 г бензола и 98 г *n*-ксилола, при 50°C . Давление пара *n*-ксилола $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ при этой температуре 6561 Па, а бензола 35863,6 Па.

471. Вычислить общее давление и определить состав пара в молярных долях над смесью, состоящей из 200 г бензола C_6H_6 и 300 г этилбензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ при 60°C . Давление пара этилбензола при 60°C 10 484 Па, а бензола 51 809 Па.

472. Общее давление пара над смесью бензола и толуола 8691,2 Па при 30°C . Вычислить молярные доли бензола и толуола в жидкой смеси и в парах при указанной температуре. Давления паров бензола и толуола при 30°C соответственно равны 15758,6 и 4892,92 Па.

473. Жидкое органическое вещество, практически не растворимое в воде, перегонялось с водяным паром под нормальным атмо-

сферным давлением при $98,4^{\circ}\text{C}$. Содержание органической жидкости в конденсате 0,231 масс. доли. Определить молекулярную массу вещества и давление его паров при данной температуре, если давление насыщенного пара воды в этих условиях 95 665 Па.

474. Органическое вещество, практически не растворимое в воде, перегонялось с водяным паром под нормальным атмосферным давлением при $99,3^{\circ}\text{C}$. Содержание перегоняемого вещества в конденсате равно 0,144 масс. доли. Определить молекулярную массу органического вещества. Давление насыщенного пара воды при указанной температуре 98811,3 Па.

475. При перегонке бромбензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ с водяным паром под нормальным атмосферным давлением смесь кипит при $95,25^{\circ}\text{C}$. Считая, что бромбензол практически не растворим в воде, определить соотношение количеств молей воды и бромбензола в парах и процентное содержание бромбензола и воды в дистилляте. При $95,25^{\circ}\text{C}$ давление пара бромбензола 16129,3 Па.

476. Бензол и толуол неограниченно растворимы друг в друге. Вычислить отношение числа молей бензола к числу молей толуола в парах при 50°C над жидкой смесью, содержащей 0,82 мол. доли бензола. Давления паров чистых жидкостей бензола и толуола при 50°C соответственно равны 35863,6 и 12345,6 Па.

477. Толуол и этилбензол неограниченно растворимы друг в друге. Давление пара этилбензола при 90°C 29 741 Па. Вычислить отношение числа молей толуола к числу молей этилбензола в парах при указанной температуре над смесью, содержащей 0,75 мол. доли толуола. Давление пара толуола при 90°C 53942,1 Па.

478. Сероуглерод и вода практически не растворимы друг в друге. Определить: а) общее давление над смесью указанных жидкостей при 40°C , если давление пара сероуглерода при этой температуре 82316,7 Па; б) отношение числа молей сероуглерода к числу молей воды в парах при заданной температуре. Давление пара воды при 40°C найти в справочнике.

479. Вода и хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ практически не растворимы друг в друге. Давления паров указанных веществ при 90°C соответственно равны 70083,8 и 27 773 Па, а при 91°C — 72788,4 и 28 766 Па. В интервале между 90 и 91°C давление пара каждого компонента растет пропорционально с ростом температуры. Определить температуру кипения смеси под давлением 99 710 Па и количество хлорбензола (масс. доли, %), которое будет содержаться в дистилляте.

480. Вода и нафталин C_{10}H_8 практически не растворимы друг в друге. Давления паров этих веществ при 99°C соответственно равны 97740,9 и 2386 Па, а при 100°C — 101 325 и 2466 Па. В интервале температур между 99 и 100°C давление пара каждого компонента растет пропорционально температуре. Определить температуру кипения смеси при давлении 100 640 Па и состав дистиллята (масс. доли, %).

481. При 99°C давление пара нафталина C_{10}H_8 2386 Па. Считая, что вода и нафталин практически не растворимы друг в друге, оп-

ределить, какое количество дистиллята необходимо собрать, перегоняя нафталин с водяным паром, чтобы получить 20 г чистого нафталина. Давление пара воды при указанной температуре 97740,9 Па.

482. Зависимость температуры кипения смеси хлороформа и ацетона от ее состава выражается кривой, имеющей максимум. Пользуясь диаграммой (рис. 13), определить: а) состав жидкой смеси и пара при 61°C ; б) состав и температуру кипения азеотропной смеси; в) температуру кипения и состав пара над смесью, состоящей из 10 моль хлороформа и 40 моль ацетона.

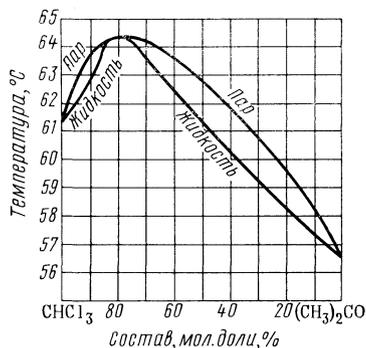


Рис. 13. Диаграмма перегонки системы CHCl_3 — $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

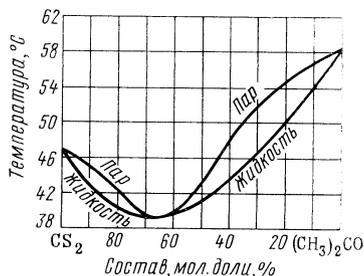


Рис. 14. Диаграмма перегонки системы CS_2 — $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$

483. Зависимость температуры кипения смеси ацетона и сероуглерода от состава выражается кривой, имеющей минимум (рис. 14). Пользуясь диаграммой, определить: а) состав смеси, кипящей при 48°C , а также состав пара над этой смесью при указанной температуре. Какого компонента будет больше в парах по сравнению с составом жидкой смеси; б) температуру кипения и состав азеотропной смеси; в) температуру кипения и состав пара над смесью, состоящей из 10 моль сероуглерода и 30 моль ацетона.

484. По диаграмме состояния двухкомпонентной системы А—В (см. рис. 12) охарактеризовать изменение состава жидкой и паровой фаз при нагревании исходной жидкой смеси состава точки d и определить количества парообразной и жидкой фаз при охлаждении пара состава d до температуры t_0 (точка P).

485. Кривая давления пара смеси пропилового спирта и воды проходит через максимум, отвечающий смеси с содержанием 0,717 масс. доли спирта. Как будет происходить перегонка растворов, содержащих 0,50 и 0,85 масс. доли пропилового спирта? Какие вещества останутся в перегонной колбе в первом и во втором случаях?

486. Кривая давления пара смеси азотной кислоты и воды проходит через минимум, отвечающий смеси с содержанием 0,316 масс. доли воды. Как будет происходить перегонка раствора азотной кислоты, содержащего 0,2 масс. доли HNO_3 ? В каком случае можно выделить пары чистой азотной кислоты?

20. Закон распределения. Экстрагирование

Если в систему из двух несмешивающихся жидкостей ввести какое-либо вещество, способное растворяться как в одном, так и в другом растворителе, то после взбалтывания оно распределится между слоями взятых жидкостей определенным образом. Соотношение равновесных концентраций распределяемого вещества в двух жидкостях при неизменной температуре является постоянной величиной и не зависит от абсолютных и относительных количеств каждого из растворителей и распределяемого вещества (закон распределения):

$$C_1/C_2 = K, \quad (III.43)$$

где C_1 — равновесная концентрация распределяющегося вещества в первой жидкой фазе; C_2 — его равновесная концентрация во второй жидкой фазе; K — коэффициент распределения. В некоторых случаях распределяющееся вещество вследствие диссоциации или ассоциации его молекул обладает неодинаковой средней величиной частиц в двух взятых растворителях. Тогда соотношение (III.43) неприменимо и закон распределения записывается так:

$$C_1^n/C_2 = K, \quad (III.44)$$

где $n = M''/M'$; M' — средняя молекулярная масса распределяющегося вещества в первом жидком растворителе; M'' — средняя молекулярная масса этого же вещества во втором жидком растворителе. Закон распределения используется для количественной характеристики процесса экстрагирования веществ из растворов. Зная коэффициент распределения K , можно рассчитать количество вещества g_n , оставшееся в исходном растворе после n экстракций:

$$g_n = g_0 [Kv_1/(Kv_1 + Kv_2)]^n, \quad (III.45)$$

где g_0 — первоначальное содержание экстрагируемого вещества в объеме раствора v_1 , г; v_2 — объем растворителя, которым обрабатывался раствор при экстрагировании.

Пример 1. При распределении фенола между водой и бензолом получены следующие данные:

C_1 (в воде), кмоль/м ³	0,0316	0,123	0,327	0,750
C_2 (в бензоле), кмоль/м ³	0,077	0,159	0,253	0,390

Вычислить среднее значение коэффициента распределения K и показатель степени n в формуле (III.44).

Решение. Простейшая формула закона распределения (III.43) в данном случае неприменима, так как соотношения C_1/C_2 не являются постоянными (0,4104; 0,7736; 1,292; 1,923). Это связано с изменением молекулярной массы распределяющегося вещества. Применим закон распределения в общем виде (III.44). Прологарифмировав уравнение (III.44), получим

$$n \lg C_1 - \lg C_2 = \lg K \quad \text{или} \quad \lg C_2 = n \lg C_1 - \lg K. \quad (III.44a)$$

Уравнение (III.44a) — уравнение прямой. Тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен n , а отрезок, отсекаемый на оси ординат, представляет $\lg K$. Рассчитываем логарифмы C_1 и C_2 .

$\lg C_1$	-1,5003	-0,9101	-0,4855	-0,1249
$\lg C_2$	-1,1135	-0,7986	-0,5969	-0,4089

На основании этих данных строим график зависимости $\lg C_2 = f(\lg C_1)$ (рис. 15). По графику определяем тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс:

$$-\lg K = -0,34; \quad K = 2,188; \quad n = \operatorname{tg} \alpha = 0,52.$$

Следовательно, формулу закона распределения фенола между водой и бензолом следует записать так: $C_1^{0,52} / C_2 = 2,188$.

Вычислим K по заданным концентрациям:

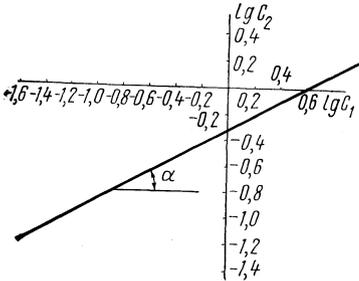


Рис. 15. Зависимость $\lg C_2$ бензольного раствора фенола от $\lg C_1$ фенола в воде

$$K_1 = \frac{0,0316^{0,52}}{0,077} = 2,154;$$

$$K_2 = \frac{0,123^{0,52}}{0,159} = 2,115;$$

$$K_3 = \frac{0,327^{0,52}}{0,253} = 2,209;$$

$$K_4 = \frac{0,750^{0,52}}{0,390} = 2,207;$$

$$K_{\text{ср}} = \frac{2,154 + 2,115}{4} +$$

$$+ \frac{2,209 + 2,207}{4} = 2,171.$$

Пример 2. Коэффициент распределения иода между водой и четыреххлористым углеродом 0,0117. Определить равновесную концентрацию иода в водном слое, если 1 л воды взболтать с 200 см³ раствора иода в четыреххлористом углероде, содержащего 10 г/л иода. Иод в воде и четыреххлористом углероде имеет нормальную молекулярную массу.

Решение. Используем формулу (III.43): $C_{\text{H}_2\text{O}}/C_{\text{CCl}_4} = K$. В 200 см³ раствора иода в CCl_4 содержится 2 г иода. Обозначим количество иода, перешедшее в 1 л водного слоя $C_{\text{H}_2\text{O}}$, через x . Тогда в 200 см³ раствора иода в четыреххлористом углероде останется $(2-x)$ г иода, а в 1 л $5(2-x)$ г иода, т. е.

$$K = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{CCl}_4}} = \frac{x}{5(2-x)} = 0,0117. \text{ Откуда } x = 0,1105 \text{ г.}$$

Следовательно, равновесная концентрация иода в водном слое

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,1105 \text{ г/л.}$$

Пример 3. В 1 л водного раствора содержится 0,15 г иода. Какова будет степень извлечения иода из данного раствора 40 см³ четыреххлористого углерода: а) при однократном извлечении всем количеством растворителя; б) при четырехкратном извлечении порциями по 10 см³? Коэффициент распределения иода между водой и четыреххлористым углеродом 0,0117.

Решение. Используем формулу (III.45):

а) количество иода, оставшееся после однократного извлечения ($n=1$),

$$g_1 = g_0 \frac{Kv_1}{Kv_1 + v_2} = 0,15 \frac{0,0117 \cdot 1000}{0,0117 \cdot 1000 + 40} = 0,03394 \text{ г.}$$

Это составляет $0,03394 \cdot 100/0,15 = 22,6\%$.

Следовательно, в слой четыреххлористого углерода перейдет $77,4\%$ иода; б) количество иода, оставшееся после четырехкратного извлечения ($n=4$),

$$g_4 = g_0 \left(\frac{Kv_1}{Kv_1 + v_2} \right)^4 = 0,15 \left(\frac{0,0117 \cdot 1000}{0,0117 \cdot 1000 + 10} \right)^4 = 0,01268 \text{ г,}$$

или $0,01268 \cdot 100/0,15 = 8,45\%$.

В слой четыреххлористого углерода перейдет $91,55\%$ иода. Эффективность извлечения иода при четырехкратной обработке раствора порциями CCl_4 по 10 см^3 значительно больше, чем при однократной обработке 40 см^3 .

ЗАДАЧИ

487. Вычислить среднее значение коэффициента распределения хинона между водой и этиловым эфиром при $19,5^\circ\text{C}$, если концентрации хинона (моль/л) в воде $0,002915$ и $0,008415$, а в этиловом эфире соответственно $0,00893$ и $0,02714$.

488. Концентрации янтарной кислоты (г/л): в воде $43,4$; $43,8$; $47,4$, а в эфире соответственно $7,1$; $7,4$; $7,9$. Показать, что для янтарной кислоты и указанных растворителей применим закон распределения в простейшей его форме.

489. Коэффициент распределения иода между амиловым спиртом и водой при 25°C I_2 в спирте / C_{I_2} в воде = 230 .

Вычислить: а) концентрацию иода в амиловом спирте, если равновесная концентрация иода в водном слое $0,2$ г/л; б) растворимость иода в амиловом спирте, если растворимость иода в воде при 25°C $0,340$ г/л.

490. При 25°C равновесные концентрации (моль/л) иода в водном слое $5,16 \cdot 10^{-5}$, а в слое четыреххлористого углерода $4,412 \cdot 10^{-3}$. Вычислить коэффициент распределения иода между водой и четыреххлористым углеродом C_{I_2} в воде / C_{I_2} в $\text{CCl}_4 = K$ и определить равновесную концентрацию иода в воде ($t=25^\circ\text{C}$), если после взбалтывания раствора с четыреххлористым углеродом концентрация иода в слое CCl_4 стала $0,1088$ моль/л.

491. При 15°C водный раствор янтарной кислоты, содержащий $12,1$ г/л кислоты, находится в равновесии с эфирным раствором, содержащим $2,2$ г/л янтарной кислоты. Определить концентрацию эфирного раствора (г/л), который находится в равновесии с водным раствором, содержащим $9,68$ г/л янтарной кислоты. Янтарная кислота в обоих растворителях имеет нормальную молекулярную массу.

492. Коэффициент распределения этилового спирта между водой и четыреххлористым углеродом при 25°C равен $41,8$. Определить концентрацию спирта в четыреххлористом углероде при той же температуре, если равновесная концентрация спирта в воде: а) $0,406$ моль/л; б) $1,477$ моль/л.

493. Взбалтывают 1 л воды с 400 см^3 амилового спирта, содержащими $2,5$ г иода. Вычислить количество иода, перешедшего в водный слой. Коэффициент распределения I_2 между амиловым спиртом и водой 230 .

494. Вычислить концентрацию иода в воде (моль/л), если 250 см³ амилового спирта, содержащих 10 г/л иода, взболтать с 1 л воды. $K = C_{I_2, \text{ в спирте}} / C_{I_2, \text{ в воде}} = 230$.

495. При распределении салициловой кислоты между бензолом и водой при 25° С были получены следующие данные:

C_1 , моль/л	0,0363	0,0940	0,210	0,558	0,912
C_2 , моль/л	0,0184	0,0977	0,329	1,650	4,340

C_1 — концентрация салициловой кислоты в водном слое; C_2 — ее концентрация в бензольном слое. Определить графическим способом значения K и n и написать формулу закона распределения применительно к данному варианту.

496. При распределении уксусной кислоты между четыреххлористым углеродом и водой были получены следующие концентрации:

В CCl_4 , г/л	2,92	3,63	7,25	10,7	14,1
В воде, г/л	48,7	54,2	76,4	93,0	107,0

Уксусная кислота в водном растворе имеет нормальную молекулярную массу. Вывести математическое выражение закона распределения для данной системы и рассчитать молекулярную массу уксусной кислоты в четыреххлористом углероде.

497. Воспользовавшись данными задачи **496** и найденным математическим выражением закона распределения, вычислить среднее значение коэффициента распределения и равновесную концентрацию уксусной кислоты в четыреххлористом углероде (г/л), если концентрация CH_3COOH в воде равна 0,92 моль/л.

498. Коэффициент распределения иода между водой и сероуглеродом 0,0017. Водный раствор, содержащий 0,2 г/л иода, взболтали с 60 см³ сероуглерода. Определить степень извлечения иода (%) при однократном извлечении всей порцией сероуглерода и при трехкратном взбалтывании порциями по 20 см³ сероуглерода. Иод имеет нормальную молекулярную массу в воде и в сероуглероде.

499. Коэффициент распределения нормальной масляной кислоты C_3H_7COOH между хлороформом и водой $C_{CHCl_3}/C_{H_2O} = 0,52$ при 25° С. Какое количество масляной кислоты можно извлечь из 100 см³ 0,5 М раствора масляной кислоты в хлороформе при встряхивании его однократно со 100 см³ воды и при четырехкратном встряхивании, используя всякий раз по 25 см³ воды?

500. Коэффициент распределения молочной кислоты $CH_3-CH(OH)-COOH$ при 25° С между хлороформом и водой $C_{CHCl_3}/C_{H_2O} = 0,0203$. Какое количество молочной кислоты можно извлечь из 100 см³ 0,8 М молочной кислоты в хлороформе 100 см³ воды.

501. В 1 л раствора хлорида ртути (II) в бензоле содержится 0,5 г $HgCl_2$. Сколько экстрагирований необходимо сделать водой порциями по 20 см³, чтобы остаток соли в исходном растворе составлял 1% от первоначального количества? Коэффициент распределения $HgCl_2$ между бензолом и водой при 25° С 0,084.

502. Раствор, содержащий 50 г уксусноэтилового эфира в 1 л бензола, взбалтывали при 12°С с половинным (по объему) количеством дистиллированной воды до тех пор, пока не достигли равновесия. Вычислить разницу между температурами замерзания образовавшегося водного слоя и чистой воды. Коэффициент распределения уксусноэтилового эфира между бензолом и водой при 12°С 10,7.

Глава IV

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

21. Закон действия масс.

Реакции первого и второго порядков

Химическая кинетика изучает скорость и механизм протекания химических реакций, а также зависимость скорости от различных факторов. О скорости химических реакций судят по изменению концентраций реагирующих веществ в единицу времени. Скорость реакции изменяется во времени, что связано с изменением концентраций веществ в ходе реакции. Среднюю скорость реакции \bar{v} в определенном промежутке времени рассчитывают по формуле

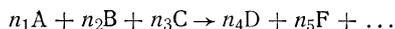
$$\bar{v} = \pm (C_2 - C_1) / (\tau_2 - \tau_1),$$

где C_1 и C_2 — концентрации вещества в моменты времени τ_1 и τ_2 . Истинная скорость $v_{\text{ист}}$, т. е. скорость реакции в данный момент времени, выражается первой производной концентрации по времени:

$$v_{\text{ист}} = \pm (dC/d\tau).$$

(Знак «+» означает, что концентрация вещества увеличивается во времени, а «—» — что она уменьшается; скорость же всегда положительная величина.)

Зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ выражается законом действия масс: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ, взятых в степени, равной стехиометрическому коэффициенту данного вещества в уравнении реакции. Для реакции общего вида



закон действия масс математически записывается так:

$$v_{\text{ист}} = - (dC/d\tau) = k C_A^{n_1} C_B^{n_2} C_C^{n_3}, \quad (\text{IV.1})$$

где C_A , C_B , C_C — концентрации веществ А, В, С в данный момент времени, моль/л (кмоль/м³); k — константа скорости реакции. По механизму протекания различают реакции: одномолекулярные,

двумолекулярные и трехмолекулярные. Скорость одномолекулярной реакции пропорциональна концентрации взятого вещества C :

$$-(dC/d\tau) = k'C, \quad (IV.2)$$

где k' — константа скорости одномолекулярной реакции. По закону одномолекулярных реакций протекают многие реакции разложения, изомеризации, реакция инверсии тростникового сахара, радиоактивный распад элементов, диффузия.

Скорость двумолекулярных реакций в общем случае прямо пропорциональна произведению концентраций двух веществ C_1 и C_2 :

$$-(dC/d\tau) = k''C_1C_2, \quad (IV.3)$$

где k'' — константа скорости двумолекулярной реакции. При условии, если $C_1 = C_2 = C$,

$$-(dC/d\tau) = k''C^2. \quad (IV.4)$$

Скорость трехмолекулярных реакций в общем случае прямо пропорциональна произведению концентраций трех реагирующих веществ:

$$-(dC/d\tau) = k'''C_1C_2C_3. \quad (IV.5)$$

Если $C_1 = C_2 = C_3 = C$, то

$$-(dC/d\tau) = k'''C^3, \quad (IV.6)$$

где k''' — константа скорости трехмолекулярной реакции. Реакции, в которых участвуют более трех молекул, протекают ступенчато, по стадиям. Общая скорость таких стадийных реакций определяется скоростью (и законом) протекания наиболее медленной из стадий. Кроме молекулярности механизм протекания характеризует порядок реакции. Порядок реакции формально определяется суммой показателей степени $n_1 + n_2 + n_3 + \dots$ концентраций веществ в выражении закона действия масс (IV.1).

Реакции бывают первого, второго, третьего и дробного порядков. Имеются также реакции, у которых скорость процесса не зависит от концентраций реагирующих веществ (реакции нулевого порядка). Порядок реакции определяют опытным путем. Для вычисления констант скоростей реакций первого, второго и третьего порядков дифференциальные уравнения (IV.2) — (IV.6) интегрируют. Для реакций первого порядка

$$k' = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{a}{a-x}. \quad (IV.7)$$

Для реакций второго порядка

$$k'' = \frac{2,303}{\tau} \frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}, \quad (IV.8)$$

где a — начальная концентрация первого вещества; b — начальная концентрация второго вещества; x — количество вещества, вступившее в реакцию к моменту времени τ от начала опыта. Если на-

чальные концентрации веществ одинаковы, т. е. $C_1 = C_2$, то при интегрировании (IV.4) получают более простое выражение для k'' :

$$k'' = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)}. \quad (\text{IV.9})$$

При равенстве концентраций всех трех веществ в результате интегрирования (IV.6) получают выражение для подсчета константы скорости трехмолекулярной реакции k''' :

$$k''' = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]. \quad (\text{IV.10})$$

Иногда о скорости химической реакции судят по величине периода половины превращения $\tau_{1/2}$, который выражается временем, в течение которого претерпевает превращение половина взятого вещества. Для $\tau_{1/2}$ $x = a/2$, тогда формулы (IV.7) и (IV.9) можно записать так:

$$k' = \frac{2,303}{\tau_{1/2}} \lg 2 \quad (\text{IV.11})$$

и

$$k'' = \frac{1}{\tau_{1/2} a}. \quad (\text{IV.12})$$

Период половины превращения $\tau_{1/2}$ для реакций первого порядка не зависит от начальной концентрации вещества, а для реакций второго порядка он обратно пропорционален начальной концентрации. Эта особенность используется для определения порядка реакции опытным путем.

Пример 1. Реакция разложения перекиси водорода в водном растворе протекает как реакция первого порядка. Период половины превращения H_2O_2 при заданных условиях равен 15,86 мин. Определить, какое время потребуется для разложения (при тех же условиях) 99% H_2O_2 .

Решение. По периоду половины превращения, используя (IV.11), вычисляем константу скорости разложения перекиси водорода:

$$k' = \frac{2,303}{\tau_{1/2}} \lg 2 = \frac{2,303}{15,86} 0,3010 = 0,0437 \text{ мин}^{-1}.$$

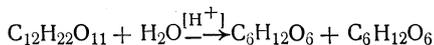
Из формулы (IV.7) определяем время, за которое разложится 99% перекиси водорода:

$$\tau = \frac{2,303}{k'} \lg \frac{a}{a-x},$$

$$a = 100\%, \quad a-x = 100 - 99 = 1\%,$$

$$\tau = \frac{2,303}{0,0437} \lg \frac{100}{1} = \frac{2,303}{0,0437} 2 = 105,4 \text{ мин (1 ч 45,4 мин)}.$$

Пример 2. Тростниковый сахар в присутствии ионов водорода подвергается гидролизу с образованием глюкозы и фруктозы (реакция инверсии тростникового сахара):



Раствор тростникового сахара вращает плоскость поляризации поляризованного луча вправо, а смесь глюкозы и фруктозы — влево. Угол вращения пропорционален концентрации растворенных веществ. При 22° С в присутствии 1 н. HCl и большого избытка воды изменение угла вращения плоскости поляризации поляризованного луча раствором сахара характеризовалось следующими данными:

Время, мин	0	30	80	∞
Угол вращения, град . .	37,0	30,0	20,7	-12,4

Определить: 1) среднее значение константы скорости реакции инверсии сахара при 22° С; 2) количество сахара (масс. доли, %), вступившего в реакцию через 5 ч от начала опыта; 3) угол вращения к этому моменту времени.

Решение. Реакция инверсии тростникового сахара при большом избытке воды протекает как реакция первого порядка. Для вычисления константы скорости реакции используем уравнение (IV.7). Обозначим угол вращения в начальный момент через α_0 , а угол вращения, наблюдаемый по истечении времени τ от начала опыта, — через α_τ .

1. В формулу (IV.7) вместо a и $(a-x)$ можно ввести величины изменения углов, пропорциональные концентрации:

$$a = \text{const} (\alpha_0 - \alpha_\infty); \quad a - x = \text{const} (\alpha_\tau - \alpha_\infty).$$

Тогда

$$k' = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{\tau} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}.$$

Определим значения k' для $\tau_1 = 30$ мин и $\tau_2 = 80$ мин:

$$k'_1 = \frac{2,303}{30} \lg \frac{37 - (-12,4)}{30 - (-12,4)} = 0,00509 \text{ мин}^{-1},$$

$$k'_2 = \frac{2,303}{80} \lg \frac{37 - (-12,4)}{20,7 - (-12,4)} = 0,005005 \text{ мин}^{-1},$$

$$k'_{\text{cp}} = \frac{0,00509 + 0,005005}{2} = 0,0050475 \text{ мин}^{-1}.$$

2. По уравнению (IV.7) определим количество сахара (масс. доли, %), вступившего в реакцию через 5 ч от начала опыта:

$$0,0050475 = \frac{2,303}{300} \lg \frac{a}{a-x};$$

$$\lg \frac{a}{a-x} = 0,6575; \quad \frac{a}{a-x} = 4,544;$$

$$a = 4,544a - 4,544x; \quad 4,544x = 3,544a;$$

$$x = \frac{3,544a}{4,544} = 0,7796a.$$

Следовательно, за 300 мин прореагирует 77,96% первоначально взятого количества сахара.

3. Находим угол вращения, соответствующий времени $\tau_3 = 300$ мин от начала опыта. При $\tau_3 = 300$ мин сахара в смеси будет 100—77,96=22,04%.

Угол вращения при этом содержании сахара в растворе обозначим через z . Когда сахар на 100% подвергается инверсии, то угол изменится на 37,0—(-12,4)=49,4°. Составляем пропорцию:

$$z/49,4 = 22,04/100,$$

откуда $z = 49,4 \cdot 22,04/100 = 10,88$.

Так как $z = \alpha_z - (-12,4)$, то $\alpha_z = z - 12,4 = 10,88 - 12,4 = -1,52^\circ$. Следовательно, через 300 мин от начала опыта реагирующая смесь будет обладать левым вращением. Такой же результат можно получить, подставляя соответствующие данные в уравнение для константы скорости (IV.7).

Пример 3. Константа скорости омыления этилового эфира уксусной кислоты едким натром при 10°C 2,38. Определить время (мин), необходимое для омыления 90% уксусноэтилового эфира, если смешать при 10°C 1 л 0,05 н. раствора эфира с: 1) 1 л 0,05 н. NaOH; 2) 1 л 0,1 н. NaOH.

Решение. 1. Реакция омыления уксусноэтилового эфира щелочью является реакцией второго порядка. В первом случае концентрации эфира и щелочи равны и можно воспользоваться более простым уравнением (IV.9):

$$k'' = \frac{1}{\tau} \frac{x}{a(a-x)}, \quad \text{откуда} \quad \tau = \frac{1}{k''} \frac{x}{a(a-x)}.$$

Общий объем смеси 2 л, поэтому концентрация вещества a вследствие разбавления уменьшится в два раза:

$$a = 0,025 \text{ моль/л}; \quad x = 0,05 \cdot 1/2 \cdot 0,9 = 0,0225 \text{ моль/л}.$$

(При определении x учитывается разбавление в два раза и омыление на 90%.)
Время, необходимое для омыления, будет

$$\tau_1 = \frac{1}{2,38} \frac{0,0225}{0,025(0,025 - 0,0225)} = 151,2 \text{ мин}.$$

2. Во втором случае концентрации эфира и щелочи неодинаковы, поэтому необходимо применить уравнение (IV.8):

$$k'' = \frac{2,303}{\tau_2} \frac{1}{a-b} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)}.$$

Если a — начальная концентрация эфира, а b — начальная концентрация щелочи, то

$$a = 1/2 \cdot 0,05 = 0,025 \text{ моль/л}, \quad b = 1/2 \cdot 0,1 = 0,05 \text{ моль/л}; \quad x = 0,0225 \text{ моль/л}.$$

Из уравнения (IV.8) вычисляем

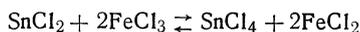
$$\tau_2 = \frac{2,303}{2,38} \frac{1}{0,025 - 0,05} \lg \frac{0,05(0,025 - 0,0225)}{0,025(0,05 - 0,0225)} = 28,65 \text{ мин}.$$

ЗАДАЧИ

503. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ при увеличении давления в три раза при постоянной температуре?

504. Во сколько раз увеличится скорость прямой реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, протекающей в закрытом сосуде, если увеличить давление в 5 раз без изменения температуры?

505. В растворе, содержащем 1 моль хлорида олова (II) и 2 моль хлорида железа (III), протекает реакция по уравнению



Во сколько раз уменьшится скорость прямой реакции после того, как прореагирует 0,65 моль SnCl_2 ?

506. Разложение оксида азота (I) на поверхности золота при высоких температурах протекает по уравнению $\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}$. Кон-

станта скорости данной реакции при 900°C $5 \cdot 10^{-4}$. Начальная концентрация N_2O 3,2 моль/л. Определить скорость реакции при указанной температуре в начальный момент и когда произойдет разложение 78% начального количества оксида.

507. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $\text{A} + 2\text{B} = \text{C}$. Концентрация вещества А равна 1,5 моль/л, а В — 3 моль/л. Константа скорости реакции 0,4. Вычислить скорость химической реакции в начальный момент времени и по истечении некоторого времени, когда прореагирует 75% А.

508. К 20 см³ раствора тростникового сахара с содержанием 200 г/л сахара добавили такой же объем раствора соляной кислоты. Определить скорость инверсии сахара при 25°C в начальный момент времени и когда прореагирует 75% сахара. Константа скорости инверсии тростникового сахара при 25°C равна $9,67 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹. (При вычислении молярной концентрации сахара учитывать разбавление раствора кислотой в два раза.)

509. Разложение перекиси водорода в водном растворе подчиняется закону одномолекулярных реакций. Константа скорости этой реакции 0,05081 мин⁻¹. Определить время, за которое перекись водорода распадается на 50 и 99,9%.

510. Константа распада Ra A равна $3,79 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹. Определить период половины превращения $\tau_{1/2}$ и время, за которое Ra A распадается на 90%.

511. В течение часа подвергается распаду 1/6 часть некоторого радиоактивного элемента. Определить период половины превращения $\tau_{1/2}$ этого элемента.

512. В сосуде имеется 0,025 г радона. Период половины превращения $\tau_{1/2}$ радона 3,82 дня. Какое количество радона (в масс. долях, %) останется в сосуде через 14 дней?

513. Имеется 5 мг радия С, период половины превращения которого равен 19,7 мин. Какое количество радия С (мг) останется через 2,5 ч?

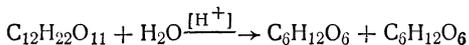
514. Период половины превращения тория С равен 60,5 мин. Через какое время активность тория С будет составлять 20% от первоначальной?

515. В сосуде имеется 0,017 г Ra B . Какое количество радия В (в масс. долях, %) останется в сосуде через 2 ч, если период половины превращения его 26,8 мин?

516. Концентрация атомов трития (изотоп ${}^3\text{H}$) в воздухе $5 \cdot 10^{-15}$ моль/л. Период половины превращения трития около 12 лет. Через сколько лет распадется 90% трития, содержащегося в воздухе? (Пополнение содержания трития за счет ядерных процессов не учитывать.)

517. Через какое время активность актиния В составит 40% от первоначальной, если период половины превращения его 36,1 мин?

518. При изучении кинетики реакции инверсии тростникового сахара

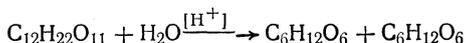


при помощи поляриметра при 20° С были получены такие данные:

Время от начала реак-				
ции τ , мин	0	30	40	∞
Угол α , град	37,2	31,5	29,8	-11,7

Рассчитать среднее значение константы скорости реакции инверсии сахара при указанной температуре и время, за которое прореагирует 50% введенного в реакцию сахара.

519. При изучении инверсии тростникового сахара



Среднее значение константы скорости $4,12 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹ при 20° С. Определить процентное содержание сахара, оставшегося в реакционной смеси через 4,5 ч от начала реакции. Каков будет угол вращения к этому моменту времени α_τ ?

520. Для изучения реакции инверсии сахара смешали равные объемы раствора сахара и 1 н. НСl. Определить количество вступившего в реакцию сахара (в масс. долях, %) и наблюдаемый угол вращения через 2 ч после начала реакции, если:

Время τ , мин	0	50	60	∞
Угол α , град	36,24	26,72	25,00	-11,74

521. Показать, что разложение перекиси водорода в водном растворе является реакцией первого порядка. Использовать данные титрования перманганатом калия остатка неразложившейся перекиси водорода в определенном объеме:

Время τ , мин	0	15	30
Объем КМnO ₄ , см ³	25,4	9,83	3,81

522. Реакция $НСОН + H_2O_2 = НСООН + H_2O$ является двумолекулярной. При смешении равных объемов 1 М растворов H_2O_2 и муравьиного альдегида через 2 ч при 60° С концентрация муравьиной кислоты становится 0,215 моль/л. Вычислить константу скорости реакции и определить, за какое время ($\tau_{1/2}$) прореагирует половина исходных веществ.

523. Определить время, в течение которого прореагирует 90% муравьиного альдегида, если смешать при 60° С 1 л 1 М H_2O_2 с 1 л 0,5 М раствора муравьиного альдегида, $k_{cp} = 0,7544$ ч⁻¹ · моль⁻¹.

524. Сколько граммов муравьиной кислоты образуется через 3 ч после начала реакции, если смешать 1 л 1 М раствора муравьиного альдегида с 3 л 1 М H_2O_2 ? Константа скорости двумолекулярной реакции

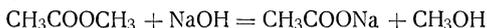


при 60° С равна 0,7544 (концентрация выражена в моль/л; время — в ч).

525. Константа скорости двумолекулярной реакции омыления этилового эфира уксусной кислоты едким натром при 10° С равна 2,38 (концентрация выражена в моль/л, время — в мин). Какое

время потребуется на омыление 80% эфира, если смешать при 10°С 1 л 0,04 н. раствора уксусноэтилового эфира с 1 л 0,04 н. NaOH? Как изменится время реакции, если исходные растворы будут разбавлены в 10 раз?

526. Реакция омыления уксуснометилового эфира щелочью протекает как реакция второго порядка по уравнению



Для этой реакции при 25°С получены следующие данные:

Время, мин	3	7	10	15	25
Концентрация NaOH, моль/л	0,00740	0,00550	0,00464	0,00363	0,00254

Исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны 0,01 моль/л. Определить среднее значение константы скорости реакции при 25°С и время, за которое произойдет омыление 50% эфира ($\tau_{1/2}$).

527. При 20°С 0,01 М раствор уксусноэтилового эфира омыляется 0,02 М NaOH в течение 23 мин на 10%. Как изменится это время, если уменьшить концентрации реагирующих веществ в пять раз?

528. Определить порядок реакции $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ при 310°С, если в одном случае давление при неизменном объеме за 30 мин уменьшилось с $1,049 \cdot 10^5$ до $9,24 \cdot 10^4$ Па, а в другом за тот же промежуток времени с $7,14 \cdot 10^4$ до $6,24 \cdot 10^4$ Па.

22. Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Аррениуса

На скорость химических реакций существенное влияние оказывает даже незначительное изменение температуры. У большинства гомогенных реакций при повышении температуры на 10°С скорость возрастает в 2—4 раза (приближенное правило Вант-Гоффа). Из уравнения (IV.1) следует, что увеличение скорости реакции при повышении температуры связано с возрастанием константы скорости реакции; концентрации реагирующих веществ при этом практически не изменяются. Соотношение

$$k_{t+10}/k_t = \gamma \quad (\text{IV.13})$$

называется температурным коэффициентом скорости реакции, где k — константы скорости при температурах $t+10$ и t °С. Для различных реакций γ колеблется в пределах от 2 до 4. На основании (IV.13) можно записать, что

$$k_{t_2}/k_{t_1} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} \quad (\text{IV.13a})$$

Логарифмируя (IV.13,a), получим

$$\lg(k_{t_2}/k_{t_1}) = \frac{t_2 - t_1}{10} \lg \gamma, \quad (\text{IV.14})$$

где k_{t_1} и k_{t_2} — константы скорости при температурах t_1 и t_2 . Более точная зависимость константы скорости (а следовательно, и скорости реакции) от температуры выражается уравнением Аррениуса

$$2,303 \lg \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E_{\text{акт}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (\text{IV.15})$$

где k_{T_1} и k_{T_2} — константы скорости реакции при температурах T_1 и T_2 (К); $E_{\text{акт}}$ — энергия активации данной реакции (зависит от природы реагирующих веществ), Дж/моль.

Пример 1. Используя приближенное правило Вант-Гоффа, вычислить, на сколько нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 80 раз? Температурный коэффициент скорости принять равным 3.

Решение. Используем уравнение (IV.14):

$$\lg(k_{t_2}/k_{t_1}) = \frac{t_2 - t_1}{10} \lg \gamma;$$

$$\lg 80 = \frac{t_2 - t_1}{10} \lg 3 = (t_2 - t_1) 0,04771;$$

$$t_2 - t_1 = \frac{\lg 80}{0,04771} = \frac{1,9031}{0,04771} = 39,89^\circ.$$

Таким образом, чтобы скорость реакции возросла в 80 раз, необходимо повысить температуру примерно на 40°C .

Пример 2. Воспользовавшись приближенным правилом Вант-Гоффа, вычислить, при какой температуре некоторая реакция закончится за 25 мин, если при 20°C на это требуется 2 ч. Температурный коэффициент скорости реакции 3.

Решение. Между константами скоростей и временем завершения реакции существует обратно пропорциональная зависимость

$$k_{t_2}/k_{t_1} = \tau_1/\tau_2,$$

где τ_1 и τ_2 — время завершения реакции при температурах t_1 и t_2 . Тогда уравнение (IV.14) можно записать так:

$$\lg(\tau_1/\tau_2) = \frac{t_2 - t_1}{10} \lg \gamma.$$

Откуда

$$\begin{aligned} t_2 - t_1 &= \frac{10 \lg(\tau_1/\tau_2)}{\lg \gamma}, \quad \text{а} \quad t_2 = \frac{10 \lg(\tau_1/\tau_2)}{\lg \gamma} + t_1 = \\ &= \frac{10 \lg(120/25)}{\lg 3} + 20 = 34,28^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

Пример 3. Для одной из реакций были определены две константы скорости: при 443°C 0,00670 и при 497°C 0,06857. Определить константу скорости этой же реакции при 508°C .

Решение. По двум значениям констант скорости реакции, используя (IV.15), определяем величину энергии активации реакции

$$E_{\text{акт}} = \frac{2,303RT_1T_2 \lg(k_{T_2}/k_{T_1})}{T_2 - T_1},$$

$$T_1 = 716 \text{ К}, \quad T_2 = 770 \text{ К},$$

$$E_{\text{акт}} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 716 \cdot 770 \lg(0,06857/0,00670)}{770 - 716} = 197\,400 \text{ Дж/моль}.$$

Рассчитаем константу скорости реакции при $t=508^\circ\text{C}$. Используем в расчетах константу скорости при 497°C и уравнение (IV.15):

$$2,303 \lg \frac{k_{T_3}}{k_{T_2}} = \frac{E_{\text{акт}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_3} \right),$$

$$T_3 = 781 \text{ K}; \quad T_2 = 770 \text{ K};$$

$$\lg k_{T_3} = \frac{E_{\text{акт}}}{2,303R} \frac{T_3 - T_2}{T_3 T_2} + \lg k_{T_2};$$

$$\lg k_{T_3} = \frac{197400}{2,303 \cdot 8,314} \frac{781 - 770}{781 \cdot 770} + \lg 0,06857 = \bar{1},0247,$$

$$k_{T_3} = 0,1059.$$

ЗАДАЧИ

529. Вычислить, на сколько градусов необходимо повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 50 и в 100 раз, если температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

530. Температурный коэффициент скорости реакции разложения иодистого водорода в области температур $356\text{--}374^\circ\text{C}$ равен 2. Используя приближенное правило Вант-Гоффа, вычислить константу скорости этой реакции при 374°C , если при 356°C она равна $8,09 \cdot 10^{-5}$.

531. Муравьиная кислота разлагается на диоксид углерода и водород на поверхности золота. Константа скорости этой реакции при 140°C равна $5,5 \cdot 10^{-4}$, а при 185°C — $9,2 \cdot 10^{-3}$. Вычислить температурный коэффициент скорости реакции в указанном интервале температур.

532. Константа скорости омыления этилацетата едким натром при $9,4^\circ\text{C}$ равна 2,37, а при $14,4^\circ\text{C}$ — 3,204. Рассчитать температурный коэффициент скорости реакции в указанном интервале температур и энергию активации.

533. При 150°C некоторая реакция заканчивается за 16 мин. Приняв температурный коэффициент скорости 2,5, вычислить, через сколько минут закончилась бы эта же реакция при 180 и 130°C .

534. Воспользовавшись приближенным правилом Вант-Гоффа, вычислить, при какой температуре реакция закончится в течение 20 мин, если при 20°C на это требуется 3 ч. Температурный коэффициент скорости реакции принять равным 2.

535. Во сколько раз увеличится время, необходимое для завершения реакции, если понизить температуру на 45° ? Температурный коэффициент скорости реакции принять равным 3.

536. Константа скорости реакции инверсии тростникового сахара имеет при указанных температурах такие значения:

$t, ^\circ\text{C}$	25	40	50	55
$k \cdot 10^3$	9,67	73,4	268	491

Вычислить температурный коэффициент скорости реакции в интервалах $25\text{--}40$, $40\text{--}50$ и $50\text{--}55^\circ\text{C}$.

537. Константа скорости омыления уксусноэтилового эфира едким натром при $9,4^{\circ}\text{C}$ равна 2,37, а при $14,4^{\circ}\text{C}$ —3,204. Вычислить по уравнению Аррениуса, при какой температуре константа скорости будет равна 15.

538. Константа скорости реакции инверсии тростникового сахара при 25°C равна $9,67 \cdot 10^{-3}$, а при 40°C — $73,4 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$. Определить константу скорости этой реакции при 35°C .

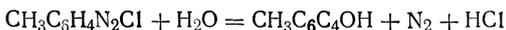
539. Для реакции разложения паров уксусного альдегида константа скорости при 460°C равна 0,035, а при 518°C —0,343 (концентрация выражена в моль/л, а время — в секундах). Определить константу скорости этой реакции при 486°C . Сравнить полученный результат с результатом, найденным с использованием приближенного правила Вант-Гоффа.

540. При 25 и 40°C константы скорости реакции разложения гипохлорита натрия в растворе равны соответственно 0,0093 и 0,0342. Вычислить по уравнению Аррениуса, используя приближенное правило Вант-Гоффа, константу скорости этой реакции при 50°C .

541. Термическое разложение окиси этилена является реакцией первого порядка. При $378,5^{\circ}\text{C}$ период половины превращения окиси этилена равен 363 мин. Определить константу скорости реакции при 450°C . Энергия активации данной реакции 217 кДж/моль.

542. Константа скорости реакции разложения органической кислоты в водном растворе при 20°C $4,75 \cdot 10^{-4}$, а при 40°C — $5,76 \cdot 10^{-3}$ (время выражено в минутах). Определить период половины превращения кислоты при 30°C , если разложение ее протекает по закону реакций первого порядка.

543. Соль диазония в водном растворе разлагается по уравнению



Процесс разложения при большом избытке воды является реакцией первого порядка. Константы скорости реакции при 24,7 и 30°C соответственно равны $9 \cdot 10^{-3}$ и $1,3 \cdot 10^{-2}$ мин $^{-1}$. Вычислить константу скорости этой реакции при 35°C и время, в течение которого при этой температуре распадется 99,9% соли диазония.

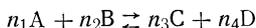
Глава V.

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

23. Константа химического равновесия для реакций в гомогенных и гетерогенных системах

Пределом протекания обратимых реакций при заданных условиях является достижение состояния химического равновесия. В момент равновесия отношение произведения концентраций полу-

ченных веществ к произведению концентраций исходных веществ — величина постоянная при постоянной температуре. Для обратимой гомогенной реакции общего вида



где n_1 , n_2 , n_3 и n_4 — числа молей реагирующих веществ, константа равновесия выражается соотношением

$$K_C = \frac{C_C^{n_3} C_D^{n_4}}{C_A^{n_1} C_B^{n_2}}, \quad (V.1)$$

где C_A , C_B , C_C , C_D — равновесные концентрации участвующих в реакции веществ, моль/л (кмоль/м³). Величина K_C зависит от температуры и природы реагирующих веществ, но не зависит от их концентраций. При вычислении констант равновесия для реакций между газообразными веществами при условии, что газы можно считать идеальными, вместо равновесных концентраций можно использовать парциальные давления газов в смеси, пропорциональные их концентрациям. При этом константу равновесия обозначают через K_p . Для приведенной обратимой реакции при условии, что все участвующие вещества являются газами, константу химического равновесия можно записать так:

$$K_p = p_C^{n_3} p_D^{n_4} / (p_A^{n_1} p_B^{n_2}), \quad (V.2)$$

где p_A , p_B , p_C и p_D — равновесные парциальные давления газообразных веществ А, В, С и D в газовой смеси. Если концентрации реагирующих веществ выражены в молярных долях (%), а газов — в объемных долях (%), то

$$K_N = N_C^{n_3} N_D^{n_4} / (N_A^{n_1} N_B^{n_2}). \quad (V.3)$$

Наибольшее практическое применение в расчетах газовых систем имеют константы K_p и K_N , так как состав газовых смесей (исходных, равновесных) задан чаще всего в объемных долях (%) или же величинами парциальных давлений. Между K_C , K_p и K_N существует следующая зависимость:

$$K_p = K_C (RT)^{\Sigma n}, \quad (V.4)$$

$$K_p = K_N \left(\frac{RT}{v} \right)^{\Sigma n}, \quad (V.5)$$

где Σn — алгебраическая сумма стехиометрических коэффициентов газов, участвующих в химической реакции. Для вычисления Σn числа молей образующихся газообразных продуктов пишут со знаком «+», а числа молей газов, вступающих в реакцию, — со знаком «-».

Для приведенной реакции $\Sigma n = n_3 + n_4 - n_1 - n_2$.

Если при реакции изменения числа молей газов не происходит ($\Sigma n = 0$), то $K_p = K_C$ и $K_p = K_N$. Следовательно, $K_p = K_C = K_N = K$.

Для гетерогенных реакций с участием газообразных веществ в математические формулы для констант равновесия вводят только равновесные концентрации или парциальные давления газообразных веществ (парциальные давления или концентрации паров над жидкими и твердыми фазами при этом не учитываются). Вычисленные таким образом константы равновесия обозначают K'_p , K'_C или K'_N . Константы равновесия реакций определяют опытным путем или рассчитывают теоретически. Для некоторых сложных реакций константы равновесия можно вычислить по константам равновесия более простых реакций, из которых складывается сложная реакция.

Пример 1. При нагревании водорода и иода в закрытом сосуде до 444°C обратимо протекает реакция по уравнению $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$. Равновесная смесь при этой температуре содержит 5,64 моль HI, 0,12 моль I_2 и 5,28 моль H_2 . Вычислить константу равновесия указанной реакции и исходные концентрации водорода и иода.

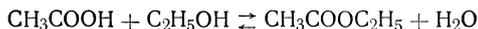
Решение. Согласно (V.1) $K_C = C_{\text{HI}}^2 / (C_{\text{H}_2} C_{\text{I}_2})$. Так как данная реакция протекает без изменения объема, то значение константы будет одинаково при всех способах выражения равновесных концентраций веществ. Вместо концентраций C_{HI} , C_{H_2} и C_{I_2} можно подставить числа молей этих веществ:

$$K = 5,64^2 / (0,12 \cdot 5,28) = 50,19.$$

Определяем исходные концентрации иода и водорода. Согласно уравнению реакции для образования 2 моль HI расходуется по 1 моль водорода и иода. К моменту достижения равновесия в смеси образовалось 5,64 моль HI. Следовательно, прореагирует $5,64/2$ моль H_2 и I_2 . Учитывая равновесные концентрации H_2 и I_2 , рассчитаем исходные концентрации этих веществ суммированием:

$$C_{\text{H}_2} = \frac{5,64}{2} + 5,28 = 8,1 \text{ моль}, \quad C_{\text{I}_2} = \frac{5,64}{2} + 0,12 = 2,94 \text{ моль}.$$

Пример 2. Константа равновесия реакции



при некоторой температуре равна 4. Определить состав реакционной смеси при равновесии, если в реакцию введены 1 моль кислоты и 2 моль спирта.

Решение. Используем формулу (V.1). Обозначим число молей эфира, образующегося в равновесной смеси, через x . Такое же количество (x моль) выделится и воды. Количество кислоты к моменту равновесия останется $(1-x)$ моль, а спирта $(2-x)$ моль. Тогда

$$K_C = K_N = \frac{C_{\text{эф}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{к}} C_{\text{с}}} = \frac{x \cdot x}{(1-x)(2-x)} = 4.$$

Откуда $x^2 = 4(1-x)(2-x)$; $3x^2 - 12x + 8 = 0$. Решая это квадратное уравнение, получим $x_1 = 3,154$, а $x_2 = 0,845$. Первый корень отбрасывается как неудовлетворяющий условию задачи. Таким образом, в момент установившегося равновесия состав реакционной смеси (моль): эфир 0,845; вода 0,845; уксусная кислота 0,155; спирт 1,155.

Пример 3. Определить состав равновесной смеси в паровоздушном генераторе при 986°C , если константа равновесия реакции, протекающей в генераторе



равна 0,623. Начальный состав смеси (об. доли, %): CO_2 12; H_2 1; CO 10,0 и $\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}}$ 15 (остальное приходится на азот, который в реакции не участвует).

Решение. В данной реакции $\Sigma n = 0$. Следовательно, $K_C = K_N$. Согласно (V.3)

$$K_C = K_N = C_{H_2} C_{CO_2} / (C_{H_2O} C_{CO}).$$

Обозначим количество воды, вступившее в реакцию через x . Тогда к моменту равновесия

$$C_{H_2O} = 15 - x; \quad C_{CO} = 10 - x; \quad C_{CO_2} = 12 + x; \quad C_{H_2} = 1 + x.$$

Подставим эти значения в выражение для K_C :

$$0,623 = [(12 + x)(1 + x)] / [(15 - x)(10 - x)].$$

Решением квадратного уравнения находим, что $x = 2,75\%$. Следовательно, состав равновесной смеси в паровоздушном генераторе при 986°C будет:

$$C_{H_2O} = 12,25\%; \quad C_{H_2} = 3,75\%; \quad C_{CO} = 7,25\%; \quad C_{CO_2} = 14,75\%.$$

Пример 4. Константа равновесия K_p реакции синтеза аммиака $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ при 350°C равна $2,32 \cdot 10^{-13}$. Вычислить K_C для этого процесса при той же температуре.

Решение. Используем формулу (V.4). Предварительно определим Σn : $\Sigma n = 2 - 1 - 3 = -2$. Следовательно,

$$K_C = \frac{K_p}{(RT)^{\Sigma n}} = \frac{K_p}{(RT)^{-2}} = K_p (RT)^2;$$

$$T = 350 + 273 = 623 \text{ K}; \quad K_C = 2,32 \cdot 10^{-13} (8,314 \cdot 10^3 \cdot 623)^2 = 6,224.$$

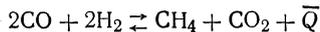
Пример 5. Определить состав смеси в момент равновесия для реакции $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$, если при 1300°C константа равновесия этой реакции равна 0,289.

Решение. Реакция $C_{(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons CO_{2(г)}$ является гетерогенной, поэтому при решении парциальное давление твердого углерода можно не учитывать. Поскольку реакция не сопровождается изменением объема ($\Sigma n = 0$), то $K_p' = K_C' = K_N'$. Обозначим через x содержание диоксида углерода, выраженное в объемных долях (%). Согласно (V.2) с учетом гетерогенности

$$K_C' = K_p' = C_{CO_2} / C_{O_2} = p_{CO_2} / p_{O_2}; \quad K_p' = x / (100 - x) = 0,289.$$

Откуда $x = 22,42$. Следовательно, в равновесной смеси при 1300°C содержится (по объему) 22,42% CO_2 и 77,58% O_2 .

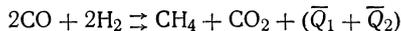
Пример 6. Вывести уравнение для константы равновесия реакции



если



Решение. Сложим почленно уравнения (a) и (б)



Следовательно, $\bar{Q} = \bar{Q}_1 + \bar{Q}_2$.

Константы равновесия всех приведенных в условии реакций можно записать так:

$$K_p = p_{CH_4} p_{CO_2} / (p_{CO}^2 p_{H_2}^2); \quad K_p' = p_{CO_2} / p_{CO}^2; \quad K_p'' = p_{CH_4} / p_{H_2}^2.$$

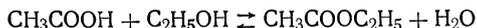
Умножив K_p' на K_p''

$$K_p' K_p'' = p_{CH_4} p_{CO_2} / (p_{CO}^2 p_{H_2}^2) = K_p; \quad K_p = K_p' K_p''.$$

ЗАДАЧИ

544. Определить константу равновесия реакции по уравнению $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ и исходные концентрации CO_2 и H_2 , если при 800°C равновесная смесь содержит (по объему) 4% CO , 64% H_2O и по 16% водорода и диоксида углерода.

545. При смешении уксусной кислоты и спирта протекает реакция по уравнению



Определить константу равновесия данной реакции и исходные концентрации кислоты и спирта, если в момент равновесия в реакционной смеси содержится по $1/3$ моль кислоты и спирта и по $2/3$ моль эфира и воды.

546. Пятихлористый фосфор диссоциирует при нагревании по уравнению $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$. При некоторой температуре из 1 моль PCl_5 , находящегося в закрытом сосуде емкостью 10 л, разлагается 0,75 моль. Определить константу равновесия K_C при этой температуре.

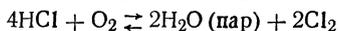
547. При состоянии равновесия системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ концентрация азота 0,3 моль/л; водорода 0,9 моль/л; аммиака 0,4 моль/л. Вычислить константу равновесия реакции и исходные концентрации азота и водорода.

548. При нагревании оксида азота (IV) в закрытом сосуде до некоторой температуры равновесие реакции $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ устанавливается при концентрации NO_2 0,3 моль/л; NO 1,2 моль/л; O_2 0,6 моль/л. Вычислить константу равновесия реакции для этой температуры и исходную концентрацию оксида азота (IV).

549. При нагревании водорода и иода в закрытом сосуде до 444°C протекает реакция $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$. Равновесная смесь при этой температуре состоит из 9,48 моль HI , 0,56 моль I_2 и 3,2 моль водорода. Вычислить константу равновесия данной реакции при 444°C и определить исходные концентрации водорода и иода.

550. Если нагреть 1492 г иода и 32,4 г водорода в закрытом сосуде емкостью 2 л до 693 К, то при достижении равновесия образуется 1442 г иодистого водорода. Вычислить константу равновесия данной реакции при указанной температуре.

551. В сосуде при 386°C протекает реакция по уравнению



При смешении 1 кмоль HCl с 0,48 кмоль O_2 образовалось 0,402 кмоль хлора. Давление в системе 101 325 Па. Вычислить K_p реакции при указанной температуре.

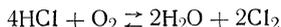
552. При 550°C и 101 325 Па степень диссоциации фосгена на оксид углерода и хлор равна 77%. Реакция протекает по уравнению $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$. Определить значения K_p и K_C этой реакции при 550°C , если исходная концентрация фосгена 1 кмоль/м³.

553. Константа равновесия K_C реакции $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2$ при 102°C равна 13,33. Определить значение K_p при данной температуре.

554. Константа равновесия K_p реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ при 600°C приблизительно равна $1,67 \cdot 10^{-6}$. Вычислить K_C реакции при этой температуре.

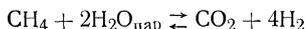
555. Для реакции $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_{3(\text{г})}$ константа равновесия K_p при 900 K равна $2,058 \cdot 10^{-2}$. Вычислить K_C для данной реакции при указанной температуре.

556. Константа равновесия K_p реакции

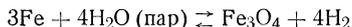


при 386°C и 101325 Па равна $8,01 \cdot 10^{-4}$. Вычислить K_C реакции для этой же температуры.

557. Выразить соотношения между K_p и K_C для следующих реакций:

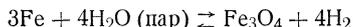


558. При достижении равновесия реакции



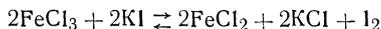
при 200°C парциальное давление образовавшегося водорода равно 127168 Па . Начальное давление водяного пара 133322 Па . Вычислить константу равновесия реакции при указанной температуре.

559. Определить константу равновесия K_C и состав смеси в момент равновесия для реакции



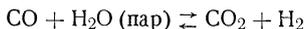
если при 900 K парциальное давление водорода равно 9571 Па , а паров воды $6571,7\text{ Па}$.

560. При 17°C смешали 50 см^3 $0,08\text{ M FeCl}_3$ и 50 см^3 $0,1\text{ M KI}$. При этом протекала обратимая реакция, сопровождающаяся выделением свободного иода:



Через некоторые промежутки времени из смеси отбирали пробы по 10 см^3 и определяли в них количество иода титрованием $0,05\text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислить константу равновесия этой реакции, если количество $0,05\text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованное на титрование 10 см^3 смеси в 1, 2, 3, 4, 5—6-й пробах, соответственно равно 4,6; 5,1; 5,3; 5,5; 5,6; $5,6\text{ см}^3$ * (при вычислении исходных концентраций FeCl_3 и KI учесть разбавление растворов при смешении в два раза).

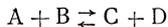
561. Определить состав смеси к моменту равновесия для реакции



если при 800°C константа равновесия примерно равна 1 и до реакции в смеси было 1 моль CO и 5 моль паробразной воды.

* Постоянство объема раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, расходуемого на титрование, указывает на достижение химического равновесия.

562. Обратимая реакция выражается уравнением

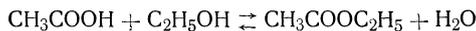


Константа равновесия при некоторой температуре равна единице. Начальная концентрация вещества А 3 моль/л. Рассчитать количество (%) вещества А, которое подвергается превращению при начальных концентрациях вещества В, равных 5, 10, 20 моль/л. В каком направлении смещается равновесие реакции?

563. Определить состав смеси к моменту равновесия для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{пар}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, если при 800°C константа равновесия $K_C \approx 1$ и до реакции в сосуде были смешаны: а) 3 моль СО и 4 моль H_2O ; б) 6 моль СО и 4 моль H_2O ; в) 10 моль СО и 4 моль H_2O ; г) 20 моль СО и 4 моль H_2O . Как влияют количества исходных веществ на сдвиг равновесия?

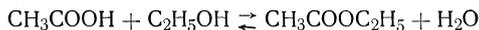
564. Константа равновесия реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{пар}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при 800°C приблизительно равна единице. Каков будет состав газовой смеси после достижения равновесия, если нагреть до указанной температуры 1 л газовой смеси, состоящей из 7 г СО, 9 г H_2O (пар), 4 г H_2 и 33 г CO_2 ?

565. Константа равновесия реакции



при некоторой температуре равна 4. Каков будет состав равновесной смеси при этой температуре, если ввести в реакцию 1 моль эфира и 3 моль воды?

566. Константа равновесия реакции



при некоторой температуре равна 4. Каков будет состав равновесной смеси, если исходная смесь состоит из 1 моль уксусной кислоты, 2 моль этилового спирта, 1 моль воды и 1 моль уксусноэтилового эфира?

567. При 986°C константа равновесия для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{пар}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ равна 1,60. Определить состав смеси при равновесии, если в исходной смеси содержалось (по объему) 40% СО и 60% H_2O (пар).

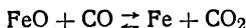
568. Иодистый водород диссоциирует при нагревании на иод и водород по уравнению реакции $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$. При некоторой температуре константа равновесия этой реакции равна $1/64$. Рассчитать количество (%) иодистого водорода, подвергшееся диссоциации при этой температуре, если начальная концентрация иодистого водорода равнялась 4 моль/л.

569. Константа равновесия реакции $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$ при 2675 К равна $3,5 \cdot 10^{-3}$. Рассчитать выход (%) NO, если азот и кислород взяты в эквимолекулярных количествах.

570. Определить состав смеси к моменту равновесия для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$, если при 443°C константа равновесия $K_C = K_P =$

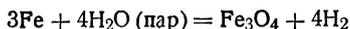
=50 и до реакции в сосуде были смешаны: а) 3 моль H_2 , 4 моль I_2 , 6 моль HI ; б) 2 моль H_2 , 3 моль I_2 , 12 моль HI .

571. Определить состав смеси в момент равновесия для реакции



если при $1000^\circ C$ $\lg K_p' = -0,3979$.

572. При проведении реакции по уравнению

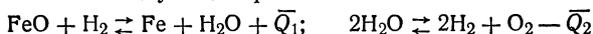


начальное давление водяного пара составляло 133 250 Па. По достижении равновесия при $200^\circ C$ парциальное давление образовавшегося водорода 127 170 Па. Определить выход водорода (кг), если в сосуд объемом 2 л, содержащий металлическое железо, ввести водяной пар под давлением $3,0399 \cdot 10^5$ Па при $200^\circ C$.

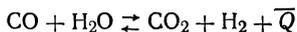
573. Вывести уравнение для константы равновесия реакции



комбинированием следующих реакций:



574. Вывести уравнение для константы равновесия реакции



Комбинированием двух реакций:



575. Константа равновесия реакции $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$ $K_p = 3,708 \cdot 10^{-9}$ при $1027^\circ C$. При той же температуре константа равновесия реакции $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$ $K_p' = 1,419 \cdot 10^{11}$. Комбинированием реакций определить константу равновесия реакции $CO_2 \rightleftharpoons C + O_2$.

576. При 1396 К константа равновесия реакции $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O (\text{пар})$ $K_p' = 1,083 \cdot 10^8$, а константа равновесия реакции $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$ при той же температуре $K_p'' = 5,29 \cdot 10^7$. Комбинированием приведенных реакций определить константу равновесия K_p реакции образования водяного газа при 1396 К, которая протекает согласно уравнению $CO + H_2O (\text{пар}) \rightleftharpoons H_2 + CO_2$.

24. Зависимость константы химического равновесия от температуры.

Сдвиг равновесия

Состояние химического равновесия зависит от концентрации реагирующих веществ, температуры и давления (для реакций с участием газов). При изменении хотя бы одного из факторов наблюдается нарушение (сдвиг) равновесия в ту или иную сторону. При этом происходит изменение концентраций реагирующих веществ до тех пор, пока соотношение их не станет равным константе равновесия данной реакции при новых условиях. Качественно направление сдвига равновесия можно определять, пользуясь принципом Ле Шателье: если на систему, находящуюся в устойчи-

вом равновесии, воздействовать извне, изменяя температуру, давление или концентрации реагирующих веществ, то в системе усилится тот процесс, который будет противодействовать произведенному воздействию, в результате чего положение равновесия сместится в этом же направлении.

Так, в соответствии с принципом Ле Шателье увеличение концентраций исходных веществ усиливает прямой процесс и увеличивает выход продуктов реакции, и наоборот. Повышение температуры ускоряет реакции, идущие с поглощением теплоты, что полезно при проведении эндотермических процессов. Понижение температуры благоприятствует протеканию процессов, сопровождающихся выделением теплоты, т. е. экзотермическим реакциям. Повышение давления способствует протеканию газовых реакций, сопровождающихся уменьшением объема, т. е. уменьшением числа молей газов. В процессах, протекающих без изменения объема, давление почти не влияет на смещение равновесия. Количественная зависимость констант химического равновесия (а следовательно, и равновесия) от температуры T выражается уравнениями изохоры

$$d \ln K_C / dT = -\bar{Q}_v / RT^2 \quad (V.6)$$

и изобары реакции

$$d \ln K_p / dT = -\bar{Q}_p / RT^2, \quad (V.7)$$

где K_C и K_p — константы равновесия, вычисленные по равновесным концентрациям и парциальным давлениям реагирующих веществ; \bar{Q}_v и \bar{Q}_p — изохорный и изобарный тепловые эффекты.

При интегрировании дифференциальных уравнений (V.6) и (V.7) в узких пределах температур от T_1 до T_2 (тепловые эффекты \bar{Q}_v и \bar{Q}_p при этом можно считать постоянными величинами) получаем следующие соотношения:

$$\lg \frac{K_{C_2}}{K_{C_1}} = \frac{\bar{Q}_v}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (V.8)$$

$$\lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\bar{Q}_p}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (V.9)$$

Уравнения (V.8) и (V.9) позволяют теоретически рассчитывать константу равновесия реакции при заданной температуре, если известно ее значение для другой температуры, и тепловой эффект. По двум константам равновесия при двух температурах можно вычислить среднее значение теплового эффекта реакции в заданном интервале температур. Все расчеты по формулам (V.8) и (V.9) тем точнее, чем меньший температурный интервал взят при интегрировании.

Пример 1. Константа равновесия K_p реакции $I_2 \rightleftharpoons 2I$ при $t_1 = 677^\circ \text{C}$ равна $1,149 \cdot 10^2$, а при $t_2 = 777^\circ \text{C}$ $7,413 \cdot 10^2$. Вычислить константу равновесия указанной реакции при 727°C .

Решение. Используя уравнение (V.9), по двум приведенным величинам K_p вычислим среднее значение теплового эффекта реакции термического разложения иода в интервале 677—777°С:

$$\bar{Q}_p = 2,303R \lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} \frac{T_2 T_1}{T_1 - T_2}; \quad T_1 = 950 \text{ К}; \quad T_2 = 1050 \text{ К};$$

$$\bar{Q}_p = 2,303 \cdot 8,314 \lg \frac{7,413 \cdot 10^2}{1,149 \cdot 10^2} \frac{1050 \cdot 950}{(-100)} = -154\,600 \text{ Дж/моль};$$

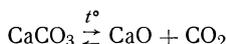
$T_3 = 1000 \text{ К}$. Определим K_{p_3} :

$$2,303 \lg \frac{K_{p_3}}{K_{p_1}} = \frac{\bar{Q}_p}{R} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1} \right);$$

$$\begin{aligned} \lg K_{p_3} &= \frac{\bar{Q}_p}{2,303R} \frac{T_1 - T_3}{T_1 T_3} + \lg K_{p_1} = \frac{(-154\,600)}{2,303 \cdot 8,314} \frac{(-50)}{950 \cdot 1000} + \\ &+ \lg 1,149 \cdot 10^2 = 0,4250 + 2,0603 = 2,4853; \\ K_{p_3} &= 3,057 \cdot 10^2. \end{aligned}$$

Пример 2. Упругость диссоциации карбоната кальция при 881°С 80 380 Па, а при 891—91 177 Па. Рассчитать, при какой температуре упругость диссоциации карбоната кальция будет равна 101 325 Па.

Решение. Реакция термического разложения карбоната кальция



является гетерогенной. Для этой реакции можно записать, что $K'_p = p_{\text{CO}_2}$.

Следовательно, в формулу (V.9) можно подставить значения упругости диссоциации при соответствующих температурах:

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\bar{Q}_p}{2,303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Рассчитаем тепловой эффект реакции \bar{Q}_p в интервале 881—891°С:

$$\bar{Q}_p = \frac{2,303RT_1T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{p_2}{p_1}.$$

$$\bar{Q}_p = \frac{2,303 \cdot 8,314 \cdot 1154 \cdot 1164}{(-10)} \lg \frac{91\,177}{80\,380} = -140\,500 \text{ Дж/моль}.$$

Определим температуру, при которой $p_3 = 101\,325 \text{ Па}$, т. е. температуру разложения карбоната кальция:

$$K'_{p_3} = p_3 = 101\,325 \text{ Па}.$$

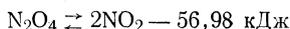
Из уравнения (V.9) получим

$$\frac{1}{T_3} = \frac{2,303R \lg(p_3/p_2)}{\bar{Q}_p} + \frac{1}{T_2} = \frac{2,303 \cdot 8,314 \lg(101\,325/91\,177)}{(-140\,500)} + \frac{1}{1164};$$

$$T_3 = 1172 \text{ К}; \quad t_3 = 1172 - 273 = 899^\circ\text{С}.$$

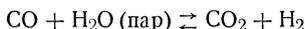
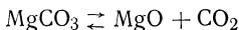
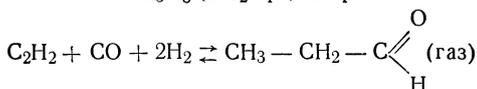
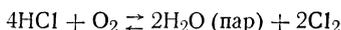
ЗАДАЧИ

577. В какую сторону сместятся равновесия реакций



а) при понижении температуры; б) при понижении давления?

578. Как повлияет повышение давления на равновесия реакций

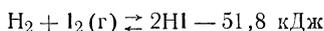
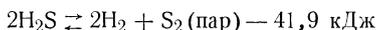
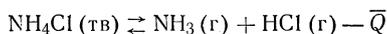


579. Изменением каких факторов можно осуществить сдвиг равновесия вправо у реакций:



580. Можно ли на 100% разложить при нагревании в закрытом сосуде хлорид аммония, карбонат кальция? Дайте обоснованный ответ.

581. В какую сторону сместятся равновесия реакций



а) при повышении температуры; б) при повышении давления? Как изменить концентрации веществ, чтобы добиться смещения равновесий приведенных реакций вправо?

582. В каком направлении будет смещаться равновесие реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ при уменьшении объема в 4 раза?

583. При состоянии равновесия системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ концентрации участвующих веществ были (моль/л): $C_{\text{N}_2} = 0,3$; $C_{\text{H}_2} = 0,9$; $C_{\text{NH}_3} = 0,4$. Рассчитать, как изменятся скорости прямой и обратной реакций, если увеличить давление в 5 раз? В каком направлении будет смещаться равновесие?

584. При синтезе фосгена $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ равновесные концентрации реагирующих веществ были (моль/л): $C_{\text{Cl}_2} = 0,2$; $C_{\text{CO}} = 0,1$; $C_{\text{COCl}_2} = 2,0$. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций, если давление увеличить в 10 раз? В каком направлении будет смещаться равновесие?

585. Для реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ константа равновесия $K_p = p_{\text{NO}_2}^2 / p_{\text{N}_2\text{O}_4}$ при 0°C равна $1,56 \cdot 10^3$, а при $18,3^\circ\text{C}$ — $7,35 \cdot 10^3$. Вычислить константу этой реакции при 25°C .

586. Для реакции $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ константа равновесия при 900 K $K_{p_1} = 0,043 \cdot 10^{-2}$, а при 950 K $K_{p_2} = 1,062 \cdot 10^{-2}$. Определить константу равновесия этой реакции при 930 K .

587. Вычислить K_p для реакции



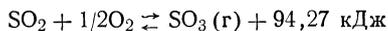
при 500 K , если при 400 K $\lg K_{p_{400}} = -10,411$.

588. Константа равновесия для системы



K_p при 823 K и $1,013 \cdot 10^7\text{ Па}$ равна $7,144 \cdot 10^{-14}$. Определить K_C при 850 K .

589. Константа равновесия K_p для реакции



при 1000 K равна $5,845 \cdot 10^{-3}$. Вычислить K_C для данной реакции при 975 K .

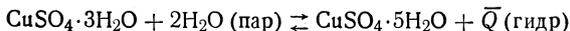
590. Определить константу равновесия K_C при 1060 K для реакции $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$, если при 1000 K $\lg K_p = -7,0915$, а $\bar{Q}_p = 109,5\text{ кДж/моль}$.

591. Упругость диссоциации карбоната магния $\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{MgO} + \text{CO}_2$ при 727°C равна $42\,189\text{ Па}$, а при 747°C — $80\,313\text{ Па}$. Определить температуру разложения карбоната магния.

592. Упругость диссоциации карбоната кальция $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ при 871°C равна $71\,582\text{ Па}$, а при 891°C — $91\,177\text{ Па}$. Определить, при какой температуре упругость диссоциации будет $95\,976\text{ Па}$.

593. Тепловой эффект реакции $\text{FeO} \rightleftharpoons \text{Fe} + 1/2\text{O}_2$ равен $-270,67\text{ кДж/моль}$. До какой температуры надо нагреть оксид железа (II) на воздухе, чтобы он разложился на металлическое железо и кислород, если упругость диссоциации FeO при 727°C $4,13 \cdot 10^{-16}\text{ Па}$? (Принять содержание кислорода в воздухе равным 20% .)

594. Упругость пара системы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при $30,2^\circ\text{C}$ равна 1453 Па , а при $26,3^\circ\text{C}$ — $1076,3\text{ Па}$. Вычислить теплоту гидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:



(рассчитать $\bar{Q}_{\text{гидр}}$ на 1 моль водяного пара).

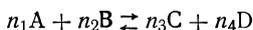
595. По приведенным значениям упругости диссоциации карбоната кальция при нескольких температурах

$t, ^\circ\text{C}$	624	800	883	900
$p, \text{Па}$	660	26 830	101 800	132 200

построить график зависимости $\lg K_p' = f(1/T)$. Определив графически постоянную B линейного уравнения, вычислить тепловой эффект реакции $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ для температур 800, 883 и 900°С. Составить уравнение зависимости $\lg K_p' = f(1/T)$ в температурном интервале 800—900°С.

25. Уравнение изотермы химической реакции

Химическим сродством называется способность веществ вступать в химическое взаимодействие. Химическое сродство зависит от природы, температуры и концентраций (для газов от давлений) реагирующих веществ. За меру химического сродства при заданной температуре T принимают изменения изобарно-изотермического ΔG_T (энергии Гиббса) или изохорно-изотермического ΔF_T (энергии Гельмгольца) термодинамических потенциалов. Для термодинамически обратимой реакции общего вида



ΔF_T и ΔG_T вычисляют по уравнениям:

$$\Delta F_T = RT \left(\ln \frac{C_C^{n_3} C_D^{n_4}}{C_A^{n_1} C_B^{n_2}} - \ln K_C \right), \quad (\text{V.10})$$

$$\Delta G_T = RT \left(\ln \frac{p_C^{n_3} p_D^{n_4}}{p_A^{n_1} p_B^{n_2}} - \ln K_p \right), \quad (\text{V.11})$$

где K_C и K_p — константы равновесия реакции при температуре T ; C_A, C_B, C_C и C_D — неравновесные (свободные, т. е. произвольно заданные) концентрации реагирующих веществ; p_A, p_B, p_C и p_D — неравновесные парциальные давления химически взаимодействующих газов. Термодинамические соотношения (V.10) и (V.11) называются уравнениями изотермы химической реакции. Они дают возможность определять, в каком направлении и до какого предела, характеризуемого состоянием химического равновесия, может протекать реакция при указанных условиях (температуре, концентрациях или давлениях веществ). При помощи уравнений (V.10) и (V.11) можно также определить, какими должны быть температура и состав исходной реакционной смеси, чтобы реакция протекала в нужном направлении и с определенным выходом продуктов. Знак «—» перед ΔF_T и ΔG_T указывает на возможность самопроизвольного протекания прямой реакции; знак «+» свидетельствует о том, что самопроизвольно реакция может протекать только в обратном

направлении. Если ΔF_T и ΔG_T равны нулю, то система достигла состояния равновесия.

Для сопоставления химического сродства у различных реакций используют величины стандартного химического сродства, когда концентрации исходных веществ и конечных продуктов равны единице:

$$\Delta F_T^0 = -RT \ln K_C \quad \text{или} \quad \Delta F_T = -2,303RT \lg K_C, \quad (\text{V.12})$$

(концентрации веществ и K_C выражены в кмоль/м³ или в моль/л),

$$\Delta G_T^0 = 2,303\Delta nRT \lg 1,0133 \cdot 10^5 - 2,303RT \lg K_p^0, \quad (\text{V.13})$$

(парциальные давления и K_p^0 выражены в Па), Δn — изменение числа молей газообразных веществ в реакции, равное алгебраической сумме $\Delta n = n_3 + n_4 - n_1 - n_2$. Для температуры $T = 298$ К ΔF_{298}^0 и ΔG_{298}^0 реакций вычисляют по закону Гесса с использованием табличных данных ΔF_{298}^0 и ΔG_{298}^0 образующихся продуктов и начальных веществ. Зная ΔF_T^0 и ΔG_T^0 реакций в стандартных условиях, по уравнениям (V.12) и (V.13) можно вычислить константы химического равновесия K_C^0 и K_p^0 . Изменение стандартного изобарно-изотермического потенциала можно рассчитать также по табличным значениям Δi^0 и S^0 реагирующих веществ:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta i_{298}^0 - (T\Delta S_{298}^0/1000). \quad (\text{V.14})$$

Подставив вычисленное значение ΔG_{298}^0 в уравнение (V.13), можно определить K_p^0 реакции для стандартных температуры (25° С) и давления (101 325 Па). Формулу (V.14) можно использовать также для приближенных вычислений ΔG^0 при других температурах, если не учитывать температурную зависимость теплоемкостей реагирующих веществ. В справочных таблицах обычно приводятся значения ΔG^0 при 25° С (298 К). На практике часто для расчета равновесий необходимо знать ΔG^0 при других температурах. Для более точного определения ΔG^0 при заданной температуре T пользуются уравнением Шварцмана — Темкина, которое выведено из общей зависимости $\Delta G_T^0 = \Delta i_T^0 - T\Delta S_T^0$ с учетом влияния температуры на теплоемкость реагирующих веществ и интегрирования в пределах температур от 298 до заданной температуры T . В приведенном виде это уравнение записывают так:

$$\Delta G_T^0 = \Delta i_{298}^0 - \frac{T\Delta S_{298}^0}{1000} - T(M_0\Delta a_0 + M_1\Delta a_1 + M_2\Delta a_2 + M_3\Delta a_3 + M_{-2}\Delta a'_2), \quad (\text{V.15})$$

где M_0, M_1, M_2, M_3 и M_{-2} — коэффициенты, которые не зависят от вида реакции, а зависят только от температуры. Их находят по таблице*; $\Delta i_{298}^0 = -\bar{Q}_p$ — стандартная теплота реакции при 298 К

* См.: Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. М. — Л., Химия, 1974, табл. 29.

(находят по закону Гесса с использованием табличных данных термодинамических величин); ΔS_{298}^0 — разность стандартных абсолютных энтропий продуктов реакции и исходных веществ; Δa_0 , Δa_1 , Δa_2 , Δa_3 , $\Delta a_2'$ — алгебраические суммы коэффициентов температурного ряда теплоемкостей.

Пример 1. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при 444°C константа равновесия $K_c = K_p = 50,0$. Определить направление реакции при этой температуре, исходя из следующих начальных концентраций веществ (моль/л):

- 1) $C_{\text{H}_2} = 2$; $C_{\text{I}_2} = 5$; $C_{\text{HI}} = 10$;
- 2) $C_{\text{H}_2} = 1,5$; $C_{\text{I}_2} = 0,15$; $C_{\text{HI}} = 5$;
- 3) $C_{\text{H}_2} = 1$; $C_{\text{I}_2} = 2$; $C_{\text{HI}} = 10$.

Решение. Используем уравнение (V.10):

$$1) \Delta F_T = 2,303 \cdot 8,314 \cdot 717 \left(\lg \frac{10^2}{2 \cdot 5} - \lg 50 \right).$$

Не вычисляя ΔF_T , а сравнив лишь величины, стоящие под логарифмами, можно сделать вывод, что $\Delta F < 0$, т. е. реакция при указанных концентрациях протекает в прямом направлении;

$$2) \Delta F_T = 2,303 \cdot 8,314 \cdot 717 \left(\lg \frac{5^2}{1,5 \cdot 0,15} - \lg 50 \right).$$

В данном случае $\Delta F_T > 0$. Реакция может самопроизвольно протекать только в обратном направлении, т. е. происходит распад молекул молекулярного водорода;

$$3) \Delta F_T = 2,303 \cdot 8,314 \cdot 717 \left(\lg \frac{10^2}{1 \cdot 2} - \lg 50 \right) = 0.$$

При заданных концентрациях веществ достигается химическое равновесие.

Пример 2. Вычислить химическое сродство серебра к кислороду при 25°C : $2\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}$. Начальное давление кислорода 101 325 Па, а упругость диссоциации оксида серебра при 25°C равна $5,066 \cdot 10^{-9}$ Па.

Решение. Реакция образования оксида серебра гетерогенна, поэтому в выражение для константы равновесия записывают только давление газообразного вещества — кислорода:

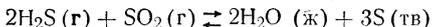
$$K'_p = \frac{1}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{5,066 \cdot 10^{-9}}} = 1,406 \cdot 10^4.$$

Используем формулу (V.11):

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= 2,303RT (\lg p_{\text{O}_2}^{-1/2} - \lg K'_p) = 2,303RT \lg \frac{p_{\text{O}_2}^{-1/2}}{K'_p} \\ &= 2,303 \cdot 8,314 \cdot 298 \lg \frac{(101\,325)^{-1/2}}{1,406 \cdot 10^4} = -37\,950 \text{ Дж/моль}. \end{aligned}$$

$\Delta G_T < 0$, следовательно, реакция может протекать слева направо, т. е. при стандартных условиях возможно взаимодействие серебра с кислородом с образованием оксида серебра.

Пример 3. Вычислить константу равновесия K_p^0 при 25°C и 101 325 Па для реакции



используя табличные значения стандартных величин термодинамических функций.

Решение. По формуле (V.14) вычисляем изменение стандартного изобарного потенциала:

$$\Delta G_{298}^0 = \Delta i_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 / 1000.$$

Значения Δi_{298}^0 и S_{298}^0 находим по справочнику:

$$\begin{aligned} \Delta i_{298}^0 &= 2\Delta i_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж})}^0 + 3\Delta i_{\text{S}}^0 - 2\Delta i_{\text{H}_2\text{S}}^0 - \Delta i_{\text{SO}_2}^0 = \\ &= -2 \cdot 285,84 + 3 \cdot 0 + 2 \cdot 20,15 + 296,9 = -234,48 \text{ кДж}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= 2S_{\text{H}_2\text{O}}^0 + 3S_{\text{S}}^0 - 2S_{\text{H}_2\text{S}}^0 - S_{\text{SO}_2}^0 = \\ &= 2 \cdot 69,96 + 3 \cdot 31,88 - 2 \cdot 205,64 - 248,1 = -423,82 \text{ Дж}; \end{aligned}$$

$$\Delta G^0 = -234,48 - \frac{298(-423,82)}{1000} = -108,18 \text{ кДж}.$$

Реакция при стандартных условиях протекает в прямом направлении. Из формулы (V.13) находим $\lg K_p^0$:

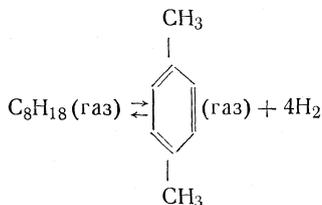
$$\lg K_p^0 = \frac{2,303 \Delta n RT \lg 1,0133 \cdot 10^5 - \Delta G^0}{2,303 RT},$$

$$\Delta n = -3 + 0 = -3,$$

$$\lg K_p^0 = \frac{2,303(-3)(8,314/1000)298 \lg 1,0133 \cdot 10^5 + 108,18}{2,303(8,314/1000)298} = 3,946,$$

$$K_p^0 = 8,83 \cdot 10^3.$$

Пример 4. Определить константу равновесия реакции дегидроциклизации *n*-октана в *n*-ксилол при 527° С (800 К):



Теплоемкость веществ в пределах 298—800 К выражается степенным рядом $c_p = a_0 + a_1 T + a_2 T^2$.

Решение. По уравнению Шварцмана — Темкина (V.15)

$$\Delta G_{800}^0 = \Delta i_{298}^0 - \frac{T \Delta S_{298}^0}{1000} - T(M_0 \Delta a_0 + M_1 \Delta a_1 + M_2 \Delta a_2).$$

По справочнику* находим необходимые данные:

* См.: Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. М. — Л., Химия, 1974, табл. 6.29.

Вещества	Δi° , кДж/моль	S° , Дж/(моль·К)	a_0 , Дж/(моль·К)	$a_1 \cdot 10^3$, Дж/(моль·К)	$a_2 \cdot 10^6$, Дж/(моль·К)
$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	-208,4	463,7	6,91	741,9	-397,3
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	17,95	352,4	-25,92	609,7	-350,6
H_2	0	130,6	27,28	3,26	—

$M_0^{800} = 0,3597$; $M_1^{600} \cdot 10^{-3} = 0,1574$; $M_2^{800} \cdot 10^{-6} = 0,0733$. Определяем для реакции:

а) $\Delta i_{298}^0 = 17,95 + 4 \cdot 0 + 208,4 = 226,35$ кДж,

б) $\Delta S^0 = 352,4 + 4 \cdot 130,6 - 463,7 = 411,1$ Дж,

в) $\Delta a_0 = -25,92 + 4 \cdot 27,28 - 6,91 = 76,29$,

г) $\Delta a_1 \cdot 10^3 = 609,7 + 4 \cdot 3,26 - 741,9 = -119,16$,

д) $\Delta a_2 \cdot 10^6 = -350,6 + 397,3 = 46,7$.

В формулу (V.15) подставляем найденные величины и получаем ΔG_{800}^0 :

$$\Delta G_{800}^0 = 226,35 - \frac{800 \cdot 411,1}{1000} - 800 \left(\frac{0,3597 \cdot 76,29}{1000} + \frac{0,1574 (-119,16)}{1000} + \frac{0,0733 \cdot 46,7}{1000} \right) = -112,22 \text{ кДж}; \Delta G_{800}^0 < 0.$$

При 800 К реакция может протекать в прямом направлении. Из (V.13) определяем $\lg K_p^{800}$

$$\lg K_p^{800} = \frac{2,303 \Delta n RT \lg 1,0133 \cdot 10^5 - \Delta G_{800}^0}{2,303 RT},$$

$$\Delta n = 5 - 1 = 4,$$

$$\lg K_p^{800} = \frac{2,303 \cdot 4 (8,314/1000) 800 \lg 1,0133 \cdot 10^5 + 112,22}{2,303 (8,314/1000) 800} = 27,35,$$

$$K_p^{800} = 2,24 \cdot 10^{27}.$$

ЗАДАЧИ

596. Для реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ при 600°C $K_C = 6,386$. В каком направлении будет протекать реакция при следующих концентрациях реагирующих веществ: а) 1 моль CO , 1 моль Cl_2 , 4 моль COCl_2 ; б) 1 моль CO , 1 моль Cl_2 , 8 моль COCl_2 ; в) 1 моль CO , 1,565 моль Cl_2 , 10 моль COCl_2 .

597. Для реакции $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PCl}_5$ при 500 К $K_p = 2,962 \cdot 10^{-5}$. Будет ли происходить образование PCl_5 в газовой смеси, содержа-

щей PCl_3 , Cl_2 и PCl_5 , если парциальные давления реагирующих веществ:

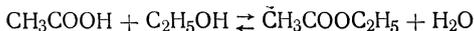
$$а) p_{\text{PCl}_3} = 10132,5 \text{ Па}, \quad p_{\text{PCl}_5} = 50662,5 \text{ Па},$$

$$p_{\text{Cl}_2} = 202650 \text{ Па}; \quad б) p_{\text{PCl}_3} = 101325 \text{ Па},$$

$$p_{\text{PCl}_5} = 60795 \text{ Па}, \quad p_{\text{Cl}_2} = 15198,8 \text{ Па}.$$

598. Для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при 800°C $K_p \cong 1$. В какую сторону будет протекать реакция, если газовая смесь при указанной температуре имеет следующий состав (об. доли, %): CO 24, H_2O (пар) 18, CO_2 46, H_2 12?

599. Для реакции



при 25°C $K_c = 4$. В каком направлении протекает реакция, если смешать при 25°C 50 г уксусной кислоты, 27 г спирта, 37 г эфира и 54 г воды?

600. Определить изменение изобарно-изотермического термодинамического потенциала при превращении 1 моль оксида углерода, взятого под давлением 303975 Па, 1 моль Cl_2 под давлением 202650 Па и 1 моль COCl_2 под давлением 50662 Па при 600°C . Для реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ $K_p^{600} = 1,678 \cdot 10^{-6}$.

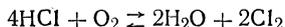
601. Вычислить сродство железа к кислороду воздуха ($p_{\text{O}_2} = 20265 \text{ Па}$ при 1000 К, если константа равновесия реакции $2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeO}$ при этой температуре ($K_p = 1/p_{\text{O}_2}$) равна $2,42 \cdot 10^{15}$.

602. Константа равновесия K_p' для реакции $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ при 1300 К равна $10^{15,62}$. Определить стандартное (нормальное) химическое сродство углерода к кислороду.

603. Вычислить стандартное (нормальное) сродство никеля к кислороду при 450°C , если упругость диссоциации оксида никеля (II) при заданной температуре равна $6,91 \cdot 10^{-24} \text{ Па}$.

604. Вычислить сродство олова к кислороду воздуха ($p_{\text{O}_2} = 20265 \text{ Па}$) при образовании оксида олова (II) (25°C), если упругость диссоциации SnO при указанной температуре равна $9,026 \times 10^{-12} \text{ Па}$.

605. Определить изменение изобарно-изотермического термодинамического потенциала (Дж) для реакции



при 252°C , если $K_p = 4,84 \cdot 10^{-3}$. Парциальные давления как начальных, так и конечных веществ равны 101325 Па.

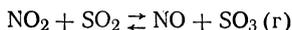
606. Определить изменение изохорно-изотермического термодинамического потенциала (Дж) для реакции $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2$, если при 191°C $K_p = 7,5 \cdot 10^{-7}$, а концентрации исходных веществ и продукта равны единице.

607. Вычислить химическое сродство веществ, вступающих в реакцию по уравнению $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, при 450°C определить направление протекания реакции, если константа равновесия

$K_C = 1,93$, а начальные концентрации водорода, азота и аммиака были соответственно равными 5, 3 и 6 моль/л.

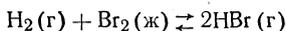
608. Вычислить константу равновесия K_p^0 для реакции $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$ при $25^\circ C$ и нормальном атмосферном давлении, используя табличные значения Δi_{298}^0 и S_{298}^0 .

609. Вычислить константу равновесия реакции



при $25^\circ C$ и нормальном атмосферном давлении, используя табличные значения термодинамических функций при стандартных условиях.

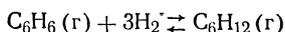
610. Вычислить константу равновесия реакции



при $25^\circ C$ и нормальном атмосферном давлении, используя табличные значения термодинамических функций при стандартных условиях.

611. Вычислить константу равновесия K_p для реакции $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ при $25^\circ C$ и нормальном атмосферном давлении, воспользовавшись табличными значениями стандартных величин термодинамических функций. В каком направлении может протекать эта реакция при заданных условиях?

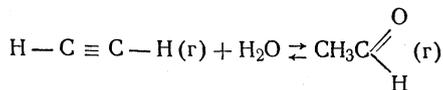
612. Возможна ли реакция между бензолом и водородом с образованием циклогексана при $500 K$:



Необходимые данные для вычисления ΔG_{500}^0 по уравнению Шварцмана — Темкина найти по справочнику*.

613. Определить константу равновесия реакции $3C_2H_2(г) \rightleftharpoons C_6H_6(г)$ при $727^\circ C$. Воспользоваться справочными данными и уравнением Шварцмана — Темкина*.

614. Вычислить по уравнению Шварцмана — Темкина константу равновесия реакции



при $600 K$. Необходимые данные найти в справочнике*.

* Для упрощения расчетов в задачах 612—614 для веществ: бензола, ацетилена, циклогексана и ацетальдегида — учитывать первые три коэффициента степенного ряда теплоемкостей; для водорода и воды — два первых коэффициента. Использовать только коэффициенты M_0 , $M_1 \cdot 10^{-3}$ и $M_2 \cdot 10^{-6}$. См.: Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. М. — Л., Химия, 1974, табл. 29.

26. Электролиз.

Законы Фарадея

Электролизом называется электронный химический процесс, наблюдаемый при прохождении постоянного электрического тока через электролиты. При электролизе на электродах непрерывно протекают окислительно-восстановительные процессы; на катоде — процесс восстановления, на аноде — окисления. Продукты этих реакций или откладываются на электродах, или вступают во вторичные реакции (взаимодействуют между собой, с молекулами растворителя или с веществом электрода), или накапливаются в растворе у электродов. Протекание первичных анодных и катодных процессов подчиняется законам, установленным английским ученым М. Фарадеем (1834).

1. Масса вещества m , выделяемая на электроде электрическим током, прямо пропорциональна количеству электричества Q , прошедшему через электролит:

$$m = kQ, \quad \text{но} \quad Q = I\tau,$$

где I — сила тока, А; τ — время пропускания тока, с; k — электрохимический эквивалент, равный количеству вещества (кг), выделяемого при прохождении 1 кулона (Кл) или 1 ампер-секунды (А·с) электричества:

$$m = kI\tau. \quad (\text{VI.1})$$

2. Массы различных веществ, выделяемые одним и тем же количеством электричества, прямо пропорциональны их химическим эквивалентам (\mathcal{E}):

$$m_1/m_2 = \mathcal{E}_1/\mathcal{E}_2. \quad (\text{VI.2})$$

Для выделения 1 кг-эquiv вещества требуется пропустить через электролит одно и то же количество электричества. Его обозначают буквой F и называют числом Фарадея (фарадеем). $F = 9,65 \cdot 10^7$ Кл. Для 1 г-эquiv $F = 9,65 \cdot 10^4$ Кл. Из пропорции $\mathcal{E}/F = k/1$ можно определить величину электрохимического эквивалента $k = \mathcal{E}/F$. Химический эквивалент \mathcal{E} определяют по формуле

$$\mathcal{E} = M/n, \quad (\text{VI.3})$$

где M — молекулярная масса; n — заряд иона*. Тогда

$$k = (M/n)/(1/F). \quad (\text{VI.4})$$

Формула (VI.4) является математическим выражением второго закона Фарадея: электрохимические эквиваленты различных веществ прямо пропорциональны их химическим эквивалентам. Под-

* Точнее n — изменение заряда иона во время электролиза.

ставив в уравнение (VI.1) значение k из (VI.4), получим формулу, объединяющую оба закона Фарадея:

$$m = (M/nF) It. \quad (\text{VI.5})$$

При практическом проведении электролиза всегда некоторая часть электрической энергии затрачивается на побочные процессы (например, на выделение наряду с металлом водорода и др.). Важной характеристикой рентабельности работы установки для проведения электролиза является выход по току ($\eta\%$):

$$\eta\% = (m_{\text{пр}}/m_{\text{теор}}) 100, \quad (\text{VI.6})$$

где $m_{\text{пр}}$ — масса фактически выделенного вещества на электроде при электролизе; $m_{\text{теор}}$ — масса вещества, которая должна была выделиться в соответствии с законом Фарадея [уравнение (VI.5)].

Для вычисления выхода по току можно пользоваться и другой формулой:

$$\eta\% = (Q_{\text{теор}}/Q_{\text{пр}}) 100, \quad (\text{VI.7})$$

где $Q_{\text{теор}}$ — количество электричества, необходимое по закону Фарадея для выделения данного количества вещества; $Q_{\text{пр}}$ — количество электричества, практически затраченное на выделение того же количества вещества. На процесс электролиза существенно влияет плотность тока, т. е. величина тока, приходящаяся на единицу рабочей поверхности электрода. Обычно плотность тока i выражают в А/см² или А/дм²:

$$i = I/S, \quad (\text{VI.8})$$

где S — площадь поверхности электрода.

Пример 1. Ток, проходя через раствор кислоты, выделяет за 6 мин 120 см³ водорода, измеренных при 17° С под давлением 98 910 Па. Рассчитать силу тока.
Решение. Вычисляем массу выделившегося водорода по уравнению Д. И. Менделеева.

$$m_{\text{H}_2} = \frac{M_{\text{H}_2} pV}{RT} = \frac{2,016 \cdot 98\,910 \cdot 0,12 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 290} = 9,924 \cdot 10^{-3} \text{ г.}$$

Силу тока определяем по формуле (VI.5)

$$I = \frac{m_{\text{H}_2} 9,65 \cdot 10^4}{\mathcal{E}_{\text{H}_2} \tau} = \frac{9,924 \cdot 10^{-3} \cdot 9,65 \cdot 10^4}{1,008 \cdot 360} = 2,64 \text{ А.}$$

Пример 2. При электролизе раствора хлорида натрия было получено 400 см³ раствора, содержащего 18,00 г NaOH. За то же время в кулонометре выдилось 20,20 г меди из раствора сульфата меди. Определить выход по току.

Решение. Химический эквивалент меди 31,77, а NaOH 40,01. Согласно (VI.2)

$$\frac{m_{\text{NaOH}}}{m_{\text{Cu}}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{NaOH}}}{\mathcal{E}_{\text{Cu}}}; \quad m_{\text{NaOH}} = \frac{m_{\text{Cu}} \mathcal{E}_{\text{NaOH}}}{\mathcal{E}_{\text{Cu}}} = \frac{20,20 \cdot 40,01}{31,77} = 25,44 \text{ г,}$$

где 25,44 г — теоретическое количество щелочи; $m_{\text{пр}} = 18,00$ г. По формуле (VI.6) вычисляем выход по току:

$$\eta\% = (18,00/25,44) 100 = 70,76.$$

Пример 3. При силе тока 0,2 А за 50 мин из навески сплава 1,8356 г на катоде выделяется медь, а на аноде — свинец в виде PbO_2 . Определить содержание меди и свинца в сплаве (масс. доли, %).

Решение. Определяем количество пропущенного электричества:

$$Q = I\tau = 0,2 \cdot 3000 = 600 \text{ Кл.}$$

Из пропорции находим массу выделившейся меди и PbO_2 :

$$m_{Cu} = \frac{31,77 \cdot 600}{9,65 \cdot 10^4} = 0,1976 \text{ г}; \quad Cu\% = \frac{0,1976}{1,8356} 100 = 10,76;$$

$$m_{PbO_2} = \frac{\mathcal{E}_{PbO_2} 600}{9,65 \cdot 10^4}; \quad \mathcal{E}_{PbO_2} = \frac{M_{PbO_2}}{n} = \frac{239,2}{2} = 119,6;$$

$$m_{PbO_2} = \frac{119,6 \cdot 600}{9,65 \cdot 10^4} = 0,7439 \text{ г}; \quad m_{Pb} = \frac{0,7439 \cdot 207,2}{239,2} = 0,6443 \text{ г};$$

$$Pb\% = \frac{0,6443}{1,8356} 100 = 35,10.$$

Пример 4. При кулонометрическом титровании 25 см³ раствора дихромата калия электролитически генерируемыми в растворе ионами Fe^{2+} на восстановление ионов $Cr_2O_7^{2-}$ понадобилось 20 мин при силе тока 0,25 А. Определить нормальность исследуемого раствора дихромата калия.

Решение. Определяем количество электричества, прошедшее через раствор: $Q = I\tau = 0,25 \cdot 20 \cdot 60 = 300$ Кл, что соответствует $300 / (9,65 \cdot 10^4) = 0,0032$ г-экв:

$$N_{K_2Cr_2O_7} = \frac{0,0032}{25} 1000 = 0,128 \text{ г-экв/л.}$$

Пример 5. Вычислить катодную плотность тока на цилиндрическом электроде высотой 5 и диаметром 3 см при силе тока 0,4 А.

Решение. Поверхность электрода равна $3,14 \times 3 \times 5$ см². Так как при электролизе осаждение будет происходить с двух сторон, то общая поверхность равна

$$S = 2 \cdot 3,14 \cdot 3 \cdot 5 = 94,20 \text{ см}^2.$$

Пользуясь формулой (VI.8), вычисляем катодную плотность тока

$$i = I/S = 0,4/94,2 = 0,0043 \text{ А/см}^2, \text{ или } 0,43 \text{ А/дм}^2.$$

ЗАДАЧИ

615. Ток силой 2,2 А проходит через раствор медного купороса в течение 2 ч. Какова масса выделившейся меди?

616. Сколько граммов серной кислоты образуется при электролизе раствора медного купороса в течение 3 ч 10 мин при силе тока 0,56 А?

617. Через раствор $FeCl_2$ пропускали ток силой 3 А в течение 12 мин, а через раствор $FeCl_3$ — ток силой 4 А (в это же время). В каком из растворов выделится больше железа?

618. Через соединенные последовательно растворы $SnCl_2$ и $SnCl_4$ пропускали в течение 10 мин ток силой 3 А. Вычислить количества олова и хлора, выделившихся из каждого раствора в отдельности.

619. Вычислить количество PbO_2 , которое выделится на аноде при электролизе соли свинца в азотнокислом растворе током силой 0,16 А в течение 45 мин.

620. Через раствор иодида бария пропускают 18 мин ток силой 5,2 А. Какие реакции протекают на электродах? Какие вещества и в каких количествах выделяются на электродах?

621. Сколько граммов КОН образуется при электролизе раствора KCl, если на аноде выделилось 10,85 л хлора, объем которого измерен при 22°С и 99 975 Па?

622. Какие процессы происходят на электродах при электролизе раствора NiSO₄, если оба электрода сделаны из никеля? Как изменится масса анода после пропускания тока силой 3,2 А в течение 30 мин?

623. Какие процессы протекают на электродах при электролизе сульфата кадмия (электроды нерастворимые)? Какие вещества и в каком количестве выделяются на электродах при прохождении через раствор тока силой 3,6 А в течение 42 мин?

624. Сколько времени потребуется для разложения 1 моль воды при силе тока 6 А?

625. Сколько времени надо пропускать электрический ток через раствор соли серебра, чтобы покрыть с двух сторон пластинку размером 4×6 см² слоем серебра толщиной 0,02 мм, если сила тока 0,6 А, а плотность серебра 10,5 г/см³?

626. При электролизе раствора Cr(NO₃)₃ в течение 12 мин на катоде выделится 0,29 г хрома. Вычислить силу тока.

627. Вычислить силу тока, выделяющего за 30 мин из раствора серной кислоты 380 см³ гремучего газа, измеренного при 22°С и 99 975 Па.

628. Электрический ток, проходя в течение 7 мин через кулонометр, содержащий разбавленную серную кислоту, выделяет 50 см³ гремучего газа, измеренных при 18°С и 99 442 Па. Рассчитать силу тока.

629. Какой силы ток надо пропускать через 0,12 н. Bi(NO₃)₃, чтобы в течение 30 мин полностью выделить металл из 40 см³ раствора?

630. Через раствор медного купороса пропускали электрический ток в течение 30 мин. При этом выделилось 0,2500 г меди. Амперметр показывал 0,4 А. Определить ошибку (Δ) в показаниях амперметра.

631. Через раствор соли серебра пропускали электрический ток в течение 1 ч. При этом выделилось 0,4830 г серебра. Амперметр показывал 0,09 А. Какова относительная ошибка в его показаниях?

632. При электролизе раствора медного купороса образовалось 6,35 г меди. Какой газ и в каком количестве (по объему) выделился на аноде, если он измерен при 25°С над водой при давлении 99 980 Па? Давление водяных паров при этой температуре равно 3172,6 Па. Сколько времени продолжался электролиз, если сила тока была 0,2 А?

633. Сколько кислорода (см³) при н.у. выделится при электролизе раствора серной кислоты током силой 2,6 А за 4 мин?

634. Сколько водорода (см³) при н.у. выделится при электролизе раствора Na₂SO₄ током силой 2,4 А за 5 мин 45 с?

635. Сколько кислорода (см^3) при н. у. должно выделиться на аноде за время, в течение которого отложилось на катоде 0,1324 г серебра при одной и той же силе тока?

636. Электрический ток проходит последовательно через раствор медного купороса, а затем через раствор серной кислоты. Сколько гремучего газа (см^3) при н. у. должно выделиться при электролизе серной кислоты, если на катоде, помещенном в раствор медного купороса, отложилось 0,1426 г меди?

637. Электрический ток силой 1 А проходит в течение 1 ч через раствор CuSO_4 (электроды нерастворимые). Определить количества выделившейся меди (г) и образовавшейся серной кислоты в растворе (в молях) за указанное время, если выход по току равен 90%.

638. При электролизе горячего раствора хлорида калия образуется бертолетова соль KClO_3 . Выразить уравнениями все происходящие при этом реакции. Вычислить, какое количество бертолетовой соли получится при пропускании тока силой 10 А в течение 6 ч 20 мин, если выход по току составляет 60%.

639. Сколько времени надо проводить электролиз до полного выделения никеля из 80 мл 2%-ного раствора $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, плотность которого 1,01 г/ см^3 , током силой 0,28 А при выходе по току 90%?

640. Сколько времени надо проводить электролиз 20 мл 0,15 н. раствора сульфата кадмия током силой 0,2 А до полного выделения кадмия, если выход по току составляет 93%.

641. Какой силы ток надо пропускать через расплавленный NaOH в течение 3 ч 30 мин, чтобы получить 22 г металлического натрия при выходе по току 40%?

642. Катодный выход по току при получении металлического магния электролизом расплавленного хлорида магния равен 85%. Вычислить количество электричества, необходимое для выделения 1 кг магния.

643. Вычислить катодный выход по току, если на выделение 1 кг алюминия электролизом расходуется 14 кВт·ч энергии (не считая электроэнергии, затрачиваемой на расплавление электролита и и поддержание его в расплавленном состоянии). Напряжение на клеммах 4 В.

644. Вычислить время, необходимое для получения электролизом 1 т алюминия при силе тока 20 000 А и выходе по току 80%.

645. В растворе находилось 0,2 моль HgCl_2 и 0,3 моль CuCl_2 . Какие вещества и в каком количестве выделяются на угольных электродах, если через раствор пропускать ток силой 10 А в течение 2 ч? Что останется в растворе*?

646. Смешали 20 см^3 0,1 н. AgNO_3 и 20 см^3 0,6 н. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Через раствор пропустили ток силой 0,3 А в течение 1 ч. Какие вещества и в каком количестве выделяются на угольных электродах? Что останется в растворе*?

* Порядок выделения металлов определяется рядом напряжений.

647. Металлический предмет общей поверхностью 100 см^2 требуется покрыть слоем никеля $0,2 \text{ мм}$. Плотность никеля $8,9 \text{ г/см}^3$. Какова плотность тока и сколько времени потребуется его пропускать при силе тока 3 А , если 10% тока теряется в аппаратуре?

648. Стальную пластинку размером $10 \times 20 \text{ см}^2$ требуется электролитически покрыть с одной стороны слоем хрома толщиной $0,025 \text{ мм}$. Вычислить катодную плотность тока и время, необходимое для получения данного покрытия, если пропускать ток силой $0,18 \text{ А}$. Плотность хрома $6,92 \text{ г/см}^3$.

649. Вычислить анодную и катодную плотности тока, если через раствор пропускали ток силой $2,1 \text{ А}$; размеры анода $5 \times 8 \text{ см}^2$, а катода $10 \times 20 \text{ см}^2$.

650. При электролизе раствора соли никеля в течение $4 \text{ ч } 30 \text{ мин}$ катод с площадью поверхности 10 см^2 покрылся слоем никеля толщиной $0,025 \text{ мм}$. Вычислить силу тока и катодную плотность тока, если выход по току составил 81% . Плотность никеля $8,9 \text{ г/см}^3$.

651. Рассчитать силу тока, который можно пропускать через раствор с цилиндрическим катодом, чтобы не превысить катодную плотность тока $0,2 \text{ А/см}^2$? Высота катода 5 см , а диаметр цилиндра 3 см .

652. Для полного выделения цинка из $1,1250 \text{ г}$ цинковой руды после соответствующей обработки потребовалось $9,5 \text{ мин}$ при силе тока $1,1 \text{ А}$. Определить содержание оксида цинка (ZnO) в руде (масс. доли, %).

653. В сосуд, содержащий 250 см^3 воды, подкисленной азотной кислотой, опущен платиновый катод и серебряный анод. При пропускании тока происходит частичное растворение анода. За какое время при силе тока $1,4 \text{ А}$ в результате растворения анода может быть получен раствор нитрата серебра с титром по роданиду аммония, $0,0038 \text{ г/мл}$?

654. Соляная кислота кулонометрически титруется электролитически генерируемыми в растворе ионами OH^- при постоянной силе тока 50 мА . Точка эквивалентности при титровании 10 см^3 исследуемого раствора достигается за $5 \text{ мин } 15 \text{ с}$. Рассчитать титр исследуемого раствора по NaOH .

655. При кулонометрическом титровании 10 см^3 раствора перманганата калия электролитически генерируются в растворе ионами Fe^{2+} ; на восстановление ионов MnO_4^- понадобилось 28 мин при силе тока 100 мА . Определить титр раствора KMnO_4 .

27. Электрическая проводимость растворов.

Закон разведения

Электрическая проводимость характеризует способность веществ проводить электрический ток под действием электрического напряжения. Электрическая проводимость — величина, обратная сопротивлению ($1/R$). За единицу электрической проводимости в Международной системе СИ принят сименс (См). Сименс равен электрической проводимости проводника сопротивлением 1 Ом .

Удельной электрической проводимостью проводников второго рода κ называется электрическая проводимость 1 м^3 электролита, заключенного между платиновыми электродами с поверхностью 1 м^2 на расстоянии 1 м друг от друга. Если площадь электродов S , а расстояние между ними l , то удельную электрическую проводимость вычисляют по формуле

$$\kappa = (l/R) (l/S), \quad (\text{VI.9})$$

где R — общее сопротивление электролита, Ом. Размерность $[\kappa] = \text{См/м}$. Опытным путем при помощи моста Кольрауша, питаемого высокочастотным переменным током, определяют сопротивление R раствора, налитого в специальный сосуд с впаянными платиновыми электродами. Для момента, когда мост уравновешен, справедливо соотношение

$$\frac{R}{R_{\text{изв}}} = \frac{a}{b} \quad \text{или} \quad R = R_{\text{изв}} \frac{a}{b}, \quad (\text{VI.10})$$

где $R_{\text{изв}}$ — известное сопротивление моста; a — отрезок реохордной проволоки, соответствующий сопротивлению сосуда, см; b — оставшая часть реохордной проволоки, см; $b = 100 - a$; 100 см — общая длина реохордной проволоки. Постоянную сосуда l/S определяют по раствору KCl известной концентрации. Электрическую проводимость этого раствора κ_{KCl} берут из таблицы (см. приложение), а сопротивление R_{KCl} определяют при помощи моста сопротивлений. Согласно (IV.9)

$$l/S = R_{\text{KCl}} \kappa_{\text{KCl}}. \quad (\text{VI.11})$$

Эквивалентной электрической проводимостью λ_v называется проводимость столба раствора, содержащего 1 кг-экв электролита, заключенного между электродами большой площади, находящимися друг от друга на расстоянии 1 м .

Эквивалентная электрическая проводимость в V раз больше удельной, т. е. $\lambda_v = \kappa V$, где V — объем (м^3), в котором содержится 1 кг-экв растворенного электролита. Его называют разведением раствора ($\text{м}^3/\text{кг-экв}$). Размерность $[\lambda_v] = \frac{\text{См}}{\text{м}} \cdot \frac{\text{м}^3}{\text{кг-экв}} = \text{См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг-экв}^{-1}$

Разведение — величина, обратная концентрации раствора, C ($\text{кг-экв}/\text{м}^3$). Следовательно,

$$\lambda_v = \kappa/C. \quad (\text{VI.12})$$

Эквивалентная электрическая проводимость растворов возрастает с разбавлением раствора. Согласно закону Кольрауша, эквивалентная электрическая проводимость электролита при бесконечно большом разбавлении λ_∞ равна сумме подвижностей катиона l_k и аниона l_a :

$$\lambda_\infty = l_k + l_a \quad (\text{VI.13})$$

или

$$\lambda_\infty = F (u_k + u_a), \quad (\text{VI.14})$$

где F — число Фарадея; u_k и u_a — абсолютные скорости движения катиона и аниона; u_k и u_a определяют экспериментально, чаще всего измерением чисел переноса, представляющих собой относительные скорости движения ионов. Для электролитов, диссоциирующих на два иона,

$$n_k = u_k / (u_k + u_a) \quad \text{и} \quad n_a = u_a / (u_k + u_a), \quad (\text{VI.15})$$

где n_k — число переноса катиона, т. е. доля электричества, переносимая катионами; n_a — число переноса аниона;

$$n_k + n_a = 1. \quad (\text{VI.16})$$

Для растворов многих электролитов связь между степенью диссоциации α и электрической проводимостью раствора заданной концентрации (разведения) λ_v выражается уравнением

$$\alpha = \lambda_v / \lambda_\infty. \quad (\text{VI.17})$$

У слабых бинарных электролитов с разбавлением растворов увеличивается степень диссоциации и эквивалентная электрическая проводимость, а константа диссоциации $K_{\text{дисс}}$ при постоянной температуре является постоянной величиной (закон разведения Оствальда). Соотношения

$$K_{\text{дисс}} = \alpha^2 C / (1 - \alpha), \quad (\text{VI.18})$$

$$K_{\text{дисс}} = \frac{\lambda_v^2 C}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v)} \quad (\text{VI.19})$$

и

$$K_{\text{дисс}} = \frac{\lambda_v^2}{\lambda_\infty (\lambda_\infty - \lambda_v) V} \quad (\text{VI.20})$$

являются математической записью закона разведения. Сильные электролиты не подчиняются этому закону. Наблюдая изменение электрической проводимости в ходе титрования, графически можно точно определять момент эквивалентности и рассчитывать концентрацию вещества в растворе (метод кондуктометрического титрования).

Пример 1. Сопротивление 0,01 н. KCl в сосуде для измерения электрической проводимости при 18°С равно 408 Ом. Если этот же сосуд заполнить дистиллированной водой и включить сопротивление 50 000 Ом, то отсчет по мостику, соответствующий сопротивлению сосуда с водой, составит 71,43 см. Вычислить удельную электрическую проводимость воды.

Решение. По табл. 11 приложения находим κ 0,01 н. KCl при 18°С и вычисляем постоянную электролитического сосуда по уравнению (VI.11):

$$l/S = 0,1224 \cdot 408 = 49,95 \text{ м}^{-1},$$

$$b = 100 - a = 100 - 71,43 = 28,57 \text{ см.}$$

Общее сопротивление воды вычисляем по формуле (VI.10):

$$R_{\text{H}_2\text{O}} = R_{\text{изв}} a/b = 50\,000 \cdot 71,43/28,57 = 125\,000 \text{ Ом.}$$

По уравнению (VI.9)

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{R_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{l}{S} = \frac{1}{125\,000} 49,95 = 3,995 \cdot 10^{-4} \text{ См/м.}$$

Пример 2. При 18°C удельная электрическая проводимость раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ концентрации 5% (масс. доли, %) равна 4,38 См/м. Плотность его 1,038 г/см³. Вычислить кажущуюся степень диссоциации $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в указанном растворе.

Решение. Рассчитываем нормальность раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$:

$$C = \frac{m_p 1000}{100 \vartheta_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2}} = \frac{5 \cdot 1,038 \cdot 1000}{100 \cdot 74,17} = 0,6997 \text{ г-эquiv/л.}$$

По формуле (VI.12) вычисляем эквивалентную электрическую проводимость:

$$\lambda_{\vartheta} = \kappa / C = 4,38 / 0,6997 = 6,261 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг-эquiv}^{-1}.$$

Значение λ_{∞} вычисляем по формуле (VI.13). Подвижности ионов находим в табл. 10 приложения:

$$\lambda_{\infty} = 4,46 + 6,26 = 10,72 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг-эquiv}^{-1}.$$

По формуле (VI.17) рассчитаем $\alpha_{\text{каж}}$

$$\alpha_{\text{каж}} = \lambda_{\vartheta} / \lambda_{\infty} = 6,261 / 10,72 = 0,5841, \text{ или } 58,41\%.$$

Пример 3. Абсолютные скорости ионов K^+ и ClO_4^- при 18°C соответственно равны $6,604 \cdot 10^{-8}$ и $6,102 \cdot 10^{-8}$ м²/с. Определить числа переноса ионов K^+ и ClO_4^- и эквивалентную электрическую проводимость при бесконечном разбавлении раствора перхлората калия KClO_4 при указанной температуре.

Решение. Используя соотношение (VI.15), определяем число переноса одного из ионов, например ClO_4^- :

$$n_{\text{ClO}_4^-} = \frac{u_{\text{ClO}_4^-}}{u_{\text{K}^+} + u_{\text{ClO}_4^-}} = \frac{6,122 \cdot 10^{-8}}{(6,604 + 6,122) 10^{-8}} = 0,4809.$$

Число переноса иона K^+ можно определить аналогичным образом, но проще его рассчитать из соотношения (VI.16):

$$n_{\text{K}^+} = 1 - n_{\text{ClO}_4^-} = 1 - 0,4809 = 0,5191,$$

$\lambda_{\infty}^{\text{KClO}_4}$ вычислим по уравнению (VI.14);

$$\begin{aligned} \lambda_{\infty}^{\text{KClO}_4} &= F (u_{\text{K}^+} + u_{\text{ClO}_4^-}) = 9,65 \cdot 10^7 (6,604 + 6,122) 10^{-8} = \\ &= 12,28 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг-эquiv}^{-1}. \end{aligned}$$

Пример 4. При 18°C удельная электрическая проводимость насыщенного раствора иодида серебра равна $4,144 \cdot 10^{-6}$ См/м, удельная электрическая проводимость предельно чистой воды, перегнанной в вакууме, определенная в этих же условиях, $4 \cdot 10^{-6}$ См/м. Вычислить концентрацию AgI (кмоль/м³) в насыщенном растворе (растворимость).

Решение. Насыщенный раствор труднорастворимого вещества можно считать бесконечно разбавленным. По таблице подвижностей ионов (см. приложение, табл. 10) находим $\lambda_{\infty}^{\text{AgI}}$:

$$\lambda_{\infty}^{\text{AgI}} = l_{\text{Ag}^+} + l_{\text{I}^-} = 5,32 + 6,68 = 12,00 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг-эquiv}^{-1}.$$

Вычисляем электрическую проводимость соли:

$$\kappa_{\text{AgI}} = 4,144 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-6} = 0,144 \cdot 10^{-6} = 1,44 \cdot 10^{-7} \text{ См} \cdot \text{м}.$$

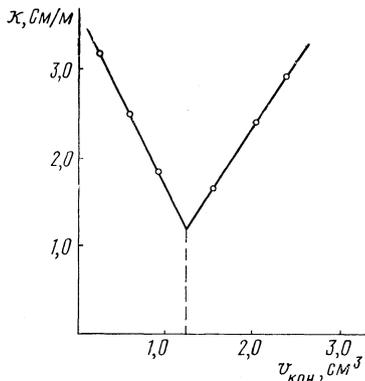
Из формулы (VI.12) получаем

$$C_{\text{AgI}} = \frac{\kappa}{\lambda_{\infty}} = \frac{1,44 \cdot 10^{-7}}{12,0} = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ кг-экв/м}^3 \text{ (моль/л)}.$$

Пример 5. При кондуктометрическом титровании 25 см³ соляной кислоты 5 н. КОН были получены следующие данные:

Объем 5 н. КОН, см ³ . .	0,32	0,60	0,92	1,56	2,0	2,35
Удельная электрическая проводимость, См/м . .	3,2	2,56	1,86	1,64	2,38	2,96

Рис. 16. Кондуктометрическое титрование соляной кислоты 5 н. КОН



Определить нормальность соляной кислоты.

Решение. Строим график в координатах удельная электрическая проводимость κ — объем раствора КОН (рис. 16). Проектируем точку излома (минимум электропроводности) на ось объемов и находим объем КОН, израсходованный на нейтрализацию соляной кислоты, содержащейся в 25 см³ раствора.

По графику $v_{\text{KOH}} = 1,24 \text{ см}^3$. Вычисляем N_{HCl} :

$$N_{\text{HCl}} = \frac{v_{\text{KOH}} N_{\text{KOH}}}{v_{\text{HCl}}} = \frac{1,24 \cdot 5}{25} = 0,248 \text{ г-экв/л}.$$

ЗАДАЧИ

656. Сопротивление раствора сульфата натрия в электролитическом сосуде 2,86 Ом. Вычислить удельную электрическую проводимость раствора, если площадь электродов 5,38 см², а расстояние между ними 0,82 см.

657. В сосуд для измерения электрической проводимости помещены круглые платиновые электроды диаметром 2,26 см. Расстояние между электродами 1,68 см. Сосуд заполнен 0,01 н. NaNO₃. При напряжении 0,5 В через данный раствор проходит ток силой 1,17 мА. Вычислить удельную и эквивалентную электрическую проводимость раствора NaNO₃.

658. В сосуд для измерения электрической проводимости помещены круглые платиновые электроды диаметром 2,26 см. Расстояние между электродами 1,68 см. Сосуд заполнен 0,05 н. AgNO₃. При напряжении 0,5 В через этот раствор проходит ток силой 5,95 мА. Вычислить удельную и эквивалентную электрическую проводимость раствора.

659. В сосуде для измерения электрической проводимости сопротивление $0,02$ н. KCl при 18°C равно 364 Ом. Если этот же сосуд заполнить разбавленным раствором уксусной кислоты при той же температуре и включить сопротивление 1000 Ом, то отсчет по мостику составит $64,25$ см. Вычислить удельную электрическую проводимость раствора уксусной кислоты.

660. В сосуд для измерения электрической проводимости был налит $0,01$ н. KCl . Сопротивление этого раствора при 18°C равно 394 Ом. При заполнении этого сосуда раствором NH_4OH при той же температуре и сопротивлении 1000 Ом отсчет по мостику составил $62,42$ см. Вычислить удельную электрическую проводимость раствора NH_4OH .

661. Сосуд для измерения электрической проводимости, заполненный $0,02$ н. KCl , при 20°C имеет сопротивление $82,4$ Ом, а заполненный $0,005$ н. K_2SO_4 — 326 Ом. Вычислить эквивалентную электрическую проводимость раствора K_2SO_4 .

662. Сосуд для измерения электрической проводимости, заполненный $0,02$ н. KCl , имеет при 18°C сопротивление $35,16$ Ом, а заполненный $0,1$ н. CH_3COOH — 179 Ом. Вычислить степень электролитической диссоциации и константу диссоциации CH_3COOH .

663. Удельная электрическая проводимость $0,509$ н. KCl при 18°C $4,54$ См/м. Вычислить кажущуюся степень диссоциации KCl в данном растворе.

664. Удельная электрическая проводимость раствора KNO_3 концентрации 15% (масс. доли, %) при 18°C равна $11,86$ См/м, плотность раствора $1,096$ г/см³. Вычислить кажущуюся степень диссоциации KNO_3 в растворе.

665. Удельная электрическая проводимость раствора CaCl_2 концентрации 10% (масс. доли, %) при 18°C равна $11,4$ См/м. Плотность раствора $1,08$ г/см³. Вычислить кажущуюся степень диссоциации CaCl_2 в указанном растворе.

666. Удельная электрическая проводимость раствора KOH концентрации $4,2\%$ (масс. доли, %) при 18°C равна $14,64$ См/м. Плотность раствора $1,038$ г/см³. Вычислить эквивалентную электропроводимость и кажущуюся концентрацию ионов OH^- в растворе.

667. Удельная электрическая проводимость раствора H_2SO_4 концентрации 5% (масс. доли, %) при 18°C равна $20,85$ См/м, плотность раствора $1,033$ г/см³. Вычислить кажущуюся концентрацию ионов водорода в растворе.

668. Вычислить степень электролитической диссоциации и константу диссоциации раствора муравьиной кислоты концентрации $4,94\%$ (масс. доли, %), если при 18°C удельная электрическая проводимость раствора $0,55$ См/м, а плотность $1,012$ г/см³.

669. Вычислить степень электролитической диссоциации и константу диссоциации раствора уксусной кислоты, концентрация которого $4,33\%$ (масс. доли, %), если при 18°C удельная электрическая проводимость раствора $0,12$ См/м, а плотность $1,005$ г/см³.

670. Вычислить степень электролитической диссоциации и константу диссоциации дистиллированной воды при 18°C , если удель-

ная электрическая проводимость предельно чистой воды равна $4 \cdot 10^{-6}$ См/м.

671. По удельной электрической проводимости для растворов метиламина $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{OH}$ указанных концентраций

C , кг-эquiv/м ³	0,00782	0,01562
λ , См/м	$4,14 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$

вычислить степень электролитической диссоциации метиламина и концентрации ионов OH^- в растворах. Проверить применимость закона разведения для растворов метиламина. λ_∞ для метиламина равна $25,0$ См \cdot м² \cdot кг-эquiv⁻¹.

672. Удельная электрическая проводимость бензиламина $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2\text{OH}$ при 25° С имеет следующие значения:

Разведение, м ³ /кг-эquiv	16	64	128
λ , См/м	$2,56 \cdot 10^{-2}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$0,91 \cdot 10^{-2}$

Вычислить для указанных растворов степень диссоциации и концентрации ионов гидроксила. Проверить применимость закона разведения для растворов бензиламина; λ_∞ для бензиламина равна $21,58$ См \cdot м² \cdot кг-эquiv⁻¹.

673. При 25° С удельная электрическая проводимость раствора этиламина $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{OH}$ при разведении 16 м³/кг-эquiv равна 0,1312 См/м. Вычислить степень электролитической диссоциации, концентрацию ионов OH^- и константу электролитической диссоциации. Подвижность иона $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+$ равна $5,86$ См \cdot м² \cdot кг-эquiv⁻¹, а иона OH^- — $19,83$ См \cdot м² \cdot кг-эquiv⁻¹.

674. При 25° С и разведении 64 м³/кг-эquiv удельная электрическая проводимость масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ составляет $1,812 \cdot 10^{-2}$ См/м. Вычислить степень электролитической диссоциации, концентрацию ионов водорода в растворе и константу электролитической диссоциации. Подвижность иона $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$ равна $4,03$ См \cdot м² \cdot кг-эquiv⁻¹, а иона водорода $34,98$ См \cdot м² \cdot кг-эquiv⁻¹.

675. Эквивалентная электрическая проводимость для раствора уксусной кислоты при 18° С и разведении 32 м³/кг-эquiv равна $0,82$ См \cdot м² \cdot кг-эquiv⁻¹. Вычислить константу диссоциации CH_3COOH .

676. При 18° С удельная электрическая проводимость раствора аммиака концентрации 0,8% (масс. доли, %) $6,86 \cdot 10^{-2}$ См/м. Плотность этого раствора $0,996$ г/см³, а константа диссоциации NH_4OH $1,79 \cdot 10^{-5}$. Вычислить эквивалентную электрическую проводимость NH_4OH при бесконечно большом разбавлении раствора λ_∞ и сравнить с табличной величиной.

677. При 22° С удельная электрическая проводимость раствора муравьиной кислоты концентрации 9,55% (масс. доли, %) равна $0,756$ См/м. Плотность раствора $1,024$ г/см³. Константа диссоциации муравьиной кислоты $1,77 \cdot 10^{-4}$. Вычислить эквивалентную электрическую проводимость НСOOH при бесконечно большом разбавлении раствора λ_∞ .

678. При 18° С эквивалентная электрическая проводимость пропиламина $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2\text{OH}$ при разбавлении 64 м³/кг-эquiv равна

3,54 См·м²·кг-эquiv⁻¹. Константа диссоциации пропиламина $4,7 \cdot 10^{-4}$.
 Вычислить подвижность катиона пропиламина $l_{C_3H_7NH_3^+}$.

679. Определить эквивалентную электрическую проводимость при бесконечно большом разбавлении раствора LiBr, если $\lambda_{\infty}^{KBr} = 15,19$; $\lambda_{\infty}^{K_2SO_4} = 15,33$ и $\lambda_{\infty}^{Li_2SO_4} = 11,85$ См·м²·кг-эquiv⁻¹.

680. Вычислить эквивалентную электрическую проводимость AgIO₃ при бесконечно большом разбавлении раствора, если значения λ_{∞} для солей NaIO₃, CH₃COONa и CH₃COOAg соответственно равны 7,794; 7,816 и 8,880 См·м²·кг-эquiv⁻¹.

681. При 18°С абсолютные скорости ионов Ag⁺ и Cl⁻ соответственно равны $5,7 \cdot 10^{-8}$ и $6,9 \cdot 10^{-8}$ м²/с·В. Вычислить числа переноса ионов и эквивалентную электрическую проводимость бесконечно разбавленного раствора хлорида серебра.

682. При 18°С абсолютные скорости катиона и аниона валериановой кислоты C₉H₉COOH соответственно равны $3,242 \cdot 10^{-7}$ и $2,662 \cdot 10^{-8}$ м²/с·В. Вычислить числа переноса и эквивалентную электрическую проводимость валериановой кислоты при бесконечно большом разбавлении раствора.

683. Температура замерзания 0,1 М CaCl₂ — 0,462°С. Эквивалентная электрическая проводимость этого раствора $8,279$ См·м²·кг-эquiv⁻¹, а при бесконечно большом разбавлении $\lambda_{\infty}^{CaCl_2} = 11,58$ См·м²·кг-эquiv⁻¹. Плотность раствора 1,008 г/см³. Вычислить кажущуюся степень диссоциации: а) по электропроводности раствора; б) по понижению температуры замерзания.

684. Эквивалентная электрическая проводимость раствора Ca(NO₃)₂, содержащего 1 моль в 23,81 л, при 25°С равна 9,89 См·м²·кг-эquiv⁻¹. Эквивалентная электрическая проводимость при бесконечно большом разбавлении $\lambda_{\infty} = 12,92$ См·м²·кг-эquiv⁻¹. Какова температура замерзания данного раствора?

685. Будет ли обладать заметной электрической проводимостью раствор хлорида меди (II) в этиловом спирте, если раствор, содержащий 3,614 г CuCl₂ в 100 г спирта, кипит при 78,308°? Т. кип. чистого спирта 78,000°С.

686. При 18°С удельная электрическая проводимость насыщенного раствора хлорида серебра равна $1,374 \cdot 10^{-4}$ См/м; удельная электрическая проводимость предельно чистой воды, определенная в тех же условиях, $4,00 \cdot 10^{-6}$ См/м. Вычислить концентрацию AgCl в насыщенном растворе (моль/л) и ПР_{AgCl}.

687. При 18°С удельная электрическая проводимость сульфата бария равна $2,623 \cdot 10^{-4}$ См/м; удельная электрическая проводимость предельно чистой воды, определенная в тех же условиях, $4,00 \cdot 10^{-6}$ См/м. Вычислить концентрацию BaSO₄ в насыщенном растворе и ПР_{BaSO₄}.

688. При титровании раствора уксусной кислоты 0,5 н. NaOH были получены следующие данные:

Объем NaOH, см ³	0,5 н.	8,0	9,0	10,0	11,0	12,0	13,0	15,0	17,0
Сопротивление, Ом		75,0	68,1	62,3	57,0	53,0	50,8	51,5	52,1

Так как активности отдельных ионов часто бывают неизвестны, то при расчетах пользуются средними значениями активностей a_{\pm} и коэффициентов активности γ_{\pm} ионов данного электролита:

$$\gamma_{\pm} = a_{\pm} / m_{\pm}, \quad (\text{VI.23})$$

где m_{\pm} — средняя ионная моляльность электролита. Для электролитов типа KCl , ZnSO_4 средняя ионная моляльность совпадает с моляльностью раствора (моль/1000 г H_2O). Для других типов электролитов среднюю ионную моляльность m_{\pm} вычисляют по соответствующим формулам. Э. д. с. гальванического элемента при 25°C рассчитывают по формуле

$$E = E_1 - E_2 = E'_0 - E''_0 + \frac{0,059}{n_{e_1}} \lg a_1 - \frac{0,059}{n_{e_2}} \lg a_2, \quad (\text{VI.24})$$

где E'_0 и E''_0 — нормальные потенциалы электродов (находят по таблице ряд напряжений); a_1 и a_2 — активности (для разбавленных растворов концентрации) ионов в растворах. Если $n_{e_1} = n_{e_2} = n_e$, то при 25°C

$$E = E'_0 - E''_0 + \frac{0,059}{n_e} \lg \frac{a_1}{a_2}, \quad (\text{VI.25})$$

при 18°C

$$E = E'_0 - E''_0 + \frac{0,058}{n_e} \lg \frac{a_1}{a_2}. \quad (\text{VI.26})$$

При вычислении э. д. с. E от большего потенциала вычитают меньший, руководствуясь данными таблицы ряда напряжений. Таким образом, во всех случаях $E > 0$. На опыте измерение э. д. с. гальванических элементов обычно выполняют компенсационным методом. При использовании потенциометрического мостика с реохордной проволокой вычисление э. д. с. производят по формуле

$$E_x = E_W (AK_x / AK_W), \quad (\text{VI.27})$$

где E_x — э. д. с. исследуемого элемента; E_W — э. д. с. нормального элемента Вестона; AK_x — отрезок реохордной проволоки при компенсации э. д. с. испытуемого элемента; AK_W — отрезок реохордной проволоки при компенсации э. д. с. элемента Вестона. При 20°C $E_W = 1,01830$ В; при 25°C $E_W = 1,01807$ В. При опытном измерении потенциала отдельного электрода его соединяют в гальваническую пару с электродом сравнения (с нормальным водородным или каломельным) и определяют э. д. с. составленной гальванической цепи. Измерив э. д. с. этой цепи методом компенсации и зная величину потенциала электрода сравнения, по разности находят потенциал исследуемого электрода. Потенциал нормального водородного электрода условно принимают равным нулю ($E_{\text{H}_2/\text{H}^+}^0 = 0$). Потенциал каломельного электрода при заданной температуре и соответствующей концентрации раствора KCl находят по таблице (см. приложение).

Обратимый гальванический элемент, составленный из двух пластинок одного и того же металла, погруженных в растворы солей этого же металла, но с различной концентрацией (активностью) ионов металла, называется концентрационным элементом. Э. д. с. концентрационного элемента при 18°С вычисляют по формулам:

$$E_{\text{конц}} = \frac{0,058}{n_e} \lg \frac{C_1}{C_2}, \quad (\text{VI.28})$$

$$E_{\text{конц}} = \frac{0,058}{n_e} \lg \frac{a_1}{a_2}, \quad (\text{VI.29})$$

где n_e — заряд иона; C_1 и C_2 — концентрации ионов металла в растворах солей, г-ион/л ($C_1 > C_2$); a_1 и a_2 — активности ионов в растворах ($a_1 > a_2$). Концентрационная цепь может быть составлена из двух водородных электродов, погруженных в растворы с различным содержанием ионов H^+ . Потенциометрически можно точно определять концентрацию ионов водорода и рН раствора. При этом используются различные гальванические цепи. Если цепь состоит из водородного электрода, погруженного в исследуемый раствор, и каломельного электрода, то при 25°С

$$\text{pH} = (E_{\text{ц}} - E_{\text{к.э}})/0,059, \quad (\text{VI.30})$$

где $E_{\text{к.э}}$ — потенциал каломельного электрода (с 1 н., 0,1 н. или насыщенным раствором KCl) при 25°С.

Для растворов, рН которых не превышает 8, можно применять хингидронно-водородную, хингидронно-каломельную или хингидронно-хингидронную цепи. При хингидронно-водородной цепи рН раствора вычисляют по формуле ($t = 18^\circ\text{C}$)

$$\text{pH} = (0,6940 - E_{\text{ц}})/0,058. \quad (\text{VI.31})$$

Если вместо водородного электрода применен насыщенный каломельный электрод, то при 18°С

$$\text{pH} = (0,4457 - E_{\text{ц}})/0,058. \quad (\text{VI.32})$$

При хингидронно-хингидронной цепи водородный показатель одного из растворов должен быть известен. Обычно применяют буферную смесь (10 см³ 0,1 н. HCl + 90 см³ 0,1 н. KCl), рН которой 2,08. Тогда при 18°С

$$\text{pH} = 2,08 + E_{\text{ц}}/0,058. \quad (\text{VI.33})$$

Концентрацию веществ в растворе можно с большой точностью определять методом потенциометрического титрования. При этом в ходе титрования непрерывно измеряют э. д. с. цепи, составленной из индикаторного электрода *, погруженного в исследуемый раствор, и электрода сравнения. Момент эквивалентности определяют по резкому изменению (скачку) э. д. с. (безындикаторное титрование).

* Индикаторным называется электрод, потенциал которого зависит от активности (концентрации) определяемых ионов.

При работе гальванического элемента протекает определенная химическая реакция. Если химическая реакция протекает обратимо, то при постоянных температуре и давлении получаемая от нее работа будет максимальной полезной работой химического процесса $A'_{\text{макс}}$, которая равна убыли изобарно-изотермического потенциала системы $A'_{\text{макс}} = -\Delta G$ [см. (II.55)]. Работа, совершаемая гальваническим элементом в этих условиях, равна э. д. с. элемента, умноженной на количество прошедшего электричества, т. е.

$$A'_{\text{макс}} = -\Delta G = n_e F E, \quad \text{или} \quad \Delta G = -n_e F E, \quad (\text{VI.34})$$

где n_e — число электронов, участвующих в реакции; F — число Фарадея ($9,65 \cdot 10^7$ Кл/кг-экв); E — э. д. с., В. Величина изобарно-изотермического потенциала выражается в Дж/кмоль. Изменение изобарно-изотермического потенциала и максимальную работу можно также рассчитать по тепловому эффекту реакции ($\Delta i = -\bar{Q}_p$) и соответствующему изменению энтропии ΔS [см. (II.54)]:

$$\Delta G = \Delta i - T \Delta S.$$

В термодинамике доказывается, что

$$-\Delta S = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p, \quad (\text{VI.35})$$

т. е. изменение изобарно-изотермического потенциала с температурой, равное частной производной ΔG по температуре при постоянном давлении, определяется изменением энтропии системы. Тогда можно записать, что

$$\Delta G = \Delta i + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p. \quad (\text{VI.36})$$

Сопоставляя уравнения (VI.34) и (VI.36) с учетом, что

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -n_e F \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p,$$

получим

$$E = -\frac{\Delta i}{n_e F} + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (\text{VI.37})$$

Согласно (VI.35)

$$\Delta S = n_e F (\partial E / \partial T)_p. \quad (\text{VI.38})$$

Математические формулы (VI.34), (VI.37) и (VI.38) связывают основные термодинамические характеристики (Δi , ΔG и ΔS) химических реакций, протекающих в гальванических элементах, с величиной э. д. с., которую измеряют с весьма большой точностью.

Пример 1. Вычислить потенциал медного электрода в растворе, содержащем $0,16$ г CuSO_4 в 200 см³ воды при 25°C .

Решение. Рассчитываем моляльность раствора

$$C_{\text{CuSO}_4} = \frac{m_{\text{CuSO}_4} \cdot 1000}{200 M_{\text{CuSO}_4}} = \frac{0,16 \cdot 1000}{200 \cdot 159,6} \approx 0,005 \text{ моль}/1000 \text{ г } \text{H}_2\text{O}.$$

По таблице 58 справочника находим коэффициент активности γ_{\pm} для $0,005 \text{ м CuSO}_4$: $\gamma_{\pm} = 0,573$.

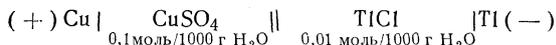
Из формулы (VI.23) средняя активность ионов Cu^{2+} равна

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = C_{\text{CuSO}_4} \gamma_{\pm} = 0,005 \cdot 0,573 = 0,002865.$$

Электродный потенциал вычисляем по формуле (VI.21). Значение $E_{\text{Cu/Cu}^{2+}}^0$ находим по табл. 9 приложения:

$$E_{\text{Cu/Cu}^{2+}} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,002865 = 0,34 - 0,075 = 0,265 \text{ В.}$$

Пример 2. Вычислить э. д. с. гальванического элемента при 25°С :



Решение. По табл. 9 приложения находим нормальные электродные потенциалы для меди и таллия. Используем формулу (VI.24). В справочнике табл. 58 находим средние коэффициенты активности солей CuSO_4 и TlCl указанной молярности. Для CuSO_4 $\gamma_{\pm} = 0,154$; для TlCl $\gamma_{\pm} = 0,876$. Средние активности ионов меди и таллия равны:

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = 0,1 \cdot 0,154 = 0,0154; \quad a_{\text{Tl}^+} = 0,01 \cdot 0,876 = 0,00876,$$

$$E = 0,34 + 0,335 + \frac{0,059}{2} \lg 0,0154 - \frac{0,059}{1} \lg 0,00876 = 0,741 \text{ В.}$$

Пример 3. Вычислить при 18°С э. д. с. концентрационного элемента, состоящего из серебряных электродов, погруженных в 0,1 н. и 0,01 н. растворы AgNO_3 . При этой температуре эквивалентная электрическая проводимость 0,1 н. AgNO_3 $9,43 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{экв}^{-1}$, а 0,01 н. AgNO_3 — $10,78 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{экв}^{-1}$.

Решение. Э. д. с. концентрационного элемента вычисляем по формуле (VI.28). Для AgNO_3 $n_e = 1$. По электрической проводимости определяем $\alpha_{0,1}$ и $\alpha_{0,01}$ растворов AgNO_3 .

$$\lambda_{\infty} = l_{\text{Ag}^+} + l_{\text{NO}_3^-} = 5,32 + 6,26 = 11,58 \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{экв}^{-1},$$

$$\alpha_{0,1} = 9,43/11,58 = 0,814; \quad \alpha_{0,01} = 10,78/11,58 = 0,931,$$

$$E_{\text{конц}} = 0,058 \lg \frac{0,1 \cdot 0,814}{0,01 \cdot 0,931} = 0,0546 \text{ В.}$$

Пример 4. При 25°С отсчет на потенциометрическом мостике при включении элемента Вестона равен 73,7 см, а для элемента, состоящего из нормального каломельного электрода и водородного, погруженного в исследуемый раствор, — 30,2 см. Вычислить водородный показатель раствора.

Решение. Используем формулу (VI.30): $\text{pH} = (E_{\text{ц}} - E_{\text{к.э}})/0,059$, $E_{\text{к.э}}^{25}$ для 1 н. KCl находим по табл. 12 приложения: $E_{\text{к.э}}^{25} = 0,2828 \text{ В}$. Согласно (VI.27)

$$E_{\text{ц}} = E_{\text{W}} \frac{AK_x}{AK_{\text{W}}} = 1,01807 \frac{30,2}{73,7} = 0,4171 \text{ В,}$$

$$\text{pH} = (0,4171 - 0,2828)/0,059 = 2,27.$$

Пример 5. Вычислить PR_{AgI} при 25°С , если потенциал серебряного электрода, погруженного в насыщенный раствор иодида серебра, равен 325 мВ (относительно водородного электрода).

Решение. Потенциал серебряного электрода равен

$$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}^0 + 0,059 \lg C_{\text{Ag}^+}^*$$

$$0,325 = 0,799 + 0,059 \lg C_{\text{Ag}^+},$$

$$\lg C_{\text{Ag}^+} = -\frac{0,474}{0,059} = -8,0339 = \bar{9},9661.$$

$C_{\text{Ag}^+} = 9,249 \cdot 10^{-9}$ г-ион/л. Такая же концентрация и ионов иода в растворе: $C_{\text{I}^-} = 9,249 \cdot 10^{-9}$ г-ион/л.

$$\text{ПР}_{\text{AgI}} = C_{\text{Ag}^+} C_{\text{I}^-} = (9,249 \cdot 10^{-9})^2 = 8,555 \cdot 10^{-17}.$$

Табличная величина $\text{ПР}_{\text{AgI}} = 8,500 \cdot 10^{-17}$.

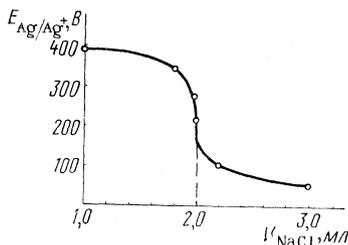
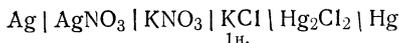


Рис. 17. Потенциометрическое титрование нитрата серебра хлоридом натрия

Пример 6. Раствор нитрата серебра потенциметрически титруют 0,5 н. NaCl. Определить содержание AgNO_3 (мг) в титруемом растворе. Гальваническая цепь



Объем прибавленного раствора NaCl, см ³	1,0	1,8	1,98	2,00	2,02	2,2	3,0
$E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+}$ относительно нормального каломельного электрода, мВ	383	342	283	224	165	106	64

Решение. Массу AgNO_3 (m_{AgNO_3}) можно вычислить по формуле

$$m_{\text{AgNO}_3} = T_{\text{NaCl}/\text{AgNO}_3} \nu_{\text{т.э}}^{\text{NaCl}},$$

$$T_{\text{NaCl}/\text{AgNO}_3} = \frac{N_{\text{NaCl}} \mathcal{E}_{\text{AgNO}_3}}{1000} = \frac{0,5 \cdot 169,88}{1000} = 0,08494 \text{ г/см}^3.$$

Объем раствора NaCl, соответствующий точке эквивалентности ($\nu_{\text{т.э}}^{\text{NaCl}}$), находим по графику с координатами $E_{\text{Ag}/\text{Ag}^+} - \nu_{\text{NaCl}}$ (рис. 17): $\nu_{\text{т.э}}^{\text{NaCl}} = 2,0 \text{ см}^3$

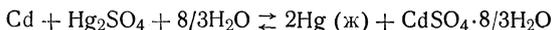
$$m_{\text{AgNO}_3} = 0,08494 \cdot 2,0 = 0,16988 \text{ г, или } 169,88 \text{ мг.}$$

* Растворимость AgI чрезвычайно мала, поэтому активность ионов Ag^+ (a_{Ag^+}) в насыщенном растворе можно принять равной концентрации этих ионов C_{Ag^+} . То же в отношении ионов I^- .

Пример 7. Рассчитать максимальную работу и изменение энтальпии для гальванического элемента Вестона, если известна э. д. с. этого элемента при двух температурах:

$$\begin{array}{l} T, \text{ К} \dots 293 \qquad 298 \\ E, \text{ В} \dots 1,01830 \quad 1,01807 \end{array}$$

Решение. В гальваническом элементе Вестона при работе протекает обратимая реакция



Число электронов, участвующих в реакции, $n_e=2$; $A'_{\text{макс}} = -\Delta G$. Изменение изобарно-изотермического потенциала рассчитываем по формуле (VI.34):

$$\Delta G = -n_e F E = -2 \cdot 9,65 \cdot 10^7 \cdot 1,0183 = -1,963 \cdot 10^8 \text{ Дж/кмоль},$$

$$A'_{\text{макс}} = 1,963 \cdot 10^8 \text{ Дж/кмоль}.$$

Изменение энтальпии Δi определим по уравнению (VI.37):

$$\Delta i = n_e F \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p - E \right].$$

Принимаем, что

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{1,01807 - 1,01830}{5} = -4,6 \cdot 10^{-5} \text{ В/К},$$

$$\Delta i = 2 \cdot 9,65 \cdot 10^7 [293 (-4,6 \cdot 10^{-5}) - 1,01830] = -1,991 \cdot 10^8 \text{ Дж/кмоль}.$$

ЗАДАЧИ

691. При 25°C потенциал медного электрода, погруженного в раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с активностью ионов меди 0,0202, равен 0,29 В. Вычислить нормальный электродный потенциал меди по отношению к нормальному водородному электроду.

692. При 25°C потенциал кадмиевого электрода, погруженного в 0,01 *m* CdSO_4 по отношению к нормальному водородному электроду, равен $-0,473$ В. Вычислить нормальный потенциал кадмия для той же температуры *.

693. Вычислить потенциал серебряного электрода в 1*m* AgNO_3 при 25°C *.

694. Вычислить потенциал цинкового электрода, погруженного в 0,1 *m* ZnSO_4 , и потенциал этого же электрода при разбавлении раствора в 10 раз * ($t=25^\circ \text{C}$).

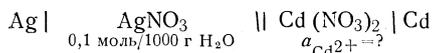
695. Вычислить потенциал кадмиевого электрода, погруженного в раствор с концентрацией ионов Cd^{2+} $5,5 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л, при 25°C .

696. Вычислить при 25°C потенциал цинкового электрода в 0,0126 *m* ZnCl_2 . Среднюю моляльность раствора ZnCl_2 вычислить по формуле, приведенной в табл. 59 «Краткого справочника» с учетом типа валентности электролита (2—1) *.

* Коэффициенты активности γ_{\pm} электролитов найти в «Кратком справочнике физико-химических величин»/Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. М.—Л., Химия, 1974, табл. 58.

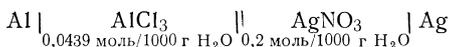
при 25° С равна 0,906 В. Определить активность ионов свинца в растворе $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ *.

709. Э. д. с. гальванического элемента



при 25° С равна 1,156 В. Определить активность ионов кадмия в растворе $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ *.

710. Какие процессы будут протекать на катоде и аноде гальванического элемента



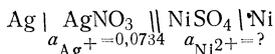
Вычислить э. д. с. этого элемента при 25° С. Воспользоваться табл. 58 и 59 «Краткого справочника» *.

711. Определить активность ионов Ni^{2+} в растворе $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ при 25° С, если э. д. с. гальванического элемента



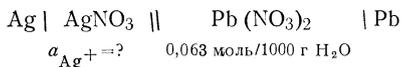
при этой температуре равна нулю. Воспользоваться табл. 58 и 59 «Краткого справочника» *.

712. При 25° С отсчет на потенциометрическом мостике, соответствующий элементу Вестона, равен 32,6 см, а для гальванического элемента



34,3 см. Вычислить активность ионов Ni^{2+} в растворе NiSO_4 при 25° С **.

713. При 25° С отсчет на потенциометрическом мостике, соответствующий элементу Вестона, равен 63,6 см, а для гальванического элемента



57,2 см. Вычислить активность ионов Ag^+ (a_{Ag^+}) в растворе AgNO_3 . Воспользоваться табл. 58 и 59 Краткого справочника физико-химических величин под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. М.—Л., Химия, 1974.

714. При 25° С отсчет на потенциометрическом мостике, соответствующий элементу Вестона, равен 48,95 см, а для электрода в растворе — 34,33 см. Вычислить потенциал электрода в растворе. Вторым электродом (катодом) является нормальный водородный электрод.

* Коэффициент активности γ_{\pm} для нитрата серебра при 25° С найти в табл. 58 «Краткого справочника физико-химических величин»/Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. М.—Л., Химия, 1974.

** $E_{\text{В}}^{25^\circ} = 1,01807 \text{ В}$.

724. Вычислить водородный показатель и активность ионов H^+ раствора, в котором потенциал хингидронного электрода, измеренный относительно нормального водородного электрода при $18^\circ C$, равен 0,400 В.

725. Э. д. с. гальванического элемента, составленного из водородного и насыщенного каломельного электродов, при $25^\circ C$ равна 0,760 В. Вычислить водородный показатель раствора.

726. Э. д. с. гальванического элемента, составленного из насыщенного каломельного и хингидронного электрода, погруженного в исследуемый раствор при $18^\circ C$, равна 0,360 В. Вычислить водородный показатель и активную концентрацию ионов H^+ в растворе.

727. Вычислить водородный и гидроксильный показатели, если э. д. с. гальванического элемента, составленного из нормального каломельного электрода и водородного, погруженного в исследуемый раствор, равна 0,297 В при $25^\circ C$.

728. При $18^\circ C$ э. д. с. гальванического элемента

хингидронный электрод		исследуемый раствор		насыщенный каломельный электрод
--------------------------	--	------------------------	--	---------------------------------------

равна 0,119 В. Вычислить водородный показатель раствора и активную концентрацию ионов H^+ .

729. При $18^\circ C$ э. д. с. элемента, составленного из двух хингидронных электродов, заполненных один буферной смесью с рН 2,08, а другой исследуемым раствором, равна 0,194 В. Вычислить водородный показатель раствора и активную концентрацию ионов в растворе.

730. При $25^\circ C$ отсчет на потенциометрическом мостике, соответствующий элементу Вестона, равен 68,4 см, а для гальванического элемента, состоящего из нормального каломельного и водородного электрода, погруженного в исследуемый раствор, — 56,3 см. Вычислить водородный показатель раствора.

731. Э. д. с. элемента, состоящего из нормального водородного электрода и хингидронного в исследуемом растворе, при $18^\circ C$ компенсируется при положении ползунка на делении 34,2 см. Вычислить водородный показатель раствора, если $AK_w = 71,2$ см.

732. При $25^\circ C$ нормальный каломельный электрод соединен с водородным электродом, погруженным в раствор, водородный показатель которого 1,36. Вычислить э. д. с. гальванического элемента и потенциал водородного электрода.

733. Вычислить э. д. с. гальванического элемента, состоящего из насыщенного каломельного и хингидронного электрода, погруженного в 0,001 *m* HCl при $25^\circ C$. Коэффициент активности γ_{\pm} раствора HCl заданной концентрации найти в «Кратком справочнике физико-химических величин».

734. Температура замерзания раствора гидроксида бария, содержащего 1 моль Ba(OH)₂ в 64 л воды, равна $-0,083^\circ C$. Вычислить водородный, гидроксильный показатели этого раствора и э. д. с. элемента, состоящего из насыщенного каломельного элек-

трода и водородного электрода, погруженного в раствор гидроксида бария ($t=25^\circ\text{C}$).

735. Вычислить PP_{AgCNS} при 25°C , если потенциал серебряного электрода, погруженного в насыщенный раствор роданида серебра, равен 447 мВ (относительно водородного электрода).

736. Вычислить $\text{PP}_{\text{Fe}(\text{OH})_2}$ при 18°C , если потенциал железной пластинки, погруженной в насыщенный раствор гидроксида железа (II), равен $-0,595\text{ В}$ (относительно водородного электрода).

737. Раствор нитрата серебра потенциометрически титруют 0,1 н. KCl. На основании полученных данных определить содержание ионов Ag^+ в растворе (мг):

Объем прибавленного 0,1 н. HCl, см ³	0	1	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Э. д. с. цепи, мВ	432	426	423	414	406	382	181	128	106	97	91

Кривую потенциометрического титрования построить в координатах э. д. с. — объем раствора KCl *.

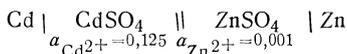
738. Раствор соляной кислоты потенциометрически титруют 1 н. NaOH. На основании полученных данных определить содержание HCl (мг) в титруемом растворе *:

1 н. NaOH, см ³	0,00	0,50	0,90	0,99	1,00	1,01	1,1	1,5	2,0
Потенциал водородного электрода, мВ	398	416	457	516	693	870	929	970	988

739. При 25°C и постоянном давлении определить максимальную работу химической реакции



обратно протекающей в гальваническом элементе



740. Э. д. с. гальванического элемента



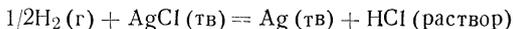
при 298 К равна 0,5356 В. Вычислить максимальную работу, изменение энтальпии Δi , изменение энтропии ΔS и количество теплоты, выделяемое при протекании обратимой химической реакции



в работающем гальваническом элементе, если

$$dE/dT = 0,000145 \text{ В/К}^{**}.$$

741. Для элемента, в котором может обратимо протекать реакция



* Разбавление растворов не учитывать.

** Количество выделяемой теплоты рассчитывают по формуле $Q = T\Delta S$.

э. д. с. при 293 К равна 0,225 В, а при 298 К — 0,222 В. Вычислить ΔG , изменение энтальпии и энтропии при работе этого гальванического элемента.

Глава VII

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

29. Адсорбция на границе раздела фаз

Коллоидная химия изучает свойства дисперсных систем. Дисперсные системы гетерогенны и обладают сильно развитой поверхностью. Степень раздробленности вещества характеризуется величиной удельной поверхности S_0 , которая равна отношению общей поверхности частиц S к объему вещества v , подвергнутого дроблению:

$$S_0 = S/v. \quad (\text{VII.1})$$

Удельная поверхность — это суммарная поверхность всех частиц вещества, общий объем которых составляет 1 см³. Если принять форму частицы в виде куба с ребром l см, то удельная поверхность

$$S_0 = S/v = 6l^2/l^3 = 6/l. \quad (\text{VII.2})$$

Для частиц шарообразной формы радиуса r

$$S_0 = \frac{S}{v} = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3} = \frac{3}{r}. \quad (\text{VII.3})$$

По мере раздробления вещества быстро возрастает число частиц, одновременно растет общая и удельная поверхность, а также запас свободной поверхностной энергии в системе. Поэтому в дисперсных системах самопроизвольно протекают адсорбционные процессы, понижающие свободную энергию систем. В растворах адсорбция сопровождается изменением поверхностного натяжения. Адсорбция Γ на границе раствор — газ количественно характеризуется избытком вещества (кмоль/м²) в поверхностном слое. Поверхностный избыток Γ определяют по изменению поверхностного натяжения, используя уравнение Гиббса:

$$\Gamma = - (C/RT) (d\sigma/dC), \quad (\text{VII.4})$$

где C — концентрация раствора, кмоль/м³; R — молярная газовая постоянная, Дж/(кмоль · К); T — абсолютная температура; $d\sigma/dC$ — изменение поверхностного натяжения с концентрацией при неизменной поверхности, м² · Н/кмоль. Для приближенных расчетов $d\sigma/dC$ можно заменить

$$\Delta\sigma/\Delta C = (\sigma_2 - \sigma_1)/(C_2 - C_1),$$

тогда

$$\Gamma = (-C_2/RT) (\sigma_2 - \sigma_1)/(C_2 - C_1). \quad (\text{VII.5})$$

При адсорбции на границе раздела твердое тело — жидкость из-за невозможности опытного определения поверхностного натя-

жения количество адсорбированного вещества рассчитывают по изменению концентрации раствора. Зависимость количества вещества, адсорбированного 1 г адсорбента, от равновесной концентрации при постоянной температуре выражается эмпирической формулой Фрейндлиха

$$x/m = aC^{1/n}, \quad (\text{VII.6})$$

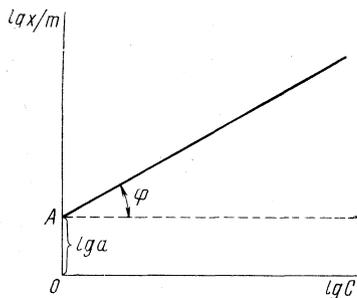


Рис. 18. Изотерма адсорбции в логарифмических координатах

где x — количество адсорбированного вещества, г; m — количество адсорбента, г; C — концентрация раствора при достижении равновесия; a и $1/n$ — постоянные величины, определяемые опытным путем. Постоянная $1/n$ для многих адсорбентов и адсорбируемых веществ колеблется в пределах от 0,1 до 0,5. Константа a зависит от природы адсорбируемого вещества и изменяется в широких пределах. Постоянные a и $1/n$ можно определить графически. Логарифмируя (VII.6), получаем уравнение прямой

$$\lg(x/m) = \lg a + 1/n \lg C. \quad (\text{VII.7})$$

Определив значение x/m при двух концентрациях и построив график в логарифмических координатах, определяют константы a и $1/n$ (рис. 18):

$$\lg a = OA; \quad 1/n = \operatorname{tg} \varphi.$$

Пример 1. Определить суммарную площадь поверхности частиц, если при дроблении 1 г серы получают частицы: а) кубической формы с длиной ребра 10^{-5} см; б) частицы шарообразной формы с поперечником $2 \cdot 10^{-6}$ см. Плотность серы $2,07$ г/см³.

Решение. 1. Используем формулу (VII.2):

$$S'_0 = 6/l = 6/10^{-5} = 6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1};$$

1 г серы занимает объем $1/2,07 = 0,4831$ см³. Суммарная площадь поверхности частиц равна

$$S_1 = 6 \cdot 10^5 \cdot 0,4831 = 2,9 \cdot 10^5 \text{ см}^2 = 29 \text{ м}^2.$$

2. Для частиц шарообразной формы используем (VII.3):

$$S'_0 = 3/r = 3 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}.$$

Общая площадь поверхности всех частиц

$$S_2 = 3 \cdot 10^6 \cdot 0,4831 = 1,45 \cdot 10^6 \text{ см}^2 = 145 \text{ м}^2.$$

Пример 2. Определить число частиц, образующихся при раздроблении $0,2$ см³ ртути на правильные кубики с длиной ребра $8 \cdot 10^{-6}$ см. Плотность ртути равна $13,546$ г/см³.

Решение. Рассчитаем массу $0,2$ см³ ртути

$$m_{\text{Hg}} = 0,2 \cdot 13,546 = 2,709 \text{ г}.$$

Определяем объем одной частицы:

$$v = l^3 = (8 \cdot 10^{-6})^3 = 5,12 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3.$$

Масса одной частицы будет равна

$$5,12 \cdot 10^{-16} \cdot 13,546 = 6,94 \cdot 10^{-15} \text{ г.}$$

Число частиц

$$N = \frac{2,709}{6,94 \cdot 10^{-15}} = 3,9 \cdot 10^{14}.$$

Пример 3. Определить поверхностный избыток (кмоль/м²) при 10° С для раствора, содержащего 50 мг/л пеларгоновой кислоты C₈H₁₇COOH. Поверхностное натяжение исследуемого раствора 57,0 · 10⁻³ Н/м.

Решение. По табл. 3 приложения находим $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ при 10° С: $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}^{10^\circ} = 74,22 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Определяем концентрацию кислоты в растворе $C_2 = 0,05/158$ кмоль/м³, $C_1 = 0$

$$\Gamma = - \frac{0,05}{158 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 283} \frac{57,0 \cdot 10^{-3} - 74,22 \cdot 10^{-3}}{0,05/158} = 7,318 \cdot 10^{-9} \text{ кмоль/м}^2.$$

Так как $\Gamma > 0$, то адсорбция положительна.

Пример 4. К 100 см³ раствора уксусной кислоты различной концентрации при 20° С добавили по 3 г активированного угля. Количество кислоты до и после адсорбции определяли титрованием 50 см³ раствора 0,1 н. NaOH. Определить соотношение x/m для каждого из растворов, используя данные титрования:

Объем NaOH, израсходованный на титрование до адсорбции, см ³ . . .	5,5	10,6	23,0
Объем NaOH, израсходованный на титрование после адсорбции, см ³ .	1,2	3,65	10,2

Решение. Определяем нормальность, титр и содержание CH₃COOH (г) в 100 см³ раствора до и после адсорбции.

До адсорбции:

$$N_1 = \frac{5,5 \cdot 0,1}{50} = 0,0111; \quad T_1 = \frac{N_1 60}{1000} = 0,00066 \text{ г/см}^3;$$

$$C_1^0 = T_1 100 = 0,0660 \text{ г (в 100 см}^3 \text{ раствора);}$$

$$N_2 = \frac{10,6 \cdot 0,1}{50} = 0,0212; \quad T_2 = \frac{N_2 60}{1000} = 0,001272 \text{ г/см}^3;$$

$$C_2^0 = T_2 100 = 0,1272 \text{ г;}$$

$$N_3 = \frac{23 \cdot 0,1}{50} = 0,0460; \quad T_3 = \frac{N_3 60}{1000} = 0,00276 \text{ г/см}^3;$$

$$C_3^0 = T_3 100 = 0,2760 \text{ г.}$$

После адсорбции:

$$N'_1 = \frac{1,2 \cdot 0,1}{50} = 0,0024; \quad T'_1 = \frac{N'_1 \cdot 60}{1000} = 0,000144 \text{ г/см}^3;$$

$$C_1 = T'_1 \cdot 100 = 0,0144 \text{ г (в } 100 \text{ см}^3 \text{ раствора);}$$

$$N'_2 = \frac{3,65 \cdot 0,1}{50} = 0,0073; \quad T'_2 = \frac{N'_2 \cdot 60}{1000} = 0,000438 \text{ г/см}^3;$$

$$C_2 = T'_2 \cdot 100 = 0,0438 \text{ г;}$$

$$N'_3 = \frac{10,2 \cdot 0,1}{50} = 0,0204; \quad T'_3 = \frac{N'_3 \cdot 60}{1000} = 0,001224 \text{ г/см}^3;$$

$$C_3 = T'_3 \cdot 100 = 0,1224 \text{ г.}$$

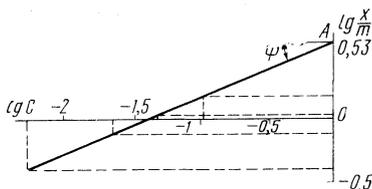


Рис. 19. Графическое определение констант a и $1/n$ в уравнении Фрейндлиха

Определяем количество кислоты, поглощенное 1 г угля:

$$x_1 = C_1^0 - C_1; \quad \frac{x_1}{m} = \frac{C_1^0 - C_1}{3} = \frac{0,0660 - 0,0144}{3} = 0,0172 \text{ г;}$$

$$x_2 = C_2^0 - C_2; \quad \frac{x_2}{m} = \frac{C_2^0 - C_2}{3} = \frac{0,1272 - 0,0438}{3} = 0,0278;$$

$$x_3 = C_3^0 - C_3; \quad \frac{x_3}{m} = \frac{C_3^0 - C_3}{3} = \frac{0,2760 - 0,1224}{3} = 0,0512 \text{ г.}$$

Пример 5. По опытным данным, полученным при изучении адсорбции углем бензойной кислоты из раствора ее в бензоле при 25°C , определить графически константы a и $1/n$ в уравнении Фрейндлиха:

C , ммоль/см ³	0,006	0,025	0,053	0,118
x/m ммоль/г	0,44	0,78	1,04	1,44

Решение. Находим логарифмы C и x/m :

$\lg C$		$\lg \frac{x}{m}$	
$\lg 0,006 = \bar{3},7782$	$-2,2218$	$\lg 0,44 = \bar{1},6435$	$-0,3565$
$\lg 0,025 = \bar{2},3979$	$-1,6021$	$\lg 0,78 = \bar{1},8921$	$-0,1079$
$\lg 0,053 = \bar{2},7243$	$-1,2757$	$\lg 1,04 = 0,0170$	$+0,0170$
$\lg 0,118 = \bar{1},0719$	$-0,9281$	$\lg 1,44 = 0,1584$	$+0,1584$

Строим график (рис. 19) в координатах $\lg x/m - \lg C$ (округляем значения логарифмов до сотых). Отрезок OA представляет собой $\lg a$ в уравнении (VII.6), а $1/n$ является $\lg \varphi$. Из графика следует, что $\lg a = 0,53$, следовательно, $a = 3,4$; $\varphi = 22^\circ$; $\lg \varphi = 0,4040$; $1/n \approx 0,4$. Для данного случая уравнение (VII.6) можно записать так: $x/m = 3,4 C^{0,4}$.

ЗАДАЧИ

742. Вычислить суммарную площадь поверхности 2 г платины, раздробленной на правильные кубики с длиной ребра 10^{-6} см. Плотность платины $21,4$ г/см³.

743. Вычислить суммарную площадь поверхности 1 г золота, раздробленного на правильные кубики с длиной ребра $5 \cdot 10^{-7}$ см. Плотность золота $19,3$ г/см³.

744. Зо́ль ртути состоит из частиц шарообразной формы диаметром $6 \cdot 10^{-6}$ см. Чему равна суммарная площадь поверхности частиц, образовавшихся из $0,5$ см³ ртути?

745. Допуская, что в коллоидном растворе серебра каждая частица представляет собой куб с длиной ребра $4 \cdot 10^{-6}$ см и плотностью $10,5$ г/см³, рассчитать: а) сколько коллоидных частиц может получиться из $0,1$ г серебра; б) чему равна общая площадь поверхности всех серебряных частиц.

746. Зо́ль ртути состоит из шариков диаметром $6 \cdot 10^{-6}$ см. Чему равна: а) суммарная площадь поверхности частиц; б) общее число частиц в растворе при дроблении 1 г ртути? Плотность ртути $13,546$ г/см³.

747. Раствор коллоидной камфоры содержит в 1 см³ 200 млн. шариков камфоры диаметром около 10^{-4} см. Подсчитать общую площадь поверхности частиц камфоры в 200 см³ такого раствора.

748. Определить поверхностный избыток (кмоль/м²) для водных растворов фенола при 20°C на основании приведенных данных:

Концентрация фенола, кмоль/м ³ . . .	0,0156	0,0625
Поверхностное натяжение, Н/м . . .	$58,2 \cdot 10^{-3}$	$43,3 \cdot 10^{-3}$ *

749. Определить поверхностный избыток (кмоль/м²) для водных растворов изовалерьяновой кислоты при 15°C , пользуясь следующими данными:

Концентрация кислоты, кмоль/м ³ . .	0,0312	0,25
Поверхностное натяжение, Н/м . .	$57,5 \cdot 10^{-3}$	$35,0 \cdot 10^{-3}$ *

750. Определить поверхностный избыток (кмоль/м²) для 20%-ного раствора H_2SO_4 при 18°C , если поверхностное натяжение этого раствора $75,2 \cdot 10^{-3}$ Н/м, а воды — $73,05 \cdot 10^{-3}$. Плотность раствора серной кислоты $1,143$ г/см³.

751. Определить поверхностный избыток (кмоль/м²) для 20%-ного раствора едкого натра при 20°C , если поверхностное натяжение этого раствора $85,8 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Плотность раствора едкого натра $1,219$ г/см³ *.

752. Определить поверхностный избыток (кмоль/м²) при 15°C для водного раствора, содержащего 29 г/л ацетона, если поверхностное натяжение раствора $59,4 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

753. К 100 см³ раствора уксусной кислоты различной концентрации при 22°C добавили по 3 г активированного угля. Количество кислоты в растворе до и после адсорбции определяли титрованием

* Поверхностное натяжение воды найти в табл. 3 приложения.

0,1 н. NaOH. Определить x/m для каждого раствора кислоты и построить график в логарифмических координатах, используя данные

Количество кислоты, взятое для титрования до и после адсорбции, см ³	Количество 0,1 н. NaOH, израсходованное на титрование кислоты до адсорбции, см ³	Количество 0,1 н. NaOH, израсходованное на титрование кислоты после адсорбции, см ³
25,0	22,45	14,4
10,0	18,25	13,45
5,0	18,3	14,8

754. Определить графически константы a и $1/n$ в уравнении изотермы адсорбции Фрейндлиха ($t=25^\circ\text{C}$), если

C , ммоль/см ³ . . .	0,018	0,031	0,062	0,126
x/m	0,467	0,624	0,801	1,11

Адсорбируемое вещество CH_3COOH , адсорбент — кровяной уголь.

755. При изучении адсорбции уксусной кислоты кровяным углем были получены следующие данные ($t=25^\circ\text{C}$):

C , ммоль/см ³ . . .	0,268	0,471	0,882
x/m	1,55	2,04	2,48

Определить графически константы a и $1/n$ в уравнении изотермы адсорбции Фрейндлиха.

756. По уравнению Фрейндлиха вычислить равновесную концентрацию уксусной кислоты, если 1 г угля адсорбирует 3,76 ммоль CH_3COOH . Константа $a=2,82$; $n=2,44$.

757. При изучении адсорбции ацетона древесным активированным углем при 20°C были получены следующие данные:

Концентрация ацетона в растворе, ммоль/л . . .	2,34	14,65	88,62	177,69	268,97
Количество адсорбированного ацетона 1 г угля, ммоль/г	0,208	0,618	1,50	2,08	2,88

Графически определить постоянные a и $1/n$ уравнения изотермы адсорбции Фрейндлиха и рассчитать количество ацетона, адсорбируемое 1 г угля при равновесной концентрации ацетона 125 ммоль/л.

758. Площадь поверхности 1 см³ активированного угля равна 1000 м². Какой объем аммиака при н. у. может адсорбировать 125 мм³ активированного угля, если вся поверхность полностью покрыта мономолекулярным слоем аммиака? Условно можно считать, что поперечное сечение молекулы NH_3 представляет квадрат с длиной стороны $2 \cdot 10^{-8}$ см и что при полном заполнении поверхности соседние молекулы касаются друг друга.

759. Активная площадь поверхности древесного угля достигает 1000 м² на 1 г угля. Рассчитать, сколько фосгена COCl_2 (мг) по-

глотится 10 м^2 угля, если 1 г угля адсорбирует 440 см^3 газа при н. у.?

760. Активная площадь поверхности 1 г силикагеля составляет 465 м^2 . Рассчитать, сколько молекул брома поглощается 1 см^2 поверхности адсорбента при адсорбции на 10 г силикагеля 5 мг брома.

761. На поверхность воды было нанесено $0,0061 \text{ г}$ олеиновой кислоты $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, растворенной в бензоле. После испарения бензола олеиновая кислота равномерно распределилась по поверхности воды. Площадь поверхности мономолекулярного слоя кислоты составляла 3610 см^2 . Определить площадь поперечного сечения молекулы олеиновой кислоты (см^2).

Глава VIII

КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

30. Строение коллоидных частиц

Коллоидная частица имеет сложное строение. В центре частицы находится ядро, представляющее собой скопление большого количества молекул или атомов вещества, образующего золь. На поверхности ядра из дисперсионной среды адсорбируются ионы того или иного знака. Совокупность ядра с адсорбированными на поверхности ионами называется коллоидной частицей или гранулой. Обычно адсорбируются главным образом ионы, в составе которых находятся элементы или атомные группировки, имеющиеся в веществе ядра частицы (правило Пескова — Фаянса). Ионы, адсорбирующиеся на поверхности ядра и обуславливающие величину и знак электрического заряда частицы, называются потенциалопределяющими ионами. Они образуют так называемый неподвижный слой ионов. Ионы противоположного знака (противоионы) частично адсорбируются на поверхности ядра частицы (т. е. входят в состав неподвижного слоя), а частично располагаются в жидкости вблизи гранулы (диффузный или подвижный слой ионов). Совокупность гранулы с диффузным облаком противоионов называется мицеллой.

При написании формул мицелл необходимо учитывать, какие ионы присутствуют в растворе и какие из них могут адсорбироваться ядром частицы в соответствии с правилом Пескова — Фаянса.

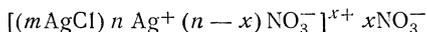
Пример. Для получения золя хлорида серебра смешали 15 см^3 $0,025 \text{ н.}$ KCl с 85 см^3 $0,005 \text{ н.}$ AgNO_3 . Написать формулу мицеллы полученного золя.

Решение. Определяем, какой из растворов взят в избытке:

$$\text{число мг-экв KCl } 15 \cdot 0,025 = 0,375 \text{ мг-экв,}$$

$$\text{число мг-экв AgNO}_3 85 \cdot 0,005 = 0,425 \text{ мг-экв.}$$

В растворе имеется избыток AgNO_3 . Ядром коллоидных частиц золя AgCl будут адсорбироваться преимущественно ионы Ag^+ и частично ионы NO_3^- . Формула мицеллы золя хлорида серебра будет

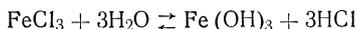


ЗАДАЧИ

762. Золь иодида серебра получен при постепенном добавлении к 20 см^3 0,01 н. раствора KI 15 см^3 0,2%-ного раствора нитрата серебра. Написать формулу мицеллы образовавшегося золя и определить направление движения частиц его в электрическом поле. Плотность раствора нитрата серебра принять равной единице.

763. Какой объем 0,005 н. AgNO_3 надо прибавить к 20 см^3 0,015 н. KI , чтобы получить положительный золь иодида серебра? Написать формулу мицеллы.

764. Золь гидроксида железа (III) получен при добавлении к 85 см^3 кипящей дистиллированной воды 15 см^3 2%-ного раствора хлорида железа (III). При этом соль частично подвергается гидролизу:



Написать возможные формулы мицелл золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, учитывая, что при образовании частиц гидроксида железа (III) в растворе присутствовали следующие ионы: Fe^{3+} , FeO^+ , H^+ , Cl^- .

765. Золь бромидов серебра получен смешиванием 25 см^3 0,008 н. KBr и 18 см^3 0,0096 н. AgNO_3 . Определить знак заряда частиц и составить формулу мицеллы золя.

766. Свежеосажденный осадок гидроксида алюминия обработали небольшим количеством соляной кислоты, недостаточным для полного растворения осадка. При этом образовался золь $\text{Al}(\text{OH})_3$. Написать формулу мицеллы золя гидроксида алюминия, учитывая, что в электрическом поле частицы золя перемещаются к катоду.

767. Какие объемы 0,029% (масс. доли, %) раствора NaCl и 0,001 н. AgNO_3 надо смешать, чтобы получить незаряженные частицы золя AgCl ? Плотность раствора NaCl принять равной единице.

768. Золь сульфата бария получен смешиванием равных объемов растворов нитрата бария и серной кислоты. Одинаковы ли были исходные концентрации электролитов, если в электрическом поле гранулы перемещались к аноду? Написать формулу мицеллы золя.

769. При длительном стоянии сероводородной воды в результате окисления H_2S кислородом воздуха образуется сера в коллоидном состоянии. Написать формулу мицеллы золя серы и определить знак заряда ее частиц. Каким методом получен золь?

770. При пропускании избытка сероводорода в подкисленный соляной кислотой раствор соли мышьяка (III) образовался золь трехсернистого мышьяка. Написать формулу мицеллы золя и определить знак заряда его частиц.

771. Зо́ль ферроцианата меди был получен при действии на соль меди (II) избытком раствора $K_4[Fe(CN)_6]$. Составить формулу мицеллы зо́ля.

772. Зо́ль диоксида олова образовался в результате действия небольшого количества соляной кислоты на станнат калия. Написать формулу мицеллы зо́ля.

773. Зо́ль серы был получен добавлением 5 см^3 раствора серы в спирте к 10 см^3 дистиллированной воды. Каким методом получен зо́ль? Чем объясняется, что в проходящем свете зо́ль имеет красно-оранжевый оттенок, а в отраженном — голубоватый?

774. Объясните, почему при взбалтывании бензола с водой наблюдается быстрое расслаивание жидкостей, а при взбалтывании этих же жидкостей в присутствии щелочного мыла ($C_{17}H_{35}COONa$) получается устойчивая эмульсия. Какую роль играют молекулы мыла? Каким методом получена эмульсия? Дайте схему капли эмульсии бензола в воде.

31. Коагуляция. Порог коагуляции

Процесс укрупнения коллоидных частиц в результате их слипания, приводящий в конечном итоге к выпадению вещества в осадок или к образованию студней, называется коагуляцией. Коагуляцию можно вызвать повышением температуры, добавлением электролитов, прибавлением к зо́лю другого зо́ля с противоположным по знаку зарядом частиц (взаимная коагуляция). Для начала явной (т. е. различимой глазом) коагуляции необходимо прибавить к зо́лю некоторое минимальное количество электролита c , называемое порогом коагуляции. При концентрациях электролита, меньших порога, коагуляция протекает в скрытом состоянии. Коагуляцию вызывают те из ионов прибавляемого электролита, заряд которых противоположен по знаку заряду коллоидных частиц. Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующей способностью иона P :

$$P = 1/c. \quad (\text{VIII.1})$$

Коагулирующее действие иона в значительной степени зависит от величины его заряда. Чем больше заряд коагулирующего иона, тем сильнее выражена его коагулирующая способность и тем меньше порог коагуляции (правило Шульце — Гарди). На коагулирующую способность ионов одинакового заряда влияет гидратация ионов. Чем больше гидратация, тем больше порог коагуляции и ниже коагулирующая способность иона. Порог коагуляции у золей невелик и выражается в ммоль/л или в мг-экв/л.

Пример. В три колбы налито по 100 см^3 зо́ля $Fe(OH)_3$. Чтобы вызвать явную коагуляцию зо́ля, потребовалось добавить в первую колбу $10,5 \text{ см}^3$ 1 н. KCl, во вторую — $62,5 \text{ см}^3$ 0,01 н. Na_2SO_4 , в третью — $37,0 \text{ см}^3$ 0,001 н. Na_3PO_4 . Вычислить пороги коагуляции и определить знак заряда частиц зо́ля.

Решение. Определяем, сколько мг-экв KCl содержится в $10,5 \text{ см}^3$ 1 н. KCl:

$$10,5 \cdot 1 = 10,5 \text{ мг-экв KCl.}$$

Общий объем раствора (золь + раствор электролита)

$$100 + 10,5 = 110,5 \text{ см}^3.$$

Вычисляем порог коагуляции (мг-экв на 1 л золя) для KCl

$$c_{\text{KCl}} = (10,5/110,5) \cdot 100 = 95 \text{ мг-экв/л.}$$

Аналогично рассчитываем пороги коагуляции для Na_2SO_4 и Na_3PO_4 :

$$62,5 \cdot 0,01 = 0,625 \text{ мг-экв } \text{Na}_2\text{SO}_4,$$

$$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = (0,625/162,5) \cdot 1000 = 3,8 \text{ мг-экв/л,}$$

$$37,0 \cdot 0,001 = 0,037 \text{ мг-экв } \text{Na}_3\text{PO}_4,$$

$$c_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = (0,037/137) \cdot 1000 = 0,27 \text{ мг-экв/л.}$$

Электролиты KCl, Na_2SO_4 и Na_3PO_4 содержат катионы одинакового заряда, а заряд их анионов различен. Чем заряд аниона больше, тем порог коагуляции становится меньше. Самый наименьший порог коагуляции и, следовательно, высшая коагулирующая способность у ионов PO_4^{3-} . На основании полученных данных можно сделать вывод, что частицы золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ заряжены положительно.

ЗАДАЧИ

775. Написать формулы мицелл зольей: $\text{Al}(\text{OH})_3$, стабилизированного AlCl_3 и SiO_2 , стабилизированного H_2SiO_3 . Для какого из указанных зольей лучшим коагулятором является раствор FeCl_3 или Na_2SO_4 ?

776. Написать формулу мицеллы золя золота, стабилизированного KAuO_2 . У какого из электролитов: NaCl , BaCl_2 , FeCl_3 — порог коагуляции будет иметь наименьшую величину?

777. Золь хлорида серебра получен смешением равных объемов 0,0095 М KCl и 0,012 н. AgNO_3 . Какой из электролитов: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или MgSO_4 — будет обладать наименьшей коагулирующей способностью?

778. Пороги коагуляции электролитов (ммоль/л) для данного золя оказались равными:

$$c_{\text{KNO}_3} = 50,0; \quad c_{\text{MgCl}_2} = 0,717; \quad c_{\text{AlCl}_3} = 0,093;$$

$$c_{\text{NaCl}} = 51,0; \quad c_{\text{MgSO}_4} = 0,810; \quad c_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = 0,095.$$

Определить знак заряда частиц золя.

779. Пороги коагуляции электролитов для золя AgI (ммоль/л):

$$c_{\text{KCl}} = 256,0; \quad c_{\text{Ba}(\text{NO}_3)_2} = 6,0; \quad c_{\text{Al}(\text{NO}_3)_3} = 0,067;$$

$$c_{\text{KNO}_3} = 260,0; \quad c_{\text{Sr}(\text{NO}_3)_2} = 7,0.$$

Определить знак заряда частиц золя и вычислить коагулирующую способность каждого из электролитов.

780. К 100 см^3 0,03% (масс. доли, %) раствора хлорида натрия добавлено 250 см^3 0,001 н. AgNO_3 . Для получения коагуляции к полученному золю хлорида серебра добавлены следующие электро-

литы: KBr , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2CrO_4 , MgSO_4 , AlCl_3 . Какой из добавленных электролитов имеет наименьший порог коагуляции: наименьшую коагулирующую способность?

781. Золь иодида серебра получен смешением равных объемов растворов иодида калия и нитрата серебра. Пороги коагуляции c для различных электролитов и данного золя имеют следующие значения (ммоль/л):

$$c_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 315; \quad c_{\text{NaCl}} = 300; \quad c_{\text{MgCl}_2} = 320,$$

$$c_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = 0,6; \quad c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 20; \quad c_{\text{AlCl}_3} = 330.$$

У какого из электролитов: KI или AgNO_3 — концентрация больше? Дайте обоснованный ответ.

782. Для изучения явления коагуляции были взяты золь $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и 0,01 н. K_2SO_4 . Раствор электролита разбавили водой в соответствии 1:1, 1:2, 1:4, 1:6, 1:7, 1:8, 1:15. В семь пробирок отмерили по 10 см³ золя и добавили по 5 см³ соответствующего разбавленного раствора K_2SO_4 , взболтали, дали постоять. При этом наблюдали:

Разбавление	1:1	1:2	1:4	1:6	1:7	1:8	1:15
Коагуляция	осадок	осадок	осадок	осадок	муть	—	—

Вычислить порог коагуляции для K_2SO_4 (г-экв/л).

783. Для положительного золя $\text{Al}(\text{OH})_3$ коагулирующими ионами являются анионы. Пороги коагуляции солей с однозарядными анионами близки между собой и составляют в среднем 10,69 ммоль/л. Соли с двухзарядными анионами имеют тоже близкие между собой пороги коагуляции 0,200 ммоль/л. Во сколько раз коагулирующая способность двухзарядных анионов больше однозарядных?

784. Коагуляция отрицательного золя трехсернистого мышьяка вызывается катионами. Пороги коагуляции для электролитов KNO_3 , MgCl_2 и AlCl_3 соответственно равны 50,0; 0,72; 0,93 ммоль/л. Как относятся между собой коагулирующие способности катионов разной валентности?

785. Золи каких веществ: гидроксида железа (III), кремниевой кислоты, трехсернистого мышьяка, иодида серебра (положительный золь), иодида серебра (отрицательный золь) следует смешать, чтобы произошла взаимная коагуляция?

786. Для очистки водопроводной воды от взвешенных частиц глины и песка добавляют небольшое количество сульфата алюминия. Почему в этом случае наблюдается более быстрое оседание частиц? Дайте обоснованный ответ.

787. К 5 см³ золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ для начала явной коагуляции необходимо добавить один из следующих растворов: 4 см³ 3 н. KCl ; 0,5 см³ 0,01 н. K_2SO_4 ; 3,9 см³ 0,0005 н. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Вычислить пороги коагуляции и определить, у кого из электролитов наибольшая коагулирующая способность?

788. В три колбы налито по 50 см³ золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Чтобы вызвать коагуляцию золя, потребовалось добавить в первую колбу

5,30 см³ 1 н. KCl, в другую— 31,5 см³ 0,01 н. Na₂SO₄, в третью— 18,7 см³ 0,001 н. Na₃PO₄. Вычислить пороги коагуляции электролитов и определить знак заряда золя.

789. Какое количество 0,01 М K₂Cr₂O₇ (см³) нужно добавить к 1 л золя Al(OH)₃, чтобы вызвать его коагуляцию? Порог коагуляции 0,63 ммоль/л.

32. Явление электрофореза

Явление перемещения частиц золя в электрическом поле к электроду, знак которого противоположен знаку заряда частиц, называется электрофорезом. Наблюдая электрофоретическое движение частиц, можно установить знак заряда частиц, а также определить электрокинетический потенциал (ζ -потенциал), от которого зависит устойчивость золя. Расчет ζ -потенциала производят по формуле (для частиц цилиндрической формы)

$$\zeta = 4\pi\eta u / \varepsilon H, \quad (\text{VIII.2})$$

где η — вязкость среды; u — электрофоретическая скорость частицы; ε — диэлектрическая проницаемость; H — градиент потенциала; его вычисляют по уравнению

$$H = E/l; \quad (\text{VIII.3})$$

E — э. д. с.; l — расстояние между электродами. Для частиц сферической формы используют формулу

$$\zeta = 6\pi\eta u / \varepsilon H. \quad (\text{VIII.4})$$

Величина электрокинетического потенциала зависит от концентрации ионов электролитов в растворе и от их заряда. Чем больше концентрация электролита, тем меньше толщина диффузной части двойного электрического слоя и тем меньше ζ -потенциал. Когда все ионы диффузного слоя перейдут в адсорбционный, $\zeta = 0$.

Пример. Электрокинетический потенциал частиц гидрозоля 50 мВ. Приложенная внешняя э. д. с. 240 В, а расстояние между электродами 40 см. Вычислить электрофоретическую скорость частиц золя, если форма их цилиндрическая. Вязкость воды 0,001 Па·с, а диэлектрическая проницаемость среды 81.

Решение. Из формулы (VIII.2) $u = \zeta \varepsilon H / 4\pi\eta$. По формуле (VIII.3) $H = E/l = 240/0,4 = 600$ В/м,

$$u = \frac{0,05 \cdot 81 \cdot 600}{4 \cdot 3,14 \cdot 0,001} \frac{1}{9 \cdot 10^9} = 2,15 \cdot 10^{-5} \text{ м/с.}$$

($1/9 \cdot 10^9$ — коэффициент, выражающий диэлектрическую проницаемость ε в единицах системы СИ, Ф/м.)

ЗАДАЧИ

790. При каких условиях отсутствует направленное движение коллоидных частиц в электрическом поле?

791. В каком направлении будут перемещаться в электрическом поле частицы золь Fe(OH)₃, кремниевой кислоты, трехсернистого

мышьяка, а также частицы смеси равных объемов положительного и отрицательного золей бромида серебра?

792. Вычислить электрофоретическую скорость частиц золя трехсернистого мышьяка, если ζ -потенциал частиц равен 89,5 мВ; разность потенциалов между электродами 240 В, расстояние 20 см; вязкость 0,001 Па·с; диэлектрическая проницаемость 81. Формулу частиц принять цилиндрической.

793. Вычислить электрофоретическую скорость частиц глины если ζ -потенциал частиц 48,8 мВ. Разность потенциалов между электродами равна 220 В, а расстояние между ними 44 см, вязкость 10^{-3} Па·с, диэлектрическая проницаемость 81. Форма частиц сферическая.

794. Вычислить электрофоретическую скорость частиц золя золота, если градиент потенциала равен 1000 В/м, а ζ -потенциал составляет 58 мВ. Вязкость среды $1,14 \cdot 10^{-3}$ Па·с, а диэлектрическая проницаемость 81. Частицы имеют цилиндрическую форму.

795. Вычислить градиент потенциала, если ζ -потенциал частиц золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ равен 52,5 мВ, электрофоретическая скорость частиц $3,74 \cdot 10^{-4}$ см/с. Вязкость среды $1,005 \cdot 10^{-3}$ Па·с, а диэлектрическая проницаемость 81. Форма частиц цилиндрическая.

796. Вычислить ζ -потенциал частиц золя As_2S_3 , если при изменении электрофоретической скорости частиц приложенная внешняя э. д. с. равна 240 В, расстояние между электродами 30 см, перемещение частиц за 10 мин 14,36 мм. Диэлектрическая проницаемость 81, вязкость $1,005 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Форма частиц цилиндрическая.

797. Электрофорез золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$ происходил при следующих условиях: градиент потенциала 500 В/м, перемещение частиц за 10 мин на 12 мм, диэлектрическая проницаемость равна 81, вязкость — $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Вычислить ζ -потенциал частиц золя. Форма частиц сферическая.

798. Вычислить ζ -потенциал частиц золя $\text{Fe}(\text{OH})_3$, используя следующие данные опыта: внешняя э. д. с. 200 В, расстояние между электродами 22 см, смещение границы золя происходит на 2 см за 15 мин. Диэлектрическая проницаемость 81, вязкость $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Форму частиц считать сферической.

799. Вычислить ζ -потенциал частиц суспензии, если электрофоретическая скорость их равна $1,99 \cdot 10^{-4}$ см/с. Падение потенциала составляет 0,57 В/см. Диэлектрическая проницаемость равна 81, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3}$ Па·с. Частицы считать цилиндрической формы.

800. Вычислить ζ -потенциал частиц глины, если при градиенте потенциала 10 В/см частицы проходят 5 делений шкалы за 5 с (60 делениям шкалы соответствует 1 мм). Вязкость среды 0,001 Па·с, диэлектрическая проницаемость равна 81. Форма частиц сферическая.

ЛИТЕРАТУРА

- Балаш В. А.** Задачи по физике и методы их решения. — М.: Просвещение, 1974.
- Бесков С. Д.** Технохимические расчеты. — М.: Высшая школа, 1966.
- Гамеева О. С.** Физическая и коллоидная химия. — М.: Высшая школа, 1974.
- Казанская А. С., Скобло В. А.** Расчеты химических равновесий. — М.: Высшая школа, 1974.
- Киреев В. А.** Краткий курс физической химии. — М.: Химия, 1969.
- Киреев В. А.** Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. — М.: Химия, 1975.
- Киселева Е. В., Каретников Г. С., Кудряшов И. В.** Сборник примеров и задач по физической химии. — М.: Высшая школа, 1970.
- Лабутин А. А.** Краткие сведения о международной системе единиц измерения (СИ). — Киев: Вища школа, 1975.
- Ляликов Ю. С.** Задачник по физико-химическим методам анализа. — М.: Химия, 1972.
- Рабинович О. М.** Сборник задач по технической термодинамике. — М.: Машиностроение, 1973.
- Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. — Л.: Химия, 1974.

Характеристики некоторых газов *

Газ	Химическая формула	Молекулярная масса	Плотность при нормальном давлении, кг/м ³	Молярный объем, м ³ /кмоль	Константы уравнения Ван-дер-Ваальса	
					a, Дж×м ³ /кмоль	b, м ³ /кмоль
Азот	N ₂	28,02	1,25156	22,402	0,1363	0,0385
Пероксид азота	N ₂ O ₄	92,02	4,1126	22,370	—	—
Аммиак	NH ₃	17,03	0,7708	22,094	0,423	0,0373
Аргон	Ar	39,94	1,7809	22,4	0,137	0,0375
Ацетилен	C ₂ H ₂	26,02	1,1791	22,14	0,437	0,0512
Воздух	—	28,96	1,2928	22,4	0,135	0,0366
Водород	H ₂	2,01	0,08987	22,429	0,0284	0,0219
Водяные пары	H ₂ O	18,02	1,00	22,12	0,555	0,0326
Гелий	He	4,0	0,178	22,4	0,00345	0,0237
Оксид азота (IV)	NO ₂	46,01	2,055	22,37	0,645	0,0532
Оксид азота (I)	N ₂ O	44,02	1,9778	22,26	0,365	0,0416
Кислород	O ₂	32,00	1,42892	22,394	0,138	0,0318
Метан	CH ₄	16,03	0,7168	22,368	0,228	0,0428
Оксид азота (II)	NO	30,01	1,3402	22,391	0,144	0,0296
Оксид углерода	CO	28,0	1,2504	22,397	0,148	0,0394
Пропилен	C ₃ H ₆	42,08	1,915	22,00	—	—
Диоксид серы	SO ₂	64,07	2,9266	21,89	0,676	0,0565
Сероводород	H ₂ S	34,09	1,5392	22,16	0,545	0,0520
Диоксид углерода	CO ₂	44,00	1,9769	22,26	0,365	0,0427
Хлор	Cl ₂	70,92	3,214	22,366	0,659	0,0562
Хлористый водород	HCl	36,47	1,6392	22,29	0,370	0,0408
Этан	C ₂ H ₆	30,03	1,3565	21,16	—	—
Этилен	C ₂ H ₄	28,05	1,2606	22,26	0,455	0,0572

* Для равновесного состояния.

Таблица 2

Коэффициенты сжимаемости ($z_c = p_c/RT$) газов в зависимости от приведенных давления p и температуры t

t	Коэффициенты сжимаемости при приведенных давлениях									
	10	15	20	25	30	35	40			
1,0	1,22	1,78	2,24	2,80	—	—	—			
1,1	1,21	1,70	2,04	2,67	—	—	—			
1,2	1,20	1,65	2,04	2,52	—	—	—			
1,3	1,20	1,59	1,98	2,38	—	—	—			
1,4	1,20	1,56	1,92	2,30	—	—	—			
1,6	1,20	1,51	1,81	2,13	2,44	2,76	3,01			
1,8	1,20	1,48	1,74	2,01	2,29	2,56	2,80			
2,0	1,20	1,44	1,68	1,94	2,17	2,40	2,64			
2,5	1,20	1,40	1,58	1,78	1,97	2,16	2,32			
3,0	1,20	1,36	1,52	1,68	1,84	2,00	2,14			
3,5	1,20	1,34	1,48	1,60	1,74	1,88	2,00			
4,0	1,20	1,32	1,43	1,54	1,66	1,78	1,88			
5,0	1,20	1,30	1,39	1,47	1,57	1,66	1,74			
6,0	1,16	1,24	1,34	1,40	1,50	1,58	1,66			
7,0	1,14	1,20	1,29	1,36	1,43	1,50	1,57			
8,0	1,13	1,18	1,26	1,32	1,37	1,44	1,50			
9,0	1,12	1,16	1,22	1,28	1,34	1,39	1,44			
10,0	1,10	1,15	1,20	1,25	1,30	1,35	1,40			
15,0	1,07	1,10	1,15	1,19	1,22	1,26	1,30			
20,0	1,06	1,08	1,11	1,14	1,17	1,20	1,22			

Таблица 3

Поверхностное натяжение σ воды (на границе с влажным воздухом)

Температура, °C	$\sigma \cdot 10^3$, Н/м
0	75,64
5	74,92
10	74,22
15	73,49
20	72,75
21	72,59
22	72,44
23	72,28
24	72,13
25	71,97
30	71,18
40	69,56
50	67,91
60	66,18
70	64,42
80	62,61

Энтальпии газов при различных температурах и нормальном давлении

t, °C	Энтальпии, кДж/кмоль										
	H ₂	O ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O H ₂ S	NH ₃	NO	SO ₂	C ₂ H ₄
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
100	2 900	2 983	2 870	2 880	3 920	3 660	3 320	3 620	2 900	4 240	4 300
200	5 820	6 010	5 800	5 840	8 120	7 940	6 760	7 560	5 900	8 700	9 720
300	8 750	9 160	8 800	8 820	12 560	12 800	10 330	11 800	8 860	13 380	15 500
400	11 670	12 360	11 820	11 930	17 250	18 200	14 020	16 340	12 100	19 100	25 140
500	14 650	15 640	14 980	15 100	22 200	24 180	17 850	21 170	15 300	23 680	31 200
600	17 620	19 000	18 150	18 300	27 300	30 540	21 740	26 200	18 550	28 600	45 300
700	20 630	22 400	21 350	21 590	32 600	37 400	25 800	31 580	21 900	33 900	50 100
800	23 700	25 860	24 820	24 900	38 000	44 600	29 960	37 100	25 700	39 400	61 000
900	27 670	29 400	28 000	28 200	43 700	52 300	34 200	45 400	28 720	45 400	72 800
1000	29 800	32 900	31 300	31 700	49 200	60 100	38 500	53 700	32 000	50 500	85 500
1100	33 000	36 600	34 700	35 100	55 100	68 500	43 000	60 500	35 700	56 400	99 400
1200	36 200	40 200	37 900	38 600	61 000	77 000	47 500	67 000	39 200	62 100	113 600
1300	39 300	43 400	41 600	42 000	66 800	86 000	52 200	73 800	42 000	67 900	129 000
1400	42 600	47 606	45 100	45 600	72 700	94 800	56 800	80 500	45 000	73 800	145 000
1500	45 800	51 000	48 600	49 200	78 600	103 800	61 700	87 000	48 000	79 500	162 000
1600	49 200	54 700	52 200	52 600	84 600	113 200	66 700	93 000	51 000	85 400	
1700	52 600	58 400	55 700	56 400	90 800	122 800	71 700	100 000	54 000	91 100	
1800	55 900		59 600		96 500		76 700	107 000	57 000	96 500	
1900	59 400		63 100		102 000		82 000	114 000	60 000	102 000	
2000	63 100		66 500		108 000		87 000	121 000	63 000	108 000	
2500	81 900		84 000		142 000		124 800	158 000	81 000	142 000	
3000	101 300		101 600		176 000		162 200	200 000	101 000	176 500	
3500	120 200		120 200		221 000		208 000		120 200		
4000	139 300		141 000		261 000		260 000		139 300		

Таблица 5

Энергия связи некоторых элементов при 25° С
и нормальном давлении

Связь	Энергия связи, кДж/моль	Связь	Энергия связи, кДж/моль
H—H	430,0	C—C	262,8
H—O (в воде)	460,0	C=C	425,0
O—H (в спиртах)	418,4	C≡C	536,4
H—OH	494,0	C _{газ} → C _{алмаз}	524,0
O—O	146,5	C _{газ} → C _{граф}	525,0
O=O	490,4	C—H	358,2
C—O	374,0	C—N	224,0
C=O (в CO ₂)	702,9	C=N	352,0
O=C (в альдегидах)	660,0	C≡N	625,0
O=C (в кетонах)	652,7	C—S	226,0

Таблица 6

Термическая характеристика x для некоторых групп
атомов и типов связи

Группы атомов или типы связей	x , кДж/моль
Одинарная связь C—C	0
Двойная связь C=C	87,9
Тройная связь C≡C	213,4
Фенильная группа R—C ₆ H ₅	100,4
Спиртовая группа R—CH ₂ OH	50,2
Простые эфиры R—O—R	87,9
Альдегидная группа R—CHO	75,3
Кетогруппа R—CO—R	50,2
Кислотная группа в одноосновной кислоте R—COOH	0
Кислотные группы в двухосновной кислоте HOOC—R—COOH	12,6

Таблица 7

Криоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	Т. зам., °С	E_3	Растворитель	Т. зам., °С	E_3
Анилин	—6	5,87	Нитробензол	5,7	6,9
Бензол	5,5	5,1	Пиридин	—42	4,97
Вода	0	1,86	Серная кислота	10,5	6,17
1,4-Диоксан	12	4,7	<i>n</i> -Толуидин	43	5,2
Камфора	178,4	39,7	Уксусная кислота		
Муравьиная кислота	8,4	2,77	та	16,65	3,9
<i>n</i> -Ксилол	13,2	4,3	Фенол	41	7,3
Нафталин	80,1	6,9	Четыреххлористый углерод	—23	2,98
Железо	1530	13,18	Циклогексан	6,5	20,2

Эбуллиоскопические константы некоторых растворителей

Растворитель	Т. кип., °С	E_k	Растворитель	Т. кип., °С	E_k
Анилин	184,4	3,69	Уксусная кисло- та	118,4	3,1
Ацетон	56	1,5		181,2	3,60
Бензол	80,2	2,57	Фенол	61,2	3,88
Вода	100,0	0,516	Хлороформ	76,7	5,3
Метилацетат	57,0	2,06	Четыреххлорн- стый углерод	77,2	2,79
Метиловый спирт	64,7	0,84	Этилацетат	115,4	2,69
Нитробензол	210,9	5,27	Пиридин	78,3	1,11
Сероуглерод	46,3	2,29	Этиловый спирт	34,5	2,00
			Этиловый эфир		

Таблица 9

Нормальные электродные потенциалы при 25° С

Электродная реакция	E^0 , В	Электродная реакция	E^0 , В
$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e$	-3,02	$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2e$	-2,84
$\text{Rb} \rightarrow \text{Rb}^+ + e$	-2,98	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e$	-2,713
$\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + e$	-2,92	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2e$	-2,38
$\text{Ba} \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2e$	-2,92	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3e$	-1,66
$\text{Sr} \rightarrow \text{Sr}^{2+} + 2e$	-2,89	$\text{Mn} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2e$	-1,05
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e$	-0,763	$\text{Bi} \rightarrow \text{Bi}^{3+} + 3e$	+0,23
$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3e$	-0,71	$\text{As} \rightarrow \text{As}^{3+} + 3e$	+0,30
$\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S} + 2e$	-0,51	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e$	+0,34
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$	-0,441	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e$	+0,52
$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2e$	-0,402	$\text{I}_2(\text{тв}) + 2e \rightarrow 2\text{I}^-$	+0,536
$\text{Tl} \rightarrow \text{Tl}^+ + e$	-0,335	$2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2e$	+0,798
$\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2e$	-0,27	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + e$	+0,799
$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e$	-0,23	$\text{Pd} \rightarrow \text{Pd}^{2+} + 2e$	+0,83
$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2e$	-0,140	$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2e$	+0,854
$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2e$	-0,126	$\text{Br}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Br}^-$	+1,066
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3e$	-0,036	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2e$	+1,2
$1/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + e$	+0,000	$\text{Cl}_2(\text{газ}) + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,358
$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 4e$	+0,050	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3e$	+1,42
$\text{Sb} \rightarrow \text{Sb}^{3+} + 3e$	+0,20	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+ + e$	+1,7
		$\text{F}_2(\text{газ}) + 2e \rightarrow 2\text{F}^-$	+2,85

Таблица 10
Подвижность ионов при 18°С

Ион	$I_a, \text{См} \times \text{Х} \times 10^{-1}$	Ион	$I_a, \text{См} \times \text{Х} \times 10^{-1}$
H ⁺	31,5	OH ⁻	17,4
Li ⁺	3,26	F ⁻	4,76
Na ⁺	4,26	Cl ⁻	6,63
K ⁺	6,37	Br ⁻	6,82
Rb ⁺	6,63	I ⁻	6,68
Cs ⁺	6,68	ClO ₃ ⁻	5,58
NH ₄ ⁺	6,36	BrO ₃ ⁻	4,90
Ag ⁺	5,32	IO ₃ ⁻	3,48
Tl ⁺	6,48	ClO ₄ ⁻	5,91
1/2 Cu ²⁺	4,53	HCOO ⁻	4,70
1/2 Mg ²⁺	4,46	CH ₃ COO ⁻	3,50
1/2 Ca ²⁺	5,04	1/2 C ₂ O ₄ ²⁻	6,22
1/2 Sr ²⁺	5,06	1/2 CO ₃ ²⁻	6,00
1/2 Ba ²⁺	5,44	1/2 CrO ₄ ²⁻	7,20
1/2 Zn ²⁺	4,50	1/2 SO ₄ ²⁻	6,87
1/2 Cd ²⁺	4,51		
1/2 Pb ²⁺	6,10		
1/2 Fe ²⁺	4,50		
1/2 Mn ²⁺	4,45		
1/2 Co ²⁺	4,50		
1/2 Ni ²⁺	4,05		
1/3 Fe ³⁺	6,10		
1/3 Al ³⁺	4,0		
1/3 Cr ³⁺	4,50		

Таблица 11
Удельная электрическая проводимость водных растворов КСl

t, °С	γ (См/м) для растворов КСl		
	1 н.	0,1 н.	0,02 н.
0	6,541	0,716	0,1522
8	7,954	0,889	0,190
10	8,320	0,934	0,1966
12	8,689	0,979	0,209
16	9,441	1,072	0,229
18	9,830	1,120	0,2399
20	10,207	1,167	0,250
24	10,984	1,264	0,271
25	11,180	1,289	0,2768

Таблица 12
Потенциалы каломельных электродов

t, °С	Потенциалы (мВ) для растворов КСl			t°, С	Потенциалы (мВ) для растворов КСl	
	Потенциалы (мВ) для растворов КСl		насыщ.		0,1 н.	1 н.
	0,1 н.	1 н.				
10	337,4	286,4	253,6	18	336,9	284,5
11	337,3	286,2	252,9	19	336,9	284,2
12	337,3	285,9	252,3	20	336,8	284,0
13	337,2	285,7	251,6	21	336,7	283,8
14	337,2	285,4	251,0	22	336,7	283,5
15	337,1	285,2	250,3	23	336,6	283,3
16	337,0	285,0	249,7	24	336,6	283,0
17	337,0	284,7	249,0	25	336,5	282,8

Логарифмы и антилогарифмы

Л о г а р и ф м ы

Числа											Пропорциональные части								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2001	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10

Числа											Пропорциональные части								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	4	3	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	4	3	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	4	3	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	4	3	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	2	4	3	4	5	6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5

Числа										Пропорциональные части									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9931	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9185	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9908	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

Антилогарифмы

Логарифмы										Пропорциональные части									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2

Лота- рифмы	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
.05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.17	1479	1483	1486	1489	1393	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	1	2	3	3	3
.21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	3	3	4	4	5

Лого- рифмы	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Пропорциональные части								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
.35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.33	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	5	5
.40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
.41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
.42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6
.43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	4	4	5	6	6
.49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	4	4	5	6	6
.50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
.51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
.56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
.59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
.60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
.61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4240	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
.67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
.68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
.69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10

Логарифмы											Пропорциональные части								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
.71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
.72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11
.73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11
.74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12
.75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
.76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
.77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
.78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
.79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13
.80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
.81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
.82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
.83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
.84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
.85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
.86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
.87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
.88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
.89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
.90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
.91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
.92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
.93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
.94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
.95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
.96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
.97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
.98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
.99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20

Ответы к задачам

1. $9,766 \text{ м}^3$. 2. $0,8392 \text{ м}^3$. 3. $2,813 \cdot 10^3 \text{ Па}$. 4. $7,8 \cdot 10^5 \text{ Па}$. 5. $1,680 \text{ м}^3$. 6. 9 л; $4 \cdot 10^3 \text{ Па}$. 7. $13,93 \text{ кг/м}^3$. 8. $4,049 \cdot 10^5 \text{ Па}$. 9. $4,424 \cdot 10^5 \text{ Па}$. 10. $14,37 \text{ кг/м}^3$. 11. $0,005554 \text{ кг}$. 12. $0,4422 \text{ кг}$. 13. $1,917 \text{ кг}$. 14. $2,432 \cdot 10^6 \text{ Па}$. 15. $1,132 \cdot 10^6 \text{ Па}$. 16. $874,6 \text{ м}^3$. 17. $82,025 \text{ раз}$. 18. $0,3628 \text{ м}^3$. 19. \approx в 4,34 раза. 20. $121,7 \text{ м}^3$ за 1 с. 21. 102°С . 22. -59°С . 23. Да. 24. $\Delta p = 22170 \text{ Па}$. 25. $1,9^\circ \text{С}$. 26. $62,8^\circ \text{С}$. 27. $\Delta p = 2,09 \cdot 10^6 \text{ Па}$. 28. -99°С . 29. На $101,4^\circ$. 30. В 2,12 раза. 31. $2,752 \text{ кг/м}^3$. 32. $1,250 \text{ кг/м}^3$. 33. $0,273$. 34. 879°С . 35. $-28,8^\circ \text{С}$. 36. $93,4^\circ$. 37. 1013°С . 38. $54,63 \text{ м}^3$. 39. $79,05 \text{ м}^3$. 40. $0,7681 \text{ м}^3$. 41. Уменьшится в 1,052 раза. 42. 37170 м^3 ; 39480 м^3 . 43. $2,268 \text{ м}^3$; $0,08164 \text{ кг/м}^3$. 44. 48040 м^3 ; $0,4486 \text{ кг/м}^3$. 45. 14,11 л; $1,221 \text{ кг/м}^3$. 46. $51,1^\circ \text{С}$. 47. Увеличится \approx в 15,9 раза. 48. 121 500 Па. 49. $31,8^\circ \text{С}$. 50. -73°С . 51. $0,3021 \text{ м}^3$. 52. $3,145 \text{ м}^3$. 53. 1,794 кг. 54. 1,397 кг. 55. 140,7 г. 56. 2,986 кг. 57. \approx 92 л. 58. 3,6 л. 59. $54,36 \text{ м}^3$. 60. $0,4639 \text{ кг/м}^3$. 61. 607 г. 62. \approx 52 кг. 63. 162,6 г; $5,65 \text{ м}^3$. 64. 1,163 г. 65. Больше на 360 кг. 66. 135 100 Па. 67. 3485 Па. 68. 750 баллонов. 69. $55,5 \text{ м}^3$. 70. $206,3 \text{ м}^3$. 71. 36,8 л. 72. 627,2 л. 73. $148,4 \text{ см}^3$. 74. $127,1 \text{ м}^3$. 75. $40,77\%$. 76. $80,07\%$. 77. 1508 м³. 78. 25,98. 79. 57,95. 80. $156,0$. 81. 71,01; 2,954 кг/м³. 82. 28,03; 1,147 кг/м³. 83. 48,00; 1,869 кг/м³. 84. $8,318 \cdot 10^3 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}$; $-0,05\%$. 85. $8,312 \times 10^3 \text{ Дж/(кмоль} \cdot \text{К)}$; $0,024\%$. 86. 0,5539; 0,9674; 2,447. 87. $6,779 \cdot 10^{24}$; $1,296 \cdot 10^{-22} \text{ г}$; $3,337 \cdot 10^{22}$; $2,99 \cdot 10^{-23} \text{ г}$; $8,202 \cdot 10^{21}$; $9,638 \cdot 10^{-23} \text{ г}$. 88. $285,6 \text{ м/с}$. 89. $438,1 \text{ м/с}$. 90. $423,6 \text{ м/с}$. 91. 1755 м/с ; $308,9^\circ \text{С}$. 92. $\bar{u}_a = 685,7 \text{ м/с}$; $\bar{u} = 744,0 \text{ м/с}$; $\bar{u}/u_a = 1,085$. 93. $477,8 \text{ м/с}$. 94. 1096 м/с ; 1269°С . 95. 1904 м/с ; $64,1^\circ \text{С}$. 96. $367,2 \text{ м/с}$; $461,3 \text{ м/с}$; $539,2 \text{ м/с}$; $\bar{u}_1 : \bar{u}_2 : \bar{u}_3 = 1 : 1,256 : 1,469$. 97. $\bar{u}_{\text{H}_2} / \bar{u}_{\text{Cl}_2} = 5,93$; 98. $\bar{u}_{\text{вм}} = 583,4 \text{ м/с}$; $\Delta = 3,4 \text{ м/с}$ ($0,6\%$). 99. $962,0 \text{ м/с}$; 2168°С . 100. $\bar{u}_6 / \bar{u}_7 = 1,09$. 101. 798°С . 102. $-58,9^\circ \text{С}$. 103. На $19,1^\circ$. 104. $601,6^\circ \text{С}$. 105. На $104,4^\circ$. 106. $16,4^\circ \text{С}$; $-27,2^\circ \text{С}$. 107. 310 100 Па, 311 800 Па. Расхождение \approx в 0,055%. 108. $5,066 \times 10^{16} \text{ Па}$; $5,327 \cdot 10^6 \text{ Па}$. Ближе к опытной величине результат по уравнению Ван-дер-Ваальса. 109. $3,29 \cdot 10^6 \text{ Па}$; $3,10 \cdot 10^6 \text{ Па}$. Расхождение на 5,78%. 110. $8,50 \cdot 10^6 \text{ Па}$; $7,865 \cdot 10^6 \text{ Па}$. Больше на 7,47%. 111. 7 420 820 Па; 6 651 000 Па. Расхождение на 10,37%. 112. $204,2^\circ \text{С}$. 113. $85,9^\circ \text{С}$. 114. $0,04887 \text{ м}^3$. 115. $0,06963 \text{ м}^3$. 116. $0,03465 \text{ м}^3$. 117. $914,1 \text{ кг/м}^3$; $0,9141 \text{ кг}$. 118. $325,4 \text{ кг/м}^3$; $0,1627 \text{ кг}$. 119. 105 900 Па; 170 500 Па; 276 400 Па. 120. 64 340 Па; 36 450 Па; 100 790 Па. 121. 1268 м^3 ; 208 м^3 ; 3524 м^3 ; 189,9 Па; 31,30 Па; 527,7 Па; $P_{\text{общ}} = 748,9 \text{ Па}$. 122. 641 м^3 ; $335,2 \text{ м}^3$; 3024 м^3 ; 42,47 Па; 22,23 Па; 200,3 Па; $P_{\text{общ}} = 265 \text{ Па}$. 123. 35 330 Па; 46 330 Па; 43,26 л; 56,74 л; 124. 4,962 л; 1,038 л. 125. 1353 м^3 ; 1276 м^3 ; 371 м^3 . 126. $7,667 \cdot 10^4 \text{ Па}$; $3,60 \cdot 10^4 \text{ Па}$; $11,2 \cdot 10^4 \text{ Па}$; 5,12 л; 2,40 л; 7,48 л; $P_{\text{общ}} = 2,247 \cdot 10^3 \text{ Па}$. 127. 35 970 Па; 41 990 Па; 13 590 Па; 3,14 л; 3,67 л; 1,19 л; $P_{\text{общ}} = 91550 \text{ Па}$. 128. 83 120 Па. 129. $3,228 \cdot 10^6 \text{ Па}$; $1,153 \cdot 10^6 \text{ Па}$. 130. 62 773 Па. 131. 116 600 Па. 132. 10,15 л. 133. 10,44 л. 134. 67 790 Па; 16767,5 Па. 135. 79124,7 Па; 21227,6 Па; 942,3 Па; 30,4 Па. 136. 309 460 Па. 137. 2,788 моль; 78,12 г. 138. 98,13 кг. 139. 0,3662 кг; H_2 10,70; CO 15,75; CO_2 12,37; O_2 2,40; CH_4 39,08; N_2 13,13; C_2H_4 6,57. 140. 11,88 кг. 141. 81,94 кг; 7,218; 2,406 кмоль/м³. 142. Об. доли, %; 68,10; 23,60; 8,30; б) 69002,3 Па; 23912,7 Па; 8410,0 Па; в) 10,11 м³. 143. $1,330 \text{ кг/м}^3$. 144. 76,80; 18,73; 3,10; 1,37; 10137,6 Па; 2472,4 Па; 409,2 Па; 180,8 Па. 145. Об. доли, %; 20,80; 5,07; 0,84; 0,38; 1,46; 71,45; 21075,6; 5137,2; 851,1; 385,1; 1479,3; 72396,7 Па. 146. $25,0 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$; табл. значение $25,04 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$. 147. $50,77 \cdot 10^{-3}$; $36,56 \cdot 10^{-3}$; $26,40 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$. 148. $23,23 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$. 149. $3,88 \cdot 10^{-4} \text{ м}$. 150. Уменьшилось в 1,215 раза. 151. $21,84 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$. 152. Уменьшилось в 1,54 раза. 153. 0,470 Н/м. 154. $4,063 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$. 155. $6,24 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. 156. $2,953 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$. 157. Увеличится в 1,64 раза. 158. Увеличится в 2,56 раза. 159. Увеличится в 1,36 раза. 160. 44 020 Дж/моль; 357,7 Дж/г. 161. 31 820 Дж/моль; 206,9 Дж/г. 162. 29 050 Дж/моль; 381,6 Дж/г; 9540 кДж. 163. 98,19; 89,88 кДж/(кмоль·К); 1,092. 164. 36,22; 27,91 кДж/(кмоль·К); 1,298. 165. 30,03 кДж/(кмоль·К); 1,037 кДж/(кг·К); 21,45 кДж/(кмоль·К);

0,7405 кДж/(кг·К); $C_p=29,82$ кДж/(кмоль·К). 166. 747,8 Дж/(кг·К); 935 Дж/(м³·К). 167. 1667 кДж. 168. 1905 кДж. 169. 35 750 Дж. 170. 419,1 кДж. 171. $-5,122 \cdot 10^4$ кДж. 172. $-1,474 \cdot 10^5$ кДж. 173. 1907 кДж. 174. 21 540 кДж. 175. -2349 кДж. 176. -100400 кДж. 177. 38370 кДж. 178. $-42 290$ кДж. 179. $1,272 \cdot 10^5$ кДж. 180. $-75 780$ кДж. 181. 39,62 Дж/(моль·К). 182. 0,5091 кДж/(кг·К). 183. 1,927 кДж/(кг·К). 184. 1,002 кДж/(кг·К). 185. 93,27 кДж/(кмоль·К). 186. 33,85 кДж/(кмоль·К); 1,511 кДж/(м³·К). 187. 48,48 кДж/(кмоль·К); 2,164 кДж/(м³·К); 1,728 кДж/(кг·К). 188. 37,26 кДж/(кмоль·К); 0,8465 кДж/(кг·К). 189. 22,18 кДж/(кмоль·К); 0,7916 кДж/(кг·К); 0,9902 кДж/(м³·К). 190. 1,316 кДж/(м³·К). 191. 1,425 кДж/(м³·К). 192. 0,9263 кДж/(кг·К). 193. 0,99 кДж/(кг·К); 0,92 кДж/(кг·К). 194. 0,94 кДж/(кг·К); 0,96 кДж/(кг·К). 195. 72,60; 75,68 кДж/(кмоль·К) (отличие на 4,06%). 196. 0,533 кДж/(кг·К) (меньше на 1,66%). 197. 3,642 кДж/(кг·К). 198. 4,123 кДж/(кг·К). 199. 0,3614 кДж/(кг·К) (отличие на 0,22%). 200. 0,4596 кДж/(кг·К) (отличие на 0,57%). 201. 187,8 кДж. 202. 16,02 кДж. 203. 72,92 кДж. 204. $-135,62$ кДж. 205. 1888 кДж. 206. 491,7 кДж. 207. 106 кДж. 208. 593,9 кДж. 209. 8210 Дж. 210. 7550 Дж. 211. 3540 Дж. 212. -7257 Дж. 213. -1603 Дж. 214. $6,426 \cdot 10^5$ Па; $-938,7$ кДж. 215. 0,8112 м³; 6,195 м³; 1690 кДж. 216. 1,663 м³; $1,257 \cdot 10^6$ Па. 217. 385,1 кДж. 218. -8303 Дж. 219. 471 кДж; 229,5°С. 220. $A_T=1957$ кДж; $A_Q=840$ кДж; $v_2'=5$ м³; $v_2''=1,635$ м³. 221. 89 371 кДж. 222. $1,654 \cdot 10^6$ кДж. 223. $-103 140$ кДж. 224. 69 200 кДж. 225. 867,7 кДж. 226. 26 685 кДж. 227. 11 210 кДж. 228. 21 411 кДж. 229. 4955 Дж; 2477 Дж; -2477 Дж; -4955 Дж. 230. 3716 Дж; 4955 Дж; 4955 Дж. 231. -6427 Дж; 12 854 Дж. 232. 72,47 кДж/моль. 233. 43,78 кДж/моль. 234. 819,67 кДж/моль. 235. 5166,84 кДж/моль. 236. 1364,8 кДж/моль. 237. 2412,09 кДж на 2 моль РН₃. 238. $-245,3$ кДж на 2 моль С₂Н₆. 239. $-63,4$ кДж/моль. 240. $-120,9$ кДж/моль. 241. $-86,84$ кДж/моль. 242. $-43,20$ кДж/моль; $-43,66$ кДж/моль. 243. $-298,4$ кДж/моль; $-40,83$ кДж/моль. 244. $-98,82$ кДж/моль. 245. 1230,7 кДж. 246. 523,95 кДж; 171,94 кДж. 247. 148,43 кДж/моль. 248. 150,68 кДж/моль. 249. 592,8 кДж. 250. 2530 кДж. 251. $5,893 \cdot 10^5$ кДж. 252. $-5,531 \cdot 10^5$ кДж. 253. $-15 320$ кДж. 254. $-11,80$ кДж. 255. 1279 кДж; 0,2361 м³. 256. $-52,20$ кДж/моль. 257. 120,4 кДж/моль. 258. 236,8 кДж/моль. 259. 44,3 кДж/моль. 260. 2196,53 кДж. 261. $-66,08$ кДж/моль. 262. $-95,8$ кДж/моль. 263. $-25,24$ кДж/моль. 264. $-17,58$ кДж/моль. 265. 66,56 кДж/моль. 266. 32,73 кДж. 267. 142,3 кДж. 268. 32,72 кДж. 269. 1941,55 кДж/моль. Отличие на 0,23%. 270. 1185,6 кДж/моль. Отличие на 0,54%. 271. 1370 кДж/моль. Отличие на 0,23%. 272. 4731,5. Отличие на 0,053%. 273. 2886,4 кДж/моль. Отличие на 0,08%. 274. $-176,27$ кДж/моль. 275. 92,57 кДж/моль. 276. 247,95 кДж/моль. 277. 98,08 кДж/моль. 278. $-45,94$ кДж/моль. 279. 46,85 кДж/моль. 280. 195 015 кДж/моль. 281. 107,9 кДж на 2 моль NH₃. 282. $-181,053$ кДж на 2 моль NO. 283. 1036,62 кДж на 2 моль H₂S. 284. 247,76 кДж/моль. Отличие на 0,25%. 285. 8,47%. 286. 72,36%. 287. 129,6 кДж; 140,4 кДж. 288. 59,82%; 117 кДж. 289. 69,61 кДж; 36,09 кДж. 290. $-118,1$ кДж. 291. 65,88%; 26,05 кДж. 292. $-36,11$ Дж/К. 293. 1032,6 Дж/К. 294. 1,307 Дж/(г·К). 295. 61,10 Дж/(кг·К). 296. $-50,07$ Дж/К. 297. 97,80 Дж/(К·моль). 298. 159,1 Дж/(моль·К). 299. 154,78 Дж/(моль·К). 300. 123,45 Дж/(кг·К). 301. $-423,82$; 56,71; $-5,17$ (Дж/К). 302. $-197,72$; 83,16; 8,46 (Дж/К). 303. 590,94 кДж/моль. Прямая реакция невозможна. 304. $\Delta G = -60,2$ кДж/моль. Протекает прямая реакция. 305. $-505,62$; $-7,51$; $-4,4$ (кДж/моль). Вторая и третья реакции протекают слабо при стандартной температуре. 306. $-102,73$ кДж/моль. 307. $-1742,9$ кДж/моль. 308. 3909 кДж. 309. 10 187 кДж. 310. $C=2$, $\Phi=3$; $C=3$, $\Phi=4$. 311. $C=4$, $\Phi=5$. 312. Не являются. 315. 1; 0; 0; 2. 316. 0; 1; 0; 2. 317. $C=1$. 318. $C=3$; $C=2$. 319. 6,876 кг. 320. о-Ксилол 0,4545 кг. 321. Кремний 2,5 кг. 322. α -фаза — твердый раствор олова в свинце в количестве 376,1 кг*. 323. 1,724 кг. 324. Фаза Mg₂Sn в количестве 285,7 г**. 334. 1) $C=1$; 3) 3Al₂O₃·2SiO₂; 5) 70,92 г 3Al₂O₃·2SiO₂ и

* При решении задачи 322 необходимо учесть, что олово входит не только в состав эвтектики, но также и в α -фазу, которая содержит 19,5% Sn.

** Учтеь, что магний входит в состав эвтектики и химического соединения Mg₂Sn.

29,08 Al₂O₃. 335. 1) $\Phi=1, C=2$; 2) $\Phi=2, C=1$; $m_{ж}:m_{тв}=1:1$; 3) SiO₂—89,8%; MgO—10,2%. 336. 1) $\Phi=3, C=0$ (α -тридимит, α -кварц, расплав); 3) Na₂O \times SiO₂; 4) 860—790°С. 337. 5) $t=1436^{\circ}\text{C}$; 6) 90,9%. 338. 3653 Па/К. 339. 2832; 2827 (Дж/г). 340. 41 320 Дж/моль; $2,293 \cdot 10^5$ кДж. 341. 3332 Па/К. 342. 379,6; 373,4 (Дж/г). 343. 7042 кДж/кг. 344. 12 760 Па. 345. $3,546 \cdot 10^5$ Па. 346. 3075 кДж; 49,55 Па. 347. 24 970 Па. Расхождение на 0,13%. 348. 10 650 Па; 11,10 кг; 0,07401 кг/м³. 349. Повысится на 0,0841°. 350. 267,5°С. 351. $8,44^{\circ}\text{C}$. 352. —1,652 см³/моль. 353. $1,397 \cdot 10^{-2}$ см³/г. 354. 20%. 355. 0,08557 М. 356. 6,753 М. 357. 20,01%. 358. 23,01%. 359. 16,93 М; 33,86 н.; 103 моль/1000 г H₂O. 360. 4,762 моль/1000 г H₂O. 361. 6,255 моль/1000 г H₂O. 362. 9,389 М; 19,24 моль/1000 г H₂O. 363. 2 моль/1000 г H₂O. 364. 0,9038; 0,0962. 365. 0,2304; 0,7696. 366. 43,22%; 5,883 моль/л; 7,761 моль/1000 г H₂O; 12,27 мол. доли. %. 367. 0,6253; 0,3747; 368. 3,295 моль/1000 г H₂O; 2,99 М; 0,056; 0,944; 19,72 (масс. доли, %). 369. 0,1918; 0,1626; 0,6456. 370. $2,017 \cdot 10^{-4}$; $2,038 \cdot 10^{-4}$; $2,065 \cdot 10^{-4}$; $2,044 \cdot 10^{-4}$. 371. $2,109 \cdot 10^{-7}$; $2,107 \cdot 10^{-7}$; $2,103 \cdot 10^{-7}$. 372. 1,746 г. 373. 28,76%. 374. 40,14%. 375. $14,35 \cdot 10^5$ Па. 376. 47 540 Па; 0,5309 л; 0,6649 г. 377. 4162 Па; 0,9592 л. 378. 0,530 л; 0,6542 г. 379. 88,13%; 11,87% (об. доли, %). 380. O₂—34,40; N₂—61,60; Ar—1,70; CO₂—2,30 (об. доли, %). 381. 95,47%; 1,47; 3,06 (об. доли, %). 382. 4,54; 0,27; 0,08; 6,42; 82,42; 6,27 (об. доли, %). 383. 1,184 г. 384. 0,9322. 385. 2,106. 386. $\approx 0,004$ г. 387. 300 г; 240 л. 388. 30 л; 2,7 г. 389. $3,959 \cdot 10^4$ Па. 390. $1,079 \cdot 10^5$ Па. 391. 99 330 Па. 392. $5,484 \cdot 10^5$ Па. 393. Раствор нафталина. 394. У мочевины в 1,57 раза. 395. Раствор сульфата алюминия. 396. $3,257 \cdot 10^5$ Па. 397. $1,822 \cdot 10^5$ Па. 398. $3,177 \cdot 10^5$ Па. 399. 33 150 Па. 400. $2,771 \cdot 10^6$ Па. 401. 60,06. 402. 93,48. 403. 342,2. 404. 60,03. 405. 179,2. 406. $\sim 0,77$ г. 407. 84,5%. 408. На 3 иона. 409. 74,2%. 410. 82,94 г. 411. $\sim 0,92$ (масс. доли, %). 412. 13,80 г. 413. 1,154 моль/л. 414. 3091 Па. 415. 9541 Па. 416. 4178 Па. 417. 19 140 Па. 418. 56 560 Па. 419. 100 700 Па. 420. 7155 Па. 421. 30,82 г. 422. ~ 7 г. 423. 98,40 г. 424. 115,7 г. 425. 93,07. 426. 61,81. 427. 121,9. 428. 70,6%. 429. 80,2%. 430. 83,9%. 431. 99 720 Па. 432. 97 340 Па. 433. 97 270 Па. 434. 8,83%. 435. 24,91%. 436. 4,244 г в 100 г насыщенного раствора. 437. 247,6 г. 438. —47,5°С. 439. Раствор глицерина. 440. $\sim 1460^{\circ}\text{C}$. 441. 1522,9°С. 442. 1450,4°С. 443. 1489°С. 444. Мп 1,64%; Fe 98,36%. 445. $\sim 1:1$. 446. —0,253°С. 447. Растворы BaCl₂, AlCl₃, Fe₂(SO₄)₃. 448. 62,18. 449. 152,2. 450. 79,29. 451. 126,8. 452. Подвергается ассоциации $M_{\text{ол}}/M_{\text{теор}}=1,455$. 453. Нафталина 31,21%; дифениламина 68,79%. 454. 87,62%. 455. 23,80%. 456. 101,51°С. 457. Растворы фруктозы, глицерина, мочевины. 458. 87,30 г. 459. Из 8 атомов (S₈). 460. 139,1. 461. $\sim 101^{\circ}\text{C}$. 462. 87,6%. 463. 44,75%. 464. 46,15%. 465. 100,61°С; 2290 Па. 466. 100,322°С; $1,592 \cdot 10^6$ Па. 467. —1,667°С. 468. 25 550 Па; 17 540 Па; 43 090 Па. 469. 6509 Па; бензола 91,77; *o*-ксилола 8,23 (мол. доли, %). 470. 25 141 Па; бензола 90,44; *n*-ксилола 9,56 (мол. доли, %). 471. 30 118 Па; бензола 81,75; этилбензола 18,25 (мол. доли, %). 472. Мол. доли, %: а) в жидкой смеси: бензола 34,93; толуола 65,07; б) в парах: бензола 63,35; толуола 36,65. 473. 91,52. 474. 119,2. 475. На 1 моль бромбензола 5,282 моль H₂O. В масс. доли, %: бромбензола 62,26, воды 37,74. 476. $n_D/n_T=13,23$. 477. $n_T/n_{\text{в.б.}}=5,44$. 478. 89692,6 Па; $n_{\text{с.с.}}/n_{\text{н.о.}}=11,16$. 479. 90,501°С; 71,20. 480. 99,14°С; нафталина 14,79. 481. 135,2 г. 487. $K_{\text{ср}}=0,3182$. 488. K — практически постоянная величина 6,112; 5,920; 6,001. 489. 46,0 г/л; 78,2 г/л. 490. 0,01169; $1,273 \cdot 10^{-3}$ моль/л. 491. 1,76 г/л. 492. а) $9,712 \cdot 10^{-3}$ моль/л; б) $3,534 \cdot 10^{-2}$ моль/л. 493. 2,688 10^{-2} г. 494. $1,684 \cdot 10^{-4}$ моль/л. 495. $K=0,219$; $n=1,66$; $C_1^{1,66}/C_2=0,219$. 496. $C_1^{0,51}/C_2=$ $=0,03558$; $M=117,6$. 497. $K_{\text{ср}}=0,03581$; $C=7,452 \cdot 10^{-2}$ г/л. 498. 97,24%; 99,95%. 499. 65,78%; 79,20%. 500. 7,062 г. 501. ~ 22 раза. 502. $\sim -0,1^{\circ}\text{C}$. 503. $v_{\text{прям}}$ увеличится в 27 раз; $v_{\text{обр}}$ в 9 раз. 504. В 125 раз. 505. В 23,3 раза. 506. $1,6 \cdot 10^{-3}$; $3,52 \cdot 10^{-4}$. 507. 5,4; 0,08439. 508. 0,1410; 0,03514. 509. 13,64 мин; 135,9 мин. 510. 3 мин 2,9 с; 10 мин 7,7 с. 511. 3 ч 48 мин. 512. 7,92%. 513. 0,02553 мг. 514. 2 ч 20,5 мин. 515. 4,49%. 516. 40 лет. 517. 47,72 мин. 518. $K_{\text{ср}}=4,12 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹; $\tau_{\frac{1}{2}}=168,3$ мин. 519. 32,87%; 4,38°. 520. 41,24%; 16,45°. 521. $K_1=0,06328$ мин⁻¹, $K_2=0,06325$ мин⁻¹ (из уравнения одномолекулярной реакции). Реакция первого порядка. 522. $0,7544$ ч⁻¹·моль⁻¹; 2 ч 39,1 мин. 523. 9 ч 2,4 мин. 524. 8,734 г. 525. 84,05 мин. Увеличится в 10 раз. 526. $K_{\text{ср}}''=$ $=11,68$ моль⁻¹·мин⁻¹; $\tau_{\frac{1}{2}}=8$ мин 33,6 с. 527. $\tau=115$ мин. Увеличится в 5 раз.

528. Порядок первый. 529. 35,62°; 41,92°. 530. 2,82·10⁻⁴. 531. 1,87. 532. 1,83; 40,66 кДж/моль. 533. 1 мин 1,4 с; 99 мин 58,2 с. 534. 51,70° С. 535. В 140,3 раза. 536. 3,862; 3,651; 3,357. 537. 43,1° С. 538. 38·10⁻³ мин⁻¹. 539. 0,1017; 0,09736. 540. 0,07615; 0,08147. (Расхождение заметное. Правило Вант-Гоффа дает приближенный результат, поскольку γ изменяется с температурой.) 541. 0,1005 мин⁻¹. 542. 6 ч 42 мин. 543. 1,503·10⁻² мин⁻¹; 459,7 мин. 544. $K_C = K_p = K_N = 1$; CO₂ 20%; H₂ 80%. 545. $K_C = 4$; $C_{\text{кисл}} = 1$ моль; $C_{\text{сеп}} = 1$ моль. 546. $K_C = 0,225$. 547. $K_C = 0,7315$. N₂ 0,5 моль; H₂ 1,5 моль. 548. $K_C = 9,603$; NO₂ 1,5 моль; 549. $K_C = 50,16$; H₂ 7,94 моль; I₂ 5,3 моль. 550. $K_C = 49,91$. 551. 8,01·10⁻⁴ Па. 552. 1,475·10⁵ Па; 0,02156 кмоль/м³. 553. 4,277·10⁻⁶. 554. 12,12. 555. 56,30. 556. $K_C = 4388$. 558. 1,825·10³. 559. $K_C = 4,495$; H₂ 59,29%; H₂O_{нар} 40,71%. 560. 2,970. 561. CO₂ и H₂ по 0,833 моль, CO 0,167 моль; H₂O 4,167 моль. 562. 62,5%; 76,9%; 87%. Равновесие смещается слева направо. 563. CO₂ и H₂ (моль): а) 1,714, б) 2,4; в) 2,857; г) 3,33. Равновесие смещается слева направо. 564. В г/л: CO 17,93; H₂O 16,04; CO₂ 15,84; H₂ 3,216. Реакция протекает в обратном направлении. 565. Кислоты и спирта по 0,535 моль; эфира 0,465 моль; H₂O 2,465 моль. 566. Кислоты 0,43; спирта 1,43; эфира и воды по 1,57 (в молях). 567. CO₂ и H₂ по 26,75; CO 13,25; H₂O 33,25. 568. 20% от исходного количества. 569. 5,74%. 570. а) H₂ 1 моль; I₂ 2 моль; HI 10 моль; б) H₂ 1,43 моль; I₂ 2,43 моль; HI 13,14 моль. 571. CO₂ 28,58%; CO 71,42%; 572. 2,975·10⁻⁴ кг. 575. 2,613·10⁻²⁰. 576. 0,6990. 585. 12,36·10³. 586. 1,368·10⁻². 587. 4,325·10⁻¹⁴. 588. 2,922. 589. 22,26. 590. $K_C = 0,3387$. 591. 755° С. 592. 896° С. 593. 3022° С. 594. 58 090 Дж/моль. 595. $\bar{Q}_p = -165,8$ кДж/моль. Примерная зависимость $\lg K_p' = -(8660/T) + 12,5$. 596. $\Delta F_T < 0$; $\Delta F_T > 0$; $\Delta F_T = 0$. 597. $\Delta G_T < 0$; $\Delta G_T > 0$. 598. $\Delta G_T > 0$. Протекает обратная реакция. 599. $\Delta F_T < 0$. Протекает прямая реакция. 600. -5177 Дж. 601. -188,5 кДж/моль. 602. -388,8 кДж/моль. 603. -194,9 кДж/моль. 604. -43,79 кДж/моль. 605. -27,04 кДж. 606. -4100 Дж/моль. 607. -18 030 Дж. Протекает прямая реакция. 608. 9,795·10³. 609. 1,567·10⁸. 610. 3,715·10²³. 611. 7,23·10⁷. 612. $\Delta G_{500}^0 = -21 878$ Дж. Реакция возможна. 613. $K_p^{1000} = 1,11 \cdot 10^3$. 614. $K_p^{600} = 25,29$. 615. 5,216 г. 616. 3,245 г. 617. Больше железа выделится из раствора FeCl₂. 618. Хлора 0,6613 г; олова 1,108 и 0,554 г. 619. 0,5356 г. 620. H₂ 0,05865 г; I₂ 7,387 г. 621. 49,64 г. 622. Уменьшится на 1,752 г. 623. Cd 5,283 г; O₂ 0,7521 г. 624. 8 ч 56 мин 7 с. 625. 25 мин 2 с. 626. 2,243 А. 627. 1,108 А. 628. ~0,63 А. 629. ~0,26 А. 630. Показания меньше на 0,0217 А. 631. 25%. 632. O₂ 1,278 л; $\tau = 26$ ч 47 мин. 633. 36,21 см³. 634. 96,10 см³. 635. 6,871 см³. 636. 75,39 см³. 637. Cu 1,067 г; H₂SO₄ 1,68·10⁻² моль. 638. 28,97 г. 639. 1 ч 13 мин 26 с. 640. 25 мин 56 с. 641. 18,32 А. 642. 2593 А·ч. 643. 85,15%. 644. 186 ч 18 мин 20 с. 645. Выделится: а) на катоде 40,12 г Hg и 11,0 г Cu; б) на аноде 26,44 г хлора. Останется в растворе 0,2539 г-экв меди и столько же хлора. 646. Выделится: а) на катоде 0,2158 г Ag и 0,2923 г Cu; на аноде 0,0896 г O₂. В растворе останется меди 0,0028 г-экв и столько же ионов NO₃⁻. 647. 3 А/дм²; 6 ч 1 мин 20 с. 648. 0,09 А/дм²; 29 ч 43 мин 20 с. 649. 2,625 А/дм²; 0,525 А/дм². 650. 0,05576А; 0,5576 А/дм². 651. Не более 18,84 А. 652. 23,51%. 653. 14 мин 20,4 с. 654. 0,000653 г/мл. 655. 0,005501 г/мл. 656. 5,328 См/м. 657. 9,804·10⁻² См/м; 9,804 См·м²·кг-экв⁻¹. 658. 0,4985 См/м; 9,97 См·м²·кг-экв⁻¹. 659. 4,861·10⁻² См/м. 660. 2,903·10⁻² См/м. 661. 12,64 См·м²·кг-экв⁻¹. 662. $\alpha = 1,35\%$; $K = 1,84 \cdot 10^{-5}$. 663. 68,63%. 664. 57,75%. 665. 50,20%. 666. 18,86 См·м²·кг-экв⁻¹; 0,6163 кг-ион/м³. 667. 0,5436 кг-ион/м³. 668. 1,4%; 2,16·10⁻⁴. 669. 0,47%; 1,63·10⁻⁵. 670. 1,48·10⁻⁷ %; 1,21·10⁻¹⁶. 671. $\alpha_1 = 21,17\%$; $\alpha_2 = 15,63\%$; $C_{\text{ОН}^-} = 1,656 \cdot 10^{-3}$ кг-ион/м³; $C_{\text{ОН}^-}'' = 2,44 \cdot 10^{-3}$ кг-ион/м³; $K_1 = 4,45 \cdot 10^{-4}$; $K_2 = 4,52 \cdot 10^{-4}$. 672. $\alpha_1 = 1,90\%$; $\alpha_2 = 3,86\%$; $\alpha_3 = 5,40\%$. Концентрация OH⁻ кг-ион/м³; 1,187·10⁻³; 6,024·10⁻⁴; 4,217·10⁻⁴. $K_1 = 2,30 \cdot 10^{-5}$; $K_2 = 2,42 \cdot 10^{-5}$; $K_3 = 2,41 \cdot 10^{-5}$. 673. $\alpha = 8,172\%$; [OH⁻] = 5,107·10⁻³ г-ион/л; $K = 4,545 \cdot 10^{-4}$. 674. $\alpha = 2,973\%$; [H⁺] = 4,645·10⁻⁴ кг-ион/м³; $K = 1,423 \cdot 10^{-5}$. 675. $K = 1,758 \cdot 10^{-5}$. 676. $\lambda_{\infty} = 23,70$ См·м²·кг-экв⁻¹. 677. 38,98 См·м²·кг-экв⁻¹. 678. 3,01 См·м²·кг-экв⁻¹. 679. 11,71 См·м²·кг-экв⁻¹. 680. 8,858 См·м²·кг-экв⁻¹. 681. $n_{\text{Ag}^+} = 0,4524$; $n_{\text{Cl}^-} = 0,5476$; $\lambda_{\infty} = 12,16$ См·м²·кг-экв⁻¹. 682. $n_{\text{K}} = 0,9241$; $n_{\text{a}} = 0,0759$; $\lambda_{\infty} = 33,86$ См·м²·кг-экв⁻¹. 683. 71,5%; 73,85%; 684. ~ -0,198° С. 685. $\alpha = 0,016$. Электрическая проводимость мала. 686. 1,116·10⁻⁵ моль/л;

$PP_{AgCl} = 1,25 \cdot 10^{-10}$. 687. $1,049 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $PP_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10}$. 688. 0,3694 г. 689. 0,285 н. 690. $m_{HCl} = 0,02771$ г; $m_{CH_3COOH} = 0,05346$ г. 691. 0,34 В. 692. —0,402 В. 693. 0,777 В. 694. —0,817 В; —0,834 В. 695. —0,528 В. 696. —0,819 В. 697. —0,824 В. 698. —1,703 В. 699. —0,209 В. 700. $a_{Co^{2+}} = 0,05232$ г-ион/л. 701. 0,148. 702. —0,413 В. 703. $2,951 \cdot 10^{-12}$ г-ион/л. Практически медь не может иметь $E < 0$. 704. 0,945 В. 705. 1,097 В. 706. 0,357 В. 707. 0,743 В. 708. 0,02355 г-ион/л. 709. 0,1796 г-ион/л. 710. 2,436 В. 711. 0,00228 г-ион/л. 712. $2,018 \cdot 10^{-4}$ г-ион/л. 713. 0,1314 г-ион/л. 714. —0,7139 В. 715. —0,7918 В. 716. —0,797 В. 717. —0,2522 В. 718. 0,02068 В. 719. 0,01457 В. 720. 0,0517 В. 721. 0,789. 722. 0,059 В. 723. 0,0089 В. 724. 5,069; $8,531 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л. 725. 8,744. 726. 1,478; $3,327 \cdot 10^{-2}$ г-ион/л. 727. $pH = 0,24$; $pOH = 13,76$. 728. 5,632; $2,333 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л. 729. 5,245; $3,758 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л. 730. 9,4. 731. 3,54. 732. 0,363 В; 0,0802 В. 733. 0,2773 В. 734. $pH = 12,46$; $pOH = 1,54$; $E = 0,979$ В. 735. $1,17 \cdot 10^{-12}$. 736. $4,69 \cdot 10^{-16}$. 737. 70,15 мг. 738. 36,5 мг. 739. $8,163 \cdot 10^7$ Дж/кмоль. 740. $A_{max} = 1,034 \cdot 10^8$ Дж/кмоль; $\Delta i = -9,504 \cdot 10^7$ Дж/кмоль; $\Delta S = 27,99$ Дж/(моль \times К); $Q = 8,341 \cdot 10^3$ кДж/кмоль. 741. $\Delta G = -2,171 \cdot 10^7$ Дж/кмоль; $\Delta i = -3,87 \times 10^7$ Дж/кмоль; $\Delta S = -57,9$ Дж/(моль \cdot К). 742. 56,08 м². 743. 62,18 м². 744. 50 м². 745. $1,488 \cdot 10^{14}$ частиц; 1,429 м². 746. 7,381 м²; $6,53 \cdot 10^{14}$ частиц. 747. 0,1256 м². 748. $\Gamma_1 = 5,973 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м²; $\Gamma_2 = 1,209 \cdot 10^{-8}$ кмоль/м². 749. $\Gamma_1 = 6,679 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м²; $\Gamma_2 = 1,607 \cdot 10^{-8}$ кмоль/м². 750. $\Gamma = -8,886 \cdot 10^{-10}$ кмоль/м². 751. $-5,346 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м². 752. $5,883 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м². 753. $x_1/m = 0,0644$ г; $x_2/m = 0,0957$ г; $x_3/m = 0,140$ г (на 1 г угля). 754. $a = 2,754$; $1/n = 0,44$; 755. $a = 2,818$; $1/n = 0,45$. 756. 2,018 ммоль/л. 757. $a = 0,1585$; $1/n = 0,50$; $x/m = 1,772$ ммоль/г. 758. 116,1 см³. 759. 19,43 мг. 760. $4,056 \cdot 10^{11}$ молекул. 761. $2,773 \cdot 10^{-16}$ см². 762. Частицы заряжены отрицательно и перемещаются к аноду. 763. Более 60 см³. 765. Отрицательный заряд. 767. $v_{NaCl}/v_{AgNO_3} = 1:4,96$ (см³). 768. $C_{H_2SO_4} > C_{Ba(NO_3)_2}$. 769. Золя получен конденсационным методом $\{mSnHS^-(n-x) \times H^+\}^{x-} xH^+$. 770. Заряд частиц отрицательный. 771. $\{mCu_2[Fe(CN)_6]_n[Fe(CN)_6]^{4-} - 4(n-x)K^+\}^{4x-} 4xK^+$. 772. $\{mSnO_2nSnO_3^{2-} - 2(n-x)K^+\}^{2x-} 2xK^+$. 776. Наименьший порог коагуляции у FeCl₃. 777. Наименьшей коагулирующей способностью обладает MgSO₄. 778. Отрицательный заряд. 779. Отрицательный заряд. Коагулирующая способность: KCl 0,0039; KNO₃ 0,003846; Ba(NO₃)₂ 0,1666; Sr(NO₃)₂ 0,1429; AlCl₃ 14,92. 780. Наименьший порог коагуляции у AlCl₃; наименьшая коагулирующая способность у KBr. 781. $C_{AgNO_3} > C_{KCl}$. 782. $4,16 \times 10^{-4}$ г-экв/л. 783. $p_2/p_1 \approx 53,5$. 784. $p_1 : p_2 : p_3 = 1 : 69,45 : 537,5$. 787. $C_{KCl} = 1333$ мг-экв/л, $C_{K_2SO_4} = 0,909$ мг-экв/л; $C_{K_4[Fe(CN)_6]} = 0,02191$ мг-экв/л. 788. $C_{KCl} = 95,85$ мг-экв/л; $C_{K_2SO_4} = 3,865$ мг-экв/л; $C_{Na_3PO_4} = 0,2721$ мг-экв/л. Заряд частиц золя положительный. 789. Более 67,23 см³. 792. $7,696 \cdot 10^{-5}$ м/с. 793. $1,165 \cdot 10^{-5}$ м/с. 794. $3,646 \cdot 10^{-5}$ м/с. 795. 998,8 В/м. 796. 41,95 мВ. 797. 83,71 мВ. 798. 51,17 мВ. 799. 48,72 мВ. 800. 34,89 мВ.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	<i>Стр.</i>
Предисловие к третьему изданию	3
Глава I. Газы и жидкости	4
1. Законы идеального газа	4
2. Уравнение состояния идеального газа	8
3. Скорость движения молекул газа	13
4. Неидеальные газы	15
5. Идеальные газовые смеси. Закон Дальтона	17
6. Жидкости	23
Глава II. Первый и второй законы термодинамики. Термохимия	27
7. Теплоемкость веществ	27
8. Первый закон термодинамики	36
9. Термохимия. Закон Гесса	42
10. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Закон Кирхгофа	54
11. Второй закон термодинамики. Термодинамические потенциалы	59
Глава III. Фазовые равновесия и растворы	66
12. Правило фаз. Расчеты с использованием фазовых диаграмм состояния	66
13. Равновесные состояния при фазовых переходах. Уравнение Клаузиуса — Клапейрона	74
14. Концентрация растворов	77
15. Растворы газов в жидкостях	79
16. Осмотическое давление растворов	83
17. Давление пара разбавленных растворов. Закон Рауля	86
18. Замерзание и кипение растворов	89
19. Перегонка жидких смесей	94
20. Закон распределения. Экстрагирование	101
Глава IV. Химическая кинетика	105
21. Закон действия масс. Реакции первого и второго порядков	105
22. Влияние температуры на скорость химической реакции. Уравнение Аррениуса	112
Глава V. Химическое равновесие	115
23. Константа химического равновесия для реакций в гомогенных и гетерогенных системах	115
24. Зависимость константы химического равновесия от температуры. Сдвиг равновесия	122
25. Уравнение изотермы химической реакции	127
Глава VI. Электрохимия	134
26. Электролиз. Законы Фарадея	134
27. Электрическая проводимость растворов. Закон разведения	139
28. Электродные потенциалы и э. д. с. гальванических элементов	147

Глава VII. Поверхностные явления	159
29. Адсорбция на границе раздела фаз	159
Глава VIII. Коллоидное состояние вещества	165
30. Строение коллоидных частиц	165
31. Коагуляция. Порог коагуляции	167
32. Явление электрофореза	170
Литература	172
Приложение	173
Ответы к задачам	185

Ольга Стефановна ГАМЕЕВА

СБОРНИК ЗАДАЧ И УПРАЖНЕНИЙ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Издание шестое, стереотипное

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *Н. В. Столярова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com

пункт меню «Где купить»

раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6
тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин

Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>

магазин электронных книг

Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 05.08.20.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 60×90¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. п. л. 12,00. Тираж 30 экз.

Заказ № 847-20.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.