

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ВЫСШЕЕ УЧЕБНОЕ ЗАВЕДЕНИЕ
«УКРАИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ЗАНЯТИЙ И САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ
ИНОСТРАННЫХ СТУДЕНТОВ-БАКАЛАВРОВ НАПРАВЛЕНИЯ
ПОДГОТОВКИ 6.051301 – «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ».
ДИСЦИПЛИНА «ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ».
РАЗДЕЛЫ «ТЕРМОДИНАМИКА», «ХИМИЧЕСКИЕ И
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ», «РАСТВОРЫ», «ЭЛЕКТРОХИМИЯ»

Утверждено на заседании кафедры
физической химии.
Протокол № 4 от 04.12.2014.

Днепропетровск ГВУЗ УГХТУ 2015

Методические указания для практических занятий и самостоятельной работы иностранных студентов-бакалавров направления подготовки 6.051301 – «Химическая технология». Дисциплина «Физическая химия». Разделы «Термодинамика», «Химические и Фазовые равновесия», «Растворы», «Электрохимия» / Сост.: Д.В. Гиренко, О.И. Касьян, Б.В. Мурашевич. – Днепропетровск: ГВУЗ УГХТУ, 2015. – 36 с.

Составители: Д.В. Гиренко, канд. хим. наук
О.И. Касьян., канд. хим. наук
Б.В. Мурашевич, канд. хим. наук

Ответственный за выпуск А.Б. Величенко, доктор химических наук

Учебное издание

Методические указания для практических занятий и самостоятельной работы иностранных студентов-бакалавров направления подготовки 6.051301 – Химическая технология. Дисциплина «Физическая химия». Разделы «Термодинамика», «Химические и Фазовые равновесия», «Растворы», «электрохимия»

Составители: ГИРЕНКО Дмитрий Вадимович
КАСЬЯН Ольга Ивановна
МУРАШЕВИЧ Богдан Валериевич

Редактор Л.М. Тонкошкур
Корректор Л.Я. Гоцуцова

Подписано к печати 24.12.14. Формат 60×84 1/16. Бумага ксерокс. Печать ризограф. Услов.-печ. лист. 1,59. Учет.-изд. лист. 1,65. Тираж 100 экз. Зак. № 64. Свидетельство ДК № 303 от 27.12.2000.

ГВУЗ УГХТУ, 49005, г. Днепропетровск-5, просп. Гагарина, 8.

Издательско-полиграфический комплекс ИнКомЦентра

Содержание

	Стр.
Домашняя задача № 1. (Термохимия. Расчет теплового эффекта реакции)	4
Пример решения домашней задачи № 1	5
Практическое задание 1 (Химическое равновесие)	6
Пример решения задания	6
Домашняя задача № 2. (Химическое равновесие. Расчет выхода продукта). Вариант 1	7
Пример решения домашней задачи № 2 (Вариант 1)	8
Домашняя задача № 2. (Химическое равновесие. Расчет выхода продукта). Вариант 2	9
Пример решения домашней задачи № 2 (Вариант 2)	10
Домашняя задача № 3 (Фазовые равновесия в однокомпонентных системах)	12
Пример решения домашней задачи № 3	13
Домашняя задача № 4 (Фазовые равновесия. Растворы)	15
Пример решения домашней задачи № 4	20
Домашняя задача № 5 (Равновесие жидкость-пар)	22
Пример решения домашней задачи № 5	28
Домашняя задача № 6 (Гальванический элемент)	30
Пример решения домашней задачи № 6	31
Вопросы для самостоятельной подготовки. Дисциплина "Физическая химия"	33
Практические задания	34
Приложение 1	35

Домашняя задача № 1. (Термохимия. Расчет теплового эффекта реакции)

Для заданной химической реакции (все вещества находятся в газообразном состоянии):

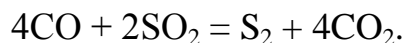
1. Рассчитать стандартный тепловой эффект реакции (ΔH^0_{298}).
2. Найти изменение коэффициентов **a, b, c, c'** для данной реакции ($\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta c'$).
3. Выразить аналитическую зависимость теплового эффекта заданной реакции от температуры $\Delta H = f(T)$.
4. Рассчитать тепловой эффект реакции при температуре T.
5. Рассчитать тепловые эффекты реакции при температуре T+100; T+200; T+300; T+400. Построить графически зависимость $\Delta H = f(T)$.

(Термодинамические данные взять в МУ № 1395 или Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.С., Равделя А.А. – Л.: Химия, 1983. – 231 с.)

№	Реакция	T, К	№	Реакция	T, К
1	$\text{CH}_4 + 3\text{Cl}_2 = \text{CHCl}_3 + 3\text{HCl}$	800	16	$\text{CHCl}_3 + 2\text{HCl} = \text{CH}_3\text{Cl} + 2\text{Cl}_2$	500
2	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1000	17	$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	600
3	$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	600	18	$\text{CH}_3\text{CHO} = \text{CH}_4 + \text{CO}$	700
4	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	700	19	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	800
5	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$	900	20	$2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$	900
6	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2 = 4\text{HCl} + \text{O}_2$	1000	21	$2\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 = \text{m-C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + \text{C}_6\text{H}_6$	1000
7	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$	800	22	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	1200
8	$2\text{NH}_3 + 3\text{SO}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_2$	1200	23	$2\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	600
9	$2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{O}_2$	1300	24	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	500
10	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1000	25	$2\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	700
11	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	1200	26	$\text{CH}_4 + 2\text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$	1100
12	$\text{CH}_4 + 2\text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HCl}$	600	27	$\text{CH}_4 + \text{I}_2 = \text{CH}_3\text{I} + \text{HI}$	500
13	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = (\text{CH}_3)_2\text{CO} + 3\text{H}_2 + \text{CO}$	500	28	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	900
14	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	700	29	$\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$	800
15	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COH} + \text{H}_2$	1100	30	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$	500

Пример решения домашней задачи № 1

Дана реакция:



Из справочника физико-химических величин выпишем термодинамические данные для участников реакции:

Вещество	$\Delta H_{f,298,i}^0$, кДж/моль	$C_p^0 = f(T)$, Дж/(моль · К)			
		a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^{-5}$
CO ₂	-393,51	44,14	9,04	-	-8,54
S ₂	128,37	36,11	1,09	-	-3,51
SO ₂	-296,9	46,19	7,87	-	-7,70
CO	-110,53	28,41	4,10	-	-0,46

1) Рассчитаем стандартный тепловой эффект реакции согласно следствию из закона Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0 &= (4 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}_2) + \Delta H_{f,298}^0(\text{S}_2)) - (4 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{CO}) + 2 \cdot \Delta H_{f,298}^0(\text{SO}_2)) = \\ &= (4 \cdot (-393,51) + 128,37) - (4 \cdot (-110,53) + 2 \cdot (-296,9)) = -409,75 \text{ кДж} = \\ &= -409750 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

2) Рассчитаем изменение коэффициентов зависимости изобарной теплоемкости веществ от температуры $C_p^0 = f(T)$ в ходе данной реакции:

$$\begin{aligned} \Delta a &= (4 \cdot a(\text{CO}_2) + a(\text{S}_2)) - (4 \cdot a(\text{CO}) + 2 \cdot a(\text{SO}_2)) = (4 \cdot 44,14 + 36,11) - (4 \cdot 28,41 + \\ &+ 2 \cdot 46,19) = 6,65; \end{aligned}$$

$$\Delta b = (4 \cdot b(\text{CO}_2) + b(\text{S}_2)) - (4 \cdot b(\text{CO}) + 2 \cdot b(\text{SO}_2)) = 5,11 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c = (4 \cdot c(\text{CO}_2) + c(\text{S}_2)) - (4 \cdot c(\text{CO}) + 2 \cdot c(\text{SO}_2)) = 0;$$

$$\Delta c' = (4 \cdot c'(\text{CO}_2) + c'(\text{S}_2)) - (4 \cdot c'(\text{CO}) + 2 \cdot c'(\text{SO}_2)) = -20,43 \cdot 10^5.$$

3) Запишем зависимость теплового эффекта данной реакции от температуры $\Delta H_T^0 = f(T)$. Подставим значение ΔH_{298}^0 и Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$ в интегральное уравнение Кирхгофа.

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta a \cdot (T - 298) + \frac{\Delta b}{2} \cdot (T^2 - 298^2) + \frac{\Delta c}{3} \cdot (T^3 - 298^3) - \Delta c' \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)$$

$$\Delta H_T^0 = -409750 + 6,65 \cdot (T - 298) + \frac{5,11 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (T^2 - 298^2) + 20,43 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)$$

4) Подставим заданную температуру $T = 700$ К и найдем тепловой эффект реакции при данной температуре ΔH_{700}^0 :

$$\begin{aligned} \Delta H_{700}^0 &= -409750 + 6,65 \cdot (700 - 298) + \frac{5,11 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot (700^2 - 298^2) + \\ &+ 20,43 \cdot 10^5 \cdot \left(\frac{1}{700} - \frac{1}{298}\right) = -409999 \text{ Дж} \end{aligned}$$

Практическое задание 1 (Химическое равновесие)

Газообразные вещества **A** и **B** вступают в реакцию по приведенному уравнению с образованием газообразного вещества **C**.

1. Выразите константу равновесия K_p для данной реакции через равновесное количество вещества **C**, которое равно x . Вещества взяты в стехиометрических количествах, а общее давление в момент равновесия равно **P**.

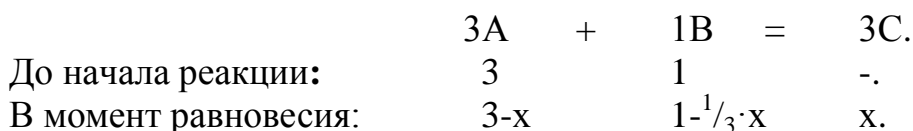
2. Рассчитайте величину K_p если $P = 10^6$ Па, а $x = 0,25$.

Вариант	Реакция	Вариант	Реакция
1	$A + B = 1/2C$	11	$2A + 1/2 B = 3C$
2	$1/2A + B = 2C$	12	$2A + 3B = 2C$
3	$3A + B = C$	13	$3A + 1/2 B = 3C$
4	$2A + 3B = 3C$	14	$3A + 1/2 B = 2C$
5	$2A + 1/2 B = 2C$	15	$1/2A + 1/2B = 2C$
6	$3A + 1/2 B = C$	16	$1/2A + 1/2B = 3C$
7	$A + 2B = C$	17	$A + 3B = 3C$
8	$A + B = 3C$	18	$3A + B = C$
9	$1/2A + B = 2C$	19	$A + 2B = 2C$
10	$1/2 A + B = 3C$	20	$A + 2B = 4C$

Пример решения задания

Дана реакция: $3A + B = 3C$.

Согласно условию задачи вещества **A** и **B** взяты в стехиометрических количествах. Это значит, что $n_{0A} = 3$ моль и $n_{0B} = 1$ моль. Обозначим равновесное количество вещества **C** через x и выразим состав равновесной смеси.



Запишем выражение константы равновесия K_n для данной реакции:

$$K_n = \frac{\bar{n}_C^3}{\bar{n}_A^3 \cdot \bar{n}_B}$$

Тогда:

$$K_n = \frac{x^3}{(3-x)^3 \cdot (1-\frac{1}{3} \cdot x)}$$

K_n связана с K_p и K_c следующими соотношениями:

$$K_p = K_n \cdot \left(\frac{P}{\sum n}\right)^{\Delta n}; \quad K_p = K_c(RT)^{\Delta n}.$$

Количество вещества в равновесной смеси составляет:

$$\sum n = 3 - x + 1 - 1/3 \cdot x + x = 4 - 1/3x,$$

$$\Delta n = 3 - (3 + 1) = -1 \text{ моль.}$$

Поскольку $\Delta n = -1$ моль, то запишем K_p , выраженное через равновесное количество вещества $C(x)$ и равновесное давление P :

$$K_p = \frac{x^3}{(3-x)^3 \cdot \left(1 - \frac{1}{3} \cdot x\right)} \cdot \left(\frac{P}{4 - \frac{1}{3}x}\right)^{-1}$$

Подставим численные значения в выражение:

$$K_p = \frac{0,25^3}{(3-0,25)^3 \cdot \left(1 - \frac{1}{3} \cdot 0,25\right)} \cdot \left(\frac{10^6}{4 - \frac{1}{3} \cdot 0,25}\right)^{-1} =$$

Домашняя задача № 2. (Химическое равновесие. Расчет выхода продукта)

Вариант 1

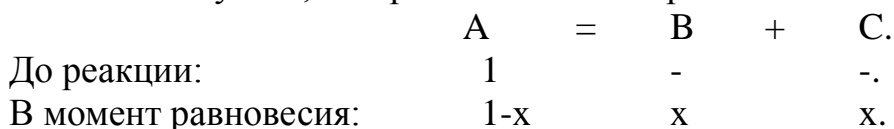
Химическая реакция $A = B + C$ протекает в газовой фазе при температуре T .

1. Выразить состав равновесной газовой смеси, если исходные вещества взяты в стехиометрических количествах, а равновесное количество одного из продуктов x .
2. Рассчитать состав равновесной смеси и выход продукта (ВП), если равновесное давление в системе P , а константа равновесия реакции при температуре T равна K_p .
3. Рассчитать константу равновесия K_c .

№	T, К	P, Па	K_p	№	T, К	P, Па	K_p
1	500	100	10	16	500	400	900
2	550	120	50	17	550	420	950
3	600	140	100	18	600	440	1000
4	650	160	150	19	650	460	10
5	700	180	200	20	700	480	50
6	750	200	250	21	750	500	100
7	800	220	300	22	800	100	150
8	850	240	350	23	850	120	200
9	900	260	400	24	900	140	250
10	950	280	450	25	950	160	300
11	1000	300	500	26	1000	180	350
12	1050	320	550	27	1050	200	400
13	1100	340	600	28	1100	220	450
14	1150	360	700	29	1150	240	500
15	1200	380	800	30	1200	260	550

Примеры решения домашней задачи № 2 (Вариант 1)

1. Исходные вещества взяты в стехиометрических количествах. Выразим состав равновесной газовой смеси для заданной реакции через равновесное количество бутена, которое обозначим через x .



Найдем суммарное количество газообразных веществ в равновесной смеси:

$$\Sigma n = 1-x+x+x = 1+x.$$

Применим закон Дальтона, и выразим парциальные давления газообразных участников реакции, учитывая, что давление в системе равно P .

Закон Дальтона: парциальное давление газа в газовой смеси равно произведению его мольной доли на общее давление:

$$P_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i} P;$$
$$P(C) = \frac{x}{1+x} P, \quad P(B) = \frac{x}{1+x} P, \quad P(A) = \frac{1-x}{1+x} P.$$

Запишем выражение константы скорости, выраженной через равновесные давления газообразных веществ K_P :

$$K_P = \frac{P(B) \cdot P(C)}{P(A)}.$$

Подставим выражения для парциальных давлений газов и упростим:

$$K_P = \frac{x \cdot x \cdot (1+x) P^2}{(1+x)(1+x)(1-x) P} = \frac{x^2 \cdot P}{1-x^2}.$$

2. Подставим в полученное выражение заданные в условии задачи величины $K_P = 6,1$; $P = 10^3$ Па и рассчитаем равновесное количество вещества В и С:

3.

$$\frac{x^2 \cdot 10^3}{1-x^2} = 6,1.$$

Решим уравнение и найдем x .

$$\begin{aligned} x^2 \cdot 10^3 &= 6,1(1-x^2); \\ x^2 \cdot 10^3 - 6,1x^2 &= 6,1; \\ 993,9x^2 &= 6,1; \\ x^2 &= \frac{6,1}{993,9} = 6,14 \cdot 10^{-3}; \\ x &= \sqrt{6,14 \cdot 10^{-3}} = 0,078 \text{ моль}. \end{aligned}$$

Вариант 2

Химическая реакция в газовой фазе протекает при температуре T .

1. Рассчитать стандартный тепловой эффект реакции (ΔH_{298}^0).
2. Рассчитать стандартное изменение энтропии реакции (ΔS_{298}^0).
3. Найти изменение коэффициентов a , b , c , c' для данной реакции (Δa , Δb , Δc , $\Delta c'$).
4. Выписать из справочника значения коэффициентов M_0 , M_1 , M_2 , M_2 уравнения Темкина-Шварцмана.
5. Найти изменение стандартной энергии Гиббса (стандартное сродство) реакции (ΔG_T^0).
6. Рассчитать значение стандартной константы равновесия реакции K^0 . Рассчитать значение константы равновесия реакции K_p .
7. Выразить состав равновесной газовой смеси, если исходные вещества взяты в стехиометрических количествах, а равновесное количество одного из продуктов x .
8. Рассчитать состав равновесной смеси, найти выход продукта, если равновесное давление в системе равно $P = 10^5$ Па.

№	Реакция	T, K	№	Реакция	T, K
1	$C_2H_5OH = CH_3COH + H_2$	500	18	$C_2H_5Cl = C_2H_4 + HCl$	1100
2	$CH_3CHO = CH_4 + CO$	600	19	$C_2H_5OH = CH_3COH + H_2$	1200
3	$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$	700	20	$CH_3CHO = CH_4 + CO$	1300
4	$CH_3OH = CHOH + H_2$	800	21	$C_2H_5OH = C_2H_4 + H_2O$	1400
5	$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$	900	22	$CH_3OH = CHOH + H_2$	1500
6	$C_3H_7OH = C_2H_5COH + H_2$	1000	23	$C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$	1000
7	$C_4H_{10} = C_4H_8 + H_2$	1100	24	$C_3H_7OH = C_2H_5COH + H_2$	1100
8	$C_3H_7OH = C_3H_6 + H_2O$	1200	25	$C_4H_{10} = C_4H_8 + H_2$	1200
9	$CH_3COOH = CH_4 + CO_2$	1300	26	$C_3H_7OH = C_3H_6 + H_2O$	1300
10	$C_3H_6 = C_3H_4 + H_2$	1400	27	$CH_3COOH = CH_4 + CO_2$	1400
11	$C_3H_8 = C_3H_6 + H_2$	1500	28	$C_3H_6 = C_3H_4 + H_2$	1500
12	$C_4H_{10} = C_4H_8 + H_2$	500	29	$C_3H_8 = C_3H_6 + H_2$	1000
13	$(CH_3)_2CO = C_2H_6 + CO$	600	30	$C_4H_{10} = C_4H_8 + H_2$	1100
14	$C_4H_9OH = C_4H_8 + H_2O$	700	31	$C_2H_5COH + H_2 = C_3H_7OH$	950
15	$C_5H_{11}OH = C_5H_{10} + H_2O$	800	32	$C_4H_8 + H_2 = C_4H_{10}$	1050
16	$C_5H_{12} = C_2H_6 + C_3H_6$	900	33	$C_3H_6 + H_2O = C_3H_7OH$	850
17	$C_4H_{10} = C_2H_6 + C_2H_4$	1000	34	$CH_4 + CO_2 = CH_3COOH$	800

Пример решения домашней задачи (Вариант 2)

Химическая реакция $C_4H_{10} = C_4H_8 + H_2$ протекает в газовой фазе при температуре **600 К**. Равновесное давление $P=10^3$ Па.

Из справочника физико-химических величин (МУ № 1395 или Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.С., Равделя А.А. – Л.: Химия, 1983. – 231 с.) выпишем термодинамические данные для участников реакции:

вещество	$\Delta H_{f,298,i}^0$, кДж/моль	$S_{298,i}^0$, Дж/мольК	$C_p^0 = f(T)$, Дж/(моль · К)			
			a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^6$	$c' \cdot 10^5$
C_4H_{10}	-126,15	310,12	18,23	303,56	-92,65	-
C_4H_8	-0,13	305,6	21,47	258,4	-80,84	-
H_2	0	130,52	27,28	3,26	-	0,5

1) Находим стандартный тепловой эффект реакции при 298 К:

$$\Delta H_{298}^0 = (1\Delta H_{f,298}^0(C_4H_8) + 1\Delta H_{f,298}^0(H_2)) - 1\Delta H_{f,298}^0(C_4H_{10}) =$$

$$= (1\text{ моль} \cdot (-0,13\text{ кДж/моль}) + 0) - 1\text{ моль} \cdot (-126,15) = +126,02\text{ кДж} = 126020\text{ Дж.}$$

2) Рассчитываем изменение энтропии при 298 К:

$$\Delta S_{298}^0 = (1S_{298}^0(C_4H_8) + 1S_{298}^0(H_2)) - 1S_{298}^0(C_4H_{10}) =$$

$$= (1\text{ моль} \cdot 305,6\text{ Дж/мольК} + 1\text{ моль} \cdot 130,52\text{ Дж/мольК}) - 1\text{ моль} \cdot 310,12\text{ Дж/мольК}$$

$$= 126\text{ Дж/К.}$$

3) Рассчитываем коэффициенты в уравнении $\Delta C_p^0 = f(T)$.

$$\Delta a = (a(C_4H_8) + a(H_2)) - a(C_4H_{10}) = 21,47 + 27,28 - 18,23 = 30,52;$$

$$\Delta b = (b(C_4H_8) + b(H_2)) - b(C_4H_{10}) = (258,4 + 3,26 - 303,56) \cdot 10^{-3} = -41,9 \cdot 10^{-3};$$

$$\Delta c = (c(C_4H_8) + c(H_2)) - c(C_4H_{10}) = (-80,84 + 0 - (-92,56)) \cdot 10^{-6} = 11,72 \cdot 10^{-6};$$

$$\Delta c' = (c'(C_4H_8) + c'(H_2)) - c'(C_4H_{10}) = (0 + 0,5 - 0) \cdot 10^5 = 0,5 \cdot 10^5.$$

4) Выписываем из справочника значения коэффициентов M_0, M_1, M_2, M_2 уравнения Темкина-Шварцмана для $T = 600$ К:

$$M_0 = 0,1962; M_1 = 0,0759 \cdot 10^3; M_2 = 0,0303 \cdot 10^6; M_2 = 0,1423 \cdot 10^{-5}.$$

5) Находим изменение стандартной энергии Гиббса (стандартное сродство) реакции (ΔG_T^0) при температуре 600 К по методу Темкина-Шварцмана:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 - T \cdot (\Delta a \cdot M_0 + \Delta b \cdot M_1 + \Delta c \cdot M_2 + \Delta c' \cdot M_2).$$

$$\text{Тогда, изменение стандартной энергии Гиббса при 600 К составляет:}$$

$$\Delta G_{600}^0 = 126020 - 600 \cdot (126) - 600 \cdot [30,52 \cdot 0,1962 + (-41,9 \cdot 10^{-3}) \cdot 0,0759 \cdot 10^3 +$$

$$11,72 \cdot 10^{-6} \cdot 0,0303 \cdot 10^6 + 0,5 \cdot 10^5 \cdot 0,1423 \cdot 10^{-5}] = 48,479 \cdot 10^3\text{ Дж}$$

6) Рассчитаем значение стандартной константы равновесия реакции K^0 :

$$K_T^0 = \exp\left(-\frac{\Delta G_T^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{48,479 \cdot 10^3 \text{ Дж}}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 600\text{К}}\right) = e^{-9,7} = 6 \cdot 10^{-5}.$$

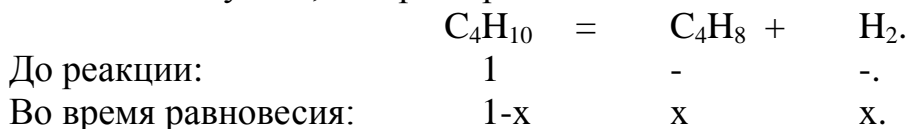
7) Рассчитаем константу равновесия K_p :

$$K_p = K^0 (101325 \text{ Па})^{\Delta n}$$

$$\Delta n = (1 + 1) - 1 = +1;$$

$$K_p = 6 \cdot 10^{-5} (101325 \text{ Па})^{+1} = 6,1 \text{ Па}.$$

8) Выразим состав равновесной газовой смеси, через равновесное количество бутена, которое примем за x .



Найдем общее количество газообразных веществ в равновесной смеси:

$$\Sigma n = 1-x+x+x = 1+x.$$

Используя закон Дальтона, выразим парциальные давления газообразных участников реакции, учитывая, что давление в системе равно P .

Закон Дальтона: парциальное давление газа в газовой смеси равняется

произведению его мольной доли и общего давления ($P_i = \frac{n_i}{\Sigma n_i} P$)

$$P(C_4H_8) = \frac{x}{1+x} P, \quad P(H_2) = \frac{x}{1+x} P, \quad P(C_4H_{10}) = \frac{1-x}{1+x} P.$$

Выразим константу равновесия K_p через равновесные давления газообразных веществ:

$$K_p = \frac{P(C_4H_8) \cdot P(H_2)}{P(C_4H_{10})}.$$

Подставим выражения для парциальных давлений газов и упростим выражение:

$$K_p = \frac{x \cdot x \cdot (1+x) P^2}{(1+x)(1+x)(1-x) P} = \frac{x^2 \cdot P}{1-x^2}.$$

Подставим в полученное уравнение найденное ранее значение K_p и данное в условии значение $P = 10^3 \text{ Па}$, откуда найдем равновесное количество C_4H_8 :

$$\frac{x^2 \cdot 10^3}{1-x^2} = 6,1.$$

Решим уравнение и найдем x :

$$x^2 \cdot 10^3 = 6,1(1-x^2);$$

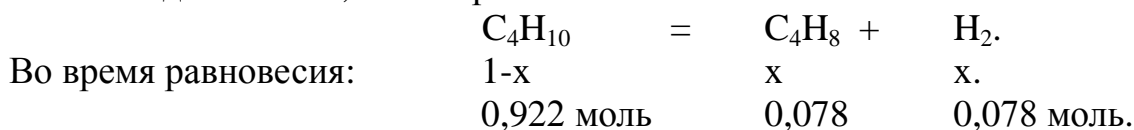
$$x^2 \cdot 10^3 - 6,1x^2 = 6,1;$$

$$993,9x^2 = 6,1;$$

$$x^2 = \frac{6,1}{993,9} = 6,14 \cdot 10^{-3};$$

$$x = \sqrt{6,14 \cdot 10^{-3}} = 0,078 \text{ моль} .$$

Следовательно, состав равновесной газовой смеси:



Рассчитаем выход продукта (C_4H_8):

$$ВП(C_4H_8) = \frac{n(C_4H_8)}{\Sigma n} 100\% = \frac{x}{1+x} 100\% = \frac{0,078 \text{ моль}}{(1+0,078) \text{ моль}} 100\% = 7,24\% .$$

Домашняя задача № 3 (Фазовые равновесия в однокомпонентных системах)

Заданная жидкость при стандартном давлении (101325 Па) кипит при температуре T_1 . При давлении P_2 данная жидкость кипит при температуре T_2 . Используя уравнение Клапейрона-Клаузиуса для двух температур:

1. Рассчитать молярную и удельную теплоту испарения данной жидкости.
2. Рассчитать температуру кипения данной жидкости при давлении P_3 .
3. Рассчитать давление (P_4), при котором температура кипения жидкости увеличится на 20°C относительно стандартной температуры кипения ($T_4 = T_1 + 20$).
4. Какое количество теплоты надо сообщить 100 г (0,1 кг) данной жидкости, чтобы превратить её в пар? Считать, что жидкость находится при температуре кипения.

Вариант	Жидкость	Формула	$T_1, ^\circ\text{C}$	$T_2, ^\circ\text{C}$	$P_2, \text{Па}$	$P_3, \text{Па}$
1	2	3	4	5	6	7
1	Анилин	$C_6H_5NH_2$	184,4	192,6	125000	185000
2	Ацетон	CH_3COCH_3	56,24	64,5	132000	190000
3	Бензиловый спирт	$C_6H_5CH_2OH$	204,7	218,6	145000	195000
4	Бензол	C_6H_6	80,1	93,8	150000	200000
5	Бутанол	C_4H_9OH	117,5	122,7	125000	205000
6	Вода	H_2O	100	120,7	202000	215000
7	Гексан	C_6H_{12}	68,95	86,2	165000	120000
8	Дибромметан	CH_2Br_2	97	118,9	195000	250000

Продолжение табл.

1	2	3	4	5	6	7
9	Дибутыловый эфир	$C_3H_7OC_3H_7$	142	160,5	160000	125000
10	Дихлорметан	CH_2Cl_2	40	55,8	170000	130000
11	Диэтиловый эфир	$C_2H_5OC_2H_5$	34,6	51,7	175000	135000
12	Изобутиловый спирт	C_4H_9OH	107,2	126,2	195000	155000
13	Масляная кислота	C_3H_7COOH	163,2	190,3	200000	160000

14	Муравьиная кислота	HCOOH	100,7	139,8	205000	165000
15	Нитрометан	CH ₃ NO ₂	101,2	128,9	215000	170000
16	н-Пентан	C ₅ H ₁₂	36,1	41,3	120000	224000
17	Пиридин	C ₅ H ₅ N	115,3	124,3	130000	125000
18	Пропанол	C ₃ H ₇ OH	97,2	104,1	135000	132000
19	Тетрахлорметан	CCl ₄	76,54	87,8	140000	145000
20	Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	110,6	122,5	145000	150000
21	Трихлорметан	CHCl ₃	61,3	73,3	150000	125000
22	Трихлоруксусная кислота	CCl ₃ COOH	195	209,2	155000	205000
23	Уксусная кислота	CH ₃ COOH	118,1	129,9	125000	125000
24	Фосген	COCl ₂	8,3	21,2	160000	165000
25	Хлорбензол	C ₆ H ₅ Cl	131,7	151,2	165000	160000
26	Циклогексан	C ₆ H ₁₂	81,4	98,6	170000	170000
27	Циклопентан	C ₅ H ₁₀	49,3	76,6	224000	175000
28	Этанол	C ₂ H ₅ OH	78,3	90,3	180000	140000
29	Этилацетат	CH ₃ COOC ₂ H ₅	77,2	97,3	185000	145000
30	Этиленгликоль	ОНС ₂ H ₄ ОН	197,3	216,2	190000	150000

Пример решения домашней задачи № 3

Дано: жидкость – Бром (Br₂); T₁ = 59,2; T₂ = 77,5; P₂ = 150000 Па; P₃ = 200000 Па.

Для решения данной задачи воспользуемся уравнением Клапейрона-Клаузиуса в интегральном виде:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right) \text{ или } \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

1. Найдем молярную и удельную теплоты испарения (кипения) заданной жидкости:

$$\Delta H_{\text{исп}} = \frac{R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{P_2}{P_1} .$$

Переведем значения температур в абсолютную шкалу

$$T_1 = 59,2 + 273 = 332,2 \text{ К};$$

$$T_2 = 77,5 + 273 = 350,5 \text{ К};$$

Рассчитаем молярную теплоту испарения жидкости:

$$\Delta H_{\text{исп}} = \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 332,2 \text{ К} \cdot 350,5 \text{ К}}{350,5 \text{ К} - 332,2 \text{ К}} \ln \frac{150000}{101325} = 20700 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Найдем удельную теплоту испарения брома, предварительно рассчитав его молекулярную массу $M(\text{Br}_2) = 160 \text{ г/моль} = 0,16 \text{ кг/моль}$:

$$\Delta H_{\text{уд}} = \frac{\Delta H_{\text{мол}}}{M} = \frac{20,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}{0,16 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}} = 129,37 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$$

2. Рассчитаем температуру кипения брома (T_3) при давлении P_3 .

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} = \frac{R}{\Delta H_{\text{исп}}} \ln \frac{P_3}{P_1}; \quad \frac{1}{T_3} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta H_{\text{исп}}} \ln \frac{P_3}{P_1}$$

$$\frac{1}{T_3} = \frac{1}{332,2 \text{ К}} - \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}}{20700 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}} \ln \frac{200000 \text{ Па}}{101325 \text{ Па}} = 2,74 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{К}}$$

$$T_3 = \frac{1}{2,74 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}} = 365,3 \text{ К}$$

3. Найдем давление (P_4) при котором температура кипения брома будет равна $T_4 = T_1 + 20 \text{ К} = 332,2 \text{ К} + 20 \text{ К} = 352,2 \text{ К}$:

$$\ln P_4 = \ln P_1 + \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{T_4 - T_1}{T_4 \cdot T_1} \right)$$

$$\ln P_4 = \ln 101325 \text{ Па} + \frac{20700 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}} \left(\frac{352,2 \text{ К} - 332,2 \text{ К}}{352,2 \text{ К} \cdot 332,2 \text{ К}} \right) = 11,95$$

При давлении $P_4 = e^{11,95} = 154817 \text{ Па}$ бром будет кипеть при температуре $352,2 \text{ К}$.

4. Для того, чтобы превратить $0,1 \text{ кг}$ брома в пар при температуре кипения необходимо затратить тепла:

$$Q = \Delta H_{\text{уд}} \cdot m = 128,37 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}} \cdot 0,1 \text{ кг} = 12,94 \text{ кДж}$$

Домашняя задача № 4 (Фазовые равновесия. Растворы)

В индивидуальном веществе (растворителе) с молекулярной массой M_1 растворена навеска неизвестного вещества. При этом образовался раствор концентрацией ω_2 , мас.%. и плотностью ρ . Давление насыщенного пара растворителя над раствором при температуре T_1 составляет P_1 .

1. Найти молекулярную массу неизвестного вещества M_2 .
2. Рассчитать молярную (m_2) и молярную (C_2) концентрации раствора;
3. Найти осмотическое давление раствора при температуре T_1 .
4. Построить графическую зависимость давления насыщенного пара от температуры над чистым растворителем в твердом и жидком состоянии по данным приведенным в таблице.
5. На график нанести линию зависимости давления насыщенного пара растворителя над раствором.
6. Найти графически величину эбуллиоскопического эффекта ($\Delta T_{\text{кип}}$) раствора при давлении P_1 .
7. Найти графически величину криоскопического эффекта ($\Delta T_{\text{зам}}$) раствора.
8. Вычислить криоскопическую и эбуллиоскопическую константы.

Вариант	Состояние				Дополнительные данные к задаче
	твердое		жидкое		
	T, К	P, Па	T, К	$P_{0.1}$, Па	
1	2	3	4	5	6
1	268	277	270	398	$M_1 = 18$ г/моль $\omega_2 = 11$ мас. % $\rho = 1000$ кг/м ³ $P_1 = 1350$ Па $T_1 = 288$ К
	269	310	273	498	
	270	350	274	536	
	272	431	277	671	
	273	498	280	837	
				1000	
			288	1400	
2	250	7674	260	23327	$M_1 = 27$ г/моль $\omega_2 = 10$ мас. % $\rho = 750$ кг/м ³ $P_1 = 38414$ Па $T_1 = 278$ К
	254	12438	265	27190	
	257	16250	270	31860	
	259	19995	278	40290	
	260	23327	282	46201	
3	55	1636	60	10533	$M_1 = 28$ г/моль $\omega_2 = 9$ мас. % $\rho = 850$ кг/м ³ $P_1 = 30440$ Па $T_1 = 69$ К
	58	3800	64	17329	
	60	7223	66	22394	
	62	11766	68	27993	
	64	17329	69	31993	
			71	39990	

1	2	3	4	5	6
4	100	4132	109	23000	$M_1 = 30$ г/моль $\omega_2 = 9$ мас.%
	104	8531	112	29653	
	107	13679	114	34738	$\rho = 1300$ кг/м ³ $P_1 = 32841$ Па $T_1 = 114$ К
	109	18736	115	37809	
	111	24981	116	41527	
	112	29653	117	46018	
5	229	133	273	4786	$M_1 = 32$ г/моль $\omega_2 = 12$ мас. % $\rho = 1590$ кг/м ³ $P_1 = 15108$ Па $T_1 = 307$ К
	248	695	283	6665	
	257	1333	298	12154	
	267	2966	307	16396	
	273	4786	313	18929	
			317	21328	
6	173	7330	190	30130	$M_1 = 34$ г/моль $\omega_2 = 10$ мас. % $\rho = 1985$ кг/м ³ $P_1 = 49000$ Па $T_1 = 208$ К
	178	11600	195	35092	
	183	16795	201	43038	
	187	23235	208	52697	
	190	30130	215	64265	
			222	76422	
7	196	101325	213	577714	$M_1 = 44$ г/моль $\omega_2 = 9$ мас. % $\rho = 1500$ кг/м ³ $P_1 = 694000$ Па $T_1 = 228$ К
	203	190461	220	648480	
	213	402360	228	740942	
	220	648480	236	851668	
			241	943210	
			245	1020620	
8	277	1550	278	1870	$M_1 = 46$ г/моль $\omega_2 = 8$ мас. % $\rho = 1210$ кг/м ³ $P_1 = 2375$ Па $T_1 = 283$ К
	278	1706	279	1992	
	279	1879	281	2250	
	280	2044	283	2569	
	281	2250	285	2932	
			288	3537	
9	232	26493	240	64751	$M_1 = 52$ г/моль $\omega_2 = 9$ мас. % $\rho = 2900$ кг/м ³ $P_1 = 91110$ Па $T_1 = 253$ К
	234	31617	246	78647	
	237	39577	248	83979	
	240	49403	249	86645	
	243	62500	253	96942	
	245	72400	254	100508	
	246	78647			

Продолжение табл.

1	2	3	4	5	6
10	378 381 383 386 389 392	7120 8169 9033 10397 11997 13997	382 388 392 395 398 401	10000 12205 13997 15290 16975 18800	$M_1 = 254$ г/моль $\omega_2 = 4$ мас. % $\rho = 3970$ кг/м ³ $P_1 = 15200$ Па $T_1 = 398$ К
11	261 265 271 278 285 293	2002 2900 5250 9574 16247 26660	281 293 302 309 313 316	17300 26660 36637 46383 53428 60640	$M_1 = 58$ г/моль $\omega_2 = 8$ мас. % $\rho = 3560$ кг/м ³ $P_1 = 33896$ Па $T_1 = 302$ К
12	183 188 194 199 204	294 586,5 1509 3000 5305	199 204 214 223 230 243	4571 5305 7570 10689 13328 20676	$M_1 = 64$ г/моль $\omega_2 = 9$ мас. % $\rho = 1590$ кг/м ³ $P_1 = 7028$ Па $T_1 = 214$ К
13	135 137 140 142 144 146	2000 2666 4200 5600 7650 10000	139 141 144 146 149 152	5600 6727 8665 10000 12663 15500	$M_1 = 68$ г/моль $\omega_2 = 8$ мас. % $\rho = 1780$ кг/м ³ $P_1 = 11600$ Па $T_1 = 149$ К
14	274 275 276 277 278	2780 3102 3524 3995 4514	276 278 281 283 287 290	4000 4514 5265 6000 7390 8930	$M_1 = 78$ г/моль $\omega_2 = 7$ мас. % $\rho = 750$ кг/м ³ $P_1 = 5600$ Па $T_1 = 283$ К
15	177,3 180 182 184 185,5	15996 19995 23994 28659 32992	180 185,5 188 191 194 197	24390 32992 37363 43979 51987 59985	$M_1 = 81$ г/моль $\omega_2 = 6$ мас. % $\rho = 1210$ кг/м ³ $P_1 = 48430$ Па $T_1 = 194$ К

Продолжение табл.

1	2	3	4	5	6
16	100	10675	112	54000	$M_1 = 83,5$ г/моль $\omega_2 = 5$ мас. % $\rho = 2160$ кг/м ³ $P_1 = 77000$ Па $T_1 = 119$ К
	102	13995	116	68649	
	105	19876	117	72782	
	107	26642	118	77980	
	112	45846	119	82646	
	116	68649	120	87711	
17	272	3322	276	4620	$M_1 = 84$ г/моль $\omega_2 = 7$ мас. % $\rho = 790$ кг/м ³ $P_1 = 5850$ Па $T_1 = 284$ К
	273	3500	279	5174	
	275	3875	282	5798	
	277	4333	284	6305	
	280	5100	286	6830	
	282	5798	288	7400	
18	378	160	383	400	$M_1 = 122$ г/моль $\omega_2 = 7$ мас. % $\rho = 1120$ кг/м ³ $P_1 = 1024$ Па $T_1 = 404$ К
	382	238	393	680	
	386	370	397	818	
	389	482	401	973	
	393	680	404	1133	
			408	1408	
19	208	20296	218	47264	$M_1 = 127,5$ г/моль $\omega_2 = 6$ мас. % $\rho = 2880$ кг/м ³ $P_1 = 59030$ Па $T_1 = 227$ К
	210	23048	224	59985	
	213	28303	227	66300	
	216	35991	230	74704	
	220	45988	233	83156	
	224	59985	235	90468	
20	335	267	348	1100	$M_1 = 128$ г/моль $\omega_2 = 8$ мас. % $\rho = 1145$ кг/м ³ $P_1 = 1219$ Па $T_1 = 358$ К
	339	352	354	1266	
	343	533	358	1400	
	348	733	364	1600	
	353	1040	369	1800	
	358	1400	374	2050	
21	233	231	244	934	$M_1 = 154$ г/моль $\omega_2 = 6$ мас. % $\rho = 1640$ кг/м ³ $P_1 = 3245$ Па $T_1 = 282$ К
	240	434	253	1319	
	246	721	270	2465	
	252	1213	282	3607	
	253	1319	290	4310	
			304	6336	

Продолжение табл.

1	2	3	4	5	6
22	418	133	491	5332	$M_1 = 174$ г/моль $\omega_2 = 5$ мас. % $\rho = 1460$ кг/м ³ $P_1 = 12000$ Па $T_1 = 523$ К
	447	667	505	8020	
	460	1333	523	13300	
	475	2666	541	20553	
	491	5332	552	26593	
			565	36145	
23	252	10950	258	22112	$M_1 = 27$ г/моль $\omega_2 = 11$ мас. % $\rho = 747$ кг/м ³ $P_1 = 34640$ Па $T_1 = 275$ К
	255	14198	260	23327	
	257	17344	263	25703	
	260	23327	267	29095	
			275	36810	
		281	45000		
24	106	12487	109	23000	$M_1 = 30$ г/моль $\omega_2 = 12$ мас. % $\rho = 1290$ кг/м ³ $P_1 = 33067$ Па $T_1 = 114$ К
	108	17326	112	29653	
	110	23000	113	32057	
	112	29653	114	35438	
			116	42067	
		117	46800		
25	180	13905	186	27117	$M_1 = 34$ г/моль $\omega_2 = 9$ мас. % $\rho = 1980$ кг/м ³ $P_1 = 56500$ Па $T_1 = 209$ К
	185	21613	190	31192	
	188	26874	195	37587	
	190	31192	202	47018	
			209	59602	
26	279	1836	280	2200	$M_1 = 46$ г/моль $\omega_2 = 8$ мас. % $\rho = 1205$ кг/м ³ $P_1 = 2300$ Па $T_1 = 282$ К
	280	2033	282	2450	
	281	2234	283	2607	
	282	2450	284	2754	
			286	3082	
27	275	7861	287	21203	$M_1 = 58$ г/моль $\omega_2 = 8$ мас. % $\rho = 3565$ кг/м ³ $P_1 = 38000$ Па $T_1 = 305$ К
	280	11570	293	26660	
	288	19016	300	33950	
	293	26660	305	40987	
			310	48840	
28	142	5816	143	7833	$M_1 = 68$ г/моль $\omega_2 = 9$ мас. % $\rho = 1780$ кг/м ³ $P_1 = 10700$ Па $T_1 = 148$ К
	143	6671	145	9243	
	145	8714	146	9997	
	146	9997	148	11758	
			150	13869	

Продолжение табл.

1	2	3	4	5	6
29	61	8342	62	13144	$M_1 = 28$ г/моль $\omega_2 = 11$ мас.% $\rho = 860$ кг/м ³ $P_1 = 27000$ Па $T_1 = 68$ К
	62	10818	64	17329	
	63	13680	65	19844	
	64	17329	67	25583	
			68	28727	
		70	35436		
30	1758	23	1832	219	$M_1 = 53$ г/моль $\omega_2 = 10$ мас.% $\rho = 680$ кг/м ³ $P_1 = 660$ Па $T_1 = 1991$ К
	1788	48	1873	300	
	1810	80	1905	387	
	1835	144	1938	486	
	1873	300	1956	573	
			1991	720	
			2040	957	

Пример решения задачи

Условие задачи. При температуре 1991 К давление насыщенного пара над растворителем составляет $P_{0,1}=720$ Па, а над 10 мас.% раствором неизвестного вещества составляет $P_1=676$ Па. Плотность раствора 680 кг/м³.

Твердое состояние		Жидкость		Дополнительные условия
T, К	p, Па	T, К	p, Па	
1758	23	1832	219	$M_1 = 52$ г/моль $\omega_2 = 15$ мас.% $\rho = 680$ кг/м ³ $P_1 = 620$ Па $T_1 = 1991$ К
1788	48	1873	300	
1810	80	1905	387	
1835	144	1938	486	
1873	300	1956	573	
		1991	720	
		2040	957	

1. Рассчитаем молекулярную массу растворенного неизвестного вещества. Для этого найдем мольную долю растворителя в растворе (x_1) по закону Рауля:

$$x_1 = \frac{P_1}{P_{0,1}} = \frac{620 \text{ Па}}{720 \text{ Па}} = 0,86.$$

Мольная доля растворителя – это отношение количества моль растворителя к суммарному количеству молей всех веществ в растворе:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{g_1 / M_1}{g_1 / M_1 + g_2 / M_2}.$$

Так как концентрация раствора составляет $\omega_2=15$ мас.%, то $g_2=15$ г, а $g_1=100-15=85$ г.

С учетом того, что молярная масса растворителя $M_1=52$ г/моль, рассчитаем молярную массу растворенного вещества:

$$M_2 = \frac{x_1 \cdot g_2 \cdot M_1}{g_1 - g_1 \cdot x_1} = \frac{0,86 \cdot 15 \text{ г} \cdot 52 \text{ г/моль}}{85 \text{ г} - 85 \text{ г} \cdot 0,86} = 57 \text{ г/моль}.$$

2. Рассчитаем молярную и молярную концентрации раствора.

Молярная концентрация – количество вещества, растворенного в 1 кг растворителя.

$$m_2 = \frac{n_2}{g_1} = \frac{g_2 / M_2}{g_1} = \frac{15 \text{ г} / 57 \text{ г/моль}}{0,85 \text{ кг}} = 3,06 \text{ моль/кг}.$$

Молярная концентрация – это количество вещества, растворенного в одном литре или 1 м³ (в системе СИ) раствора.

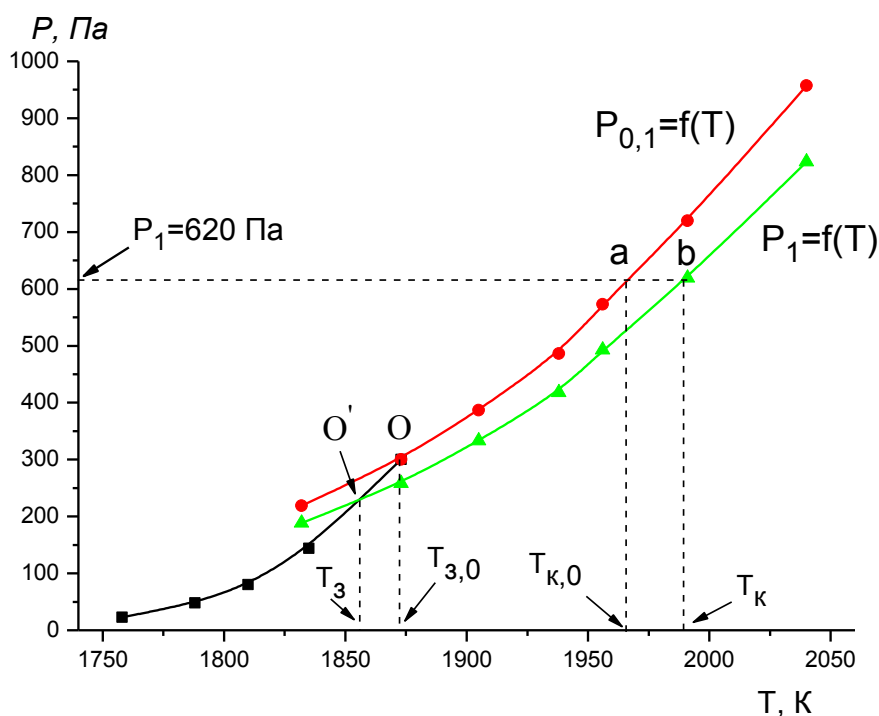
$$C_2 = \frac{n_2}{V_{\text{розчину}}} = \frac{\xi_2 / M_2}{\xi_{\text{розчину}} / \rho} = \frac{15 \text{ г} / 57 \text{ г/моль}}{0,1 \text{ кг} / 680 \text{ кг/м}^3} = 1789 \text{ моль/м}^3 .$$

3. Рассчитаем осмотическое давление этого раствора при температуре $T_1=1991 \text{ К}$ по уравнению Вант-Гоффа.

$$\pi = C_2 \cdot R \cdot T = 1789 \text{ моль/м}^3 \cdot 8,314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 1991 \text{ К} = 29613628 \text{ Па} .$$

4. Построим график зависимости давления насыщенного пара над твердым и жидким растворителем от температуры. Рассчитаем по закону Рауля ($P_1 = P_{0,1} \cdot x_1$) давление насыщенного пара растворителя над раствором и нанесем полученные значения на график. (Соединим нанесенные точки усредненными плавными линиями).

T, К	1832	1873	1905	1938	1956	1991	2040
$P_{0,1}$, Па	219	300	387	486	573	720	957
P_1 , Па	188,34	258	332,82	417,96	492,78	619,2	823,02



5. Найдем величину эбуллиоскопического эффекта для заданного раствора при давлении $P_1 = 620 \text{ Па}$. Для этого проведем на графике пунктирной линией изобару до пересечения с кривыми в точках **a** и **b**. Из точки **a** опустим проекцию на ось температур и найдем температуру кипения чистого растворителя при 620 Па - $T_{к,0}=1965,5 \text{ К}$. Из точки **b** опустим проекцию на ось температур и найдем температуру кипения раствора $T_к=1989,3 \text{ К}$.

Рассчитаем величину эбуллиоскопического эффекта:

$$\Delta T_{\text{Кип}} = T_{\text{К}} - T_{\text{К},0} = 1989,3 \text{ К} - 1965,5 \text{ К} = 23,8 \text{ К} .$$

Аналогичным образом найдем величину криоскопического эффекта:

$$\Delta T_{\text{Зам}} = T_{3,0} - T_3 = 1872,5 \text{ К} - 1855,7 \text{ К} = 16,5 \text{ К} .$$

6. Найдем эбуллиоскопическую постоянную растворителя.

$$\Delta T_{\text{Кип}} = E \cdot m_2; E = \frac{\Delta T_{\text{Кип}}}{m_2} = \frac{23,8 \text{ К}}{3,06 \text{ моль/кг}} = 7,78 \text{ К} \cdot \text{кг/моль} .$$

Найдем криоскопическую постоянную растворителя.

$$\Delta T_{\text{Зам}} = K \cdot m_2; K = \frac{\Delta T_{\text{Зам}}}{m_2} = \frac{16,5 \text{ К}}{3,06 \text{ моль/кг}} = 5,39 \text{ К} \cdot \text{кг/моль} .$$

Домашняя задача № 5 (Равновесие жидкость-пар)

Дана зависимость состава жидкой (x) и газообразной (y) фаз от температуры (T) для бинарной системы А-В при постоянном давлении P . Составы x и y выражены в массовых процентах:

1. Постройте график зависимости состава пара (y) от состава жидкой фазы (x) при $P = \text{const}$. Определите состав азеотропной смеси.
2. Постройте диаграмму кипения для заданной системы.
3. Определите температуру начала кипения жидкости, которая содержит a , мас. % компонента А (дополнительная таблица). Какой состав первых пузырьков пара? При какой температуре исчезнет последняя капля жидкости, каков ее состав?
4. На какие жидкости можно разделить жидкость исходного состава a с помощью дробной перегонки или ректификации.
5. В каком соотношении находится масса жидкой и парообразной фаз, если жидкость исходного состава a , мас. % нагреть до температуры T_1 ?
6. Рассчитать массу жидкости и массу пара (п.4), если масса системы равна 5 кг.

№	Система	Т,К	А, мас.%		Т,К	А, мас.%	
			x	y		x	y
1	2	3	4	5	6	7	8
1	А – HNO ₃ В – H ₂ O при P = 10,333·10 ⁴ Па	373	0	0	394	40,2	60,2
		379,5	8,4	0,6	391	46,5	75,9
		385	12,3	1,8	385	53	89,1
		391,5	22,1	6,6	372	61,5	92,1
		394,6	30,8	16,6	357	100	100
		394,9	38,3	38,3			
2	А – HNO ₃ В – C ₂ H ₂ O ₂ при P = 10,079·10 ⁴ Па	391,1	0	0	400,3	40	47
		395,1	10	3	393,3	50	82
		399,5	20	8	378	60	96
		401,6	33,3	34	358,3	100	100

1	2	3	4	5	6	7	8
3	А – HF В – H ₂ O при P = 10,133·10 ⁴ Па	373,6	0	0	381,7	44,4	63,3
		375,8	9,2	1,8	374,7	50,3	81
		379,8	18,9	6,4	371,9	52,2	86,2
		381,4	22,8	10,6	367,9	54,2	92,2
		383,3	27,9	17,8	359,6	58,2	95,8
		384,7	33,8	30,5	352	61,7	98,9
		385,4	35,8	35,8	306,5	87,9	99,5
		384,4	39,7	47,5	292,4	100	100
4	А – H ₂ O В – C ₅ H ₄ O ₂ при P = 10,333·10 ⁴ Па	435	0	0	371,7	30	90,5
		431,8	2	10	370,9	50	90,8
		427,8	4	19	370,9	90,8	90,8
		419	6	36	370,9	96	91,8
		395,5	8	68	371,1	98	92
		382,5	10	81,1	371,6	99	94,5
		373,6	20	89	373	100	100
5	А – H ₂ O В – n-C ₄ H ₁₀ O при P = 10,133·10 ⁴ Па	390,7	0	0	365,8	57,7	75
		384,5	3,9	26,7	366,7	98,8	80,8
		382,6	5,5	32,3	368,4	99,2	84,3
		370,9	25,7	62,9	371,7	99,7	92,9
		370,2	27,5	64,1	373	100	100
		369,3	30,5	66,2			
		366,4	50,6	74			
6	А – H ₂ O В – iso-C ₄ H ₁₀ O при P = 10,133·10 ⁴ Па	381,4	0	0	362,2	67	67
		370,8	13,5	40,1	362,5	97,5	67,2
		370,1	15	42	364,5	98,6	71,4
		369	17,2	44,6	366,4	99,1	78,2
		363,3	39,7	62,6	373	100	100
		362,5	56,4	66,6			
7	А – H ₂ O В – C ₅ H ₁₂ O (2-метил-3бутил-2-ол) при P = 10,246·10 ⁴ Па	377,5	0	0	364,3	87,5	68,1
		371	17	32	364,8	94,9	70,3
		365,3	34,2	55,3	366,4	97,7	75,7
		364,3	53,8	63,4	370	99	86
		364,2	65,5	65,5	373,3	100	100
8	А – CS ₂ В – CH ₃ COCH ₃ при P = 10,133·10 ⁴ Па	329,2	0	0	312,8	44,8	59,8
		327	1,9	8,3	312,3	53,6	62,7
		324,4	4,8	18,5	312,1	65,3	66,1
		319,6	13,4	35,1	312,3	78,9	70,5
		317	18,6	44,3	313,5	87,9	76
		314,4	29,1	52,5	316,5	96,8	88,6
		313,3	38	57,4	319,3	100	100

1	2	3	4	5	6	7	8
9	А – CH ₃ OH В – CCl ₄ при P = 10,333·10 ⁴ Па	349,7	0	0	328,7	56,6	55,2
		349,1	0,2	2	329	72,5	59,1
		345,4	0,4	12	329,4	76,4	60,3
		340,6	1,3	24,2	330,1	83,8	64,9
		335	3	38,3	331,2	88,3	69,6
		332,4	5,1	44,5	333,9	94,8	82,3
		330	12,4	50	335,8	97,9	91
		329,3	24,8	52,2	337,1	99,3	96,7
		328,8	40,1	53,7	337,7	100	100
10	А – CH ₃ OH В – C ₆ H ₆ при P = 9,670·10 ⁴ Па	351,6	0	0	329,4	24,9	59,9
		341,2	2,4	17,5	329,4	64,5	64,5
		336,9	3,6	30,1	329,9	78,5	66,6
		333,3	4,7	43,5	330,6	84,7	71,3
		331,8	5,2	48,7	331,3	90,2	77,1
		330,3	8,3	53,4	336,1	100	100
		329,8	9,2	54,6			
11	А – CH ₃ OH В – C ₆ H ₆ при P = 10,133·10 ⁴ Па	363,2	0	0	330,7	58,6	61
		342,4	2,8	31	330,6	69,5	62,5
		339,8	5	39,5	331,1	81,7	65,5
		334,4	9	48,5	332,9	90,2	73
		331	27	57,5	335,4	96,8	90
		330,8	44	58,5	336,4	98,8	94,2
					337,7	100	100
12	А – C ₂ H ₆ O В – C ₆ H ₆ при P = 1·10 ⁵ Па	342,8	0	0	341,4	62,9	50,5
		342,6	4	15,1	342	71,08	54,9
		342	15	35,3	343,3	79,8	60,6
		341,2	29,8	40,5	344,8	87,2	68,3
		340,8	42,1	43,6	347,4	93,9	78,7
		341	53,7	46,6	351,1	100	100
13	А – C ₃ H ₆ O В – CH ₃ OH при P = 10,133·10 ⁴ Па	337,7	0	0	329,1	60	65,6
		335,9	4,8	14	328,6	80	80
		333,1	17,6	31,7	328,8	95	87
		331,3	28	42	329,1	98,2	96
		330,2	40	51,6	329,5	100	100
14	А – C ₃ H ₆ O В – CHCl ₃ при P = 9,760·10 ⁴ Па	332,9	0	0	334,3	53,6	59,8
		333,3	7,9	6	333,3	61,8	69,8
		334,2	14,3	11,6	331,9	71,5	79,2
		334,8	18,6	16	331,2	77	84,8
		335,2	26,6	23,5	330,2	82,1	90,1
		335,4	39,4	39,4	329	91,5	95,4
		335	46,2	52	328,2	100	100

1	2	3	4	5	6	7	8
15	А – C ₄ H ₈ O ₂ В – CHCl ₃ при P = 1·10 ⁵ Па	334,3	0	0	332,9	75,5	83,2
		336	18,6	10,3	331,8	82,7	89
		336,8	34	31,8	330,8	89,2	93,6
		336,4	46,8	51,5	330	94,9	97,3
		335,2	57,8	65,2	329	100	100
		334	67,3	75,7			
16	А – C ₃ H ₈ O В – H ₂ O при P = 10,133·10 ⁴ Па	373	0	0	360,9	50	45,2
		368	1	11	361,3	60	49,2
		365	2	21,6	362	70	55,1
		363,5	4	29	363,5	80	64,1
		362,3	6	34	364,5	85	70,4
		361,5	10	37,2	365,8	90	77,8
		361,1	20	39,2	367	94	84
		360,9	30	40,4	370,3	100	100
17	А – C ₄ H ₁₀ O В – C ₆ H ₁₂ O ₂ при P = 0,668·10 ⁴ Па	325,6	0	0	324,2	59,1	50,4
		324,5	18	22,5	325,3	76,5	64,5
		324,1	27	32,2	326,5	86,38	75,2
		323,8	35,5	39	327,7	92,1	83,3
		323,8	43,5	41,6	329,1	100	100
18	А – C ₄ H ₁₀ O В – C ₆ H ₁₂ O ₂ при P = 2,200·10 ⁴ Па	353,6	0	0	349,5	61,3	57,8
		351,2	16,1	21	350,2	77,7	70,5
		349,9	31,3	37,5	351,3	87,3	80,7
		349,4	47,4	47,9	353,3	100	100
19	А – C ₅ H ₁₂ O В – C ₆ H ₁₂ O ₂ при P = 10,133·10 ⁴ Па	399	0	0	389,9	72,2	74,1
		394,2	21,9	33,4	389,8	77,9	78,6
		391,9	37,2	48,2	389,9	88	84,4
		390,9	51,4	58	390,1	93	88
		390,1	66,4	69,2	390,5	100	100
20	А – CHCl ₃ В – CH ₃ OH при P = 10,000·10 ⁴ Па	337,6	0	0	328,9	28,7	48,8
		337,1	2,9	8,3	327,5	38,5	54,2
		335,4	6,3	16,1	326,7	51,8	58,9
		333,7	10,3	24	326,7	70,7	67,8
		332,1	15,2	32,3	330	90	82,3
		330,5	21,2	41,2	334,4	100	100

Продолжение табл.

1	2	3	4	5	6	7	8
21	А – CCl ₄ В – C ₂ H ₆ O при P = 9,933·10 ⁴ Па	350,9	0	0	337,4	41,1	56,9
		347,8	3,2	16,6	336,9	55,7	59,7
		345,4	7	26,5	336,6	63	63
		343,3	11,4	35,4	337,3	72,9	66,9
		341,4	16,6	43,5	343	89	84
		339,6	23	49,8	348,9	100	100
		338,3	31	53,6			
22	А – CCl ₄ В – C ₄ H ₈ O ₂ при P = 9,140·10 ⁴ Па	347,1	0	0	344,6	51,3	52,8
		347	0,5	0,8	344,6	58,8	58,7
		346,3	7,3	10	344,8	69,3	65
		345,8	15,9	20,2	345,1	79,2	72
		345,2	28	32,4	345,6	89,4	85
		344,9	35,2	38,9	346,4	100	100
		344,7	42,9	45,9			
23	А – C ₇ H ₈ В – C ₄ H ₁₀ O при P = 10,133·10 ⁴ Па	381	0	0	373,9	63,8	57
		376,6	11,4	21,8	374,9	76,2	64,1
		374,9	21,1	33,4	376,3	84,4	71,2
		374,1	35,5	44,2	377,7	89,7	77,3
		373,8	44,1	48	380,2	96,5	87
		373,6	58,8	54,4	383,4	100	100
24	А – транс-C ₂ H ₂ Cl ₂ В – CH ₃ OH при P = 10,133·10 ⁴ Па	337,6	0	0	317,3	34,3	68
		336,4	0,7	5,1	316	43,8	72,8
		333,5	2,8	16,8	314,9	76,9	76,9
		329,5	5,08	30,4	315,6	88,6	79
		325,3	11,2	45,2	316,1	96,5	83
		321,1	18,7	53,8	319	99,6	94,4
		319	24,6	59,3	321,3	100	100
		317,8	29,4	65,3			
25	А – цис-C ₂ H ₂ Cl ₂ В – CH ₃ OH при P = 10,133·10 ⁴ Па	337,6	0	0	325	51,3	60,9
		336,3	2,9	8,9	324,8	57,1	63,4
		334,8	4,8	13,7	324,5	65,1	65,1
		331	13,6	33,1	325,3	85	70,8
		329,9	16,9	37,1	325,9	91,6	74
		326,7	31,4	50,4	329,3	99,6	87,3
		326,1	36,5	53,9	330,8	99,8	93,9
		325,4	42,6	57,6	333,3	100	100

Продолжение табл.

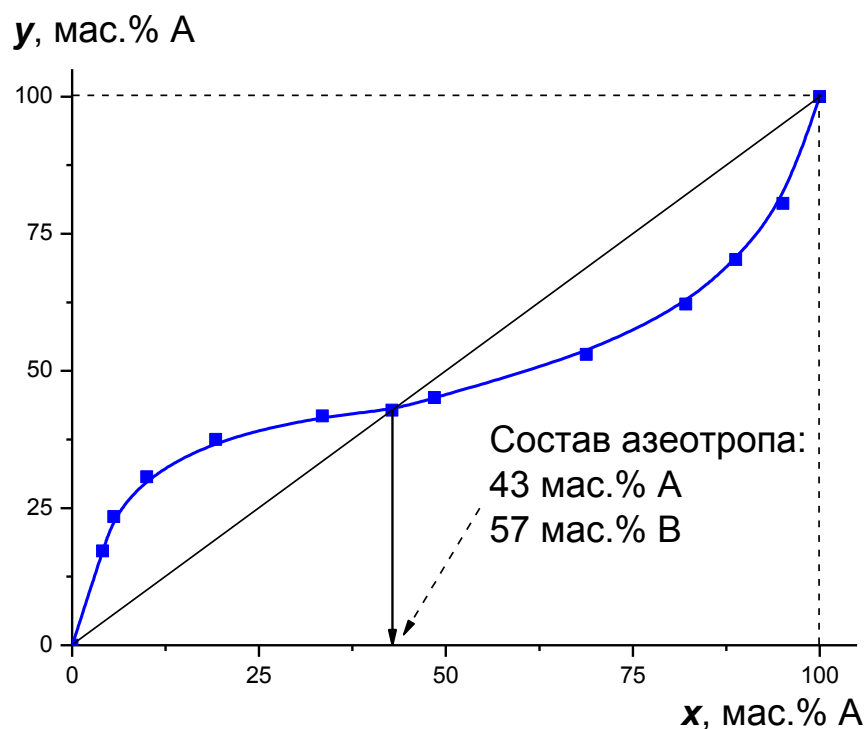
1	2	3	4	5	6	7	8
26	А – CS ₂ В – CH ₃ COCH ₃ при P = 10,133·10 ⁴ Па	329,2	0	0	312,3	77	70,5
		325	3,9	13,8	313	84,5	73
		322,3	8,1	25,2	315,3	93,5	84,1
		318,8	13,8	36,7	317,7	98,1	92,4
		316	22,8	46,7	319,3	100	100
		314,3	31,5	53,4			
		312,5	57	62,5			
27	А – CH ₃ OH В – CCl ₄ при P = 10,13·10 ⁴ Па	349,7	0	0	327,1	55	55,2
		346	0,3	10,1	328,1	70,3	58,3
		341,7	1,1	21,3	329,9	79,1	63
		337,2	2,4	32,4	332,2	90,5	74,1
		332,3	11,5	44,5	334,3	95,4	84
		330	20,5	50,3	336,4	98,1	93,5
		328,5	36,8	53,9	337,7	100	100
28	А – CH ₃ OH В – C ₆ H ₆ при P = 10,133·10 ⁴ Па	363,2	0	0	330,6	62	62
		347	1,9	18,1	331	81,5	65,2
		341,4	3,2	34,1	332,5	91,1	75
		336,7	6,4	44,8	334,3	96,2	86,5
		333,3	11,7	51,7	336	98,1	92,8
		331,5	20	56,2	337,7	100	100
		330,7	58,6	61			
29	А – C ₂ H ₆ O В – C ₆ H ₆ при P = 10,133·10 ⁴ Па	352,8	0	0	340,9	48,5	45,1
		347,7	4,1	17,2	341,8	68,8	53
		345,9	5,6	23,4	343,5	82,1	62,2
		343,8	10	30,7	345,3	88,8	70,3
		342	19,2	37,5	347,8	95,1	80,5
		341,2	33,5	41,8	351,1	100	100
		340,8	42,8	42,8			
30	А – C ₃ H ₆ O В – CH ₃ OH при P = 10,133·10 ⁴ Па	337,7	0	0	329,2	57,1	63,9
		336,5	3	11,7	328,8	69,3	73,5
		334,3	10,9	23,5	328,6	80	80
		332,4	20,7	35	328,7	95	94
		330,8	32,8	45,6	329,1	98,2	97,6
		329,7	47,5	57,2	329,5	100	100

Дополнительные данные к ДЗ № 5:

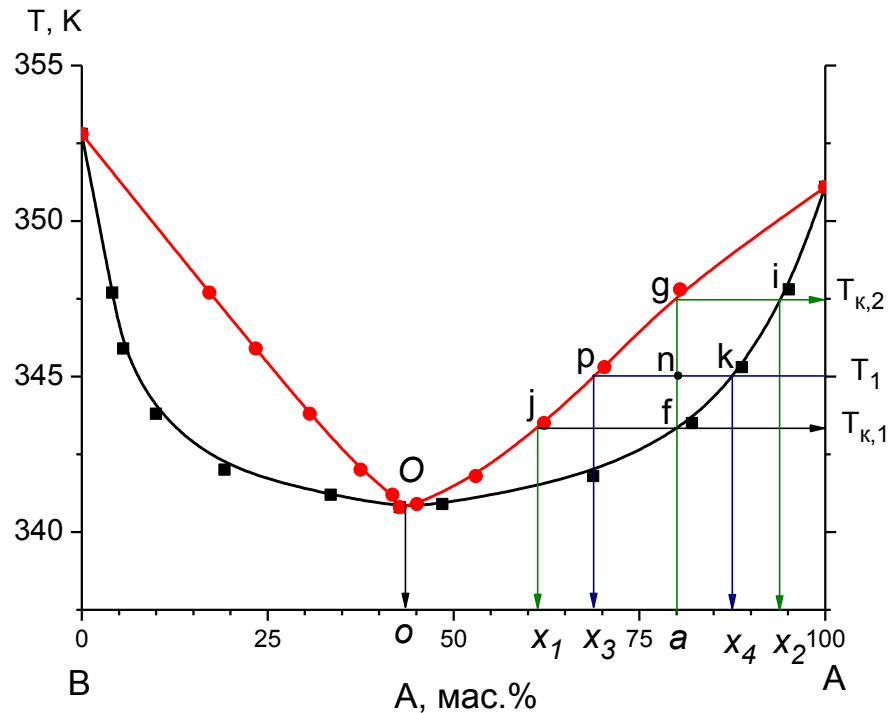
№	T_1	a	№	T_1	a
1	385	65	16	365	80
2	394	60	17	325	65
3	365	75	18	350,5	75
4	390	50	19	393	35
5	370	45	20	332	25
6	370	35	21	343	25
7	370	30	22	345	75
8	320	20	23	377	80
9	335	30	24	325	25
10	335	25	25	330	25
11	340	15	26	319	20
12	345	75	27	338	10
13	332	30	28	340	20
14	332,5	70	29	345	75
15	334	70	30	335	20

Пример решения домашней задачи № 5

1. Построим зависимость состава пара (y) от состава равновесной с ним жидкости (x). Соединим прямой линией точки 0,0 и 100,100. Из точки пересечения отрезка с кривой опускаем проекцию на ось x (или y) и определяем состав азеотропной смеси. Для заданной системы – это 43 мас.% А и 57 мас.% В.



2. Строим диаграмму кипения.



3. Жидкость состава $a = 80 \text{ мас.}\% A$ начинает кипеть при температуре $T_1 = 343,4 \text{ К}$. Состав первых пузырьков пара $x_1 = 61,5 \text{ мас.}\% A$.
Последние порции жидкости исчезнут при температуре $T_2 = 347,6 \text{ К}$ и будут максимально обогащены компонентом A и имеют состав $x_2 = 94 \text{ мас.}\% A$.
4. Так, как жидкость исходного состава $a = 80 \text{ мас.}\% A$ обогащена компонентом A по сравнению с жидкостью азеотропного состава $o = 43 \text{ мас.}\% A$ (точка a находится правее точки o), то путем ректификации или дробной перегонки можно разделить на чистый компонент A и жидкость азеотропного состава O .
5. Отметим на диаграмме точку n (состав a , температура T_1). Проведем через точку n ноду pk . Согласно правилу рычага, фигуративная точка делит проведенную через нее ноду на отрезки, обратнопропорциональные количеству равновесных фаз в данной точке. Рассчитаем отношение массы жидкости к массе пара в точке n :

$$\frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{п}}} = \frac{pn}{nk} = \frac{a - x_3}{x_4 - a} = \frac{80 - 68,7}{87,4 - 80} = \frac{11,3}{7,4} = 1,53.$$

6. Рассчитаем массу жидкости ($m_{\text{ж}}$) и массу пара ($m_{\text{п}}$) точке n , если общая масса системы $m = 10 \text{ кг}$. Составим систему уравнений и решим ее.

$$\begin{cases} m_{\text{п}} + m_{\text{ж}} = 10 \text{ кг} \\ \frac{m_{\text{ж}}}{m_{\text{п}}} = 1,53 \end{cases}$$

$$m_{\text{п}} = 6,5 \text{ кг}$$

$$m_{\text{ж}} = 10 - 6,5 = 3,5 \text{ кг}$$

Домашняя задача № 6 (Гальванический элемент)

Для заданного гальванического элемента при $T = 298 \text{ K}$:

1. Записать уравнение окислительно-восстановительной реакции (ОВР), протекающей в гальваническом элементе.
2. Указать катод и анод. Какие процессы протекают на каждом из электродов?
3. Рассчитать стандартную ЭДС гальванического элемента (E^0).
4. Рассчитать константу равновесия ОВР.
5. Рассчитать электродные потенциалы полуэлементов при заданных активностях ионов.
6. Рассчитать ЭДС гальванического элемента (E).

№	Гальванический элемент	Стандартные потенциалы	
1	2	3	4
1	Pt Rh^{2+} , Rh^+ Cr^{3+} , Cr^{2+} Pt <i>a</i> 0,1 0,5 0,2 0,1	$\text{Rh}^{2+} + 1e = \text{Rh}^+$ $\varphi^0 = 0,75 \text{ B}$	$\text{Cr}^{3+} + 1e = \text{Cr}^{2+}$ $\varphi^0 = -0,41 \text{ B}$
2	Pt Cr^{3+} , Cr^{2+} Co^{3+} , Co^{2+} Pt <i>a</i> 0,1 0,05 0,5 0,1	$\text{Cr}^{3+} + 1e = \text{Cr}^{2+}$ $\varphi^0 = -0,41 \text{ B}$;	$\text{Co}^{3+} + 1e = \text{Co}^{2+}$ $\varphi^0 = +1,95 \text{ B}$.
3	Pt U^{4+} , U^{3+} Co^{3+} , Co^{2+} Pt <i>a</i> 0,1 0,04 0,05 0,2	$\text{U}^{4+} + 1e = \text{U}^{3+}$ $\varphi^0 = -0,64 \text{ B}$	$\text{Co}^{3+} + 1e = \text{Co}^{2+}$ $\varphi^0 = +1,95 \text{ B}$.
4	Pt Cr^{3+} , Cr^{2+} Sn^{4+} , Sn^{2+} Pt <i>a</i> 0,1 0,2 0,3 0,1	$\text{Cr}^{3+} + 1e = \text{Cr}^{2+}$ $\varphi^0 = -0,41 \text{ B}$;	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$ $\varphi^0 = +0,15 \text{ B}$.
5	Pt U^{4+} , U^{3+} Cr^{3+} , Cr^{2+} Pt <i>a</i> 0,5 0,05 0,5 0,01	$\text{U}^{4+} + 1e = \text{U}^{3+}$ $\varphi^0 = -0,64 \text{ B}$	$\text{Cr}^{3+} + 1e = \text{Cr}^{2+}$ $\varphi^0 = -0,41 \text{ B}$;
6	Pt Ce^{4+} , Ce^{3+} Fe^{3+} , Fe^{2+} Pt <i>a</i> 0,1 0,05 0,5 0,1	$\text{Ce}^{4+} + 1e = \text{Ce}^{3+}$ $\varphi^0 = +1,74 \text{ B}$	$\text{Fe}^{3+} + 1e = \text{Fe}^{2+}$ $\varphi^0 = +0,771 \text{ B}$
7	Pt Cu^{2+} , Cu^+ Sn^{4+} , Sn^{2+} Pt <i>a</i> 0,1 0,5 0,2 0,1	$\text{Cu}^{2+} + 1e = \text{Cu}^+$ $\varphi^0 = +0,159 \text{ B}$	$\text{Sn}^{4+} + 2e = \text{Sn}^{2+}$ $\varphi^0 = +0,15 \text{ B}$.
8	Pt Cr^{3+} , Cr^{2+} Ag^{2+} , Ag^+ Pt <i>a</i> 0,2 0,06 0,3 0,7	$\text{Cr}^{3+} + 1e = \text{Cr}^{2+}$ $\varphi^0 = -0,41 \text{ B}$;	$\text{Ag}^{2+} + 1e = \text{Ag}^+$ $\varphi^0 = 2,00 \text{ B}$
9	Pt Ce^{4+} , Ce^{3+} Tl^{3+} , Tl^+ Pt <i>a</i> 0,1 0,05 0,5 0,1	$\text{Ce}^{4+} + 1e = \text{Ce}^{3+}$ $\varphi^0 = +1,74 \text{ B}$	$\text{Tl}^{3+} + 2e = \text{Tl}^+$ $\varphi^0 = +1,28 \text{ B}$
10	Pt U^{4+} , U^{3+} In^{3+} , In^+ Pt <i>a</i> 0,1 0,5 0,4 0,1	$\text{U}^{4+} + 1e = \text{U}^{3+}$ $\varphi^0 = -0,64 \text{ B}$	$\text{In}^{3+} + 2e = \text{In}^+$ $\varphi^0 = -0,40 \text{ B}$
11	Pt Tl^{3+} , Tl^+ Mn^{3+} , Mn^{2+} Pt <i>a</i> 0,1 0,02 0,6 0,2	$\text{Tl}^{3+} + 2e = \text{Tl}^+$ $\varphi^0 = +1,28 \text{ B}$	$\text{Mn}^{3+} + 1e = \text{Mn}^{2+}$ $\varphi^0 = +1,51 \text{ B}$.
12	Pt Pb^{4+} , Pb^{3+} Fe^{3+} , Fe^{2+} Pt <i>a</i> 0,1 0,5 0,05 0,1	$\text{Pb}^{4+} + 2e = \text{Pb}^{2+}$ $\varphi^0 = +1,8 \text{ B}$	$\text{Fe}^{3+} + 1e = \text{Fe}^{2+}$ $\varphi^0 = +0,771 \text{ B}$
13	Pt V^{3+} , V^{2+} Rh^{2+} , Rh^+ Pt <i>a</i> 0,1 0,6 0,2 0,8	$\text{V}^{3+} + 1e = \text{V}^{2+}$ $\varphi^0 = -0,255 \text{ B}$.	$\text{Rh}^{2+} + 1e = \text{Rh}^+$ $\varphi^0 = 0,75 \text{ B}$
14	Pt U^{4+} , U^{3+} Tl^{3+} , Tl^+ Pt <i>a</i> 0,1 0,08 0,5 0,2	$\text{U}^{4+} + 1e = \text{U}^{3+}$ $\varphi^0 = -0,64 \text{ B}$	$\text{Tl}^{3+} + 2e = \text{Tl}^+$ $\varphi^0 = +1,28 \text{ B}$
15	Pt MnO_4^+ , MnO_4^{2+} Fe^{3+} , Fe^{2+} Pt <i>a</i> 0,05 0,01 0,2 0,1	$\text{MnO}_4^+ + 1e = \text{MnO}_4^{2+}$ $\varphi^0 = + \text{ B}$	$\text{Fe}^{3+} + 1e = \text{Fe}^{2+}$ $\varphi^0 = +0,771 \text{ B}$

16	Pt Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Tl ³⁺ , Tl ²⁺ Pt a 0,05 0,1 0,07 0,03	Fe ³⁺ + 1e = Fe ²⁺ φ ⁰ = +0,771В	Tl ³⁺ + 2e = Tl ⁺ φ ⁰ = +1,28 В
----	--	--	---

Продолжение табл.

1	2	3	4
17	Pt In ²⁺ , In ⁺ V ³⁺ , V ²⁺ Pt a 0,1 0,2 0,5 0,2	In ³⁺ + 2e = In ⁺ φ ⁰ = -0,40 В	V ³⁺ + 1e = V ²⁺ φ ⁰ = -0,255В.
18	Pt Pu ⁴⁺ , Pu ³⁺ Pb ⁴⁺ , Pb ²⁺ Pt a 0,1 0,05 0,5 0,4	Pu ⁴⁺ + 1e = Pu ³⁺ φ ⁰ = +0,970 В	Pb ⁴⁺ + 2e = Pb ²⁺ φ ⁰ = +1,8 В
19	Pt PuO ₂ ²⁺ , PuO ₂ ⁺ Rh ²⁺ , Rh ⁺ Pt a 0,05 0,01 0,2 0,4	PuO ₂ ²⁺ + 1e = PuO ₂ ³⁺ φ ⁰ = +0,916 В	Rh ²⁺ + 1e = Rh ⁺ φ ⁰ = 0,75 В
20	Pt RuO ₄ ⁻ , RuO ₄ ²⁻ Fe ³⁺ , Fe ²⁺ Pt a 0,02 0,01 0,4 0,1	RuO ₄ ⁻ + 1e = RuO ₄ ²⁻ φ ⁰ = +0,59 В	Fe ³⁺ + 1e = Fe ²⁺ φ ⁰ = +0,771В
21	Pt In ²⁺ , In ⁺ IrCl ₆ ²⁻ , IrCl ₆ ³⁻ Pt a 0,1 0,2 0,5 0,6	In ³⁺ + 2e = In ⁺ φ ⁰ = -0,40 В	IrCl ₆ ²⁻ + 1e = IrCl ₆ ³⁻ φ ⁰ = +1,02В
22	Pt Pu ⁴⁺ , Pu ³⁺ Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ Pt a 0,2 0,05 0,4 0,05	Pu ⁴⁺ + 1e = Pu ³⁺ φ ⁰ = +0,970 В	Sn ⁴⁺ + 2e = Sn ²⁺ φ ⁰ = +0,15В.
23	Pt Ti ³⁺ , Ti ²⁺ Pb ⁴⁺ , Pb ²⁺ Pt a 0,01 0,1 0,05 0,02	Ti ³⁺ + 1e = Ti ²⁺ φ ⁰ = -0,37В	Pb ⁴⁺ + 2e = Pb ²⁺ φ ⁰ = +1,8 В
24	Pt V ³⁺ , V ²⁺ Pu ⁴⁺ , Pu ³⁺ Pt a 0,2 0,5 0,2 0,8	V ³⁺ + 1e = V ²⁺ φ ⁰ = -0,255В.	Pu ⁴⁺ + 1e = Pu ³⁺ φ ⁰ = +0,970 В
25	Pt In ²⁺ , In ⁺ Ti ³⁺ , Ti ²⁺ Pt a 0,01 0,1 0,05 0,2	In ³⁺ + 2e = In ⁺ φ ⁰ = -0,40 В	Ti ³⁺ + 1e = Ti ²⁺ φ ⁰ = -0,37В
26	Pt U ⁴⁺ , U ³⁺ RuO ₄ ⁻ , RuO ₄ ²⁻ Pt a 0,1 0,5 0,05 0,01	U ⁴⁺ + 1e = U ³⁺ φ ⁰ = -0,64 В	RuO ₄ ⁻ + 1e = RuO ₄ ²⁻ φ ⁰ = +0,59 В
27	Pt Cu ²⁺ , Cu ⁺ Pb ⁴⁺ , Pb ²⁺ Pt a 0,1 0,5 0,2 0,1	Cu ²⁺ + 1e = Cu ⁺ φ ⁰ = +0,159В	Pb ⁴⁺ + 2e = Pb ²⁺ φ ⁰ = +1,8 В
28	Pt Ce ⁴⁺ , Ce ³⁺ In ²⁺ , In ⁺ Pt a 0,15 0,05 0,21 0,17	V ³⁺ + 1e = V ²⁺ φ ⁰ = -0,255В.	In ³⁺ + 2e = In ⁺ φ ⁰ = -0,40 В
29	Pt Pu ⁴⁺ , Pu ³⁺ Ti ³⁺ , Ti ²⁺ Pt a 0,2 0,05 0,4 0,05	Pu ⁴⁺ + 1e = Pu ³⁺ φ ⁰ = +0,970 В	Ti ³⁺ + 1e = Ti ²⁺ φ ⁰ = -0,37В
30	Pt In ²⁺ , In ⁺ Tl ³⁺ , Tl ²⁺ Pt a 0,1 0,2 0,5 0,6	In ³⁺ + 2e = In ⁺ φ ⁰ = -0,40 В	Tl ³⁺ + 2e = Tl ⁺ φ ⁰ = +1,28 В

Пример решения домашней задачи № 6

Дан гальванический элемент:

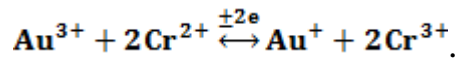


Активности ионов составляют

0,2 0,05 0,5 0,1.

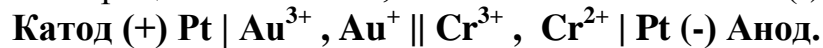
1. Так как $\varphi^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) = +1,41\text{В} > \varphi^0(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41\text{В}$, то полуреакция $\text{Au}^{3+} + 2\text{e} = \text{Au}^+$ является окислительной (протекает в прямом направлении), а полуреакция $\text{Cr}^{3+} + 1\text{e} = \text{Cr}^{2+}$ восстановительной (протекает в обратном направлении).

Запишем уравнение окислительно-восстановительной реакции и расставим коэффициенты:



Так как в реакции окисления принимает участие 2 электрона, а в восстановительной реакции 1 электрон, то число электронов, которые принимают участие в реакции равно $n = 1 \times 2 = 2$.

2. На катоде протекает процесс восстановления и он обозначается знаком (+). На аноде протекает процесс окисления, он обозначается знаком (-):



3. Рассчитаем стандартную ЭДС гальванического элемента:

$$E^0 = \varphi^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) - \varphi^0(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = +1,41\text{В} - (-0,41\text{В}) = 1,82\text{В}.$$

4. Рассчитаем изменение стандартной энергии Гиббса ОВР:

$$\Delta G^0 = -n \cdot F \cdot E^0 = -2 \cdot 96487 \cdot 1,82 = -351213 \text{ Дж.}$$

Найдем константу равновесия окислительно-восстановительной реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$K_a = \exp(-\Delta G^0/R \cdot T) = \exp(-(-351213)/8,314 \cdot 298) = e^{141} = 1,72 \cdot 10^{61}.$$

5. Расчет электродных потенциалов при заданных активностях ионов проводим с помощью уравнения Нернста:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где $E^0_{\text{Ox/Red}}$ – стандартный электродный потенциал; a_{Ox} , a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм.

Рассчитаем электродные потенциалы:

$$\varphi_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+} = \varphi^0_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Au}^{3+}}}{a_{\text{Au}^+}} = 1,41 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96487} \cdot \ln \frac{0,2}{0,05} = 1,428 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} = \varphi^0_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}} + \frac{R \cdot T}{1 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Cr}^{3+}}}{a_{\text{Cr}^{2+}}} = -0,41 + \frac{8,314 \cdot 298}{1 \cdot 96487} \cdot \ln \frac{0,5}{0,1} = -0,369 \text{ В}.$$

6. Рассчитаем ЭДС гальванического элемента:

$$E = \varphi(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) - \varphi(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = +1,428 \text{ В} - (-0,369 \text{ В}) = 1,797 \text{ В}.$$

Вопросы для самостоятельной подготовки.
Дисциплина "Физическая химия"

1. Термодинамическая система. Виды термодинамических систем. Теплота, работа, внутренняя энергия. Теплоемкость. Интенсивные и экстенсивные величины.
2. Привести формулировки 1-го начала термодинамики. Записать математическое выражение 1-го начала термодинамики для различных процессов (изобарного, изохорного, адиабатического, изотермического).
3. Приведите формулировку теплового эффекта физико-химического процесса. Сформулируйте закон Гесса и следствия из него.
4. Как зависит тепловой эффект химической реакции от температуры. Запишите и проанализируйте уравнение Кирхгофа.
5. Привести формулировки 2-го начала термодинамики. Что такое энтропия. Что является критерием протекания самопроизвольных процессов в изолированной системе?
6. Охарактеризуйте термодинамические функции для различных условий протекания химической реакции. Записать и проанализировать уравнение Гиббса-Гельмгольца. Какой физический смысл изменения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца для химической реакции?
7. Сформулируйте закон действующих масс. Приведите способы выражения константы равновесия.
8. Какие факторы влияют на равновесный выход продукта реакции. Сформулируйте принцип Ле-Шателье-Брауна.
9. Нарисовать диаграмму состояния однокомпонентной системы. Прокомментировать области и линии на ней.
10. Что общего и различного в явлениях кипения и испарения жидкостей? Каково условие кипения жидкостей?
11. Как влияет давления на температуру фазовых переходов? Записать уравнение Клапейрона-Клаузиуса.
12. Что называется числом термодинамических степеней свободы? Записать правило фаз Гиббса. Показать действие правила на примере диаграммы состояния воды.
13. Привести диаграмму плавкости неизоморфно (не образующих твердых растворов) и изоморфно (образующих твердые растворы) плавящихся веществ. Прокомментировать области и линии на ней.
14. Привести диаграмму конгруэнтно плавящихся веществ. Прокомментировать области и линии на ней.
15. Привести диаграммы кипения неограниченно растворимых и нерастворимых жидкостей. Прокомментировать области и линии на ней.
16. Приведите диаграммы кипения систем с азеотропом. Какой состав жидкости называется азеотропным?
17. Сформулируйте закон Рауля. В чем принцип перегонки и ректификации. Приведите пример правила рычага. Можно ли путем перегонки разделить азеотропную смесь?

18. Охарактеризуйте криоскопический и эбуллиоскопический эффекты. От чего зависит их величина?
19. Как изменяется растворимость газов в жидкостях при повышении давления и температуры? Закон Генри.
20. Охарактеризуйте явление осмоса.
21. Что такое электролитическая диссоциация? Что такое электрический ток? Какие проводники относятся к проводникам первого и второго рода?
22. Какие вещества называются электролитами? Сильные и слабые электролиты. Дайте определение степени диссоциации электролита. Записать закон разведения Оствальда.
23. Дать определение удельной и эквивалентной электропроводности. Сформулируйте закон Кольрауша. Каков физический смысл чисел переноса?
24. Дать определение стандартному электродному потенциалу. Записать уравнение Нернста.
25. Что такое гальванический элемент? Как рассчитать ЭДС гальванического элемента.
26. Что такое поверхностное натяжение? Каковы единицы измерения поверхностного натяжения?
27. Охарактеризуйте явление когезии и адгезии. Запишите уравнение Дюпре и Дюпре-Юнга.
28. Какова причина возникновения капиллярных явлений? От каких факторов зависит высота поднятия (опускания) уровня жидкости в капилляре? Уравнения Жюрена.
29. Какие вещества относятся к поверхностно-активным? Каково строение ПАВ? Что называется поверхностной активностью? Сформулируйте правило Дюкло-Траубе.
30. Какое явление называется адсорбцией? Записать уравнение изотермы Ленгмюра и нарисовать изотерму мономолекулярной адсорбции. Что такое степень заполнения поверхности?

Практические задания

1. Уметь рассчитать стандартный тепловой эффект химической реакции по стандартным теплотам образования веществ.
2. Уметь рассчитать изменение стандартной энергии Гиббса химической реакции. Сделать вывод о термодинамической возможности протекания реакции в стандартных условиях.
3. Уметь записать для заданной реакции выражения константы равновесия K_c , K_p .
4. Как влияет температура, давление, введение инертных газов на смещение равновесия заданной химической реакции (применить принцип Ле-Шателье)?
5. Уметь рассчитать электродный потенциал, ЭДС и стандартную ЭДС гальванического элемента, константу равновесия окислительно-восстановительной реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голиков Г.А. Руководство по физической химии. – М.: Высш. шк., 1988. – 382 с.
2. Стромберг А.Г., Сёмченко Д.П. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1988.
3. Кудряшов И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. – 526 с.
4. Киселёва Е.В., Каретникова Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1983. – 456 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Мищенко К.С., Равделя А.А. – Л.: Химия, 1983. – 231 с.