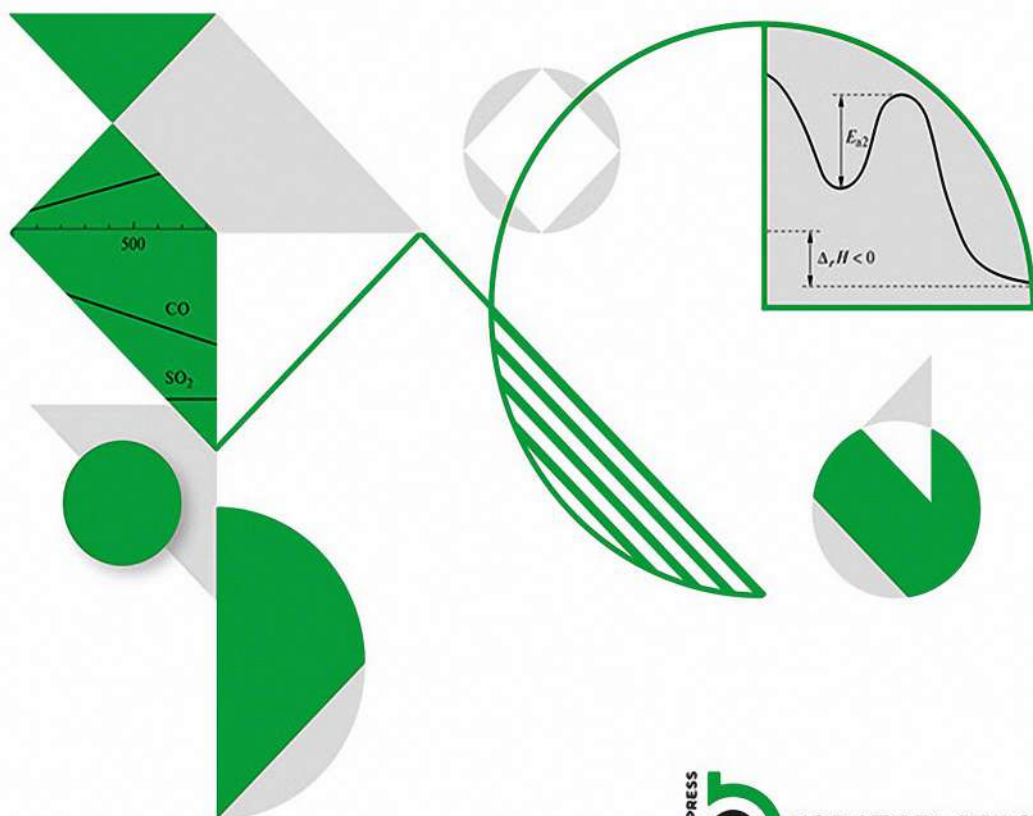


А.А. Гуров, П.В. Слитиков, О.А. Орешкина

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ



Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана
(национальный исследовательский университет)»

А.А. Гуров, П.В. Слитиков, О.А. Орешкина

Закономерности протекания химических процессов

Учебно-методическое пособие



Москва

ИЗДАТЕЛЬСТВО

МГТУ им. Н. Э. Баумана

2020

УДК 54
ББК 24.1
Г95

Издание доступно в электронном виде по адресу
<https://bmstu.press/catalog/item/6693/>

Факультет «Фундаментальные науки»
Кафедра «Химия»

*Рекомендовано Научно-методическим советом
МГТУ им. Н.Э. Баумана в качестве учебно-методического пособия*

Гуров, А. А.
Г95 Закономерности протекания химических процессов : учебно-методическое пособие / А. А. Гуров, П. В. Слитиков, О. А. Орешкина. — Москва : Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2020. — 86, [6] с. : ил.

ISBN 978-5-7038-5367-2

Приведены задачи, которые включены в домашнее задание модуля I «Закономерности протекания химических процессов» курса «Общая химия». В каждом разделе пособия даны примеры решения задач. В приложениях представлен обширный справочный материал.

Для студентов приборостроительных специальностей МГТУ им. Н.Э. Баумана.

УДК 54
ББК 24.1

ISBN 978-5-7038-5367-2

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2020
© Оформление. Издательство
МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2020

Предисловие

Предлагаемое учебно-методическое пособие написано для обеспечения учебного процесса по курсу «Общая химия». Современный курс общей химии в техническом университете отражает основные тенденции реформирования образования и направлен на формирование у выпускников компетенций, предусмотренных Самостоятельно установленным образовательным стандартом. Курс представлен тремя модулями, первый из которых посвящен закономерностям протекания химических процессов и содержит разделы химии «Термодинамика», «Химическое равновесие» и «Кинетика».

Наряду с теоретической частью в курсе «Общая химия» предусмотрена и практическая часть, в которую входят лабораторные работы и домашнее задание. Предлагаемое пособие связывает теоретический лекционный материал и материал практических занятий. Оно предназначено для выполнения и защиты домашнего задания модуля I «Закономерности протекания химических процессов». В пособии представлены примеры решения как типовых, так и наиболее сложных задач, а также условия более 550 задач различных типов для самостоятельного решения.

Задачи сгруппированы в наборы, что позволяет студентам применить приобретенные ими теоретические знания к разнообразным химическим процессам и системам и таким образом существенно расширить объем своих фактологических знаний.

Тематика задач весьма разнообразна, а диапазон их сложности довольно широк. Это дает возможность осуществлять дифференцированный подход к обучению и составлять индивидуальные наборы задач для студентов с учетом уровня их подготовки и интересов. Включение в пособие расчетных задач вызвано необходимостью, во-первых, привить будущим инженерам навыки количественного расчета и составления мотивированного мнения о возможности проведения процесса на практике, а во-вторых, убедить будущего специалиста в том, что расчет условий всегда должен предшествовать попытке практического конструирования того или иного изделия.

Поскольку приведенные в пособии задачи, а также рассмотренные в нем примеры решения полностью соответствуют курсу общей химии в технических университетах, авторы сочли возможным опустить краткие теоретические пояснения к разделам пособия.

Что касается терминологии и символики, то авторы стремились следовать рекомендациям ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии). Исключение составляют лишь те случаи, когда это противоречит общепринятым в России традициям. Однако необходимо отметить, что в современной литературе во всем мире одни и те же величины нередко имеют различные названия и обозначения. В этой связи авторы посчитали необходимым в начале пособия привести список основных обозначений, используемых в пособии.

Взаимодействие реагентов, протекающее с образованием продуктов, описывается химическим уравнением, объединяющим одновременно и качест-

венную (участвующие в реакции вещества), и количественную (масса, количество или объем реагентов и продуктов) стороны процесса. Правильное составление химического уравнения и практическое умение провести по нему различные количественные расчеты являются главными и неотъемлемыми аспектами в изучении химии.

Одна и та же задача иногда может быть решена различными способами. Все зависит от системы исходных данных, метода решения и степени точности. Выбор способа решения определяется поставленной целью, умением сравнивать эффективность и лаконичность используемого метода, а также способностью оценивать влияние различных факторов на точность получаемых результатов. Очевидно, что это требует хорошей подготовки по математике и физике.

Необходимый для решения задач, аргументации ответов и подтверждения сделанных выводов справочный материал относительно термодинамических характеристик веществ приведен в приложениях. Приемлемо использование для этого и других справочных материалов. Приведенные в приложениях термодинамические характеристики отвечают современному состоянию — некоторые из них либо заново переопределены, либо уточнены, либо пересчитаны, а поэтому еще не вошли в современные справочные издания ни в России, ни за рубежом.

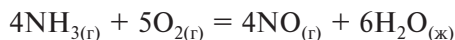
Основные обозначения

C	— молярная концентрация (моль/л)
E_a	— энергия активации (кДж/моль)
$\Delta_f G_{298}^0$	— стандартная энергия Гиббса образования вещества (кДж/моль)
$\Delta_r G_{298}^0$	— стандартная энергия Гиббса реакции (кДж или кДж/моль)
$\Delta_{ф.п} H^0$	— энтальпия фазового перехода (кДж/моль)
$\Delta_c H_{298}^0$	— стандартная энтальпия сгорания вещества (кДж/моль)
$\Delta_f H_{298}^0$	— стандартная энтальпия образования вещества (кДж/моль)
$\Delta_r H_{298}^0$	— стандартная энтальпия реакции, или ее тепловой эффект при изобарно-изотермическом проведении (кДж или кДж/моль)
K_c, K_x, K_p	— эмпирические константы равновесия
K^0	— стандартная константа равновесия
k	— константа скорости реакции
k^0	— предэкспоненциальный множитель
n	— порядок реакции
p	— давление (Па, бар, атм)
Q	— теплота
r	— скорость химической реакции (моль/(л·с) или моль/(л·мин))
$\Delta_{ф.п} S$	— энтропия фазового перехода (Дж/(К·моль))
S_{298}^0	— стандартная энтропия вещества (Дж/(К·моль))
$\Delta_r S_{298}^0$	— стандартная энтропия реакции (Дж/К или Дж/(К·моль))
T, t	— абсолютная (К) и эмпирическая (°С) температура
$T_{ф.п}$	— температура фазового перехода (К)
$\Delta_r U_{298}^0$	— стандартная внутренняя энергия реакции, или ее тепловой эффект при изохорно-изотермическом проведении (кДж или кДж/моль)
$\Delta_r V$	— изменение объема (л)
W	— работа (Дж или Дж/моль)
X, ω	— молярная (% (моль)) и массовая (% (масс.)) доли
α	— равновесная степень превращения (%)
β	— равновесный выход продуктов (%)
γ	— температурный коэффициент скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа)
ν	— количество вещества (моль)
$\Delta_r \nu_r$	— изменение числа молей газообразных компонентов реакции
ν_i	— стехиометрический коэффициент
τ	— время (с, мин, ч)
$[]$	— равновесная концентрация (моль/л)

1. ЭНТАЛЬПИЯ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА. ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции $\Delta_r H_{298}^0$



при $T = 298 \text{ К}$ двумя способами:

а) основываясь на следствии из закона Гесса, касающемся энтальпии образования вещества $\Delta_f H$;

б) используя следующие термохимические уравнения:



Каково будет значение стандартного теплового эффекта этой реакции в случае проведения ее в изохорно-изотермических условиях?

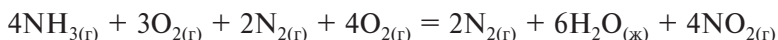
Решение. а) Следствие из закона Гесса гласит, что тепловой эффект реакции равен сумме энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов. В соответствии с этим тепловой эффект исследуемой реакции рассчитывают как

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 &= 4 \cdot \Delta_f H_{298}^0 \text{NO}_{(\text{г})} + 6 \cdot \Delta_f H_{298}^0 \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} - 4 \cdot \Delta_f H_{298}^0 \text{NH}_{3(\text{г})} - 5 \cdot \Delta_f H_{298}^0 \text{O}_{2(\text{г})} = \\ &= 4 \cdot 91,3 + 6 \cdot (-285,8) - 4 \cdot (-45,9) - 5 \cdot 0 = -1166,0 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

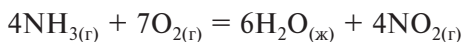
Как очевидно из полученного результата, реакция является экзотермической ($\Delta_r H_{298}^0 < 0$).

б) Согласно закону Гесса, тепловой эффект химической реакции не зависит от пути процесса, а определяется только видом и состоянием исходных веществ и продуктов реакции. В этой связи тепловой эффект любой реакции может быть рассчитан исходя из известных значений тепловых эффектов промежуточных стадий. Приведенные термохимические уравнения 1–3 должны быть подвергнуты таким математическим операциям (сложению, вычитанию, умножению на одно и то же число и т. д.), которые привели бы в итоге к получению искомого уравнения. Аналогичные математические операции должны быть применены и к тепловым эффектам $\Delta_{r1-3} H_{298}^0$.

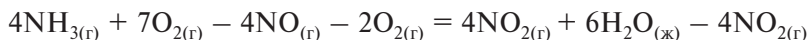
Из приведенных термохимических уравнений очевидно, что для получения уравнения исследуемой реакции необходимо уравнение 1 сложить с удвоенным уравнением 2:



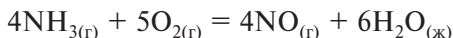
или



а затем из получившегося вычесть удвоенное уравнение 3:



или



Проведя подобные действия применительно к стандартным тепловым эффектам, получают

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 + 2 \cdot \Delta_r H_{298}^0 - 2 \cdot \Delta_r H_{298}^0 = -1531,0 + 2 \cdot 68,4 - 2 \cdot (-114,1) = -1166,0 \text{ кДж.}$$

Таким образом, значения теплового эффекта исследуемой реакции, рассчитанные двумя способами, совпадают.

Известно, что в случае изохорно-изотермического проведения реакции тепловой эффект $\Delta_r U_{298}^0$ связан с тепловым эффектом $\Delta_r H_{298}^0$ соотношением

$$\Delta_r U_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - \Delta_r \nu_r RT,$$

где $\Delta_r \nu_r = (\sum \nu_{\text{прод.г}} - \sum \nu_{\text{исх.г}})$ — разность между количеством (числом молей) газообразных веществ в правой и левой частях уравнения реакции.

Для рассматриваемой реакции $\Delta_r \nu_r = \nu_{\text{NO}(\text{г})} - \nu_{\text{NH}_3(\text{г})} + \nu_{\text{O}_2(\text{г})} = 4 - (4 + 5) = -5$. Тогда

$$\Delta_r U_{298}^0 = -1166 \cdot 10^3 + 5 \cdot 8,31 \cdot 298 = -1153,6 \text{ кДж.}$$

Задача 2. Известно, что нахождение энтальпий образования веществ с использованием энтальпий сгорания, которые легко определяют экспериментально, является в термодинамике стандартным приемом. Используя этот прием, рассчитайте при $T = 298 \text{ К}$ стандартную энтальпию образования триметиламина $\Delta_f H_{298(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{г})}^0$, если $\Delta_c H_{298(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{г})}^0 = -2442,9 \text{ кДж/моль}$.

Решение. По определению, стандартная энтальпия сгорания $\Delta_c H_{298}^0$ вещества есть стандартный тепловой эффект полного сгорания 1 моль этого вещества. В соответствии с определением уравнение, описывающее указанный процесс для триметиламина, имеет вид



Для этого процесса

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_c H_{298(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{г})}^0. \quad (1)$$

Согласно следствию из закона Гесса, касающемуся энтальпий образования веществ, стандартный тепловой эффект изучаемой реакции при $T = 298 \text{ К}$

$$\Delta_r H_{298}^0 = 3 \cdot \Delta_f H_{298 \text{ CO}_{2(\text{г})}}^0 + 4,5 \cdot \Delta_f H_{298 \text{ H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^0 + 0,5 \cdot \Delta_f H_{298 \text{ N}_{2(\text{г})}}^0 - \\ - 5,25 \cdot \Delta_f H_{298 \text{ O}_{2(\text{г})}}^0 - \Delta_f H_{298 (\text{CH}_3)_3\text{N}_{(\text{г})}}^0.$$

Отсюда стандартная энтальпия образования триметиламина

$$\Delta_f H_{298 (\text{CH}_3)_3\text{N}_{(\text{г})}}^0 = 3 \cdot \Delta_f H_{298 \text{ CO}_{2(\text{г})}}^0 + 4,5 \cdot \Delta_f H_{298 \text{ H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^0 + 0,5 \cdot \Delta_f H_{298 \text{ N}_{2(\text{г})}}^0 - \\ - 5,25 \cdot \Delta_f H_{298 \text{ O}_{2(\text{г})}}^0 - \Delta_r H_{298}^0. \quad (2)$$

Применяя следствия из закона Гесса, касающиеся образования и сгорания веществ, можно показать, что для реакций образования 1 моль $\text{CO}_{2(\text{г})}$ и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$



стандартные энтальпии образования и сгорания при $T = 298 \text{ К}$ будут связаны соотношениями

$$\Delta_c H_{298 \text{ C}_{(\text{графит})}}^0 = \Delta_f H_{298 \text{ CO}_{2(\text{г})}}^0; \quad (3)$$

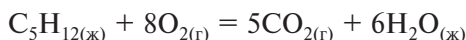
$$\Delta_c H_{298 \text{ H}_{2(\text{г})}}^0 = \Delta_f H_{298 \text{ H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^0, \quad (4)$$

так как $\Delta_f H_{298 \text{ C}_{(\text{графит})}}^0 = \Delta_f H_{298 \text{ H}_{2(\text{г})}}^0 = \Delta_f H_{298 \text{ O}_{2(\text{г})}}^0 = 0$ (простые вещества), а $\Delta_c H_{298 \text{ CO}_{2(\text{г})}}^0 = \Delta_c H_{298 \text{ H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^0 = 0$ (продукты полного сгорания). Таким образом, данная задача может быть решена с использованием только энтальпий сгорания $\Delta_c H_{298}^0$ веществ.

Сочетая соотношения (1)–(4), а также учитывая то, что $\text{N}_{2(\text{г})}$ есть продукт полного сгорания, для которого $\Delta_f H_{298}^0 = \Delta_c H_{298}^0 = 0$, получают

$$\Delta_f H_{298 (\text{CH}_3)_3\text{N}_{(\text{г})}}^0 = 3 \cdot \Delta_c H_{298 \text{ C}_{(\text{графит})}}^0 + 4,5 \cdot \Delta_c H_{298 \text{ H}_{2(\text{г})}}^0 + 0,5 \cdot \Delta_c H_{298 \text{ N}_{2(\text{г})}}^0 - \\ - \Delta_c H_{298 (\text{CH}_3)_3\text{N}_{(\text{г})}}^0 = 3 \cdot (-393,5) + 4,5 \cdot (-285,8) + 0,5 \cdot 0 - (-2442,9) = \\ = -23,7 \text{ кДж/моль } (\text{CH}_3)_3\text{N}_{(\text{г})}.$$

Задача 3. Вычислите работу, совершаемую при протекании реакции



в следующих условиях: $\nu_{\text{C}_5\text{H}_{12}} = 0,5$ моль; $p = 10,31 \cdot 10^4 \text{ Па}$; $T = 298 \text{ К}$. Установите, совершается работа системой или над системой. Является совершаемая работа положительной или отрицательной? Считайте, что при работе с газами трение в системе отсутствует.

Решение. Системой в химии может быть содержимое реакционного сосуда, ограниченное его стенками, которое представлено компонентами реакции. Первый закон термодинамики утверждает, что энергия не может

быть создана или уничтожена, а может лишь из одной формы переходить в другую, например в теплоту Q и работу W . При протекании в сосуде реакции изменяется внутренняя энергия $\Delta_r U$ системы. Это сопровождается одним из двух процессов:

а) выделением теплоты и таким образом повышением температуры внешней среды, так как это отвечает переходу энергии из системы во внешнюю среду; теплота в этом случае отрицательна;

б) поглощением теплоты из внешней среды и таким образом повышением температуры системы, так как это соответствует обратному переходу энергии, т. е. из внешней среды в систему; теплота в этом случае имеет противоположный знак — она положительна.

Наряду с переносом тепловой энергии, т. е. с увеличением или уменьшением энтальпии ΔH , соответствующее изменение внутренней энергии ΔU может сопровождаться и совершенной работой. Наиболее характерный пример совершенной работы, который чаще всего встречается на практике, — это расширение или сжатие газа. Работа, совершаемая системой или над системой, обычно значительно меньше, чем изменение энтальпии, и в большинстве случаев внутренняя энергия ΔU практически равна энтальпии ΔH . Изменение объема $\Delta_r V$, связанное с протеканием реакций, в которых газы выделяются или поглощаются, обычно значительно больше, чем в реакциях с участием веществ в конденсированных состояниях (твердых и жидких), и именно газы вносят в таких реакциях основной вклад в значение $\Delta_r V$. При постоянном внешнем давлении p работа, связанная с изменением объема на величину $\Delta_r V$, определяется соотношением

$$W = -p\Delta_r V = -\Delta_r \nu_r RT, \quad (1)$$

где $\Delta_r \nu_r$ — изменение числа молей газообразных компонентов в реакции.

В соответствии с соглашением о знаках работа, совершаемая системой над внешней средой, например расширение газа ($\Delta_r V > 0$, что эквивалентно $\Delta_r \nu_r > 0$), отрицательна; совершаемая внешней средой над системой работа, например сжатие газа ($\Delta_r V < 0$, что эквивалентно $\Delta_r \nu_r < 0$), наоборот, положительна.

Для приведенной реакции

$$\Delta_r \nu_r = \nu_{\text{CO}_2} - \nu_{\text{CO}} = 5 - 8 = -3 < 0.$$

Следовательно, работа совершается над системой, при этом совершенная работа положительна.

Подставляя в соотношение (1) числовые значения, получают

$$W = -(-3) \cdot 8,31 \cdot 298 = 7,43 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль } \text{C}_5\text{H}_{12}.$$

Такая работа совершается при условии участия в реакции 1 моль C_5H_{12} (см. уравнение реакции). Когда участвуют 0,5 моль $\text{C}_5\text{H}_{12(\text{ж})}$, работа будет составлять

$$W = 7,43 \cdot 10^3 \cdot 0,5 = 3,72 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

Эту задачу можно решить и другим способом. Анализируя приведенное уравнение реакции, можно увидеть, что для взаимодействия с 0,5 моль C_5H_{12}

требуется 4 моль O_2 . При этом образуется 2,5 моль CO_2 . Изменение объема составит

$$\Delta_r V = V_1 - V_2 = 2,5 \text{ моль } CO_2 \cdot V_M^0 - 4,0 \text{ моль } O_2 \cdot V_M^0 = -1,5 \text{ моль } V_M^0,$$

где $V_M^0 = 24,45 \text{ л/моль}$ — молярный объем газа при стандартных условиях ($p^0 = 10,13 \cdot 10^4 \text{ Па}$) и $T = 298,15 \text{ К}$.

Предполагается, что изменение объема системы связано, главным образом, только с выделением (CO_2) и поглощением (O_2) газа. Следует обратить внимание на размерность величин. Для объема, энергии (работы) и давления совместимыми единицами являются m^3 , Дж и Па соответственно. Тогда работа, совершенная внешней средой над системой, составляет

$$W = -p\Delta_r V = -p(-1,5 \text{ моль}) V_M^0 = 10,13 \cdot 10^4 \text{ Па} \cdot 1,5 \text{ моль} \cdot 24,45 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль} = 3,72 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

Задачи для самостоятельного решения

Задачи 1–6. Среди предложенных веществ укажите те, для которых стандартная энтальпия образования при $T = 298 \text{ К}$ ($\Delta_f H_{298}^0$) равна нулю. Сделайте аргументированные пояснения относительно значений $\Delta_f H_{298}^0$ других веществ, подтвердив ответ соответствующими справочными данными.

№ п/п	Вещества	№ п/п	Вещества
1	$Br_{(r)}$, $Br_{2(r)}$, $Br_{2(ж)}$, $Br_{(p)}^-$, $HBr_{(r)}$	4	$S_{(r)}^+$, $S_{(ромб)}$, $S_{2(r)}$, $H_2S_{(r)}$, $S_{(монокл)}$
2	$H_{(r)}$, $H_{2(r)}$, $H_{2(ж)}$, $H_{(p)}^+$, $H_{(r)}^-$	5	$O_{(r)}$, $O_{2(r)}$, $O_{3(r)}$, $O_{(r)}^-$, $O_{(r)}^+$
3	$P_{4(бел)}$, $P_{(кр)}$, $PH_{3(r)}$, $P_{2(r)}$, $P_{(r)}^+$	6	$C_{(алмаз)}$, $C_{(графит)}$, $C_{60(r)}$, $CO_{2(r)}$, $C_{(r)}$

Задачи 7–15. Используя следствие из закона Гесса, касающееся энтальпий образования веществ $\Delta_f H$, рассчитайте при $T = 298 \text{ К}$ стандартные тепловые эффекты для данной реакции в случаях ее проведения:

- изобарного-изотермического;
- изохорного-изотермического (табл. П2.1).

№ п/п	Уравнение реакции
7	$4HCl_{(r)} + O_{2(r)} = 2H_2O_{(r)} + 2Cl_{2(r)}$
8	$CaC_{2(r)} + 2H_2O_{(ж)} = Ca(OH)_{2(r)} + C_2H_{2(r)}$
9	$Cu_2S_{(r)} + 2Cu_2O_{(r)} = 6Cu_{(r)} + SO_{2(r)}$
10	$Al_2S_{3(r)} + 6H_2O_{(ж)} = 2Al(OH)_{3(r)} + 3H_2S_{(r)}$
11	$C_6H_{6(ж)} + 3H_{2(r)} = C_6H_{12(ж)}$
12	$S_{(ромб)} + 2H_2O_{(ж)} = SO_{2(r)} + 2H_{2(r)}$
13	$S_{(ромб)} + 2CO_{2(r)} = SO_{2(r)} + 2CO_{(r)}$
14	$CO_{2(r)} + 4H_{2(r)} = CH_{4(r)} + 2H_2O_{(ж)}$
15	$4NO_{(r)} + 6H_2O_{(ж)} = 4NH_{3(r)} + 5O_{2(r)}$

Задачи 16–21. Стандартная внутренняя энергия приведенной реакции при $T = 298$ К составляет $\Delta_r U_{298}^0$. Рассчитайте значение стандартной энтальпии этой реакции при указанной температуре.

№ п/п	Уравнение реакции	$\Delta_r U_{298}^0$, кДж
16	$2\text{N}_{2(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = 4\text{NH}_{3(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})}$	1533,5
17	$2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} = \text{CH}_3\text{OH}_{(\text{ж})}$	–123,1
18	$\text{CO}_{(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} = \text{CH}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	–242,7
19	$2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{SO}_{3(\text{r})}$	200,4
20	$\text{C}_{(\text{алмаз})} + 2\text{N}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{N}_{2(\text{r})}$	–559,9
21	$\text{KClO}_{4(\text{т})} = \text{KCl}_{(\text{т})} + 2\text{O}_{2(\text{r})}$	–38,6

Задачи 22–27. Рассчитайте стандартную внутреннюю энергию приведенного вещества при $T = 298$ К, если известно значение его стандартной энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^0$ (см. табл. П2.1).

№ п/п	Вещество	№ п/п	Вещество
22	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{т})}$	25	$\text{Na}_2\text{SiF}_{6(\text{т})}$
23	$\text{LiOH}_{(\text{т})}$	26	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})}$
24	$\text{PCl}_{3(\text{ж})}$	27	$\text{NOCl}_{(\text{r})}$

Задачи 28–31. Используя термохимические уравнения:

- $\text{C}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})}$, $\Delta_{r1} H_{298}^0 = -393,5$ кДж;
- $2\text{CO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{CO}_{2(\text{r})}$, $\Delta_{r2} H_{298}^0 = -565,96$ кДж;
- $2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$, $\Delta_{r3} H_{298}^0 = -483,62$ кДж,

описывающие протекающие пирометаллургические процессы производства металлов и неметаллов, рассчитайте при $T = 298$ К стандартную энтальпию приведенной реакции.

№ п/п	Уравнение реакции	№ п/п	Уравнение реакции
28	$2\text{C}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{r})} = 2\text{CO}_{(\text{r})}$	30	$\text{C}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$
29	$\text{C}_{(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})}$	31	$2\text{CO}_{(\text{r})} = \text{C}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$

Задачи 32–35. По приведенным термохимическим уравнениям 1–3 рассчитайте стандартную энтальпию реакции 4 при $T = 298$ К.

№ п/п	Термохимические уравнения реакций
32	1. $\text{S}_{(\text{монокл})} + \text{O}_{2(\text{r})} = \text{SO}_{2(\text{r})}$, $\Delta_{r1} H_{298}^0 = -297,3$ кДж
	2. $\text{CS}_{2(\text{ж})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})}$, $\Delta_{r2} H_{298}^0 = -1109,1$ кДж
	3. $\text{C}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{r})} = \text{CO}_{2(\text{r})}$, $\Delta_{r3} H_{298}^0 = -393,5$ кДж
	4. $\text{C}_{(\text{т})} + 2\text{S}_{(\text{монокл})} = \text{CS}_{2(\text{ж})}$, $\Delta_{r4} H_{298}^0 = ?$

№ п/п	Термохимические уравнения реакций	
33	1. $\text{FeO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})} = \text{Fe}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$,	$\Delta_{\text{r}1} H_{298}^0 = -13,2 \text{ кДж}$
	2. $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$,	$\Delta_{\text{r}2} H_{298}^0 = -483,6 \text{ кДж}$
	3. $2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})}$,	$\Delta_{\text{r}3} H_{298}^0 = -565,9 \text{ кДж}$
	4. $\text{FeO}_{(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{Fe}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$,	$\Delta_{\text{r}4} H_{298}^0 = ?$
34	1. $2\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} = 4\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$,	$\Delta_{\text{r}1} H_{298}^0 = -2674,2 \text{ кДж}$
	2. $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$,	$\Delta_{\text{r}2} H_{298}^0 = -1325,0 \text{ кДж}$
	3. $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$,	$\Delta_{\text{r}3} H_{298}^0 = -483,6 \text{ кДж}$
	4. $\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$,	$\Delta_{\text{r}4} H_{298}^0 = ?$
35	1. $\text{C}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})}$,	$\Delta_{\text{r}1} H_{298}^0 = -393,5 \text{ кДж}$
	2. $2\text{Mg}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{MgO}_{(\text{т})}$,	$\Delta_{\text{r}2} H_{298}^0 = -1203,0 \text{ кДж}$
	3. $2\text{Mg}_{(\text{т})} + 2\text{C}_{(\text{т})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{MgCO}_{3(\text{т})}$,	$\Delta_{\text{r}3} H_{298}^0 = -2226,2 \text{ кДж}$
	4. $\text{MgO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{MgCO}_{3(\text{т})}$,	$\Delta_{\text{r}4} H_{298}^0 = ?$

Задачи 36–43. Используя следствие из закона Гесса, касающееся энтальпий сгорания веществ $\Delta_c H$, рассчитайте при $T = 298 \text{ К}$ стандартный тепловой эффект приведенной реакции, осуществляемой в изохорно-изотермических условиях (табл. П2.2).

№ п/п	Уравнение реакции
36	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_{5(\text{ж})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
37	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} = \text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
38	$\text{C}_6\text{H}_{6(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = \text{C}_6\text{H}_{12(\text{г})}$
39	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_{5(\text{ж})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
40	$\text{C}_7\text{H}_{16(\text{г})} = \text{C}_7\text{H}_{8(\text{г})} + 4\text{H}_{2(\text{г})}$
41	$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})} + \text{H}_{2(\text{г})}$
42	$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{CH}_2\text{CHCOOH}_{(\text{ж})}$
43	$\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})} + \text{CH}_3\text{Cl}_{(\text{ж})} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_{3(\text{ж})} + \text{HCl}_{(\text{г})}$

Задачи 44–50. Используя значения стандартных энтальпий сгорания $\Delta_c H_{298}^0$ веществ, рассчитайте при $T = 298 \text{ К}$ стандартную энтальпию образования приведенного органического вещества (см. табл. П2.2).

№ п/п	Вещество
44	$\text{C}_6\text{H}_{14(\text{ж})}$ (н-гексан)
45	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_{5(\text{ж})}$ (диэтиловый эфир)

№ п/п	Вещество
46	$\text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{ж})}$ (ацетальдегид)
47	$\text{C}_7\text{H}_{8(\text{ж})}$ (толуол)
48	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}_{(\text{ж})}$ (ацетон)
49	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_{(\text{ж})}$ (пиридин)
50	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_{(\text{ж})}$ (пропанол-2)

Задачи 51–58. Вычислите стандартный тепловой эффект полного сгорания указанных объема (л) или массы (г) вещества при стандартных условиях и $T = 298 \text{ K}$; давление постоянное (см. табл. П2.1).

№ п/п	Формула и агрегатное состояние вещества	Объем (масса) вещества при стандартных условиях
51	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$	0,1 л
52	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_{(\text{г})}$	5,0 л
53	$\text{C}_{10}\text{H}_{8(\text{г})}$	25,0 г
54	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_{(\text{ж})}$	0,1 г
55	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$	8,0 г
56	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}_{(\text{г})}$	26,0 л
57	$(\text{NH}_2)_2\text{CO}_{(\text{г})}$	54,0 г
58	$\text{C}_8\text{H}_{18(\text{ж})}$	0,5 л

Задачи 59–66. Рассчитайте при $T = 298 \text{ K}$ значения стандартных энтальпии и внутренней энергии приведенной реакции, лежащей в основе качественного анализа конструкционных материалов и осуществляемой в водном растворе (табл. П2.3).

№ п/п	Уравнение реакции
59	$\text{Fe}_{(\text{г})} + 4\text{HNO}_{3(\text{р})} = \text{Fe}(\text{NO}_3)_{3(\text{р})} + \text{NO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
60	$\text{AgNO}_{3(\text{р})} + \text{NaF}_{(\text{р})} = \text{AgF}_{(\text{г})} + \text{NaNO}_{3(\text{р})}$
61	$\text{Cu}_{(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{р})} = \text{CuSO}_{4(\text{р})} + \text{SO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
62	$\text{K}_2\text{CO}_{3(\text{г})} + 2\text{HNO}_{3(\text{р})} = 2\text{KNO}_{3(\text{р})} + \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
63	$4\text{Mg}_{(\text{г})} + 10\text{HNO}_{3(\text{р})} = 4\text{Mg}(\text{NO}_3)_{2(\text{р})} + \text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{р})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
64	$4\text{CuCl}_{(\text{г})} + 4\text{HCl}_{(\text{р})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 4\text{CuCl}_{2(\text{р})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
65	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{г})} + \text{NaOH}_{(\text{р})} = \text{NaCl}_{(\text{р})} + \text{NH}_{3(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
66	$\text{Sn}_{(\text{г})} + 2\text{HCl}_{(\text{р})} = \text{SnCl}_{2(\text{р})} + \text{H}_{2(\text{г})}$

Задачи 67–72. Газ в количестве 1 моль, находящийся при $T = 298 \text{ К}$ и давлении p_1 (кПа), претерпевает изотермическое расширение до давления p_2 (кПа). Вычислите совершаемую при этом работу.

№ п/п	Газ	Давление (кПа)		№ п/п	Газ	Давление (кПа)	
		p_1	p_2			p_1	p_2
67	CO_2	205,6	101,3	70	Ar	321,8	200,2
68	N_2	166,1	98,2	71	O_2	181,7	97,0
69	H_2	315,2	88,5	72	Cl_2	223,4	96,6

Задачи 73–78. Вычислите работу, совершаемую при протекании приведенной реакции, если известны значения количества вещества ν (моль) одного или нескольких реагентов, давления p и температуры T . Установите, совершается работа системой или над системой. Является совершаемая работа положительной или отрицательной? Считайте, что при работе с газами трение в системе отсутствует.

№ п/п	Уравнение реакции	Условия проведения		
		ν , моль	p , бар	T , К
73	$\text{CuCO}_{3(\text{т})} + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{р})} = \text{CuSO}_{4(\text{р})} + \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1,0 (CuCO_3)	1	273
74	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$	1,2 (C_2H_4); 1,2 (H_2)	2	310
75	$\text{K}_2\text{CO}_{3(\text{т})} + 2\text{HCl}_{(\text{р})} = 2\text{KCl}_{(\text{р})} + \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	0,2 (K_2CO_3)	1	273
76	$2\text{NaN}_{3(\text{т})} = 2\text{Na}_{(\text{т})} + 3\text{N}_{2(\text{г})}$	2,0 (NaN_3)	1	298
77	$\text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{COCl}_{2(\text{г})}$	1,0 (CO); 1,0 (Cl_2)	2	298
78	$\text{NiO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{г})} = \text{Ni}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$	0,8 (CO)	1	350

2. ЭНТРОПИЯ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА. НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ В ИЗОЛИРОВАННОЙ СИСТЕМЕ

Примеры решения задач

Задача 1. Основываясь на свойствах энтропии как меры беспорядка в системе, определите ее знак для фазового перехода



Назовите протекающее фазовое превращение, укажите температуру его осуществления. Свой вывод подтвердите расчетами. Каково будет значение энтропии 1 моль $\text{Br}_{2(\text{г})}$ при $T = 298 \text{ К}$ и давлении $3 \cdot 10^5 \text{ Па}$? Как изменится ее значение при уменьшении давления от $3 \cdot 10^5$ до $0,8 \cdot 10^5 \text{ Па}$? Считайте, что $\text{Br}_{2(\text{г})}$ подчиняется законам идеального газа.

Решение. Фазовый переход Br_2 из газообразного состояния в жидкое называется конденсацией; он осуществляется при температуре $331,9 \text{ К}$ и сопровождается увеличением порядка в системе. Основываясь на свойствах энтропии как меры беспорядка, можно заключить, что значение изменения энтропии при фазовом переходе ($\Delta_{\text{ф.п}}S$) в этом случае меньше нуля.

В соответствии со вторым законом термодинамики применительно к различным процессам изменение энтропии при фазовом переходе определяется соотношением

$$\Delta_{\text{ф.п}}S^0 = \frac{\Delta_{\text{ф.п}}H^0}{T_{\text{ф.п}}},$$

где $\Delta_{\text{ф.п}}H^0$ — энтальпия фазового перехода (в данном случае конденсации); $T_{\text{ф.п}}$ — температура фазового перехода (в данном случае температура конденсации).

Энтальпию конденсации рассчитывают по следствию из закона Гесса, которое касается энтальпий образования:

$$\Delta_{\text{ф.п}}H_{298}^0 = \Delta_f H_{298 \text{ Br}_{2(\text{ж})}}^0 - \Delta_f H_{298 \text{ Br}_{2(\text{г})}}^0 = 0 - (30,9) = -30,9 \text{ кДж/моль}.$$

Тогда

$$\Delta_{\text{ф.п}}S^0 = -\frac{30,9 \cdot 10^3}{331,9} = -93,1 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Другой подход к расчету $\Delta_{\text{ф.п}}S^0$ основан на изменении энтропии как любой термодинамической функции состояния, значение которой зависит только от начального и конечного состояний системы. Поэтому в стандартных условиях при $T = 298 \text{ К}$

$$\Delta_{\text{ф.п}}S^0 = S_{298 \text{ Br}_{2(\text{ж})}}^0 - S_{298 \text{ Br}_{2(\text{г})}}^0 = 152,3 - 245,4 = -93,1 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

Как следует из второго закона термодинамики, энтропия 1 моль газа $\text{Br}_{2(\text{г})}$ в изотермических условиях при изменении давления от стандартного ($p^0 = 10^5$ Па) до заданного определяется как

$$S = S_{298 \text{ Br}_{2(\text{г})}}^0 + R \ln \frac{p^0}{p} = 245,4 + 8,31 \cdot \ln \frac{10^5}{3 \cdot 10^5} = 236,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Из расчета очевидно, что при увеличении давления энтропия уменьшается. При уменьшении давления энтропия газа, напротив, возрастает. Ее возрастание при переходе 1 моль $\text{Br}_{2(\text{г})}$ от $p = 3 \cdot 10^5$ к $p = 0,8 \cdot 10^5$ Па составит

$$\Delta S_{298} = R \ln \frac{p_1}{p_2} = 8,31 \cdot \ln \frac{3 \cdot 10^5}{0,8 \cdot 10^5} = 1,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Задача 2. Вычислите изменение энтропии при изобарно-изотермическом смешении 5 моль азота, 1 моль оксида углерода (IV) и 4 моль неона в расчете на 1 моль смеси. Газы химически не взаимодействуют.

Решение. Смешение газов — самопроизвольный процесс, сопровождающийся увеличением энтропии каждого газа-компонента и смеси в целом. В соответствии с приложением второго закона термодинамики к различным процессам, смешение подобно изотермическому расширению. Таким образом, при смешении химически не взаимодействующих газов энтропия каждого компонента возрастает на величину изотермического расширения:

$$\Delta_{\text{mix}} S_i = -n_i R X_i \ln X_i,$$

где n_i — количество вещества i -го газа; $X_i = n_i / \sum n_i$ — мольная доля i -го газа.

Тогда возрастание энтропии всей смеси составит

$$\Delta_{\text{mix}} S_{\text{см}} = -n_{\text{см}} R \sum (X_i \ln X_i),$$

где $n_{\text{см}} = \sum n_i$ — общее количество веществ газов в смеси,

$$n_{\text{см}} = \sum_i n_i = 5 + 1 + 4 = 10 \text{ моль}.$$

Мольные доли газов в смеси

$$X_i = \frac{n_i}{n_{\text{см}}}; \quad X_{\text{N}_2} = 0,5; \quad X_{\text{CO}_2} = 0,1; \quad X_{\text{Ne}} = 0,4.$$

После подстановки данных получают

$$\Delta_{\text{mix}} S_{\text{см}} = -10 \cdot 8,31(0,5 \ln 0,5 + 0,1 \ln 0,1 + 0,4 \ln 0,4) = 78,4 \text{ Дж}/\text{К}.$$

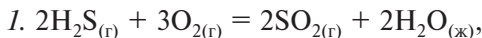
В расчете на 1 моль смеси увеличение энтропии составит

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_i X_i \ln X_i = 7,84 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$$

или

$$\Delta_{\text{mix}} S = \frac{\Delta_{\text{mix}} S_{\text{см}}}{n_{\text{см}}} = \frac{78,4}{10} = 7,84 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

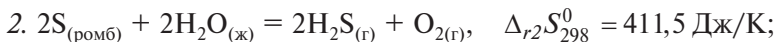
Задача 3. Рассчитайте при $T = 298 \text{ К}$ стандартную энтропию реакции:



используя значения стандартных энтропий при $T = 298 \text{ К}$:

а) ее участников S_{298i}^0 ;

б) химических реакций:

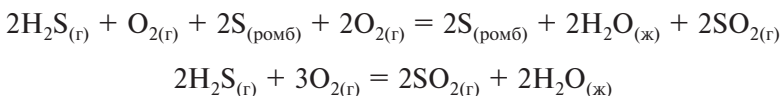


Является ли данная реакция термодинамически возможной в изолированной системе в стандартных условиях при $T = 298 \text{ К}$?

Решение. а) При расчете стандартной энтропии приведенной реакции 1 по значениям стандартной энтропии S_{298i}^0 ее участников — исходных веществ и продуктов используют тот же подход, который применяют при нахождении энтальпии реакции по следствию из закона Гесса, касающемуся энтальпий образования, а именно

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= 2 \cdot S_{298\text{SO}_{2(\text{г})}}^0 + 2 \cdot S_{298\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^0 - 2 \cdot S_{298\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}}^0 - 3 \cdot S_{298\text{O}_{2(\text{г})}}^0 = \\ &= 2 \cdot 248,1 + 2 \cdot 70,08 - 2 \cdot 205,07 - 3 \cdot 205,04 = -388,9 \text{ Дж}/\text{К}. \end{aligned}$$

б) Исходя из свойств энтропии как термодинамической функции состояния, ее значение можно определить аналогично нахождению энтальпии реакции, используя термохимические уравнения, т. е. значения энтропии промежуточных стадий. Из приведенных уравнений очевидно, что для получения уравнения исследуемой реакции необходимо уравнение реакции 2 переписать в обратном направлении и сложить с удвоенным уравнением реакции 3:



Аналогично поступают со значениями энтропии реакций 2 и 3:

$$\Delta_{r1} S_{298}^0 = -\Delta_{r2} S_{298}^0 + 2 \cdot \Delta_{r3} S_{298}^0 = -411,5 + 2 \cdot 11,3 = -388,9 \text{ Дж}/\text{К}.$$

Из расчетов ясно, что значения $\Delta_{r1} S_{298}^0$, рассчитанные в соответствии с двумя подходами, совпадают.

Поскольку $\Delta_{r1} S_{298}^0 < 0$, данная реакция термодинамически невозможна в изолированной системе при стандартных условиях и $T = 298 \text{ К}$.

Задачи для самостоятельного решения

Задачи 79–88. Расположите приведенные вещества в порядке увеличения их энтропии. Ответ аргументируйте, основываясь на ее свойствах как меры беспорядка в системе. Подтвердите выводы справочными значениями стандартной энтропии S_{298}^0 при $T = 298$ К (см. табл. П2.1).

№ п/п	Вещества	№ п/п	Вещества
79	$\text{Br}_{(г)}, \text{Br}_{2(ж)}, \text{Br}_{2(г)}$	84	$\text{H}_2\text{O}_{(г)}, \text{H}_2\text{O}_{(т)}, \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
80	$\text{I}_{(г)}, \text{I}_{2(г)}, \text{I}_{2(т)}$	85	$\text{F}_{2(г)}, \text{Br}_{2(г)}, \text{Cl}_{2(г)}$
81	$\text{P}_{4(бел)}, \text{P}_{(кр)}, \text{P}_{4(г)}$	86	$\text{C}_2\text{H}_{6(г)}, \text{C}_2\text{H}_{4(г)}, \text{C}_2\text{H}_{2(г)}$
82	$\text{O}_{(г)}, \text{O}_{3(г)}, \text{O}_{2(г)}$	87	$\text{HI}_{(г)}, \text{HCl}_{(г)}, \text{HF}_{(г)}$
83	$\text{C}_{60(г)}, \text{C}_{(алмаз)}, \text{C}_{(графит)}$	88	$\text{Na}_{(г)}, \text{Li}_{(г)}, \text{K}_{(г)}$

Задачи 89–96. Основываясь на свойствах энтропии как меры беспорядка в системе, определите ее знак для ряда приведенных фазовых превращений. В каком из них изменение энтропии по модулю наибольшее? Свои выводы подтвердите расчетами (см. табл. П2.1). Назовите приведенные фазовые превращения и укажите температуры их протекания.

№ п/п	Уравнения фазовых превращений
89	$\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(г)}, \text{Sn}_{(бел)} \rightarrow \text{Sn}_{(сер)}, \text{CH}_3\text{OH}_{(ж)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$
90	$\text{Hg}_{(ж)} \rightarrow \text{Hg}_{(г)}, \text{H}_2\text{O}_{(т)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(ж)}, \text{C}_{10}\text{H}_{8(г)} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{8(ж)}$
91	$\text{C}_{(алмаз)} \rightarrow \text{C}_{(графит)}, \text{C}_6\text{H}_{12(ж)} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12(г)}, \text{D}_2\text{O}_{(г)} \rightarrow \text{D}_2\text{O}_{(ж)}$
92	$\text{TiCl}_{4(г)} \rightarrow \text{TiCl}_{4(ж)}, \text{S}_{(ромб)} \rightarrow \text{S}_{(монокл)}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(ж)} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(г)}$
93	$\text{H}_{2(ж)} \rightarrow \text{H}_{2(г)}, \text{HNO}_{3(г)} \rightarrow \text{HNO}_{3(ж)}, \text{C}_{10}\text{H}_{8(г)} \rightarrow \text{C}_{10}\text{H}_{8(г)}$
94	$\text{P}_{(бел)} \rightarrow \text{P}_{(кр)}, \text{I}_{2(г)} \rightarrow \text{I}_{2(г)}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_{(г)} \rightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N}_{(ж)}$

Задачи 95–102. Рассчитайте энтропию 1 моль идеального газа при $T = 298$ К и давлении p (Па) (см. табл. П2.1).

№ п/п	Газ	$p \cdot 10^{-5}, \text{Па}$	№ п/п	Газ	$p \cdot 10^{-5}, \text{Па}$
95	NO	6,8	99	H_2	5,6
96	Cl_2	2,5	100	O_2	0,2
97	Ar	0,7	101	H_2S	7,4
98	CH_4	10,3	102	CO	0,9

Задачи 103–110. Рассчитайте изменение энтропии ΔS указанного количества ν (моль) идеального газа при его изотермическом ($T = 298 \text{ К}$) расширении или сжатии от стандартного давления до давления, равного p (Па) (см. табл. П.2.1).

№ п/п	Газ	ν , моль	$p \cdot 10^{-5}$, Па	№ п/п	Газ	ν , моль	$p \cdot 10^{-5}$, Па
103	H ₂	5	3,0	107	Ar	4	10,2
104	NO	2	4,7	108	CO	6	0,1
105	Ne	3	0,5	109	Cl ₂	8	7,7
106	CH ₄	1	1,8	110	N ₂	7	0,4

Задачи 111–118. Рассчитайте при $T = 298 \text{ К}$ энтропию идеальной газовой смеси, образованной указанными количествами ν (моль) газов 1–3 (см. табл. П2.1).

№ п/п	Газ 1		Газ 2		Газ 3	
	Символ	ν , моль	Символ	ν , моль	Символ	ν , моль
111	He	1	N ₂	2	Kr	4
112	N ₂	2	Ar	3	H ₂	1
113	Ar	3	Kr	2	O ₂	1
114	Kr	1	H ₂	2	Ne	4
115	H ₂	2	O ₂	1	Xe	3
116	O ₂	2	Ne	1	He	2
117	Ne	3	Xe	1	N ₂	2
118	Xe	1	He	3	Ar	3

Задачи 119–128. Рассчитайте при $T = 298 \text{ К}$ энтропию 1 моль каждого металла идеального двухкомпонентного твердого раствора, в котором массовая доля второго компонента-металла составляет ω_2 (% (масс.)).

№ п/п	Твердый раствор		№ п/п	Твердый раствор	
	Состав	ω_2 , % (масс.)		Состав	ω_2 , % (масс.)
119	Cu–Zn	3,8	124	Fe–Ni	3,1
120	Ni–Al	1,8	125	Be–Cu	2,7
121	Cu–Ni	5,2	126	Pt–Rh	10,0
122	W–Co	10,5	127	Cu–Al	13,5
123	Ag–Au	12,5	128	Ni–Cr	26,0

Задачи 129–136. Анализируя уравнение, определите знак энтропии приведенной реакции. Ответ аргументируйте. Подтвердите свой вывод расчетом значения стандартной энтропии этой реакции $\Delta_r S_{298}^0$ при $T = 298$ К (см. табл. П2.1). Возможно ли самопроизвольное осуществление реакции в изолированной системе?

№ п/п	Уравнение реакции
129	$\text{Zn}_{(т)} + 2\text{HCl}_{(г)} = \text{ZnCl}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$
130	$2\text{Fe}_{(г)} + 3\text{Cl}_{2(г)} = 2\text{FeCl}_{3(г)}$
131	$\text{CaCO}_{3(г)} = \text{CaO}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)}$
132	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(ж)} = \text{C}_2\text{H}_{4(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
133	$\text{H}_{2(г)} + \text{Br}_{2(г)} = 2\text{HBr}_{(г)}$
134	$4\text{Al}_{(г)} + 3\text{CO}_{2(г)} = 2\text{Al}_2\text{O}_{3(г)} + 3\text{C}_{(\text{графит})}$
135	$\text{C}_2\text{H}_{4(г)} + 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$
136	$\text{SO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{S}_{(г)} = 3\text{S}_{(\text{ромб})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$

Задачи 137–144. Анализируя уравнения 1 и 2, описывающие процессы крупнотоннажного промышленного производства, установите, какой из двух процессов является предпочтительным с точки зрения возрастания энтропии? Ответ подтвердите расчетом значений их стандартной энтропии $\Delta_r S_{298}^0$ при $T = 298$ К (см. табл. П2.1).

№ п/п	Уравнения реакций
137	1. $\text{COCl}_{2(г)} = \text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)}$ 2. $\text{Co}_{(г)} + 2\text{HCl}_{(г)} = \text{CoCl}_{2(г)} + \text{H}_{2(г)}$
138	1. $\text{C}_6\text{H}_{6(г)} + 3\text{H}_{2(г)} = \text{C}_6\text{H}_{12(г)}$ 2. $\text{H}_{2(г)} + \text{F}_{2(г)} = 2\text{HF}_{(г)}$
139	1. $2\text{Fe}_{(г)} + 3\text{Cl}_{2(г)} = 2\text{FeCl}_{3(г)}$ 2. $\text{MgCO}_{3(г)} = \text{MgO}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)}$
140	1. $4\text{Al}_{(г)} + 3\text{CO}_{2(г)} = 2\text{Al}_2\text{O}_{3(г)} + 3\text{C}_{(\text{графит})}$ 2. $\text{C}_3\text{H}_{6(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_{(ж)}$
141	1. $\text{C}_2\text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{CH}_2\text{CHCOOH}_{(ж)}$ 2. $\text{FeO}_{(г)} + \text{CO}_{(г)} = \text{Fe}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)}$
142	1. $\text{C}_{(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + 2\text{H}_{2(г)}$ 2. $\text{SO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{S}_{(г)} = 3\text{S}_{(\text{ромб})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(ж)}$
143	1. $\text{C}_7\text{H}_{16(г)} = \text{C}_7\text{H}_{8(г)} + 4\text{H}_{2(г)}$ 2. $\text{C}_2\text{H}_{4(г)} + 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{CO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$
144	1. $2\text{H}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ 2. $2\text{CO}_{(г)} = \text{C}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)}$

Задачи 145–152. Рассчитайте при $T = 298$ К стандартную энтропию S_{298}^0 **выделенного вещества**, если известны стандартные энтропии реакции $\Delta_r S_{298}^0$ и других веществ $S_{298,i}^0$ при этой температуре (см. табл. П2.1).

№ п/п	Уравнение реакции	$\Delta_r S_{298}^0$, Дж/К
145	$4\text{FeO}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(т)}$	–260
146	$\text{V}_2\text{O}_{5(т)} + 2\text{NH}_{3(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = 2\text{NH}_4\text{VO}_{3(т)}$	–422
147	$4\text{KClO}_{4(т)} = 2\text{KClO}_{3(т)} + 2\text{KCl}_{(т)} + 5\text{O}_{2(г)}$	871
148	$\text{NH}_{3(г)} + \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} = \text{NH}_4\text{HCO}_{3(т)}$	–474
149	$2\text{NaHCO}_{3(т)} = \text{Na}_2\text{CO}_{3(т)} + \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$	337
150	$\text{CH}_{4(г)} + \text{CO}_{2(г)} = \text{CH}_3\text{COOH}_{(ж)}$	–240
151	$4\text{Na}_2\text{SO}_{3(т)} = 3\text{Na}_2\text{SO}_{4(т)} + \text{Na}_2\text{S}_{(т)}$	–60
152	$2\text{NaN}_{3(т)} = 2\text{Na}_{(т)} + 3\text{N}_{2(г)}$	536

Задачи 153–160. Рассчитайте при $T = 298$ К стандартную энтропию реакции $\Delta_r S_{298}^0$, если при этой температуре известны значения стандартной энтропии реакций $1 \Delta_{r1} S_{298}^0$ и $2 \Delta_{r2} S_{298}^0$.

№ п/п	Уравнения реакций и значения их $\Delta_r S_{298}^0$
153	$1. \text{N}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{(г)}, \quad \Delta_{r1} S_{298}^0 = 24,7 \text{ Дж/К}$ $2. \text{N}_{2(г)} + 2\text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}, \quad \Delta_{r2} S_{298}^0 = -121,5 \text{ Дж/К}$ $3. 2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}, \quad \Delta_{r3} S_{298}^0 = ?$
154	$1. \text{As}_2\text{O}_{3(т)} + \text{O}_{2(г)} = \text{As}_2\text{O}_{5(т)}, \quad \Delta_{r1} S_{298}^0 = -207,9 \text{ Дж/К}$ $2. 3\text{As}_2\text{O}_{3(т)} + 2\text{O}_{3(г)} = 3\text{As}_2\text{O}_{5(т)}, \quad \Delta_{r2} S_{298}^0 = -486,2 \text{ Дж/К}$ $3. 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{O}_{3(г)}, \quad \Delta_{r3} S_{298}^0 = ?$
155	$1. \text{C}_{(\text{алмаз})} + 2\text{N}_2\text{O}_{(г)} = \text{CO}_{2(г)} + 2\text{N}_{2(г)}, \quad \Delta_{r1} S_{298}^0 = 154,7 \text{ Дж/К}$ $2. \text{C}_{(\text{алмаз})} + \text{O}_{2(г)} = \text{CO}_{2(г)}, \quad \Delta_{r2} S_{298}^0 = 6,33 \text{ Дж/К}$ $3. 2\text{N}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{N}_2\text{O}_{(г)}, \quad \Delta_{r3} S_{298}^0 = ?$
156	$1. 2\text{Mn}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{MnO}_{(т)}, \quad \Delta_{r1} S_{298}^0 = -146,1 \text{ Дж/К}$ $2. \text{MnO}_{2(т)} = \text{Mn}_{(т)} + \text{O}_{2(г)}, \quad \Delta_{r2} S_{298}^0 = 183,9 \text{ Дж/К}$ $3. 2\text{MnO}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{MnO}_{2(т)}, \quad \Delta_{r3} S_{298}^0 = ?$
157	$1. 2\text{Cu}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{CuO}_{(т)}, \quad \Delta_{r1} S_{298}^0 = -186,0 \text{ Дж/К}$ $2. 4\text{Cu}_{(т)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{Cu}_2\text{O}_{(т)}, \quad \Delta_{r2} S_{298}^0 = -151,6 \text{ Дж/К}$ $3. 4\text{CuO}_{(т)} = 2\text{Cu}_2\text{O}_{(т)} + \text{O}_{2(г)}, \quad \Delta_{r3} S_{298}^0 = ?$

№ п/п	Уравнения реакций и значения их $\Delta_r S_{298}^0$	
158	$1. 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} = 4\text{Fe}_{(\text{т})} + 3\text{O}_{2(\text{г})}, \quad \Delta_{r1} S_{298}^0 = 548,8 \text{ Дж/К}$ $2. 2\text{Fe}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{FeO}_{(\text{т})}, \quad \Delta_{r2} S_{298}^0 = -137,8 \text{ Дж/К}$ $3. 4\text{FeO}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}, \quad \Delta_{r3} S_{298}^0 = ?$	
159	$1. 4\text{As}_{(\text{т})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{As}_2\text{O}_{3(\text{т})}, \quad \Delta_{r1} S_{298}^0 = -505,0 \text{ Дж/К}$ $2. \text{As}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{As}_2\text{O}_{5(\text{т})}, \quad \Delta_{r2} S_{298}^0 = -227 \text{ Дж/К}$ $3. 4\text{As}_{(\text{т})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{As}_2\text{O}_{5(\text{т})}, \quad \Delta_{r3} S_{298}^0 = ?$	
160	$1. \text{Ir}_{(\text{т})} + 2\text{S}_{(\text{ромб})} = \text{IrS}_{2(\text{т})}, \quad \Delta_{r1} S_{298}^0 = 208 \text{ Дж/К}$ $2. 2\text{IrS}_{2(\text{т})} = \text{Ir}_2\text{S}_{3(\text{т})} + \text{S}_{(\text{ромб})}, \quad \Delta_{r2} S_{298}^0 = -116 \text{ Дж/К}$ $3. 2\text{Ir}_{(\text{т})} + 3\text{S}_{(\text{ромб})} = \text{Ir}_2\text{S}_{3(\text{т})}, \quad \Delta_{r3} S_{298}^0 = ?$	

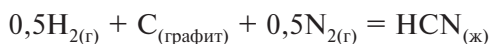
3. ЭНЕРГИЯ ГИББСА И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВА. НАПРАВЛЕНИЕ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ В ЗАКРЫТОЙ СИСТЕМЕ

Примеры решения задач

Задача 1. Рассчитайте при $T = 298$ К стандартную энергию Гиббса образования циановодородной кислоты $\text{HCN}_{(\text{ж})}$ $\Delta_f G_{298 \text{HCN}_{(\text{ж})}}^0$ по справочным значениям стандартных энтальпий образования $\Delta_f H_{298 i}^0$ и энтропий $S_{298 i}^0$ веществ при указанной температуре.

Решение. В соответствии с определением, $\Delta_f G_{298 \text{HCN}_{(\text{ж})}}^0$ есть энергия Гиббса реакции образования 1 моль этого вещества из простых веществ, взятых в устойчивых модификациях и формах, при стандартных условиях.

Уравнение реакции образования 1 моль циановодородной кислоты:



Энергия Гиббса реакции в соответствии с одной из форм уравнения Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta_r S_{298}^0. \quad (1)$$

Распространяя следствие из закона Гесса для энтальпии на энергию Гиббса, также являющуюся термодинамической функцией состояния системы, можно записать:

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_f G_{298 \text{HCN}_{(\text{ж})}}^0 - 0,5 \cdot \Delta_f G_{298 \text{H}_{2(\text{г})}}^0 - \Delta_f G_{298 \text{C}_{(\text{графит})}}^0 - 0,5 \cdot \Delta_f G_{298 \text{N}_{2(\text{г})}}^0. \quad (2)$$

Из уравнений (1) и (2) следует

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta_r S_{298}^0 &= \Delta_f G_{298 \text{HCN}_{(\text{ж})}}^0 - 0,5 \cdot \Delta_f G_{298 \text{H}_{2(\text{г})}}^0 - \\ &- \Delta_f G_{298 \text{C}_{(\text{графит})}}^0 - 0,5 \cdot \Delta_f G_{298 \text{N}_{2(\text{г})}}^0. \end{aligned}$$

Поскольку значения $\Delta_f G_{298}^0$ простых веществ ($\text{H}_{2(\text{г})}$, $\text{C}_{(\text{графит})}$, $\text{N}_{2(\text{г})}$) равны нулю, получается, что

$$\Delta_f G_{298 \text{HCN}_{(\text{ж})}}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 298 \cdot \Delta_r S_{298}^0. \quad (3)$$

Расчет $\Delta_r H_{298}^0$ осуществляют по следствию из закона Гесса, используя справочные значения $\Delta_f H_{298}^0$ веществ:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298 \text{HCN}_{(\text{ж})}}^0 - 0,5 \cdot \Delta_f H_{298 \text{H}_{2(\text{г})}}^0 - \Delta_f H_{298 \text{C}_{(\text{графит})}}^0 - 0,5 \cdot \Delta_f H_{298 \text{N}_{2(\text{г})}}^0.$$

Значения $\Delta_f H_{298}^0$ простых веществ равны нулю. В результате имеют

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 \text{HCN}_{(\text{ж})}.$$

Энтальпию реакции $\Delta_r S_{298}^0$ находят аналогично вычислению энтальпии реакции, т. е.

$$\Delta_r S_{298}^0 = S_{298}^0 \text{HCN}_{(\text{ж})} - 0,5 S_{298}^0 \text{H}_{2(\text{г})} - S_{298}^0 \text{C}_{(\text{графит})} - 0,5 S_{298}^0 \text{N}_{2(\text{г})}.$$

После подстановки в уравнение (3) выражений, полученных выше, окончательная формула для расчета значения $\Delta_f G_{298\text{HCN}_{(\text{ж})}}^0$ принимает вид

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{298\text{HCN}_{(\text{ж})}}^0 &= \Delta_f H_{298\text{HCN}_{(\text{ж})}}^0 - 298 \cdot (S_{298\text{HCN}_{(\text{ж})}}^0 - \\ &- 0,5 \cdot S_{298\text{H}_{2(\text{г})}}^0 - S_{298\text{C}_{(\text{графит})}}^0 - 0,5 \cdot S_{298\text{N}_{2(\text{г})}}^0), \end{aligned}$$

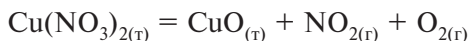
а стандартная энергия Гиббса образования $\text{HCN}_{(\text{ж})}$ составляет

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{298\text{HCN}_{(\text{ж})}}^0 &= 109,6 \cdot 10^3 - 298 \cdot (113,2 - 0,5 \cdot 130,5 - 5,74 - 0,5 \cdot 191,5) = \\ &= 125,6 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль } \text{HCN}_{(\text{ж})}. \end{aligned}$$

Справочное значение $\Delta_f G_{298\text{HCN}_{(\text{ж})}}^0 = 125,6 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$.

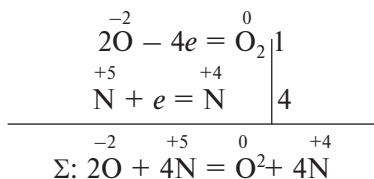
Поскольку $\Delta_f G_{298\text{HCN}_{(\text{ж})}}^0 > 0$, это означает, что циановодородная кислота при стандартных условиях и $T = 298 \text{ К}$ неустойчива и склонна к распаду на простые вещества.

Задача 2. Расчетами покажите, в каком направлении возможно самопроизвольное протекание в закрытой системе при $T = 400 \text{ К}$ реакции, описываемой следующим уравнением:



Определите температуру, при которой направление данной реакции изменяется. Энтальпия $\Delta_r H_T^0$ и энтропия $\Delta_r S_T^0$ не зависят от температуры.

Решение. Предварительно необходимо обеспечить материальный баланс, т. е. подобрать стехиометрические коэффициенты в приведенном уравнении. Термическое разложение нитрата меди (II) является внутримолекулярной окислительно-восстановительной гетерогенной реакцией. Поскольку она протекает не в растворе, к ней не применим метод полуреакций (электронно-ионных схем), поэтому используют метод электронного баланса:



В результате получают следующее уравнение реакции с коэффициентами:



Значение стандартной энергии Гиббса данной реакции при $T = 400 \text{ К}$ рассчитывают по приближенной форме уравнения Гиббса — Гельмгольца:

$$\Delta_r G_{400}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - 400 \cdot \Delta_r S_{298}^0.$$

Ее стандартные энтальпию $\Delta_r H_{298}^0$ и энтропию $\Delta_r S_{298}^0$ определяют по следствию из закона Гесса, используя справочные значения энтальпий образования и энтропий соответствующих веществ:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^0 &= 2\Delta_f H_{298}^0 \text{CuO}_{(\text{т})} + 4\Delta_f H_{298}^0 \text{NO}_{2(\text{г})} + \Delta_f H_{298}^0 \text{O}_{2(\text{г})} - 2\Delta_f H_{298}^0 \text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(\text{г})} = \\ &= 2 \cdot (-162,0) + 4 \cdot 34,2 + 0 - 2 \cdot (-305,3) = 423,4 \text{ кДж};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{298}^0 &= 2 \cdot S_{298}^0 \text{CuO}_{(\text{т})} + 4 \cdot S_{298}^0 \text{NO}_{2(\text{г})} + S_{298}^0 \text{O}_{2(\text{г})} - 2 \cdot S_{298}^0 \text{Cu}(\text{NO}_3)_{2(\text{г})} = \\ &= 2 \cdot 42,6 + 4 \cdot 240,1 + 205,0 - 2 \cdot 192,5 = 865,6 \text{ Дж/К}.\end{aligned}$$

Отсюда при $T = 400 \text{ К}$

$$\Delta_r G_{400}^0 = 423 \cdot 400 - 400 \cdot 865,6 = 77 \cdot 200,0 \text{ Дж} \cong 77,2 \text{ кДж}.$$

Поскольку $\Delta_r G_{400}^0 > 0$, следовательно, при указанной температуре процесс термического разложения нитрата меди (II) не происходит — это соединение является термодинамически устойчивым. Самопроизвольно в закрытой системе в обозначенных условиях осуществляется обратная реакция — синтез нитрата меди (II) из оксида меди (II), оксида азота (IV) и кислорода, для которой $\Delta_r G_{400}^0 = -77,2 \text{ кДж}$.

Температуру, при которой направление реакции изменяется, можно определить из соотношения

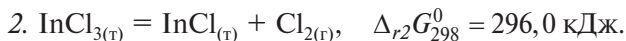
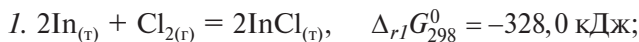
$$\Delta_r G_T^0 \cong \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 = 0.$$

Отсюда

$$T = \frac{\Delta_r H_{298}^0}{\Delta_r S_{298}^0} = \frac{423 \cdot 400}{865,6} \cong 489 \text{ К}.$$

Таким образом, в закрытой системе при температуре выше 489 К для данной реакции $\Delta_r G_T^0 < 0$, т. е. идет преобладающее разложение соли — нитрата меди (II), при температуре ниже 489 К, напротив, $\Delta_r G_T^0 > 0$, поэтому осуществляется преимущественно ее синтез. При температуре 489 К, называемой температурой равновероятного протекания, $\Delta_r G_T^0 = 0$, т. е. $\Delta_r H_{298}^0 = 489 \cdot \Delta_r S_{298}^0$. Это означает, что оба направления реакции равновозможны, т. е. и прямая, и обратная реакции осуществляются в одинаковой мере.

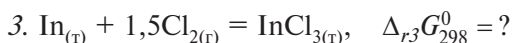
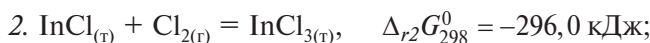
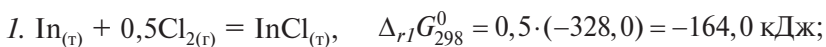
Задача 3. Рассчитайте при $T = 298$ К стандартную энергию Гиббса образования хлорида индия $\text{InCl}_{3(\text{т})}$, если известны значения стандартной энергии Гиббса при данной температуре реакций, описываемых следующими уравнениями:



Решение. Реакция образования $\text{InCl}_{3(\text{т})}$ из простых веществ описывается уравнением



Эту реакцию можно рассматривать как двухстадийную, представляющую собой сумму приведенных выше реакций 1 и 2, при условии, что стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции 1 поделены на 2, а уравнение реакции 2 записано в обратном направлении:



Применив следствие из закона Гесса для энтальпии к энергии Гиббса, будем считать, что энергия Гиббса реакции:

а) двухстадийной — аддитивна, т. е.

$$\Delta_{r3}G_{298}^0 = \Delta_{r1}G_{298}^0 + \Delta_{r2}G_{298}^0;$$

б) обратной — численно равна и противоположна по знаку энергии Гиббса прямой реакции (см. реакцию 2 в прямом и обратном направлениях);

в) выражается через энергии Гиббса образования веществ (реагентов и продуктов), например для реакции 3

$$\Delta_{r3}G_{298}^0 = \Delta_f G_{298}^0 \text{InCl}_{3(\text{т})} - \Delta_f G_{298}^0 \text{In}_{(\text{т})} - 1,5 \Delta_f G_{298}^0 \text{Cl}_{2(\text{г})}.$$

По определению, стандартная энергия Гиббса этой реакции при $T = 298$ К и есть стандартная энергия Гиббса образования $\text{InCl}_{3(\text{т})}$, так как стандартные энергии Гиббса образования простых веществ при указанной температуре равны нулю:

$$\Delta_{r3}G_{298}^0 = \Delta_f G_{298}^0 \text{InCl}_{3(\text{т})}.$$

С учетом всего сказанного можно записать:

$$\Delta_{r3}G_{298}^0 = \Delta_f G_{298}^0 \text{InCl}_{3(\text{т})} = \Delta_{r1}G_{298}^0 + \Delta_{r2}G_{298}^0 = -164,0 + (-296,0) = -460,0 \text{ кДж/моль}.$$

Отрицательное значение $\Delta_f G_{298}^0 \text{InCl}_{3(\text{т})} = -460,0 \text{ кДж/моль}$ свидетельствует о том, что это соединение при стандартных условиях и $T = 298 \text{ К}$ более устойчиво, чем простые вещества, его образующие.

Задачи для самостоятельного решения

Задачи 161–168. Из предложенного перечня веществ укажите те, для которых стандартная энергия Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^0$ равна нулю. Сделайте аргументированные пояснения относительно значений $\Delta_f G_{298}^0$ остальных веществ, подтвердив ответ соответствующими справочными данными (см. табл. П2.1).

№ п/п	Перечень веществ	№ п/п	Перечень веществ
161	$\text{C}_{(\text{алмаз})}$, $\text{C}_{(\text{г})}$, $\text{C}_{(\text{графит})}$, $\text{C}_{60(\text{т})}$	165	$\text{S}_{2(\text{г})}$, $\text{S}_{(\text{ромб})}$, $\text{S}_{(\text{г})}^+$, $\text{S}_{(\text{монокл})}$
162	$\text{P}_{2(\text{г})}$, $\text{Cl}_{2(\text{г})}$, $\text{O}_{2(\text{г})}$, $\text{S}_{2(\text{г})}$	166	$\text{P}_{4(\text{бел})}$, $\text{P}_{(\text{кп})}$, $\text{PH}_{3(\text{г})}$, $\text{P}_{2(\text{г})}$
163	$\text{H}_{2(\text{г})}$, $\text{H}_{2(\text{ж})}$, $\text{H}_{(\text{г})}$, $\text{H}_{(\text{р})}^+$	167	$\text{Sn}_{(\text{бел})}$, $\text{Sn}_{(\text{сер})}$, $\text{Sn}_{(\text{р})}^{2+}$, $\text{Sn}_{(\text{р})}^{4+}$
164	$\text{Br}_{2(\text{г})}$, $\text{Br}_{2(\text{ж})}$, $\text{Br}_{(\text{р})}^-$, $\text{HBr}_{(\text{г})}$	168	$\text{O}_{(\text{г})}$, $\text{O}_{2(\text{г})}$, $\text{O}_{3(\text{г})}$, $\text{O}_{(\text{г})}^+$

Задачи 169–176. Для предложенного перечня веществ приведите значения их стандартной энергии Гиббса образования при $T = 298 \text{ К}$ $\Delta_f G_{298}^0$. Расположите указанные вещества в порядке возрастания их термодинамической устойчивости при стандартных условиях и указанной температуре. Ответ аргументируйте (см. табл. П2.1).

№ п/п	Перечень веществ	№ п/п	Перечень веществ
169	$\text{NH}_{3(\text{г})}$, $\text{AsH}_{3(\text{г})}$, $\text{PH}_{3(\text{г})}$	173	$\text{H}_2\text{Se}_{(\text{г})}$, $\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$, $\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$
170	$\text{SiO}_{2(\text{г})}$, $\text{GeO}_{2(\text{г})}$, $\text{SnO}_{2(\text{т})}$	174	$\text{CaO}_{(\text{т})}$, $\text{MgO}_{(\text{т})}$, $\text{BaO}_{(\text{т})}$
171	$\text{IF}_{5(\text{г})}$, $\text{ClF}_{5(\text{г})}$, $\text{BrF}_{5(\text{г})}$	175	$\text{GaCl}_{3(\text{г})}$, $\text{AlCl}_{3(\text{г})}$, $\text{InCl}_{3(\text{г})}$
172	$\text{As}_2\text{O}_{5(\text{г})}$, $\text{P}_2\text{O}_{5(\text{г})}$, $\text{Sb}_2\text{O}_{5(\text{г})}$	176	$\text{LiH}_{(\text{т})}$, $\text{KH}_{(\text{т})}$, $\text{NaH}_{(\text{т})}$

Задачи 177–186. Рассчитайте при $T = 298 \text{ К}$ стандартную энергию Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^0$ приведенного сложного вещества по справочным значениям стандартных энтальпий образования $\Delta_f H_{298}^0$ и энтропий S_{298}^0 веществ при указанной температуре (см. табл. П2.1).

№ п/п	Вещество	№ п/п	Вещество
177	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{г})}$	182	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_{2(\text{г})}$
178	$\text{HNO}_{3(\text{ж})}$	183	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_{3(\text{г})}$
179	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_{3(\text{г})}$	184	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_{4(\text{г})}$
180	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$	185	$\text{K}_3\text{PO}_{4(\text{г})}$
181	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_{4(\text{г})}$	186	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_{2(\text{г})}$

Задачи 187–194. Рассчитайте при $T = 298$ К стандартную энергию Гиббса образования указанного сложного вещества из простых, если известны значения стандартных энергий Гиббса реакций 1 $\Delta_r G_{298}^0$ и 2 $\Delta_r G_{298}^0$.

№ п/п	Сложное вещество	Уравнения реакций и значения их $\Delta_r G_{298}^0$
187	$\text{As}_2\text{O}_{5(\text{т})}$	1. $4\text{As}_{(\text{т})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{As}_2\text{O}_{3(\text{т})}$, $\Delta_r G_{298}^0 = -1178$ кДж 2. $\text{As}_2\text{O}_{3(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{As}_2\text{O}_{5(\text{т})}$, $\Delta_r G_{298}^0 = -193$ кДж
188	$\text{ZrCl}_{2(\text{г})}$	1. $\text{Zr}_{(\text{т})} + \text{ZrCl}_{4(\text{г})} = 2\text{ZrCl}_{2(\text{г})}$, $\Delta_r G_{298}^0 = 153$ кДж 2. $\text{Zr}_{(\text{т})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{ZrCl}_{4(\text{г})}$, $\Delta_r G_{298}^0 = -832$ кДж
189	$\text{PbO}_{2(\text{т})}$	1. $2\text{Pb}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{PbO}_{(\text{т})}$, $\Delta_r G_{298}^0 = -378$ кДж 2. $2\text{PbO}_{2(\text{т})} = 2\text{PbO}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})}$, $\Delta_r G_{298}^0 = 58$ кДж
190	$\text{COF}_{2(\text{г})}$	1. $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{F}_{2(\text{г})} = \text{COF}_{2(\text{г})}$, $\Delta_r G_{298}^0 = -482$ кДж 2. $2\text{C}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{(\text{г})}$, $\Delta_r G_{298}^0 = -273$ кДж
191	$\text{CuCl}_{(\text{г})}$	1. $\text{CuCl}_{2(\text{г})} + \text{Cu}_{(\text{т})} = 2\text{CuCl}_{(\text{г})}$, $\Delta_r G_{298}^0 = -66$ кДж 2. $\text{Cu}_{(\text{т})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{CuCl}_{2(\text{г})}$, $\Delta_r G_{298}^0 = -172$ кДж
192	$\text{Hg}_2\text{Br}_{2(\text{т})}$	1. $\text{HgBr}_{2(\text{т})} + \text{Hg}_{(\text{ж})} = 2\text{Hg}_2\text{Br}_{2(\text{т})}$, $\Delta_r G_{298}^0 = -27$ кДж 2. $\text{HgBr}_{2(\text{т})} = \text{Hg}_{(\text{ж})} + \text{Br}_{2(\text{ж})}$, $\Delta_r G_{298}^0 = 155$ кДж
193	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}$	1. $2\text{Fe}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{FeO}_{(\text{т})}$, $\Delta_r G_{298}^0 = -490$ кДж 2. $4\text{FeO}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})}$, $\Delta_r G_{298}^0 = -504$ кДж
194	$\text{SO}_{3(\text{г})}$	1. $\text{S}_{(\text{ромб})} + \text{O}_{2(\text{г})} = \text{SO}_{2(\text{г})}$, $\Delta_r G_{298}^0 = -300$ кДж 2. $2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{SO}_{3(\text{г})}$, $\Delta_r G_{298}^0 = -142$ кДж

Задачи 195–201. Для реакций 1 и 2 укажите, при каком приведенном значении их $\Delta_r G_T^0$ первая самопроизвольно осуществляется в обратном направлении, а вторая протекает в большей степени в прямом. Ответ аргументируйте.

№ п/п	Уравнения реакций	$\Delta_r G_T^0$, кДж
195	1. $\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{г})}$ 2. $\text{PCl}_{3(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{PCl}_{5(\text{г})}$	0,69; -8,61 -2,76; -0,76
196	1. $\text{COCl}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})}$ 2. $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} = 2\text{HI}_{(\text{г})}$	-12,76; 2,93 -9,60; -17,20
197	1. $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$ 2. $\text{Sb}_2\text{S}_{3(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{Sb}_{(\text{т})} + 3\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$	14,59; -11,82 -0,95; -2,70

№ п/п	Уравнения реакций	$\Delta_r G_T^0$, кДж
198	1. $2\text{CO}_{2(\text{r})} = 2\text{CO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$ 2. $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{r})} = 2\text{NO}_{2(\text{r})}$	0,64; -0,72 -37,70; -8,30
199	1. $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} = 2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$ 2. $\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{NO}_{2(\text{r})} = \text{SO}_{3(\text{r})} + \text{NO}_{(\text{r})}$	-45,00; 190,00 -16,80; -12,50
200	1. $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = \text{C}_2\text{H}_{6(\text{r})}$ 2. $\text{FeO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})} = \text{Fe}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$	-35,30; 9,50 -1,40; -5,20
201	1. $\text{SO}_{3(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})} = \text{SO}_{2(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$ 2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{r})} = \text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-29,45; 18,56 -5,50 -48,80

Задачи 202–210. Предварительно подобрав стехиометрические коэффициенты в приведенном уравнении гетерогенной реакции, рассчитайте ее стандартную энергию Гиббса $\Delta_r G_{298}^0$ при $T = 298$ К. Сделайте выводы относительно самопроизвольного протекания этой реакции в закрытой системе при указанных условиях (см. табл. П2.1).

№ п/п	Уравнение гетерогенной реакции
202	$\text{Ca}_{(\text{т})} + \text{C}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{CaCO}_{3(\text{т})}$
203	$\text{NO}_{2(\text{r})} + \text{S}_{(\text{ромб})} \rightarrow \text{N}_{2(\text{r})} + \text{SO}_{2(\text{r})}$
204	$\text{Mg}_{(\text{т})} + \text{P}_{(\text{красный})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{Mg}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{т})}$
205	$\text{Fe}_{(\text{т})} + \text{CO}_{(\text{r})} \rightarrow \text{Fe}_3\text{C}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$
206	$\text{GeO}_{2(\text{т})} + \text{FeS}_{(\text{т})} \rightarrow \text{FeO}_{(\text{т})} + \text{SO}_{2(\text{r})} + \text{GeS}_{(\text{т})}$
207	$\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{т})} + \text{C}_{(\text{т})} + \text{CaCO}_{3(\text{т})} \rightarrow \text{CaS}_{(\text{т})} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$
208	$\text{TiO}_{2(\text{т})} + \text{C}_{(\text{т})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{TiCl}_{4(\text{r})} + \text{CO}_{(\text{r})}$
209	$\text{NH}_4\text{NO}_{3(\text{т})} + \text{MnO}_{2(\text{т})} \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_{2(\text{т})} + \text{N}_{2(\text{r})} + \text{NH}_{3(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$
210	$\text{NaClO}_{2(\text{т})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{ClO}_{2(\text{r})} + \text{NaCl}_{(\text{т})}$

Задачи 211–218. Расчетами определите направление самопроизвольного протекания реакции при стандартных условиях и $T = 298$ К в закрытой системе, если известны значения ее стандартных энтальпии $\Delta_r H_{298}^0$ и энтропии $\Delta_r S_{298}^0$. Определите температуру, при которой направление протекания данной реакции изменяется. Примите, что значения $\Delta_r H_T^0$ и $\Delta_r S_T^0$ не зависят от температуры.

№ п/п	$\Delta_r H_{298}^0$, кДж	$\Delta_r S_{298}^0$, Дж/К	№ п/п	$\Delta_r H_{298}^0$, кДж	$\Delta_r S_{298}^0$, Дж/К
211	40	30	215	-29	-66
212	-71	-54	216	16	25
213	-50	-38	217	48	54
214	58	80	218	-93	-120

Задачи 219–228. Расчетами докажете, будет ли в закрытой системе при стандартных условиях самопроизвольно протекать приведенная реакция при указанном значении температуры T (см. табл. П2.1).

№ п/п	Уравнение реакции	T , К
219	$2\text{NO}_{(r)} + 2\text{H}_{2(r)} = \text{N}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	320
220	$2\text{NaHCO}_{3(r)} = \text{Na}_2\text{CO}_{3(r)} + \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	500
221	$\text{NO}_{(r)} + \text{NO}_{2(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = 2\text{HNO}_{2(r)}$	400
222	$2\text{S}_{(r)} + \text{CCl}_{4(r)} = \text{CS}_{2(r)} + 2\text{Cl}_{2(r)}$	600
223	$\text{NH}_{3(r)} + \text{CO}_{2(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{NH}_4\text{HCO}_{3(r)}$	550
224	$\text{WO}_{3(r)} + 3\text{H}_{2(r)} = \text{W}_{(r)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	800
225	$\text{C}_6\text{H}_{12(r)} = \text{C}_6\text{H}_{6(r)} + 3\text{H}_{2(r)}$	700
226	$2\text{NO}_{2(r)} + 7\text{H}_{2(r)} = 2\text{NH}_{3(r)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(r)}$	650
227	$\text{CH}_{4(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} = \text{CO}_{(r)} + 3\text{H}_{2(r)}$	750
228	$2\text{PbS}_{(r)} + 3\text{O}_{2(r)} = 2\text{PbO}_{(r)} + 2\text{SO}_{2(r)}$	600

Задачи 229–234. При взаимодействии металлов, находящихся в компактном состоянии, с элементарными окислителями происходит образование на их поверхности продуктов различного химического состава, которые могут являться практически значимыми конверсионными покрытиями. Расчетами докажете, образование продукта какой из приведенных реакций 1 и 2, осуществляемых в стандартных условиях при $T = 298$ К, термодинамически более вероятно. Дайте аргументированные комментарии относительно полученных результатов (см. табл. П2.1).

№ п/п	Уравнения реакций	№ п/п	Уравнения реакций
229	1. $2\text{Sn}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{SnO}_{(r)}$ 2. $\text{Sn}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = \text{SnO}_{2(r)}$	232	1. $2\text{Fe}_{(r)} + 3\text{O}_{2(r)} = 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(r)}$ 2. $3\text{Fe}_{(r)} + 2\text{O}_{2(r)} = \text{Fe}_3\text{O}_{4(r)}$
230	1. $2\text{Co}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{CoO}_{(r)}$ 2. $2\text{Co}_{(r)} + 2\text{C}_{(r)} + 2\text{O}_{2(r)} = 2\text{CoCO}_{(r)}$	233	1. $2\text{Pb}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = 2\text{PbO}_{(r)}$ 2. $\text{Pb}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} = \text{PbO}_{2(r)}$
231	1. $2\text{Ca}_{(r)} + 2\text{C}_{(r)} + 2\text{O}_{2(r)} = 2\text{CaCO}_{(r)}$ 2. $3\text{Ca}_{(r)} + 3\text{P}_{(r)} + 6\text{O}_{2(r)} = \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(r)}$	234	1. $\text{Pb}_{(r)} + \text{S}_{(r)} = \text{PbS}_{(r)}$ 2. $\text{Pb}_{(r)} + \text{S}_{(r)} + 2\text{O}_{2(r)} = \text{PbSO}_{4(r)}$

Задачи 235–240. Расчетами докажете, оксид какого металла (M_1 или M_2) приведенной реакции, осуществляемой в стандартных условиях при $T = 298$ К, обладает более основными свойствами. Дайте аргументированные комментарии относительно полученных результатов (см. табл. П2.1).

№ п/п	Уравнение реакции	M_1	M_2
235	$6\text{MO}_{(r)} + \text{P}_4\text{O}_{10(r)} = 2\text{M}_3(\text{PO}_4)_{2(r)}$	Ca	Ba
236	$\text{M}_2\text{O}_{(r)} + \text{SiO}_{2(r)} = \text{M}_2\text{SiO}_{3(r)}$	Li	K
237	$\text{M}_2\text{O}_{3(r)} + \text{SO}_{3(r)} = \text{M}_2(\text{SO}_4)_{3(r)}$	Al	In

№ п/п	Уравнение реакции	M ₁	M ₂
238	$\text{MO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} = \text{MCO}_{3(\text{т})}$	Mg	Sr
239	$\text{M}_2\text{O}_{(\text{т})} + \text{SeO}_{3(\text{г})} = \text{M}_2\text{SeO}_{4(\text{т})}$	Na	Cs
240	$\text{MO}_{(\text{т})} + \text{SO}_{3(\text{г})} = \text{MSO}_{4(\text{т})}$	Zn	Cd

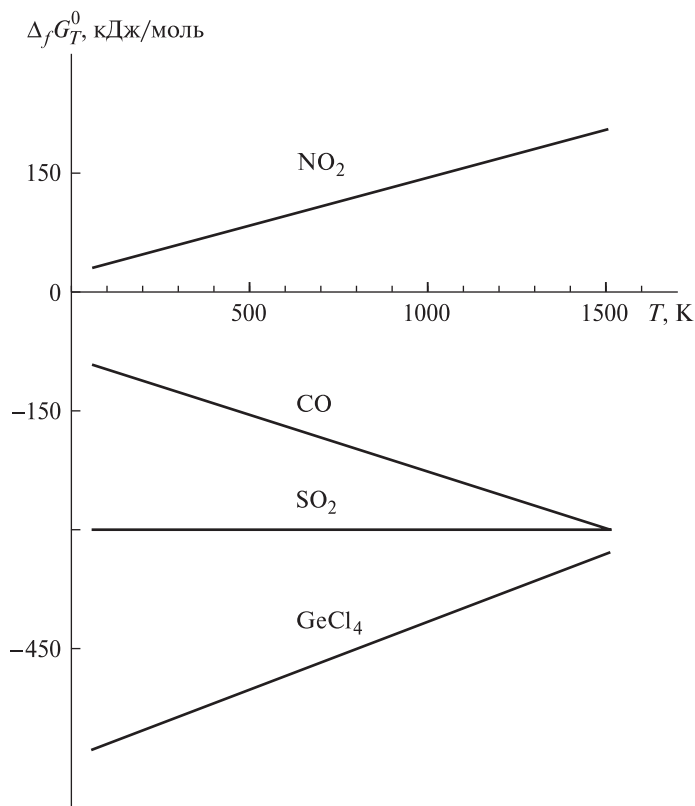
Задачи 241–244. По приведенным на рисунке температурным зависимостям $\Delta_f G_T^0$ газообразных соединений NO_2 , CO , SO_2 и GeCl_4 установите:

а) соединение с повышением температуры от 300 до 1500 К становится менее или более устойчивым;

б) выгодно ли его образование из простых веществ при стандартных условиях в этом диапазоне температур;

в) образование какого соединения термодинамически наиболее выгодно при $T = 700$ К;

г) для какого соединения значение $\Delta_f G_T^0$ приблизительно постоянно в температурном интервале 300...800 К;



Температурные зависимости энергии Гиббса образования газообразных соединений (к задачам **241–244**)

д) образование какого соединения из простых веществ значительно выгоднее при $T = 400\text{ К}$ и как изменяется эта выгода по мере повышения температуры.

Дайте развернутые аргументированные ответы на поставленные вопросы.

№ п/п	Изучаемое соединение (см. пп. а, б)	Сравниваемые соединения (см. пп. в–д)	№ п/п	Изучаемое соединение (см. пп. а, б)	Сравниваемые соединения (см. пп. в–д)
241	NO_2	CO и SO_2	243	SO_2	SO_2 и GeCl_4
242	CO	SO_2 и NO_2	244	GeCl_4	CO и SO_2

4. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ: ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ЕГО ПОЛОЖЕНИЕ

Примеры решения задач

Задача 1. В реактор объемом 100 л поместили стружку железа и ввели газовую смесь следующего состава (моль): оксид углерода CO (10,5) и диоксид углерода CO₂ (0,5). Полученную систему нагрели до температуры 1000 К. Когда наступило состояние равновесия, оказалось, что количество CO₂ в системе составило 5,5 моль. Рассчитайте константы равновесия K_X и K_C протекающей в реакторе обратимой гетерогенной реакции, описываемой уравнением



а также установившееся в нем общее давление. Опишите по правилу фаз Гиббса — Коновалова данную гетерогенную систему.

Решение. Для гетерогенных систем мольные доли и концентрации чистых конденсированных (твердых и жидких) компонентов постоянны и поэтому не входят в выражения констант равновесия K_X и K_C . С учетом этого выражения последних в соответствии с законом действующих масс для химического равновесия имеют вид

$$K_X = \frac{X_{\text{равн CO}_2}}{X_{\text{равн CO}}^2}; \quad K_C = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2}.$$

Согласно условию, число моль CO₂ при равновесии составляет 5,5, т. е. дополнительно его образовалось $5,5 - 0,5 = 5,0$ моль. Поскольку по уравнению реакции 2 моль прореагировавшего CO дают 1 моль CO₂, к моменту наступления равновесия прореагировало $5,0 \cdot 2 = 10,0$ моль CO. Следовательно, в равновесии будет находиться $10,5 - 10,0 = 0,5$ моль CO. Тогда общее число моль газов в состоянии равновесия $\sum v_{\text{равн } i}$ составит $0,5 + 5,5 = 6,0$. Отсюда

$$X_{\text{равн CO}_2} = \frac{v_{\text{равн CO}_2}}{\sum v_{\text{равн } i}} = \frac{5,5}{6,0} = 0,917;$$

$$X_{\text{равн CO}} = \frac{v_{\text{равн CO}}}{\sum v_{\text{равн } i}} = \frac{0,5}{6,0} = 0,083;$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{v_{\text{равн CO}_2}}{V} = \frac{5,5}{100} = 0,055 \text{ моль/л};$$

$$[\text{CO}] = \frac{v_{\text{равн CO}}}{V} = \frac{0,5}{100} = 0,005 \text{ моль/л}.$$

На основании этих данных рассчитывают значения констант равновесия K_X и K_C по их выражениям:

$$K_X = \frac{X_{\text{равн CO}_2}}{X_{\text{равн CO}}^2} = \frac{0,971}{0,083^2} = 140,9;$$

$$K_C = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]^2} = \frac{0,055}{0,005^2} = 2200,0 \text{ л/моль} = 2,2 \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Обе константы равновесия связаны между собой уравнением

$$K_C = K_X \left(\frac{p_{\text{общ}}}{RT} \right)^{\Delta_r \nu_r},$$

где $\Delta_r \nu_r$ — изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции, $\Delta_r \nu_r = \nu_{\text{CO}_2} - \nu_{\text{CO}} = 1 - 2 = -1$.

После подстановки значения $\Delta_r \nu_r$ находят:

$$p_{\text{общ}} = \frac{K_X}{K_C} RT = \frac{140,9}{2,2 \text{ м}^3/\text{моль}} \cdot 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 1000 \text{ К} \cong 532,4 \cdot 10^3 \text{ Па}.$$

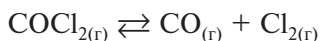
Как ясно из приведенного уравнения реакции, исследуемая система состоит из одной газовой и двух твердых фаз. Таким образом, общее число фаз равно трем ($\Phi = 3$). Эта система является реагирующей, поэтому число независимых компонентов K находят по разности числа веществ, присутствующих в системе, которое равно четырем (Fe , CO , Fe_3C , CO_2), и числа независимых математических уравнений, связывающих равновесные концентрации или равновесные молярные доли этих веществ. В рассматриваемом примере такое математическое уравнение одно — это выражение константы равновесия K_X или K_C . Следовательно, $K = 4 - 1 = 3$.

Внешними факторами n , влияющими на положение равновесия в данной системе, являются давление и температура, т. е. $n = 2$. Число степеней свободы, или вариантность, системы, согласно правилу фаз Гиббса — Конова, есть

$$C = K - \Phi + n = 3 - 3 + 2 = 2.$$

Система является дивариантной. Это означает, что в ней можно одновременно в определенных пределах произвольно изменять два параметра, например температуру и давление, при этом не происходит исчезновения прежних и образования новых фаз, т. е. строение и свойства системы не изменяются.

Задача 2. Для обратимой гомогенной реакции, протекающей в изобарно-изотермических условиях при температуре 1000 К и общем давлении 36,6 атм и описываемой уравнением



рассчитайте в мольных долях равновесный состав газовой смеси, если для реакции было взято 5 моль фосгена (хлороксида углерода) COCl_2 . Продукты реакции в начальный момент времени отсутствовали. Считайте, что тепловой эффект и энтропия реакции не зависят от температуры. Каким образом следует изменить температуру и давление в данной системе, чтобы сместить в ней положение равновесия вправо?

Решение. Для расчета равновесных мольных долей $X_{\text{равн } i}$ компонентов системы необходимо знать значение константы равновесия K_X , которая связана со стандартной константой равновесия K^0 соотношением

$$K_X = K^0 (\tilde{p}_{\text{общ}})^{-\Delta_r \nu_r},$$

где $\tilde{p}_{\text{общ}} = p_{\text{общ}} / p^0 = 36,6 \text{ атм} / 1 \text{ атм} = 36,6$ — относительное значение общего давления; $\Delta_r \nu_r = \nu_{\text{CO}} + \nu_{\text{Cl}_2} - \nu_{\text{COCl}_2} = 1 + 1 - 1 = 1$ — изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции.

Значение стандартной константы равновесия рассчитывают по стандартному уравнению изотермы химической реакции

$$\Delta_r G_T^0 = -RT \ln K^0,$$

в котором стандартную энергию Гиббса реакции вычисляют по приближенной форме уравнения Гиббса — Гельмгольца:

$$\Delta_r G_T^0 \cong \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0.$$

Используя следствие из закона Гесса, вначале находят в последнем уравнении $\Delta_r H_{298}^0$:

$$\Delta_r H_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 \text{ CO} + \Delta_f H_{298}^0 \text{ Cl}_2 - \Delta_f H_{298}^0 \text{ COCl}_2,$$

где $\Delta_f H_{298}^0$ — стандартные энтальпии образования веществ при $T = 298 \text{ К}$. После подстановки их значений получают

$$\Delta_r H_{298}^0 = -110,52 + 0 - (-220,30) = 109,78 \text{ кДж/моль COCl}_2.$$

Аналогично вычисляют $\Delta_r S_{298}^0$:

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 &= S_{298}^0 \text{ CO} + S_{298}^0 \text{ Cl}_2 - S_{298}^0 \text{ COCl}_2 = \\ &= 197,54 + 222,98 - 283,90 = 136,62 \text{ Дж/(моль COCl}_2 \cdot \text{К)}. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{1000}^0 &= 109,78 \cdot 10^3 \text{ Дж/(моль COCl}_2) - 1000 \text{ К} \cdot 136,62 \text{ Дж/(моль COCl}_2 \cdot \text{К)} = \\ &= -26\,840 \text{ Дж/(моль COCl}_2) \end{aligned}$$

и, соответственно,

$$\ln K^0 = -\frac{\Delta_r G_T^0}{RT} = \frac{26\,840 \text{ Дж/моль}}{8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 1000 \text{ К}} \cong 3,23.$$

Тогда

$$K^0 \cong 25,3; K_X = 25,3 \cdot (36,6)^{-1} \cong 0,69.$$

Из уравнения реакции ясно, что стехиометрические коэффициенты у всех компонентов одинаковы и равны единице, поэтому при установлении состояния равновесия исходное число молей COCl_2 уменьшится, а число образовавшихся молей CO и Cl_2 увеличится на одну и ту же величину, обозначенную y ; см. таблицу:

Вещество-участник равновесия	Количество вещества, моль				
	начальное v_{0i}	прореагировавшее $v_{\text{прор}}$	образовавшееся $v_{\text{обр } i}$	равновесное $v_{\text{равн } i}$	общее равновесное $\sum v_{\text{равн } i}$
COCl_2	5	y	—	$5 - y$	$(5 - y) + y + y = 5 + y$
CO	0	—	y	y	
Cl_2	0	—	y	y	

В соответствии с определением равновесные мольные доли веществ-участников равновесия таковы:

$$X_{\text{равн COCl}_2} = \frac{v_{\text{равн COCl}_2}}{\sum v_{\text{равн } i}} = \frac{5 - y}{5 + y};$$

$$X_{\text{равн CO}} = \frac{v_{\text{равн CO}}}{\sum v_{\text{равн } i}} = \frac{y}{5 + y};$$

$$X_{\text{равн Cl}_2} = \frac{v_{\text{равн Cl}_2}}{\sum v_{\text{равн } i}} = \frac{y}{5 + y}.$$

Подставив их в выражение константы равновесия

$$K_X = \frac{X_{\text{равн Cl}_2} X_{\text{равн CO}}}{X_{\text{равн COCl}_2}} = \frac{\left(\frac{y}{5 + y}\right)^2}{\frac{5 - y}{5 + y}} = \frac{y^2}{25 - y^2} = 0,69$$

и решив полученное уравнение, находят, что $y = 3,19$ (отрицательный корень не имеет физического смысла). Тогда равновесный состав газовой смеси:

$$X_{\text{равн COCl}_2} = 0,22;$$

$$X_{\text{равн CO}} = X_{\text{равн Cl}_2} = 0,39.$$

Сместить положение равновесия вправо можно следующим образом.

1. Увеличением температуры, что показывает анализ уравнения изобары химической реакции вида

$$\frac{d \ln K^0}{dT} = \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2}.$$

Поскольку $\Delta_r H_T^0 > 0$, и первая производная логарифма константы равновесия по температуре положительна $\left(\frac{d \ln K_p^0}{dT} > 0 \right)$, т. е. $\ln K^0$ и сама величина

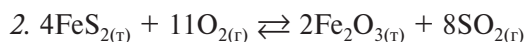
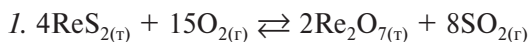
K^0 являются возрастающими функциями температуры. При повышении температуры значение K^0 увеличивается, что, согласно закону действующих масс, соответствует смещению положения равновесия в сторону прямой (эндотермической) реакции.

2. Снижением общего давления в системе, что подтверждает анализ дифференциального уравнения Планка — Ван Лаара в виде

$$\left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial p_{\text{общ}}} \right)_T = - \frac{\Delta_r \nu_r}{p_{\text{общ}}}.$$

Поскольку $\Delta_r \nu_r$, рассчитанное ранее (см. с. 35), больше нуля, частная производная $\left(\frac{\partial \ln K_X}{\partial p_{\text{общ}}} \right)_T < 0$, т. е. с уменьшением общего давления значение K_X будет возрастать и положение равновесия будет смещаться вправо, в сторону прямой реакции.

Задача 3. У какой из обратимых гетерогенных реакций, описываемых уравнениями 1 и 2:



значение равновесного выхода оксида серы (IV) (β_{SO_2}) больше, если его равновесное количество в газовой смеси составляет 1,20 моль, а начальный объем кислорода, взятого для каждой реакции, был равным при стандартных условиях 73,35 л? Рассчитайте также равновесную степень превращения кислорода в обеих реакциях. Выведите соотношения между равновесным выходом SO_2 и степенью превращения O_2 для них. Какие выводы относительно особенностей гетерогенных равновесий из этого следуют?

Решение. В соответствии с определением равновесный выход SO_2

$$\beta_{\text{SO}_2} = \frac{v_{\text{равн SO}_2}}{v_{\text{срех SO}_2}}, \quad (1)$$

где $v_{\text{равн SO}_2}$ — равновесное количество SO_2 в газовой смеси; $v_{\text{стех SO}_2}$ — образующееся стехиометрическое количество SO_2 , рассчитанное при условии необратимого протекания реакции.

Если значение первой величины дано в условии задачи, то значение второй рассчитывают по законам стехиометрии. В соответствии с ними, как ясно из приведенных уравнений реакций, для реакции 1

$$v_{\text{стех SO}_2} = \frac{8}{15} v_{0 \text{ O}_2},$$

для реакции 2

$$v_{\text{стех SO}_2} = \frac{8}{11} v_{0 \text{ O}_2}.$$

Множитель $v_{0 \text{ O}_2}$ в обоих соотношениях есть начальное количество O_2 , которое легко рассчитать, используя взятый объем O_2 (73,35 л) и молярный объем газа (V_M^0), равный при стандартных условиях 24,45 л/моль:

$$v_{0 \text{ O}_2} = \frac{V}{V_M^0} = \frac{73,35}{24,45} = 3,0 \text{ моль}.$$

Таким образом, для реакции 1

$$v_{\text{стех SO}_2} = \frac{8}{15} \cdot 3 = 1,60 \text{ моль},$$

для реакции 2

$$v_{\text{стех SO}_2} = \frac{8}{11} \cdot 3 = 2,18 \text{ моль}.$$

Подставляя полученные значения в уравнение (1), находят:

$$\beta_{\text{SO}_2 1} = \frac{1,20 \text{ моль}}{1,60 \text{ моль}} = 0,75 \text{ или } 75 \%;$$

$$\beta_{\text{SO}_2 2} = \frac{1,20 \text{ моль}}{2,18 \text{ моль}} = 0,55 \text{ или } 55 \%.$$

Поскольку значение равновесного выхода SO_2 для реакции 1 больше, это указывает на то, что положение равновесия в ней смещено вправо (в сторону продуктов) сильнее, чем в реакции 2.

Равновесная степень превращения кислорода α_{O_2} есть отношение количества превратившегося O_2 $v_{\text{превр O}_2}$ к его начальному количеству $v_{0 \text{ O}_2}$:

$$\alpha_{\text{O}_2} = \frac{v_{\text{превр O}_2}}{v_{0 \text{ O}_2}}.$$

Первое значение рассчитывают по законам стехиометрии, основываясь на равновесном количестве SO_2 $v_{\text{равн SO}_2}$. В соответствии с ними, как ясно из приведенных уравнений, для реакции 1

$$v_{\text{превр O}_2} = \frac{15}{8} v_{\text{равн SO}_2},$$

для реакции 2

$$v_{\text{превр O}_2} = \frac{11}{8} v_{\text{равн SO}_2}.$$

После подстановки данных имеют

$$v_{\text{превр O}_2} = \frac{15}{8} \cdot 1,20 = 2,25 \text{ моль};$$

$$v_{\text{превр O}_2} = \frac{11}{8} \cdot 1,20 = 1,65 \text{ моль}.$$

По полученным значениям находят

$$\alpha_{\text{O}_2 1} = \frac{2,25 \text{ моль}}{3,00 \text{ моль}} = 0,75 \text{ или } 75\%;$$

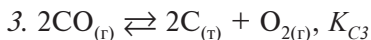
$$\alpha_{\text{O}_2 2} = \frac{1,65 \text{ моль}}{3,00 \text{ моль}} = 0,55 \text{ или } 55\%.$$

Видно, что для обеих реакций $\beta_{\text{SO}_2} = \alpha_{\text{O}_2}$. Это означает, что, во-первых, подразумевается отсутствие продуктов в начальный момент времени, а во-вторых, подтверждается отсутствие влияния неуглеучивающихся в ходе реакции чистых конденсированных твердых фаз и их количеств на гетерогенное равновесие и его положение.

Задача 4. Выведите соотношение, связывающее константу равновесия реакции 1 K_{C1} :



с константами равновесия реакций 2 и 3, K_{C2} и K_{C3} :



Решение. Стандартная энергия Гиббса реакции при температуре T $\Delta_r G_T^0$ связана со стандартными энтальпией $\Delta_r H_T^0$ и энтропией $\Delta_r S_T^0$ реакции при этой температуре уравнением Гиббса — Гельмгольца, строгая форма которого имеет вид

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0.$$

Из этого уравнения следует

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r G_T^0 + T \Delta_r S_T^0.$$

Распространяя следствия из закона Гесса для энтальпии на первое слагаемое, т. е. на $\Delta_r G_T^0$, можно записать:

$$\Delta_{r1} G_T^0 = 2\Delta_{r3} G_T^0 - \Delta_{r2} G_T^0.$$

Это означает, что, удваивая стехиометрические коэффициенты уравнения реакции 3, а затем вычитая из него уравнение реакции 2, получают уравнение реакции 1. Подставляя в последнее соотношение вместо $\Delta_{ri} G_T^0$ так называемое стандартное уравнение изотермы химической реакции: $\Delta_{ri} G_T^0 = -RT \ln K_i^0$, получают

$$-RT \ln K_1^0 = -2RT \ln K_3^0 + RT \ln K_2^0.$$

После преобразования находят

$$K_1^0 = \frac{(K_3^0)^2}{K_2^0},$$

где K_i^0 — стандартная константа равновесия реакций 1, 2, 3, являющаяся безразмерной величиной.

Известно, что K^0 связана с концентрационной (эмпирической) константой равновесия K_C соотношением

$$K^0 = K_C (C^0)^{-\Delta_r \nu_r},$$

в котором $C^0 = 1$ моль/л — стандартная молярная концентрация; $\Delta_r \nu_r$ — изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции.

Так, для реакций 1–3:

1. $\Delta_{r1} \nu_r = \nu_{\text{COCl}_2} - \nu_{\text{O}_2} - \nu_{\text{Cl}_2} = 2 - 1 - 2 = -1;$
2. $\Delta_{r2} \nu_r = \nu_{\text{CO}} + \nu_{\text{Cl}_2} - \nu_{\text{COCl}_2} = 1 + 1 - 1 = 1;$
3. $\Delta_{r3} \nu_r = \nu_{\text{O}_2} - \nu_{\text{CO}} = 1 - 2 = -1.$

Учитывая найденные i -е значения $\Delta_{ri} \nu_r$, приходят к требуемому по условию задачи соотношению

$$K_{C1} = \frac{K_{C3}^2}{K_{C2}} (C^0)^2,$$

которое с учетом значения C^0 принимает окончательный вид

$$K_{C1} = \frac{K_{C3}^2}{K_{C2}} \cdot (1 \text{ моль/л})^2.$$

Задачи для самостоятельного решения

Задачи 245–254. По известным равновесным концентрациям компонентов обратимой газовой реакции рассчитайте:

- а) неизвестную равновесную концентрацию продукта;
- б) значения констант равновесия K_C и K_p ; для K_p при $T = 298 \text{ K}$;
- в) начальные концентрации реагентов, если начальные концентрации продуктов равнялись нулю.

№ п/п	Уравнение реакции и значения равновесных концентраций компонентов (моль/л)
245	$4\text{NO}_{(r)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(r)} \rightleftharpoons 4\text{NH}_{3(r)} + 5\text{O}_{2(r)}$ 0,20 0,30 0,04 ?
246	$\text{CS}_{2(r)} + 3\text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(r)} + 2\text{SO}_{2(r)}$ 1,00 0,06 1,20 ?
247	$2\text{CH}_{4(r)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{2(r)} + 3\text{H}_{2(r)}$ 0,10 0,50 ?
248	$\text{CH}_{4(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(r)} + 3\text{H}_{2(r)}$ 0,30 0,10 0,09 ?
249	$2\text{HCl}_{(r)} + \text{F}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{HF}_{(r)} + \text{Cl}_{2(r)}$ 0,20 0,05 0,10 ?
250	$4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$ 0,20 0,10 0,60 ?
251	$2\text{H}_2\text{S}_{(r)} + 3\text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$ 0,70 0,09 0,10 ?
252	$\text{CH}_{4(r)} + 4\text{Cl}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{CCl}_{4(r)} + 4\text{HCl}_{(r)}$ 0,08 0,02 0,01 ?
253	$\text{CH}_{4(r)} + \text{CO}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(r)} + 2\text{H}_{2(r)}$ 0,30 0,08 0,02 ?
254	$2\text{SO}_{3(r)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$ 0,05 0,02 ?

Задачи 255–262. Для обратимой гомогенной или гетерогенной реакции по значению ее константы равновесия K_C и одинаковым начальным концентрациям C_0 всех газообразных компонентов рассчитайте их равновесные концентрации.

№ п/п	Уравнение обратимой реакции	K_C	C_0 , моль/л
255	$\text{SO}_{2(r)} + \text{CO}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(r)} + \text{CO}_{(r)}$	8,4	0,6

№ п/п	Уравнение обратимой реакции	K_C	C_0 , моль/л
256	$\text{WO}_{3(\text{т})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{W}_{(\text{т})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	9,0	1,0
257	$\text{SO}_{3(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	4,7	0,5
258	$2\text{C}_{(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})}$	0,7	2,2
259	$2\text{HBr}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{г})} + \text{Br}_{2(\text{г})}$	1,8	0,7
260	$2\text{C}_{(\text{т})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})}$	12,0	2,0
261	$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})}$	2,6	0,8
262	$\text{C}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{г})}$	0,8	1,2

Задачи 263–269. Рассчитайте равновесные концентрации газообразных компонентов обратимой гетерогенной химической реакции, протекающей при некоторой температуре, если известны значения их начальных концентраций C_0 и константа равновесия K_C .

№ п/п	Уравнение обратимой реакции	C_0 , моль/л	K_C
263	$\text{NaH}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{NaOH}_{(\text{ж})} + \text{H}_{2(\text{г})}$	1,7 (H_2O); 4,80 (H_2)	12,0
264	$2\text{PbS}_{(\text{т})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{PbO}_{(\text{т})} + 2\text{SO}_{2(\text{г})}$	0,8 (O_2); 1,50 (SO_2)	64,3
265	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{т})} + 3\text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{(\text{т})} + 3\text{CO}_{2(\text{г})}$	0,1 (CO); 1,50 (CO_2)	0,6
266	$\text{Sb}_2\text{S}_{3(\text{т})} + 3\text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{Sb}_{(\text{т})} + 3\text{CSO}_{(\text{г})}$	0,2 (CSO); 0,90 (CO)	1,7
267	$\text{SiO}_{2(\text{т})} + 2\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{Si}_{(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	0,2 (H_2); 0,02 (H_2O)	10^{-3}
268	$3\text{Fe}_{(\text{т})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{т})} + 4\text{H}_{2(\text{г})}$	0,4 (H_2O); 0,10 (H_2)	10^{-4}
269	$\text{CoO}_{(\text{т})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{Co}_{(\text{т})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	1,5 (H_2); 0,40 (H_2O)	1,3

Задачи 270–279. В реактор объемом 20 л ввели по n_0 моль реагентов. К моменту наступления равновесия прореагировало 20 % начального количества первого реагента. Для приведенной обратимой гомогенной реакции рассчитайте значение константы равновесия K_C и установите ее размерность.

№ п/п	Уравнение обратимой реакции	n_0 , моль
271	$2\text{SO}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{г})}$	2
272	$2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NOCl}_{(\text{г})}$	3
273	$\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{г})}$	4
274	$2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{г})}$	1
275	$\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{г})}$	5
276	$2\text{CH}_{4(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_2$	6

№ п/п	Уравнение обратимой реакции	n_0 , моль
277	$2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(r)}$	2
278	$\text{C}_2\text{H}_{2(r)} + 2\text{H}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{6(r)}$	1
279	$\text{C}_6\text{H}_{12(r)} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{6(r)} + 3\text{H}_{2(r)}$	4

Задачи 280–287. Вычислите константу равновесия K_c обратимой гомогенной реакции и равновесные концентрации реагентов, если известны их начальные концентрации C_{0i} и равновесная концентрация $[i]$ продукта i .

№ п/п	Уравнение обратимой реакции	C_{0i} , моль/л, реагента		$[i]$, моль/л
		первого	второго	
280	$\text{PCl}_{3(r)} + \text{Cl}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{PCl}_{5(r)}$	0,4	0,7	0,30
281	$\text{H}_{2(r)} + \text{I}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(r)}$	0,8	1,5	0,50
282	$2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(r)}$	0,5	0,9	0,20
283	$\text{CO}_{(r)} + \text{Cl}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(r)}$	0,3	0,6	0,10
284	$\text{C}_6\text{H}_{6(r)} + 3\text{H}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_{12(r)}$	0,6	1,0	0,20
285	$\text{H}_{2(r)} + \text{Cl}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(r)}$	0,1	0,2	0,05
286	$\text{N}_{2(r)} + 3\text{H}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(r)}$	1,2	3,0	0,70
287	$\text{C}_2\text{H}_{2(r)} + \text{N}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{HCN}_{(r)}$	1,0	1,8	0,60

Задачи 288–292. При промышленной переработке сульфидных руд получают металлы высокой степени чистоты. Одним из этапов их технологического цикла является окислительный обжиг — обратимая гетерогенная реакция сульфида металла с кислородом, положение равновесия в которой можно регулировать изменением количественных соотношений между взаимодействующими газообразными реагентами и образующимися газообразными продуктами.

Определите, у какой из обратимых гетерогенных реакций 1 или 2 равновесный выход диоксида серы SO_2 выше, если его равновесное количество в газовой смеси равно 0,7 моль, а взятый начальный объем кислорода при стандартных условиях составлял 62 л. Рассчитайте равновесную степень превращения O_2 в этих реакциях. Выведите соотношение между равновесным выходом SO_2 и равновесной степенью превращения O_2 для этих реакций. Какие выводы относительно особенностей гетерогенных равновесий из этого следуют?

№ п/п	Уравнения обратимых гетерогенных реакций
288	$1. 2\text{Al}_2\text{S}_{3(r)} + 9\text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{Al}_2\text{O}_{3(r)} + 6\text{SO}_{2(r)}$ $2. 2\text{PbS}_{(r)} + 3\text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{PbO}_{(r)} + 2\text{SO}_{2(r)}$

№ п/п	Уравнения обратимых гетерогенных реакций
289	1. $2\text{Bi}_2\text{S}_{3(\text{r})} + 9\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{Bi}_2\text{O}_{3(\text{r})} + 6\text{SO}_{2(\text{r})}$ 2. $2\text{MoS}_{2(\text{r})} + 7\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{MoO}_{3(\text{r})} + 4\text{SO}_{2(\text{r})}$
290	1. $2\text{MnS}_{(\text{r})} + 4\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{MnO}_{2(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})}$ 2. $2\text{Sb}_2\text{S}_{3(\text{r})} + 9\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{Sb}_2\text{O}_{3(\text{r})} + 6\text{SO}_{2(\text{r})}$
291	1. $\text{As}_4\text{S}_{4(\text{r})} + 7\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{As}_2\text{O}_{3(\text{r})} + 4\text{SO}_{2(\text{r})}$ 2. $\text{SnS}_{2(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{SnO}_{2(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})}$
292	1. $2\text{CuS}_{(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{CuO}_{(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})}$ 2. $4\text{FeS}_{2(\text{r})} + 11\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{r})} + 8\text{SO}_{2(\text{r})}$

Задачи 293–299. Расчетами подтвердите, какая обратимая реакция 1 или 2 характеризуется бóльшим значением стандартной константы равновесия при $T = 298 \text{ K}$. На основании полученных результатов сделайте выводы относительно полноты их протекания и направления смещения в них положения равновесия.

№ п/п	Значение стандартной энергии Гиббса реакции $\Delta_r G_{298}^0$, кДж	
	1	2
293	–25	35
294	–30	–20
295	40	30
296	–20	–25
297	15	20
298	10	–15
299	–15	–10

Задачи 300–307. По термодинамическим данным рассчитайте значения констант равновесия K_p и K_C обратимой гомогенной реакции, протекающей при стандартных условиях и $T = 298 \text{ K}$. Установите их размерность. В каком направлении сместится положение равновесия при увеличении:

- температуры;
- давления;
- концентрации кислорода.

Влияет ли разбавление данной системы инертным газом в изобарно-изотермических условиях на положение равновесия? Ответ аргументируйте.

№ п/п	Уравнение обратимой реакции	№ п/п	Уравнение обратимой реакции
300	$2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{r})}$	304	$4\text{NO}_{(\text{r})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons 4\text{NH}_{3(\text{r})} + 5\text{O}_{2(\text{r})}$
301	$\text{N}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{r})}$	305	$4\text{HCl}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(\text{r})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$

№ п/п	Уравнение обратимой реакции	№ п/п	Уравнение обратимой реакции
302	$\text{CS}_{2(\text{r})} + 3\text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{r})} + 2\text{SO}_{2(\text{r})}$	306	$2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}$
303	$2\text{CO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$	307	$2\text{NO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})}$

Задачи 308–317. Определите температуру, при которой в приведенной обратимой реакции устанавливается химическое равновесие. Сделайте выводы о направлении протекания реакции при температуре выше и ниже найденной температуры. Примите, что все газы находятся в стандартном состоянии, а тепловой эффект и энтропия реакции не зависят от температуры.

№ п/п	Уравнение обратимой реакции
308	$\text{CO}_{(\text{r})} + \text{Cl}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(\text{r})}$
309	$\text{CaCO}_{3(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})}$
310	$\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$
311	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{r})} + \text{HCl}_{(\text{r})}$
312	$2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{r})}$
313	$\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{r})} + 2\text{H}_{2(\text{r})}$
314	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{r})} + 3\text{CO}_{(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_{(\text{r})} + 3\text{CO}_{2(\text{r})}$
315	$\text{CH}_{4(\text{r})} + \text{CO}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})}$
316	$2\text{CO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(\text{r})}$
317	$3\text{Fe}_{(\text{r})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{r})} + 4\text{H}_{2(\text{r})}$

Задачи 318–325. Определите температуру, при которой стандартная константа равновесия приведенной реакции $K^0 = 1$. Рассчитайте равновесный состав (в мольных долях или объемных процентах) реакционной смеси при этой температуре, если первоначально было взято по n_{0i} моль реагентов. Продукты реакции в начальный момент времени отсутствовали. Все газы находятся в стандартном состоянии. Тепловой эффект и энтропия реакции не зависят от температуры.

№ п/п	Уравнение обратимой реакции	n_{0i} , моль, реагента	
		первого	второго
318	$\text{CO}_{(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{H}_{2(\text{r})}$	1	3
319	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{r})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{r})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{r})}$	2	1
320	$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{r})} + \text{N}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HCN}_{(\text{r})}$	1	1

№ п/п	Уравнение обратимой реакции	$n_{0,i}$, моль, реагента	
		первого	второго
321	$\text{CO}_{(r)} + \text{Cl}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(r)}$	3	1
322	$\text{H}_2\text{S}_{(r)} + \text{Cl}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(r)} + \text{S}_{(\text{ромб})}$	2	2
323	$\text{SO}_{2(r)} + \text{CO}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{SO}_{3(r)} + \text{CO}_{(r)}$	1	2
324	$\text{C}_2\text{H}_{2(r)} + 2\text{H}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{6(r)}$	2	1
325	$\text{SO}_{3(r)} + \text{H}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)}$	1	1

Задачи 326–331. Рассчитайте константу равновесия реакции 1 K_{C1} , если известны при некоторой температуре значения констант равновесия реакций 2 и 3 K_{C2} и K_{C3} .

№ п/п	Уравнения реакций	
326	1. $2\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}_{(r)}$, 2. $\text{C}_{(\text{алмаз})} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(r)}$, 3. $\text{C}_{(\text{алмаз})} + 2\text{N}_2\text{O}_{(r)} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(r)} + 2\text{N}_{2(r)}$,	$K_{C1} = ?$ $K_{C2} = 89,6$ $K_{C3} = 12,1$ моль/л
327	1. $\text{SO}_{3(r)} + \text{CO}_{(r)} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(r)} + \text{CO}_{2(r)}$, 2. $2\text{CO}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)}$, 3. $2\text{SO}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(r)}$,	$K_{C1} = ?$ $K_{C2} = 23,7$ моль /л $K_{C3} = 5,9$ л/моль
328	1. $4\text{HCl}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{Cl}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$, 2. $2\text{H}_2\text{O}_{(r)} \rightleftharpoons 2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$, 3. $\text{H}_{2(r)} + \text{Cl}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(r)}$,	$K_{C1} = ?$ $K_{C2} = 5,8$ моль/л $K_{C3} = 19,5$
329	1. $\text{CO}_{2(r)} + \text{H}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_{(r)} + \text{CO}_{(r)}$, 2. $\text{Fe}_{(r)} + \text{H}_2\text{O}_{(r)} \rightleftharpoons \text{FeO}_{(r)} + \text{H}_{2(r)}$, 3. $\text{FeO}_{(r)} + \text{CO}_{(r)} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(r)} + \text{CO}_{2(r)}$,	$K_{C1} = ?$ $K_{C2} = 16,0$ $K_{C3} = 5 \cdot 10^{-3}$
330	1. $\text{N}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(r)}$, 2. $2\text{NO}_{2(r)} \rightleftharpoons \text{N}_{2(r)} + 2\text{O}_{2(r)}$, 3. $2\text{NO}_{(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(r)}$,	$K_{C1} = ?$ $K_{C2} = 68,2$ моль/л $K_{C3} = 24,0$ л/моль
331	1. $2\text{C}_2\text{H}_{2(r)} + 5\text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 4\text{CO}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$, 2. $\text{C}_2\text{H}_{4(r)} + 3\text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(r)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$, 3. $2\text{H}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(r)}$,	$K_{C1} = ?$ $K_{C2} = 41,1$ $K_{C3} = 88,1$ л/моль

Задачи 332–336. Рассчитайте температуру реакции образования приведенного газообразного органического соединения из простых веществ в их стандартных состояниях, если известны стандартная энергия Гиббса реакции образования 1 моль этого соединения $\Delta_r G_T^0$ и значение стандартной константы равновесия K^0 реакции.

№ п/п	Газообразное органическое соединение		K^0
	Название	$\Delta_r G_T^0$, кДж/моль	
332	Метан	–50	$7 \cdot 10^8$
333	Этан	–32	$4 \cdot 10^5$
334	Этилен	68	$1 \cdot 10^{-12}$
335	Ацетилен	211	$2 \cdot 10^{-37}$
336	Пропан	–88	$5 \cdot 10^7$

Задачи 337–341. Для обратимой реакции, протекающей при стандартных условиях, найдены значения константы равновесия K^0 при разных температурах. Установите, каким значениям K^0 соответствует:

- преимущественное протекание реакции в сторону продуктов;
- преимущественное протекание реакции в сторону реагентов;
- равновероятное протекание реакции в обоих направлениях;
- практически необратимое протекание реакции в сторону продуктов;
- практически необратимое протекание реакции в сторону реагентов;
- преобладание продуктов в реакционной равновесной смеси;
- преобладание реагентов в реакционной равновесной смеси;
- отсутствие преобладания реагентов или продуктов в реакционной равновесной смеси;
- наибольший равновесный выход продуктов;
- наименьший равновесный выход продуктов.

Определите знак теплового эффекта реакции. Дайте обоснованный ответ.

№ п/п	Значения K^0 в порядке возрастания T
337	$2 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-2}$, 1, $3 \cdot 10^2$, $2 \cdot 10^5$
338	$3 \cdot 10^9$, $3 \cdot 10^2$, 1, $4 \cdot 10^{-2}$, $6 \cdot 10^{-12}$
339	$5 \cdot 10^{-4}$, $6 \cdot 10^{-2}$, 1, $3 \cdot 10^3$, $3 \cdot 10^7$
340	$4 \cdot 10^{10}$, $4 \cdot 10^5$, 1, $5 \cdot 10^{-3}$, $7 \cdot 10^{-8}$
341	$6 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-3}$, 1, $2 \cdot 10^3$, $4 \cdot 10^6$

Задачи 342–349. Для обратимой гетерогенной реакции рассчитайте значение стандартной константы равновесия K^0 при температуре 298 К. По правилу фаз Гиббса — Коновалова найдите число термодинамических степеней свободы. В какую сторону сместится положение равновесия в случае:

- увеличения давления;
- уменьшения температуры?

№ п/п	Уравнение обратимой реакции
342	$2\text{PbS}_{(т)} + 3\text{O}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{PbO}_{(т)} + 2\text{SO}_{2(г)}$
343	$\text{V}_2\text{O}_{5(г)} + 2\text{NH}_{3(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_4\text{VO}_{3(г)}$
344	$\text{NH}_4\text{Cl}_{(г)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(г)} + \text{HCl}_{(г)}$
345	$2\text{S}_{(г)} + \text{CCl}_{4(г)} \rightleftharpoons \text{CS}_{2(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$
346	$\text{NH}_4\text{HCO}_{3(г)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(г)} + \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$
347	$\text{WO}_{3(г)} + 3\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{W}_{(г)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(г)}$
348	$\text{CaCO}_{3(г)} \rightleftharpoons \text{CaO}_{(г)} + \text{CO}_{2(г)}$
349	$3\text{Fe}_{(г)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_{4(г)} + 4\text{H}_{2(г)}$

Задачи 350–356. Опишите по правилу фаз Гиббса — Коновалова равновесия, устанавливающиеся в обратимых гетерогенных реакциях 1 и 2, а именно:

- установите, какие фазы присутствуют и их число;
- приведите независимые уравнения (математические соотношения), связывающие равновесные концентрации или пропорциональные им равновесные парциальные давления всех компонентов системы, и подсчитайте их общее число;
- найдите число независимых компонентов в системе;
- определите внешние факторы, влияющие на состояние равновесия, и подсчитайте их общее число;
- рассчитайте число термодинамических степеней свободы, или вариантность, системы.

№ п/п	Уравнения обратимых гетерогенных реакций
350	1. $\text{NH}_{3(г)} + \text{HCl}_{(г)} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}_{(г)}$ 2. $\text{NH}_4\text{Cl}_{(г)} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(г)} + \text{HCl}_{(г)}$
351	1. $\text{N}_{2(г)} + 2\text{SO}_{2(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(г)} + 2\text{S}_{(г)}$ 2. $2\text{NO}_{2(г)} + 2\text{S}_{(г)} \rightleftharpoons \text{N}_{2(г)} + 2\text{SO}_{2(г)}$
352	1. $\text{K}_2\text{CO}_{3(г)} + \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons 2\text{KHCO}_{3(г)}$ 2. $2\text{KHCO}_{3(г)} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{CO}_{3(г)} + \text{CO}_{2(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$
353	1. $\text{CS}_{2(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{CCl}_{4(г)} + 2\text{S}_{(г)}$ 2. $\text{CCl}_{4(г)} + 2\text{S}_{(г)} \rightleftharpoons \text{CS}_{2(г)} + 2\text{Cl}_{2(г)}$

№ п/п	Уравнения обратимых гетерогенных реакций
354	1. $\text{PH}_4\text{I}_{(\text{т})} \rightleftharpoons \text{PH}_{3(\text{г})} + \text{HI}_{(\text{г})}$ 2. $\text{PH}_{3(\text{г})} + \text{HI}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{PH}_4\text{I}_{(\text{т})}$
355	1. $\text{NH}_4\text{HCO}_{3(\text{т})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ 2. $\text{NH}_{3(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HCO}_{3(\text{т})}$
356	1. $\text{TiO}_{2(\text{т})} + 2\text{C}_{(\text{т})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{TiCl}_{4(\text{г})} + 2\text{CO}_{(\text{г})}$ 2. $\text{TiCl}_{4(\text{г})} + 2\text{CO}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{TiO}_{2(\text{т})} + 2\text{C}_{(\text{т})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})}$

Задачи 357–362. Рассчитайте содержание (в мольных долях или объемных процентах) первого реагента в исходной смеси, если к наступлению равновесия оно уменьшилось в m раз, а содержание продукта в равновесной газовой смеси составило φ % (об.).

№ п/п	Уравнение реакции	m	φ , %
357	$\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HCl}_{(\text{г})}$	4	60
358	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{г})}$	2	40
359	$\text{CO}_{(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(\text{г})}$	3	45
360	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{6(\text{г})}$	2	70
361	$\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Br}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HBr}_{(\text{г})}$	5	30
362	$\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{г})}$	4	80

Задачи 363–368. Константа равновесия приведенной реакции при некоторой температуре равна K_x . Какое число молей первого реагента ν_{01} надо взять на число молей второго реагента ν_{02} , чтобы прореагировало y % последнего?

№ п/п	Уравнение реакции	K_x	ν_{02} , моль	y , %
363	$\text{H}_{2(\text{г})} + \text{F}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HF}_{(\text{г})}$	50	1	80
364	$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$	40	2	50
365	$\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{HC(O)H}_{(\text{г})}$	20	3	60
366	$\text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{N}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HCN}_{(\text{г})}$	9	1	70
367	$\text{PCl}_{3(\text{г})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{PCl}_{5(\text{г})}$	33	2	40
368	$\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{г})}$	18	3	90

5. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС. КОНСТАНТА СКОРОСТИ, МОЛЕКУЛЯРНОСТЬ И ПОРЯДОК РЕАКЦИИ. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ НЕОБРАТИМЫХ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ РЕАКЦИЙ. ПЕРИОД ПОЛУПРЕВРАЩЕНИЯ

Примеры решения задач

Задача 1. Определите порядок n элементарной реакции $nA \rightarrow P$, значение и размерность ее константы скорости k , а также время полупревращения $\tau_{1/2}$ реагента А, начальная концентрация которого $C_0 = 2,80$ моль/л, если его текущая концентрация C изменялась во времени τ следующим образом:

τ , с	2	4	6	8	10
C , моль/л	1,32	0,86	0,64	0,51	0,42

Решение. Известно, что математическая зависимость $C = f(\tau)$, называемая интегральным кинетическим уравнением, у различных реакций имеет свой вид, который определяется их общим порядком n ; см. таблицу:

Порядок реакции n	Математические уравнения элементарных реакций различных порядков		
	интегральное кинетическое	для расчета k	для расчета $\tau_{1/2}$
0	$C_0 - C = k_0\tau$	$k_0 = \frac{C_0 - C}{\tau}$	$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k}$
1	$\ln \frac{C_0}{C} = k_1\tau$	$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}$	$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$
2	$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2\tau$	$k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} \right)$	$\tau_{1/2} = \frac{1}{2C_0k_2}$

Значение константы скорости реакции k постоянно в течение всего времени ее протекания при условии, что температура остается постоянной. Подставив значения C и τ в соответствующие интегральные кинетические уравнения реакций нулевого, первого и второго порядков, рассчитывают k . Как ясно из приведенных ниже результатов расчета:

τ , с	2	4	6	8	10
k_0 , моль/(л·с)	0,740	0,484	0,360	0,286	0,238
k_1 , с ⁻¹	0,376	0,294	0,245	0,213	0,189
k_2 , л/(моль·с)	0,200	0,200	0,200	0,200	0,200

постоянное значение константы скорости сохраняется только в случае использования интегрального кинетического уравнения реакции второго

порядка. Таким образом, константа скорости и ее единица для изучаемой реакции: 0,20 л/(моль·с).

В случае реакции второго порядка время полупревращения рассчитывают как

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{2C_0 k_2} = \frac{1}{2 \cdot 0,2 \cdot 2,8} = 0,89 \text{ с.}$$

Задача 2. Элементарная реакция, описываемая уравнением $A + B \rightarrow D$, проводится в растворе. Начальные концентрации ее реагентов: $C_{0A} = 0,06$ моль/л и $C_{0B} = 0,08$ моль/л. Через 60 мин концентрация реагента А уменьшилась до текущего значения C_A , равного 0,025 моль/л. Рассчитайте константу скорости реакции и период полупревращения реагента В.

Решение. Как следует из уравнения, это реакция второго порядка с разными начальными концентрациями реагентов. Интегральное кинетическое уравнение для этой реакции имеет вид

$$k\tau = \frac{1}{C_{0A} - C_{0B}} \ln \frac{C_A \cdot C_{0B}}{C_{0A} \cdot C_B}.$$

Через 60 мин прореагирует по $\Delta C_A = \Delta C_B = 0,06 - 0,025 = 0,035$ моль/л реагентов А и В. Тогда текущая концентрация реагента В составит:

$$C_B = C_{0B} - \Delta C_B = 0,08 - 0,035 = 0,045 \text{ моль/л.}$$

Подставляя значения текущих концентраций в кинетическое уравнение, находят константу скорости:

$$k = \frac{1}{60 \cdot (0,06 - 0,08)} \ln \frac{0,025 \cdot 0,08}{0,06 \cdot 0,045} = 0,25 \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)}.$$

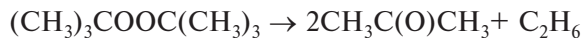
В момент времени, когда прореагирует 50 % реагента В, т. е. когда его концентрация уменьшится на 0,04 моль/л, концентрация реагента А составит $C_A = 0,06 - 0,04 = 0,02$ моль/л. Тогда, подставляя в приведенное выше уравнение числовые значения величин, находят период полупревращения реагента В:

$$\tau_{1/2B} = \frac{1}{0,25 \cdot (0,06 - 0,08)} \ln \frac{0,2 \cdot 0,08 \cdot 2}{0,06 \cdot 0,08} = 81,1 \text{ мин.}$$

Задача 3. По приведенным экспериментальным данным — значению давления p реакционной газовой смеси во времени τ :

τ , мин	0	12	24	36	48	60	72	84	96
$p \cdot 10^{-4}$, Па ...	2,53	1,97	1,59	1,27	1,02	0,79	0,63	0,51	0,41

определите дифференциальным методом порядок реакции разложения пероксида дитрет.бутила при $T = 427,7$ К, описываемой уравнением



Рассчитайте также среднюю константу скорости реакции и период полупревращения пероксида дитрет.бутила.

Решение. Дифференциальный метод Вант-Гоффа нахождения порядка реакции основан на определении ее скорости при переходе от бесконечно малых изменений давления (концентрации) и времени к конечным их изменениям. Для каждого промежутка времени протекания одной реакции справедливо следующее приближенное выражение закона действующих масс Гульдберга — Вааге:

$$-\frac{\Delta p_i}{\Delta \tau_i} \approx k \bar{p}_i^n,$$

где $\Delta p_i = p_{i+1} - p_i$ — изменение текущего давления реагента за промежуток времени $\Delta \tau_i = \tau_{i+1} - \tau_i$; $\bar{p}_i = \frac{p_{i+1} + p_i}{2}$ — среднее за данный промежуток времени значение давления реагента.

Подставляя последовательно промежутки времени $\Delta \tau_i$ и $\Delta \tau_{i+1}$ и соответствующие им средние значения давления реагентов \bar{p}_i и \bar{p}_{i+1} в приведенное выражение закона Гульдберга — Вааге и деля получившиеся выражения друг на друга, приходят к соотношению

$$\frac{-\frac{\Delta p_i}{\Delta \tau_i}}{-\frac{\Delta p_{i+1}}{\Delta \tau_{i+1}}} = \frac{\bar{p}_i^n}{\bar{p}_{i+1}^n}.$$

После его логарифмирования и последующего преобразования находят n :

$$n = \frac{\ln\left(-\frac{\Delta p_i}{\Delta \tau_i}\right) - \ln\left(-\frac{\Delta p_{i+1}}{\Delta \tau_{i+1}}\right)}{\ln \bar{p}_i - \ln \bar{p}_{i+1}}.$$

Вследствие того что промежутки времени наблюдения за изменением давления одинаковы, расчетная формула упрощается:

$$n = \frac{\ln(-\Delta p_i) - \ln(-\Delta p_{i+1})}{\ln \bar{p}_i - \ln \bar{p}_{i+1}}.$$

Подставляя последовательно приведенные экспериментальные данные в последнее соотношение, получают такие результаты:

$$\Delta p_1 = p_1 - p_0 = 1,97 - 2,53 = -0,56; \quad \Delta p_2 = p_2 - p_1 = 1,59 - 1,97 = -0,38;$$

$$\bar{p}_1 = \frac{1,97 + 2,53}{2} = 2,25; \quad \bar{p}_2 = \frac{1,59 + 1,97}{2} = 1,78;$$

$$n_1 = \frac{\ln 0,56 - \ln 0,38}{\ln 2,25 - \ln 1,78} = \frac{-0,58 - (-0,97)}{0,81 - 0,58} = \frac{0,39}{0,23} = 1,70;$$

$$\Delta p_3 = p_3 - p_2 = 1,27 - 1,59 = -0,32; \quad \Delta p_4 = p_4 - p_3 = 1,02 - 1,27 = -0,25;$$

$$\bar{p}_3 = \frac{1,27 + 1,59}{2} = 1,43; \quad \bar{p}_4 = \frac{1,02 + 1,27}{2} = 1,15;$$

$$n_2 = \frac{\ln 0,32 - \ln 0,25}{\ln 1,43 - \ln 1,15} = \frac{-1,14 - (-1,39)}{0,36 - 0,14} = \frac{0,25}{0,22} = 1,14;$$

$$\Delta p_5 = p_5 - p_4 = 0,79 - 1,02 = -0,23; \quad \Delta p_6 = p_6 - p_5 = 0,63 - 0,79 = -0,16;$$

$$\bar{p}_5 = \frac{0,79 + 1,02}{2} = 0,91; \quad \bar{p}_6 = \frac{0,63 + 0,79}{2} = 0,71;$$

$$n_3 = \frac{\ln 0,23 - \ln 0,16}{\ln 0,91 - \ln 0,71} = \frac{-1,47 - (-1,83)}{-0,09 - (-0,34)} = \frac{0,36}{0,25} = 1,44;$$

$$\Delta p_7 = p_7 - p_6 = 0,51 - 0,63 = -0,12; \quad \Delta p_8 = p_8 - p_7 = 0,41 - 0,51 = -0,10;$$

$$\bar{p}_7 = \frac{0,51 + 0,63}{2} = 0,57; \quad \bar{p}_8 = \frac{0,41 + 0,51}{2} = 0,46;$$

$$n_4 = \frac{\ln 0,12 - \ln 0,10}{\ln 0,57 - \ln 0,46} = \frac{-2,12 - (-2,30)}{-0,56 - (-0,78)} = \frac{0,18}{0,22} = 0,82.$$

Среднее значение порядка реакции

$$\bar{n} = \frac{1,70 + 1,14 + 1,44 + 0,82}{4} = 1,28.$$

Поскольку среднее значение порядка реакции, определенное по экспериментальным данным, близко к единице, исследуемая реакция является реакцией первого порядка. Для реакций первого порядка среднее значение константы скорости вычисляют по формуле

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{p_0}{p_\tau} = \frac{1}{12} \ln \frac{2,53}{1,97} = 0,08 \cdot 0,25 = 0,02 \text{ мин}^{-1}.$$

Тогда период полупревращения пероксида дитрет.бутила:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,69}{0,02} = 34,5 \text{ мин}.$$

Задача 4. Определите порядок некоторой газофазной реакции, если известна зависимость времени полупревращения $\tau_{1/2}$ от начального давления реагента p_0 :

p_0 , мм рт. ст.	15	60	240	960
$\tau_{1/2}$, с	2560	320	38	5

Напишите для данной реакции кинетическое уравнение — математическое выражение закона действующих масс Гульдберга — Вааге.

Решение. В основе решения данной задачи лежит частный случай метода Оствальда — Нойеса определения порядка реакции n по периоду полупревращения $\tau_{1/2}$, зависящему от начальной концентрации вещества C_0 . Для реакции n -го порядка интегральное кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} = (n-1)k_n\tau.$$

Отсюда при $C = C_0/2$ период полупревращения

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k_n(n-1)C_0^{n-1}} = \frac{Q}{C_0^{n-1}},$$

где Q — постоянная величина для данной реакции.

В логарифмической форме это уравнение выглядит как

$$\lg \tau_{1/2} = \lg Q - (n-1) \lg C_0.$$

Зная периоды полупревращения $(\tau_{1/2})_1$ и $(\tau_{1/2})_2$ для двух начальных концентраций C_{01} и C_{02} :

$$\lg (\tau_{1/2})_1 = \lg Q - (n-1) \lg C_{01};$$

$$\lg (\tau_{1/2})_2 = \lg Q - (n-1) \lg C_{02},$$

после несложных преобразований последних выражений получают соотношение для расчета порядка реакции n :

$$n = \frac{\lg \left[\frac{(\tau_{1/2})_2}{(\tau_{1/2})_1} \right]}{\lg \left(\frac{C_{01}}{C_{02}} \right)} + 1.$$

Заменив в нем исходные концентрации на соответствующие им значения начального давления ($C_0 = p_0/RT$), приведенные в условии задачи, получают окончательное выражение для расчета n :

$$n = \frac{\lg \left[\frac{(\tau_{1/2})_2}{(\tau_{1/2})_1} \right]}{\lg \left(\frac{p_{01}}{p_{02}} \right)} + 1.$$

После подстановки соответствующих значений p_0 и $\tau_{1/2}$ из условия переходят:

$$n_1 = \frac{\lg\left(\frac{320}{2560}\right)}{\lg\left(\frac{15}{60}\right)} + 1 = \frac{-0,90}{-0,60} + 1 = 2,50;$$

$$n_2 = \frac{\lg\left(\frac{38}{320}\right)}{\lg\left(\frac{60}{240}\right)} + 1 = \frac{-0,93}{-0,60} + 1 = 2,55;$$

$$n_3 = \frac{\lg\left(\frac{5}{38}\right)}{\lg\left(\frac{240}{960}\right)} + 1 = \frac{-0,88}{-0,60} + 1 = 2,47;$$

$$\bar{n} = \frac{2,50 + 2,55 + 2,47}{3} = 2,51 \approx 2,5.$$

Таким образом, кинетическое уравнение имеет вид

$$r = kp^{2,5}.$$

Задачи для самостоятельного решения

Задачи 369–374. Для сложной реакции, описываемой схематическим уравнением $A + 2B + 2F \rightarrow 3D$, было установлено, что ее начальная скорость:

- а) возрастает в n раз при увеличении концентрации реагента А в a раз;
- б) уменьшается в m раз при уменьшении концентрации реагента В в b раз;
- в) не зависит от изменения концентрации реагента F.

Рассчитайте для этой реакции ее порядки по реагентам и общий. По результатам расчетов напишите кинетическое уравнение — математическое выражение закона действующих масс Гульдберга — Вааге.

№ п/п	n	a	m	b	№ п/п	n	a	m	b
369	3	3	4	2	372	3	9	2	2
370	4	2	4	4	373	2	4	5	5
371	2	4	9	3	374	8	2	3	3

Задачи 375–380. Охарактеризуйте приведенную элементарную реакцию с точки зрения молекулярности. Что можно сказать об ее общем и частных порядках? Как и во сколько раз изменится скорость этой реакции, если:

а) уменьшить концентрацию реагента А в 2 раза;

б) увеличить общее давление в системе в 3 раза;

в) одновременно осуществить изменения параметров, отмеченных в пунктах а и б.

№ п/п	Уравнение элементарной реакции	№ п/п	Уравнение элементарной реакции
375	$2A_{(r)} + B_{(r)} \rightarrow A_2B_{(r)}$	378	$A_{(r)} + B_{(r)} \rightarrow AB_{(r)}$
376	$2A_{(r)} + B_{(ж)} \rightarrow A_2B_{(r)}$	379	$2A_{(r)} \rightarrow A_{2(r)}$
377	$A_{(r)} + 2B_{(r)} \rightarrow AB_{2(r)}$	380	$3A_{(r)} \rightarrow A_{3(r)}$

Задачи 381–386. Установите порядок n (нулевой, первый, второй) некоторой элементарной реакции $nA \rightarrow P$, если начальная концентрация ее реагента, равная C_0 , через промежутки времени $\tau_1 = 50$ и $\tau_2 = 150$ мин составляла C_1 и C_2 соответственно. Рассчитайте значение константы скорости этой реакции.

№ п/п	C ₀	C ₁	C ₂	№ п/п	C ₀	C ₁	C ₂
	моль/л				моль/л		
381	0,40	0,30	0,10	384	0,50	0,30	0,17
382	0,30	0,25	0,18	385	0,90	0,80	0,62
383	0,60	0,50	0,30	386	0,75	0,50	0,30

Задачи 387–390. По экспериментальным данным — значениям начальных концентраций реагентов А и В, равным C_{0A} и C_{0B} соответственно, и начальной скорости реакции r_0 :

а) установите порядок реакции по каждому реагенту и ее общий порядок;

б) напишите кинетическое уравнение — математическое выражение закона действующих масс Гульдберга — Вааге;

в) рассчитайте значение константы скорости;

г) вычислите начальную скорость реакции при выделенных начальных концентрациях реагентов.

№ п/п	Экспериментальные данные		
	C_{0A} , моль/л	C_{0B} , моль/л	r_0 , моль/(л · мин)
387	0,08	0,50	$2,8 \cdot 10^{-5}$
	0,16	0,50	$5,6 \cdot 10^{-5}$
	0,16	0,25	$1,4 \cdot 10^{-5}$
	0,12	0,22	?

№ п/п	Экспериментальные данные		
	C_{0A} , моль/л	C_{0B} , моль/л	r_0 , моль/(л · мин)
388	0,20	0,10	0,20
	0,40	0,10	0,80
	0,40	0,20	0,80
	0,60	0,30	?
389	0,50	2,00	8,00
	0,50	3,00	18,00
	1,00	3,00	36,00
	2,00	1,00	?
390	0,32	0,12	0,11
	0,32	0,50	0,35
	0,80	0,50	0,51
	0,12	0,21	?

Задачи 391–399. Использование жидких ингибиторов окисления уменьшает агрессивное воздействие окисляющего реагента на материал при обработке изделий. Прежде чем использовать такие ингибиторы в промышленности, устанавливают кинетические зависимости их взаимодействия с окисляющим реагентом с целью регулирования скорости процесса. По экспериментальным данным — значениям текущей концентрации C реагента A во времени τ некоторой реакции $nA \rightarrow P$ графическим методом определите:

- ее порядок (нулевой, первый, второй);
- значение и размерность константы скорости;
- период полупревращения реагента.

№ п/п	Экспериментальные данные						
	Параметры	Текущие значения					
391	$\tau \cdot 10^{-2}$, с	0	6,00	9,00	12,00	16,00	18,00
	C , моль/л	1,00	0,90	0,85	0,81	0,77	0,73
392	$\tau \cdot 10^{-2}$, с	0	11,50	20,50	36,00	50,50	80,00
	C , моль/л	0,50	0,38	0,30	0,22	0,15	0,07
393	$\tau \cdot 10^{-2}$, с	0	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
	C , моль/л	10,00	7,05	5,58	4,45	3,78	2,97
394	$\tau \cdot 10^{-2}$, с	0	4,00	8,00	12,00	16,00	20,00
	C , моль/л	0,80	0,58	0,40	0,28	0,20	0,14
395	$\tau \cdot 10^{-2}$, с	0	10,00	20,00	30,00	40,00	50,00
	C , моль/л	2,50	0,90	0,32	0,12	0,04	0,01

№ п/п	Экспериментальные данные						
	Параметры	Текущие значения					
396	$\tau \cdot 10^{-2}$, с	0	15,00	30,00	45,00	60,00	75,00
	C , моль/л	25,40	9,83	3,81	1,47	0,56	0,22
397	τ , мин	0	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00
	C , моль/л	0,50	0,48	0,45	0,43	0,41	0,39
398	τ , мин	0	3,00	5,00	7,00	10,00	15,00
	$C \cdot 10^2$, моль/л	1,00	0,74	0,63	0,55	0,46	0,36
399	τ , мин	0	16,00	36,00	43,00	52,00	64,00
	$C \cdot 10$, моль/л	0,20	0,10	0,05	0,04	0,03	0,02

Задачи 400–407. По приведенному уравнению необратимой элементарной реакции:

- установите ее молекулярность, общий и частные порядки;
- приведите дифференциальную и интегральную формы ее кинетического уравнения;
- определите размерность константы скорости, если концентрация выражена в моль/л, а время — в мин;
- рассчитайте время полупревращения реагента(ов) с начальной концентрацией, равной 0,2 моль/л, если ее константа скорости составляет $3 \cdot 10^{-2} (\text{л/моль})^{n-1} \times 1/\text{мин}$, где n — общий порядок реакции.

№ п/п	Уравнение необратимой элементарной реакции	№ п/п	Уравнение необратимой элементарной реакции
400	$A \rightarrow F$	404	$2B \rightarrow D + F$
401	$2A \rightarrow D$	405	$A \rightarrow D + 2F$
402	$A + B \rightarrow D + F$	406	$B \rightarrow D + F$
403	$2B \rightarrow D$	407	$A + B \rightarrow D$

Задачи 408–413. По приведенному уравнению элементарной химической реакции:

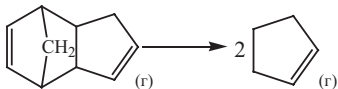
- установите порядок реакции по каждому реагенту и общий порядок реакции;
- на основе метода формальной кинетики напишите уравнение, связывающее общую скорость реакции со скоростями для отдельных ее веществ-участников.

№ п/п	Уравнение необратимой элементарной реакции
408	$2A + B \rightarrow 2D$
409	$2A \rightarrow 2D + F$
410	$2A + B \rightarrow D + F + E$

№ п/п	Уравнение необратимой элементарной реакции
411	$2A \rightarrow D + 2F$
412	$A + B \rightarrow 2D$
413	$A + 2B \rightarrow D + 2F$

Задачи 414–418. В основе утилизации газообразных отходов, образующихся в различных производствах, лежат реакции разложения. Параметры последних определяются значениями давления реагентов, по которым и устанавливаются оптимальные условия утилизации. По приведенным экспериментальным данным — значению давления p реакционной смеси во времени τ :

- определите дифференциальным методом порядок реакции разложения;
- рассчитайте среднюю константу ее скорости;
- найдите период полупревращения реагента.

№ п/п	Экспериментальные данные									
	Параметры	Текущие значения								
414	τ , мин	0	20	40	60	80	100	120	140	160
	$p \cdot 10^{-4}$, Па	1,50	1,80	2,07	2,28	2,43	2,56	2,65	2,73	2,78
	Разложение оксида этилена при температуре 687,7 К: $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} - \text{CH}_{2(r)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \rightarrow \text{CH}_{4(r)} + \text{CO}_{(r)}$									
415	τ , с	0	15	30	45	60	75	90	105	120
	$p \cdot 10^{-4}$, Па	1,54	1,98	2,28	2,45	2,57	2,65	2,72	2,77	2,81
	Разложение дидекапентадиена при температуре 443,1 К: 									
416	τ , с	0	90	180	270	360	450	540	630	720
	$p \cdot 10^{-4}$, Па	5,02	7,23	8,52	9,25	9,86	10,30	10,70	10,90	11,10
	Разложение оксида азота (V) при температуре 340,2 К: $2\text{N}_2\text{O}_{5(r)} \rightarrow 4\text{NO}_{2(r)} + \text{O}_{2(r)}$									
417	τ , с	0	2	4	6	8	10	12	14	
	$p \cdot 10^{-4}$, Па	1,20	1,25	1,33	1,29	1,36	1,39	1,43	1,46	
	Разложение $\text{AlCl}_{3(r)}$ при температуре 583,2 К: $2\text{AlCl}_{3(r)} \rightarrow 2\text{Al}_{(r)} + 3\text{Cl}_{2(r)}$									
418	τ , с	0	30	60	90	120	150	180	210	240
	$p \cdot 10^{-4}$, Па	1,25	1,35	1,45	1,52	1,58	1,63	1,68	1,72	1,76
	Разложение <i>n</i> -бромпропана при температуре 708,8 К: $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Br}_{(r)} \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_{6(r)} + \text{HBr}_{(r)}$									

Задачи 419–422. Определите порядок некоторой газофазной реакции, если известно соответствие между временем полупревращения реагента А $\tau_{1/2}$ и его начальным давлением p_0 . Напишите для данной реакции кинетическое уравнение — математическое выражение закона действующих масс Гульберга — Вааге.

№ п/п	Экспериментальные данные				
	Параметры	Значения			
419	p_0 , мм рт. ст	50	100	200	400
	$\tau_{1/2}$, с	648	450	318	222
420	p_0 , мм рт. ст	8	24	72	216
	$\tau_{1/2}$, с	860	288	96	30
421	p_0 , мм рт. ст	760	610	460	310
	$\tau_{1/2}$, с	800	1240	2182	4800
422	p_0 , мм рт. ст	300	250	200	150
	$\tau_{1/2}$, с	56	74	103	159

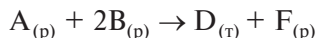
Задачи 423–428. Рассчитайте для элементарной реакции $A + B \rightarrow D$ константу скорости k и время полупревращения $\tau_{1/2}$ обоих реагентов, если при известных их начальных концентрациях C_{0A} и C_{0B} соответственно через время τ концентрация реагента А уменьшилась до текущего значения C_A .

№ п/п	A	B	τ, мин	C _A , моль/л	№ п/п	A	B	τ, мин	C _A , моль/л
	C ₀ , моль/л					C ₀ , моль/л			
423	0,7	0,9	30	0,4	426	0,8	0,4	20	0,5
424	1,5	0,9	10	1,0	427	0,4	0,7	5	0,2
425	2,0	3,0	50	1,5	428	1,2	0,8	40	0,6

6. ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ: ПРАВИЛО ВАНТ-ГОФФА, УРАВНЕНИЕ АРРЕНИУСА. СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ РЕАГЕНТА

Примеры решения задач

Задача 1. Элементарная реакция между реагентами А и В описывается уравнением



Начальные концентрации реагентов $C_{0A} = 0,3$ моль/л и $C_{0B} = 0,5$ моль/л. Константа скорости реакции k составляет $0,4 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$. Рассчитайте скорость реакции r по истечении времени, когда концентрация реагента А уменьшится на $0,1$ моль/л.

Решение. Математическое выражение закона действующих масс, т. е. кинетическое уравнение для данной реакции, имеет вид

$$r = k \cdot C_A^1 \cdot C_B^2,$$

где k — константа скорости реакции; C_A и C_B — текущие концентрации реагентов А и В.

В соответствии с уравнением реакции в тот момент, когда концентрация А уменьшится на $0,1$ моль/л, изменение концентрации В составит $0,2$ моль/л. Тогда, рассчитав их текущие концентрации как

$$C_A = C_{0A} - \Delta C_A = 0,3 - 0,1 = 0,2 \text{ моль/л};$$

$$C_B = C_{0B} - \Delta C_B = 0,5 - 0,2 = 0,3 \text{ моль/л}$$

и подставив полученные значения в выражение закона действующих масс, находят

$$r = 0,4 \cdot 0,2 \cdot 0,3^2 = 7,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot \text{с}.$$

Задача 2. Значения константы скорости разложения некоторого вещества при температурах $T_1 = 298 \text{ К}$ и $T_2 = 328 \text{ К}$ составляют $k_{T_1} = 1,66 \cdot 10^{-5}$ и $k_{T_2} = 1,66 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль} \cdot \text{с}$ соответственно. Вычислите время, за которое распадется 90 % этого вещества при температуре $T_3 = 343 \text{ К}$, если его исходная концентрация составляла $C_0 = 0,01$ моль/л.

Решение. Зависимость константы скорости реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Зная константы скорости k_{T_1} и k_{T_2} при температурах T_1 и T_2 , рассчитывают энергию активации реакции по соотношению

$$E_a = \frac{RT_2T_1}{(T_2 - T_1)} \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{8,31 \cdot 328 \cdot 298}{328 - 298} \ln \frac{1,66 \cdot 10^{-4}}{1,66 \cdot 10^{-5}} = 62,34 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль.}$$

Энергия активации не зависит от температуры и является характерной и постоянной величиной для каждой конкретной реакции. В этой связи, выражая уравнение Аррениуса для расчета k_{T_3} через величины k_{T_2} , T_2 и T_3 , получают:

$$k_{T_3} = k_{T_2} \cdot e^{\frac{E_a(T_3 - T_2)}{RT_3T_2}} = 1,66 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\frac{62\,340 \cdot 15}{8,31 \cdot 343 \cdot 328}} = 4,51 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}.$$

Исходя из единицы константы скорости (л/(моль · с)), можно заключить, что это реакция второго порядка. Тогда по интегральному уравнению

$$k\tau = \frac{1}{2C} - \frac{1}{2C_0}$$

рассчитывают время разложения 90 % исходного количества этого вещества, — когда его текущая концентрация при температуре T_3 составит $C = 0,1 \cdot C_0$:

$$\tau = \frac{C_0 - C}{2 \cdot C_0 C k_{T_3}} = \frac{0,9}{2 \cdot 0,1 \cdot 0,01 \cdot 4,51 \cdot 10^{-4}} = 9,97 \cdot 10^5 \text{ с.}$$

Задача 3. Расчетами докажите, в каком направлении (прямом или обратном) будет преимущественно протекать обратимая газофазная реакция $A + 2B \rightleftharpoons 2D$, имеющая тепловой эффект $\Delta_r H > 0$ для прямого направления, при одновременном увеличении в системе давления в 3 раза и температуры на 25 град. Реакции в прямом и обратном направлениях считайте элементарными, их температурные коэффициенты скорости примите равными соответственно 3,4 и 2,9.

Решение. Для приведенной газофазной реакции кинетические уравнения для ее прямого и обратного направлений имеют вид

$$r_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} \cdot p_A \cdot p_B^2;$$

$$r_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} \cdot p_D^2.$$

В случае увеличения давления в системе в 3 раза скорости прямой и обратной реакций увеличатся соответственно:

$$\frac{r_{\text{пр}2}}{r_{\text{пр}1}} = \frac{k_{\text{пр}} \cdot 3p_A \cdot 3^2 \cdot p_B^2}{k_{\text{пр}} \cdot p_A \cdot p_B^2} = 27 \text{ раз;}$$

$$\frac{r_{\text{обр } 2}}{r_{\text{обр } 1}} = \frac{k_{\text{обр}} \cdot 3^2 \cdot p_{\text{D}}^2}{k_{\text{обр}} \cdot p_{\text{D}}^2} = 9 \text{ раз.}$$

Как ясно из расчетов, при увеличении давления преимущественно будет протекать прямая реакция.

Согласно правилу Вант-Гоффа, при повышении температуры скорости прямой и обратной реакций изменятся:

$$\frac{r_{\text{пр } 2}}{r_{\text{пр } 1}} = \gamma_{\text{пр}}^{\frac{\Delta t}{10}} = \gamma_{\text{пр}}^{\frac{25}{10}} = 3,4^{2,5} = 21,3 \text{ раз;}$$

$$\frac{r_{\text{обр } 2}}{r_{\text{обр } 1}} = \gamma_{\text{обр}}^{\frac{\Delta t}{10}} = \gamma_{\text{обр}}^{\frac{25}{10}} = 2,9^{2,5} = 14,3 \text{ раз.}$$

С учетом того что прямая реакция эндотермическая ($\Delta_r H > 0$), ее скорость возрастет в 21,3 раза; скорость обратной реакции, которая является экзотермической ($\Delta_r H < 0$), напротив, уменьшится в 14,3 раза.

Таким образом увеличение давления и температуры в представленном случае согласовано для прямой реакции и несогласовано для обратной. В этой связи прямая реакция будет предпочтительной.

Задачи для самостоятельного решения

Задачи 429–435. Как изменится скорость прямой и обратной окислительно-восстановительных реакций при изменении условий? Считайте прямую и обратную реакции элементарными.

№ п/п	Уравнение реакции	Изменение условий
429	$0,5\text{N}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{NO}_{2(\text{r})}$	Объем системы уменьшить в 3 раза
430	$\text{S}_{(\text{ромб})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{r})}$	Объем системы увеличить в 2 раза
431	$2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{r})}$	Концентрацию оксида серы (IV) увеличить в 2 раза; концентрацию оксида серы (VI) уменьшить в 3 раза
432	$2\text{SO}_{2(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{SO}_{3(\text{r})}$	Концентрацию оксида серы (IV) увеличить в 3 раза; концентрацию кислорода уменьшить в 2 раза
433	$2\text{NO}_{(\text{r})} + \text{O}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(\text{r})}$	Давление в системе увеличить в 2 раза
434	$\text{N}_{2(\text{r})} + 3\text{H}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{r})}$	Объем системы увеличить в 2 раза; концентрацию азота увеличить в 3 раза
435	$\text{H}_{2(\text{r})} + \text{I}_{2(\text{r})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{r})}$	Объем системы уменьшить в 2 раза

Задачи 436–441. Изобразите кинетическую схему элементарной реакции второго порядка, если начальная(ые) концентрация(и) ее реагента(ов) составляет(ют) C_{0A} и C_{0B} . Рассчитайте период полупревращения реагента(ов), если константа скорости этой реакции равна k .

№ п/п	C _{0A}	C _{0B}	k, (л/моль·с)	№ п/п	C _{0A}	C _{0B}	k, (л/моль·с)
	моль/л				моль/л		
436	2,6	—	0,02	439	2,2	1,0	0,08
437	2,0	1,4	1,52	440	1,6	1,6	0,15
438	1,8	1,8	0,71	441	—	2,5	4,87

Задачи 442–447. Окисление, разложение, хемосорбция и другие необратимые процессы имеют огромное практическое значение. Все они являются сложными, и основой для определения закономерностей их протекания служат элементарные реакции. Элементарная реакция между реагентами А и В описывается уравнением $A_{(p)} + 2B_{(p)} \rightarrow D_{(p)}$. Начальные концентрации реагентов составляют соответственно C_{0A} и C_{0B} . Константа скорости указанной реакции равна $0,47 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$. Рассчитайте скорость реакции по истечении времени, когда концентрация:

- реагента В уменьшится на $0,1 \text{ моль/л}$;
- реагента А достигнет значения $0,1 \text{ моль/л}$.

№ п/п	C_{0A}	C_{0B}	№ п/п	C_{0A}	C_{0B}
	моль/л			моль/л	
442	0,25	0,50	445	0,35	0,75
443	0,45	1,20	446	0,52	1,44
444	0,30	0,90	447	0,15	0,80

Задачи 448–453. Для приведенной элементарной реакции начальные концентрации реагентов А и В составляли C_{0A} и C_{0B} соответственно. Когда текущая концентрации реагента А стала равной C_{1A} , скорость этой реакции составила r_1 . Рассчитайте значение ее скорости в момент, когда текущая концентрация реагента В будет составлять C_{2B} .

№ п/п	Уравнение реакции	C _{0A}	C _{0B}	C _{1A}	r ₁ , моль/(л·с)	C _{2B} , моль/л
		моль/л				
448	A _(п) + B _(п) → D _(т) + F _(п)	2,0	3,0	1,5	1,2·10 ⁻³	1,5
449	A _(т) + 2B _(т) → 3F _(т)	2,0	2,5	0,9	6,1·10 ⁻²	1,2
450	2A _(п) + B _(п) → D _(т) + F _(п)	0,5	0,4	0,3	9,8·10 ⁻⁴	0,2
451	A _(т) + B _(т) → 3F _(т)	1,1	0,5	1,0	3,4·10 ⁻²	0,2
452	A _(т) + 0,5B _(т) → 2D _(т)	0,7	1,5	0,6	5,3·10 ⁻⁵	1,2
453	0,5A _(т) + B _(т) → 2D _(т)	0,3	0,5	0,1	2,8·10 ⁻¹	0,2

Задачи 454–460. Константа скорости необратимой элементарной реакции при некоторой температуре равна k (л/моль) $^{n-1}$ ·1/с, где n — общий порядок реакции. Рассчитайте время, за которое реагент(ы) превратится(ются) на α_1 и α_2 процентов, если его (их) начальная(ые) концентрация(и) равняется(ются) 0,03 моль/л (для задач **456–460**).

№ п/п	Уравнение элементарной реакции	k , (л/моль) $^{n-1}$ ·1/с	α_1	α_2
			%	
454	$A_{(r)} \rightarrow D_{(r)} + F_{(r)}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	10	75
455	$A_{(r)} \rightarrow 2D_{(r)} + F_{(r)}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$	50	87
456	$A_{(p)} + B_{(p)} \rightarrow D_{(p)} + F_{(r)}$	5,4	25	50
457	$2A_{(r)} \rightarrow D_{(r)} + F_{(r)}$	$8,8 \cdot 10^{-16}$	5	90
458	$2A_{(r)} \rightarrow 2D_{(r)} + F_{(r)}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	50	99
459	$2A_{(r)} \rightarrow D_{(r)} + 2F_{(r)}$	6,7	35	89
460	$A_{(r)} + B_{(r)} \rightarrow D_{(r)}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	40	65

Задачи 461–469. Для некоторой необратимой реакции n -го порядка известно, что начальная концентрация ее реагента, равная C_0 , за время τ_1 уменьшилась до значения C_1 . Рассчитайте концентрацию этого реагента через время τ_2 после начала реакции. Какова его степень превращения α за указанные промежутки времени τ_1 и τ_2 ?

№ п/п	n	C_0 , моль/л	τ_1 , мин	C_1 , моль/л	τ_2 , мин
461	1	0,4	14	0,2	80
462	0	1,3	5	1,1	20
463	1	2,5	63	1,8	100
464	2	0,7	12	0,6	50
465	2	0,2	35	0,1	90
466	0	1,5	70	1,1	180
467	1	0,3	100	0,2	210
468	2	0,5	20	0,4	120
469	1	0,8	60	0,5	100

Задачи 470–475. Концентрация реагента через промежуток времени $\tau_1 = 5$ мин после начала реакции составляла C_1 , а через $\tau_2 = 10$ мин — C_2 . Рассчитайте начальную концентрацию реагента, а также константу скорости реакции, имеющей n -й порядок. Какова степень превращения α реагента за указанные промежутки времени τ_1 и τ_2 ?

№ п/п	n	C ₁	C ₂	№ п/п	n	C ₁	C ₂
		моль/л				моль/л	
470	1	1,32	1,29	473	1	1,50	0,80
471	0	0,05	0,01	474	0	0,90	0,05
472	2	0,04	0,03	475	2	0,85	0,55

Задачи 476–483. Для реакции первого порядка константы скорости при температурах T_1 и T_2 равны соответственно k_1 и k_2 . Рассчитайте значение предэкспоненциального множителя k_0 уравнения Аррениуса, а также константу скорости k_3 при температуре T_3 .

№ п/п	T_1	T_2	T_3	k_1	k_2
	К			мин ⁻¹	
476	985	1165	1050	6,7	977,0
477	600	700	650	0,4	16,0
478	328	298	308	10,2	$1 \cdot 10^{-1}$
479	1050	500	1000	$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-3}$
480	298	308	378	$1 \cdot 10^{-1}$	$9 \cdot 10^{-1}$
481	593	273	453	$2 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$
482	330	340	350	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
483	700	780	725	$3 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-2}$

Задачи 484–491. Разность значений энергии активации двух гомогенных реакций одного порядка составляет $\Delta E_a = E_{a2} - E_{a1}$. При температуре T отношение их констант скоростей k_1/k_2 равно 2. При какой температуре значения констант скоростей этих реакций будут одинаковыми?

№ п/п	ΔE_a , кДж/моль	T , К	№ п/п	ΔE_a , кДж/моль	T , К
484	40	293	488	55	313
485	60	300	489	20	298
486	35	308	490	45	328
487	30	323	491	50	303

Задачи 492–497. Повышение температуры на 20 град вызывает увеличение скорости некоторой необратимой реакции в a раз. Во сколько раз возрастет скорость, если температуру повысить на Δt град? При температуре 30 °С эта реакция завершается за 30 мин. Вычислите температуру, при которой на это потребуется 10 мин.

№ п/п	a	Δt , град	№ п/п	a	Δt , град	№ п/п	a	Δt , град
492	9,0	90	494	6,3	30	496	4,0	50
493	5,8	40	495	12,3	60	497	7,8	80

Задачи 498–504. Константы скоростей элементарной газофазной реакции $A_{(г)} + B_{(г)} \rightarrow D_{(г)}$ при температурах T_1 и T_2 равны соответственно k_1 и k_2 . Вычислите при температуре T_3 :

- скорость этой реакции в начальный момент времени;
- период полупревращения реагентов, если их начальные концентрации были одинаковы и равнялись C_0 .

№ п/п	T_1	T_2	T_3	k_1	k_2	C_0 , моль/л
	К			л/(моль · с)		
498	298	328	343	0,001	0,010	0,01
499	273	575	450	0,009	0,100	0,05
500	300	350	375	0,020	0,050	0,15
501	310	370	333	0,003	0,004	0,04
502	313	333	353	0,005	0,010	0,02
503	330	350	340	0,080	0,200	0,01
504	328	338	348	0,002	0,050	0,20

Задачи 505–510. По приведенным экспериментальным данным — значениям константы скорости k некоторой реакции при различных температурах T графическим способом определите энергию активации E_a реакции и предэкспоненциальный множитель k_0 уравнения Аррениуса. Какой порядок имеет изучаемая реакция?

№ п/п	Экспериментальные данные				
	Параметры	Значения			
505	T , К	556	630	700	781
	k , л/(моль · с)	$7,1 \cdot 10^{-7}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$
506	T , К	300	310	320	330
	k , с $^{-1}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$
507	T , К	298	318	338	358
	k , с $^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-2}$

№ п/п	Экспериментальные данные				
	Параметры	Значения			
508	T, K	350	375	400	425
	$k, л/(моль \cdot c)$	1,6	3,6	7,7	15,8
509	T, K	353	416	500	570
	$k, л^2/(моль^2 \cdot c)$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
510	T, K	300	310	320	330
	$k, мин^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$

Задачи 511–516. Во сколько раз изменится (увеличится или уменьшится) скорость приведенной элементарной экзотермической реакции с известным температурным коэффициентом скорости γ , если в системе одновременно уменьшить температуру на Δt град и увеличить общее давление в a раз?

№ п/п	Уравнение элементарной реакции	γ	Δt , град	a
511	$3A_{(r)} \rightarrow D_{(r)} + 2F_{(r)}$	3,0	20	3
512	$A_{(r)} + B_{(r)} \rightarrow 2D_{(r)}$	2,5	30	2
513	$2A_{(r)} \rightarrow 2D_{(r)}$	2,0	40	4
514	$A_{(r)} + 2B_{(r)} \rightarrow D_{(r)} + F_{(r)}$	3,5	10	3
515	$A_{(r)} \rightarrow 2D_{(r)}$	4,0	50	5
516	$A_{(r)} \rightarrow 2D_{(r)} + F_{(r)}$	2,7	30	2

Задачи 517–523. Расчетами докажете, в каком направлении (прямом или обратном) будет преимущественно протекать приведенная обратимая газо-фазная реакция, используемая в газоанализаторах, при одновременном увеличении в системе давления в a раз и температуры на Δt град, если для этой реакции известны знак теплового эффекта для прямого процесса $\Delta_r H_{пр}$ и значения температурных коэффициентов скорости для обоих направлений $\gamma_{пр}$ и $\gamma_{обр}$.

№ п/п	Уравнение обратимой реакции	$\Delta_r H_{пр}$	a	Δt , град	$\gamma_{пр}$	$\gamma_{обр}$
517	$A + B \rightleftharpoons D + 2F$	< 0	3	20	2,9	3,7
518	$A + B \rightleftharpoons D$	> 0	2	25	3,0	2,1
519	$2A + B \rightleftharpoons D + F$	< 0	4	30	3,1	3,8
520	$2A \rightleftharpoons 2D + F$	> 0	3	25	2,5	2,0
521	$A + B \rightleftharpoons 2D$	< 0	4	40	2,8	3,4
522	$A + 2B \rightleftharpoons 2D$	> 0	2	35	2,2	3,3
523	$2A + B \rightleftharpoons 2D$	< 0	2	35	2,9	2,1

7. КИНЕТИЧЕСКИЕ СХЕМЫ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ДИАГРАММЫ РЕАКЦИЙ. КИНЕТИЧЕСКИЕ КРИВЫЕ ВЕЩЕСТВ. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ, ГЕТЕРОГЕННЫЕ И СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

Примеры решения задач

Задача 1. Константа скорости элементарной реакции при температуре 330 К равна $0,2 \text{ ч}^{-1}$. Период полупревращения ее реагента в присутствии катализатора составляет 55 с. Вычислите уменьшение энергии активации при каталитическом проведении данной реакции. Значения предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса считайте неизменными.

Решение. По кинетическому уравнению реакции первого порядка (что следует из размерности константы скорости), зная период полупревращения реагента в присутствии катализатора, рассчитывают константу скорости этой реакции при ее каталитическом проведении:

$$k_{\text{кат}} = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{55} \cdot 3600 = 45,37 \text{ ч}^{-1}.$$

Используя уравнение Аррениуса в логарифмической форме, находят уменьшение энергии активации реакции в случае применения катализатора:

$$\Delta E_a = RT \ln \frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} = 8,31 \cdot 330 \cdot \ln \frac{45,37}{0,2} = 14,84 \text{ кДж/моль}.$$

Задача 2. Щелочной гидролиз ацетилхлорида, описываемый уравнением



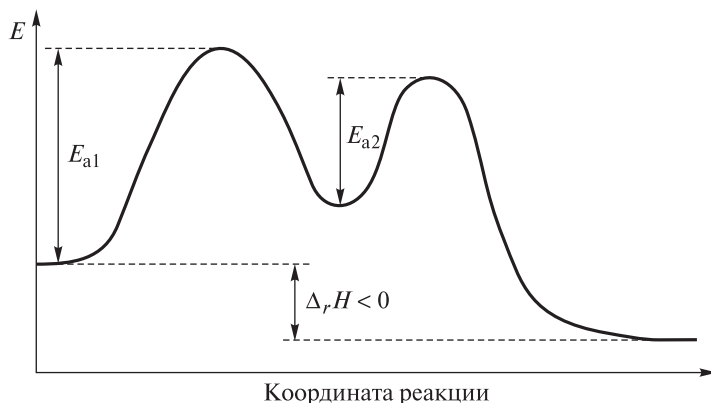
представляет собой сложную экзотермическую ($\Delta_r H < 0$) необратимую реакцию, состоящую из двух стадий. По приведенным уравнению и энергетической диаграмме этой реакции (см. рисунок):

- определите лимитирующую стадию;
- напишите кинетическое уравнение;
- найдите ее общий порядок;
- установите связь эффективной константы скорости k и общей энергии активации E_a с соответствующими величинами для отдельных стадий: k_1 , k_2 и E_{a1} , E_{a2} .

Решение. Из рисунка ясно, что энергия активации первой стадии E_{a1} существенно больше энергии активации второй стадии E_{a2} . Следовательно, первая стадия является лимитирующей. Это означает, что интермедиат (I) медленно образуется, но быстро распадается (расходуется).

Применяя в этих условиях квазистационарное приближение, можно записать

$$r = k_1 \cdot C_{\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}}^1 \cdot C_{\text{OH}^-}^1 = k_2 \cdot C_I$$

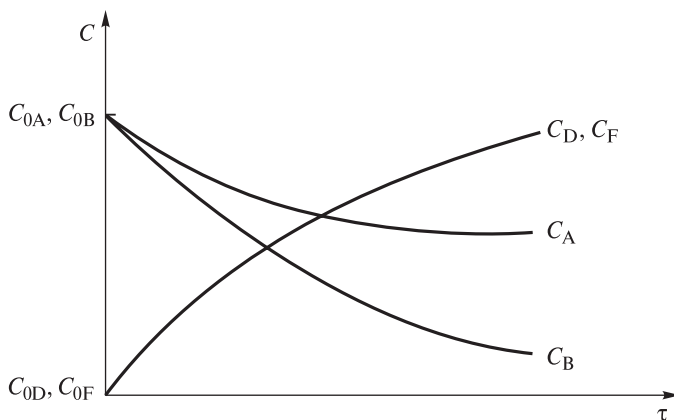


Энергетическая диаграмма реакции (к задаче 2)

Общая скорость определяется скоростью лимитирующей стадии, поэтому общий порядок реакции, как следует из приведенного кинетического уравнения, — второй $(1 + 1)$. Эффективная константа скорости k и общая энергия активации E_a равны соответствующим значениям для первой стадии, т. е. $k = k_1$, $E_a = E_{a1}$.

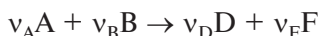
Задача 3. По кинетическим кривым — кривым изменения текущей концентрации веществ-участников некоторой элементарной реакции (см. рисунок) предложите ее кинетическую схему, указав реагенты и продукты, а также соотношение между их начальными концентрациями (изобразите на рисунке) и стехиометрическими коэффициентами.

Решение. Кривые $C_A = f(\tau)$ и $C_B = f(\tau)$ являются убывающими, а кривые $C_D = f(\tau)$ и $C_F = f(\tau)$ — возрастающими, следовательно, вещества-участники



Кинетические кривые веществ-участников реакции
(к задаче 3)

А и В — реагенты, а вещества-участники D и F — продукты. Таким образом, кинетическая схема в общем виде выглядит как



где ν_i — стехиометрические коэффициенты.

Соотношение между последними устанавливают путем анализа приведенных кривых. Кривые $C_D = f(\tau)$ и $C_F = f(\tau)$ совпадают, т. е. в единицу времени образуется одинаковое количество продуктов D и F, поэтому $\nu_D = \nu_F$. То, что кривая $C_B = f(\tau)$ проходит ниже кривой $C_A = f(\tau)$, показывает, что реагента В расходуется в единицу времени больше и, таким образом, $\nu_B > \nu_A$.

Начальные концентрации веществ-участников — это концентрации в момент времени $\tau = 0$. Анализируя кинетические кривые, можно сделать заключение, что $C_{0A} = C_{0B} \neq 0$, а $C_{0D} = C_{0F} = 0$.

Задачи для самостоятельного решения

Задачи 524–531. Энергия активации некаталитического разложения некоторого вещества равна E_a . В присутствии катализатора она уменьшается до значения $E_{a \text{ кат}}$. Во сколько раз возрастет скорость процесса, если его проводить при температуре t (°C) в присутствии катализатора (изменением значения предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса пренебречь)? Какому повышению температуры равносильно действие катализатора?

№ п/п	E_a , кДж/моль	$E_{a \text{ кат}}$, кДж/моль	t , °C	№ п/п	E_a , кДж/моль	$E_{a \text{ кат}}$, кДж/моль	t , °C
524	320	160	25	528	42	20	22
525	190	136	200	529	25	10	65
526	102	35	37	530	107	39	127
527	144	121	727	531	75	43	1040

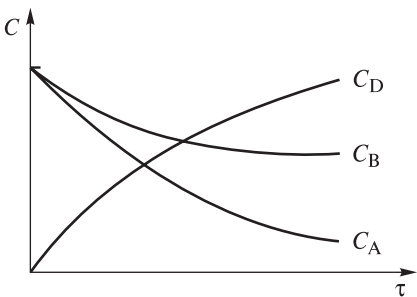
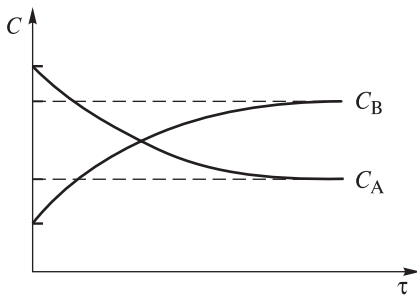
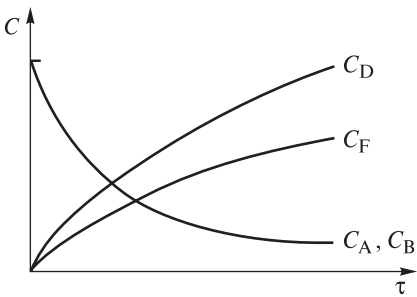
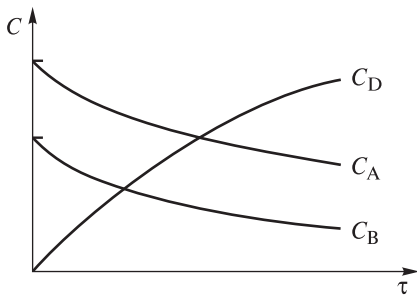
Задачи 532–537. Для осуществляемой гомогенной каталитической (некаталитической) реакции изобразите ее энергетическую диаграмму (энтальпийный профиль), указав отрезками энергии активации и теплового эффекта, а в случае каталитической реакции — еще и понижение энергии активации. Отметьте на диаграмме местоположение активированного комплекса, обозначив его точкой АК.

№ п/п	Осуществляемая реакция		
	Уравнение	$\Delta_r H$	Вид
532	$AB + C \rightarrow A + BC$	$\Delta_r H > 0$	Гомогенная некаталитическая
533		$\Delta_r H < 0$	
534	$A + BC \rightarrow AB + C$	$\Delta_r H > 0$	Гомогенная каталитическая со слитным механизмом
535		$\Delta_r H < 0$	
536	$AB + C \rightarrow A + BC$	$\Delta_r H > 0$	Гомогенная каталитическая со стадийным механизмом
537		$\Delta_r H < 0$	

Задачи 538–545. При использовании катализатора константа скорости некоторой реакции первого порядка возрастает в a раз. Определите константу скорости $k_{\text{кат}}$ и энергию активации $E_{\text{а кат}}$ этой реакции при ее каталитическом проведении, если известны ее константа скорости k и энергия активации $E_{\text{а}}$ без использования катализатора. Изменением значения предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса пренебречь.

№ п/п	a	$k, \text{с}^{-1}$	$E_{\text{а}}, \text{кДж/моль}$	№ п/п	a	$k, \text{с}^{-1}$	$E_{\text{а}}, \text{кДж/моль}$
538	8	0,28	80	542	40	0,63	65
539	200	$2,2 \cdot 10^{-2}$	110	543	120	$5,7 \cdot 10^{-2}$	210
540	56	1,07	250	544	100	$9,3 \cdot 10^{-3}$	140
541	10^4	$8,4 \cdot 10^{-3}$	280	545	10	0,17	320

Задача 546–549. По приведенным на рисунке кинетическим кривым веществ-участников некоторой элементарной реакции предложите ее кинетическую схему, указав реагенты и продукты, а также соотношения между их начальными концентрациями (отметьте на рисунке) и стехиометрическими коэффициентами в уравнении.

№ п/п	Кинетические кривые	№ п/п	Кинетические кривые
546		548	
547		549	

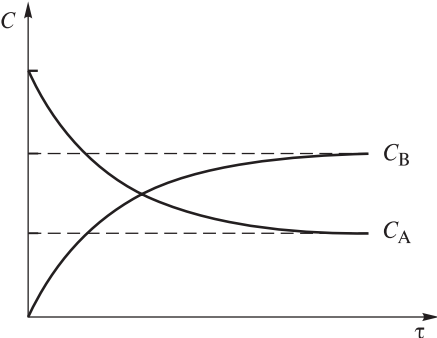
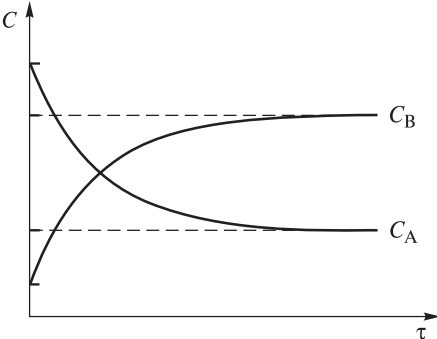
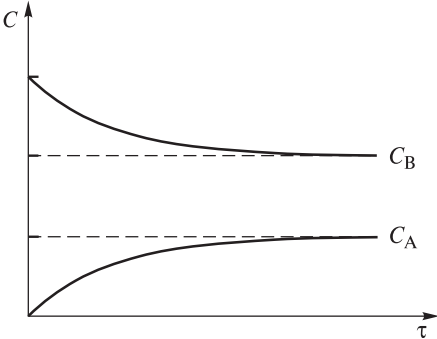
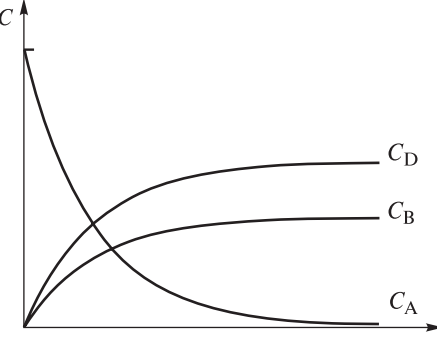
Задачи 550–556. Проанализировав представленные на рисунке кинетические кривые веществ-участников некоторой сложной реакции:

а) определите вещества-реагенты, промежуточные вещества (задачи 550–552) и вещества-продукты;

б) установите соотношения между концентрациями всех участников реакции в начальный момент времени, показав на рисунке;

в) приведите, основываясь на пп. а и б, кинетическую схему реакции в общем виде; укажите соотношения между константами скоростей k_1 и k_2 и стехиометрическими коэффициентами ν_i всех ее участников в уравнении. Считайте стадии сложной реакции элементарными.

№ п/п	Кинетические кривые
550	
551	
552	

№ п/п	Кинетические кривые
553	
554	
555	
556	

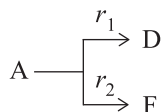
Задачи 557–566. Изобразите кинетические кривые веществ-участников реакции, которая описывается приведенной кинетической схемой. Считайте стадии сложной реакции элементарными.

№ п/п	Кинетическая схема реакции, условия ее проведения
557	$A + 2B \xrightarrow{k_1} 2D \xrightarrow{k_2} F$ $C_{0A} = C_{0B} \neq 0, C_{0D} = C_{0F} = 0, k_1 > k_2$
558	$A \xrightarrow{k_1} D \xrightarrow{k_2} 2F$ $C_{0D} = C_{0F} = 0, k_1 < k_2$
559	$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$ $C_{0B} = C_{0D} = 0, k_1 \gg k_2$
560	$A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ $C_{0A} = 0, C_{0B} \neq 0, k_1 < k_2$
561	$A \begin{cases} \xrightarrow{k_1} B \\ \xrightarrow{k_2} D \end{cases}$ $C_{0A} \neq 0, C_{0B} = C_{0D} = 0, k_1 > k_2$
562	$A \xrightarrow{k_1} D + F; D \xrightarrow{k_2} E$ $C_{0A} \neq 0, C_{0D} = C_{0F} = C_{0E} = 0, k_1 > k_2$
563	$A+B \begin{cases} \xrightarrow{k_1} D \\ \xrightarrow{k_2} F \end{cases}$ $C_{0A} = C_{0B} \neq 0, C_{0D} = C_{0F} = 0, k_1 > k_2$
564	$A + B \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} D$ $C_{0A} = C_{0B} \neq 0, C_{0D} = 0, k_1 > k_2$
565	$2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} D + F$ $C_{0A} \neq 0, C_{0D} = C_{0F} = 0, k_1 > k_2$
566	$2A \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} B$ $C_{0A} = C_{0B} \neq 0, k_1 > k_2$

Задачи 567–572. Необратимая реакция какого порядка n закончится быстрее, если начальная концентрация реагента равна 1 моль/л (реагентов — по 1 моль/л), а константа скорости составляет 1 (л/моль) $^{n-1}$ ·с.

№ п/п	Сравниваемые реакции порядков n	№ п/п	Сравниваемые реакции порядков n
567	Нулевого и первого	570	Нулевого и второго
568	Первого и второго	571	Нулевого и третьего
569	Второго и третьего	572	Первого и третьего

Задачи 573–578. Для параллельных (конкурирующих) реакций первого порядка:



имеющих энергии активации E_{a1} и E_{a2} соответственно, установлено, что при температуре T_1 их скорости r_1 и r_2 одинаковы. Каково соотношение последних для этих реакций при температурах T_2 и T_3 соответственно.

№ п/п	E_{a1}	E_{a2}	T_1	T_2	T_3
	кДж/моль		К		
573	50	80	500	800	300
574	90	60	400	300	500
575	75	100	600	500	300
576	120	90	400	300	600
577	60	85	300	400	500
578	95	115	400	900	600

Задачи 579–584. Химическое растворение многих твердых веществ протекает как реакция первого порядка. Определите начальную и текущую скорость растворения указанного вещества, находящегося в компактном состоянии, в растворе хлороводородной кислоты исходной концентрации $C_{0\text{HCl}}$ (моль/л), которая через время τ уменьшилась в a раз. Приведите молекулярную и ионно-молекулярную формы уравнения протекающей реакции.

№ п/п	Вещество	$C_{0\text{HCl}}$, моль/л	τ , ч	a
579	CaCO_3	1,0	0,8	5,6
580	MgO	0,8	1,0	7,2
581	NaHCO_3	0,6	0,6	4,0
582	Fe	1,2	0,2	1,5
583	CuO	0,7	1,5	8,0
584	Zn	0,1	2,0	4,5

8. ВАРИАНТЫ ДОМАШНЕГО ЗАДАНИЯ И ПРАВИЛА ЕГО ОФОРМЛЕНИЯ

Варианты домашнего задания

Каждый студент получает свой вариант и, таким образом, — индивидуальный набор из четырех задач по основным темам модуля I «Закономерности протекания химических процессов»; см. таблицу:

Номер варианта	Номера задач по основным темам модуля I			
	Первый закон термодинамики	Второй закон термодинамики	Химическое равновесие	Кинетика
1	7	119	245	385
2	28	137	270	388
3	32	195	280	394
4	36	145	288	401
5	44	153	293	415
6	51	187	300	423
7	59	229	318	444
8	73	202	326	450
9	8	236	332	456
10	29	146	337	478
11	33	203	342	484
12	37	155	357	495
13	45	120	246	499
14	52	188	271	508
15	60	199	281	512
16	74	205	289	517
17	9	213	294	527
18	30	220	302	540
19	35	230	320	561
20	40	239	328	575
21	48	118	333	582
22	55	160	338	382
23	64	206	344	390
24	77	194	360	398
25	14	200	247	400
26	31	243	277	490
27	57	227	284	530

Правила оформления

1. Домашнее задание выполняется в отдельной тонкой тетради.
2. Решение каждой задачи начинается с новой страницы.
3. Условия всех задач переписываются полностью.

Литература

Карпетьянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. М.: Высш. шк., 2001.

Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 1998.

Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2001.

Теоретические основы общей химии: учебник для вузов / А.И. Горбунов, А.А. Гуров, Г.Г. Филиппов, В.Н. Шаповал. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003.

Физическая химия: в 2 кн. / под ред. К.С. Краснова. М.: Высш. шк., 1995.

Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. Задачник. М.: Мир, 2002.

Химия: учебник для вузов / А.А. Гуров, Ф.З. Бадаев, Л.П. Овчаренко, В.Н. Шаповал. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017.

Фундаментальные физические постоянные

Универсальная газовая постоянная R	8,314 Дж/(моль · К) 0,0821 л · атм/(моль · К)
Постоянная Авогадро N_A	$6,022 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Постоянная Больцмана k_B	$1,380 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Постоянная Фарадея F	$9,648 \cdot 10^4$ Кл/моль 26,8 А · ч/моль
Молярный объем идеального газа при нормальных условиях ($T_0 = 273,15$ К; $p_0 = 101\,325$ Па) $V_{0\text{м}}$	22,413 л/моль
Молярный объем идеального газа при стандартных условиях ($p^0 = 101\,325$ Па; $\tilde{a}^0 = 1$) и $T = 298,15$ К; $V_{\text{м}}^0$	24,464 л/моль

Термодинамические характеристики некоторых веществ и ионов

Таблица П2.1

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^0$, энтропии S_{298}^0 и энергии Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^0$ некоторых веществ

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль
Ag _(т)	0	42,6	0
AgNO _{3(т)}	–124,5	140,9	–33,6
AgF _(т)	–206,0	84,1	–187,9
Al _(т)	0	28,3	0
AlCl _{3(т)}	–704,2	109,3	–628,6
Al ₂ O _{3(т)}	–1676,0	50,9	–1582,0
Al ₂ S _{3(т)}	–724,0	—	—
Al ₂ (SO ₄) _{3(т)}	–3441,8	239,2	–3100,9
Ar _(т)	0	155,0	0
AsH _{3(г)}	66,0	222,8	69,1
As ₂ O _{5(т)}	–921,3	105,4	–478,7
Au _(т)	0	47,4	0
Be _(т)	0	10,0	0
BaO _(т)	–553,5	70,3	–525,8
Ba ₃ (PO ₄) _{2(т)}	–3960,2	356,0	–3742,9
Br _(г)	111,8	175,0	82,1
Br _{2(г)}	30,9	245,4	3,1
Br _{2(ж)}	0	152,2	0
BrF _{5(г)}	–429,0	318,8	–349,9
C _(г)	716,7	157,9	671,3
C _(графит)	0	5,7	0
C _(алмаз)	1,8	2,4	2,83
C _{60(т)}	2346,1	427,1	2218,8
CCl _{4(ж)}	–132,8	216,2	–62,7
CH _{4(г)}	–74,9	186,3	–50,9
C ₂ H _{2(г)}	226,8	200,8	209,2
C ₂ H _{4(г)}	52,3	219,5	68,1

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль
$C_2H_{6(r)}$	–84,7	229,5	–32,9
$C_3H_{6(r)}$	20,4	266,9	62,7
$C_3H_{8(r)}$	–105,9	269,9	–23,5
$C_4H_{10(r)}$ (н-бутан)	–126,2	310,1	–17,2
$C_6H_{6(r)}$	82,9	269,2	129,7
$C_6H_{6(ж)}$	49,0	173,3	124,4
$C_6H_{12(r)}$	–123,1	298,2	31,7
$C_6H_{12(ж)}$	–156,2	204,4	26,6
$C_7H_{8(r)}$ (толуол)	50,0	320,7	122,0
$C_7H_{8(ж)}$ (толуол)	12,0	220,9	113,8
$C_7H_{16(r)}$	–187,8	427,9	7,9
$C_8H_{18(ж)}$	–249,9	360,8	6,4
$C_{10}H_{8(r)}$ (нафталин)	150,9	335,6	223,7
$C_{10}H_{8(ж)}$ (нафталин)	97,0	251,6	195,0
$C_{10}H_{8(r)}$ (нафталин)	78,1	166,9	201,1
$CH_3OH_{(r)}$	–201,0	239,8	–162,4
$CH_3OH_{(ж)}$	–238,6	126,8	–166,3
$CH_3COOH_{(ж)}$	–484,1	159,8	–389,4
$C_2H_5OH_{(r)}$	–234,8	281,4	–167,9
$C_2H_5OH_{(ж)}$	–277,6	160,7	–174,2
$C_3H_7OH_{(ж)}$	–304,6	192,9	–170,7
$CH_2CHCOOH_{(ж)}$	–384,1	220,0	–
$C_6H_5OH_{(r)}$	–164,9	144,0	–50,2
$C_2H_5Cl_{(r)}$	–111,7	275,9	–60,0
$(CH_3)_2NH_{(r)}$	–18,8	272,9	67,8
$C_5H_5N_{(r)}$	140,2	282,8	190,2
$C_5H_5N_{(ж)}$	99,9	177,9	181,3
$C_4H_4S_{(ж)}$	81,0	181,2	121,2
$CO_{(r)}$	–110,5	197,5	–137,1
$CO_{2(r)}$	–393,5	213,7	–394,4
$COCl_{2(r)}$	–220,3	283,9	–266,9
$CS_{2(r)}$	116,7	237,8	66,6
$Ca_{(r)}$	0	41,6	0

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль
CaC _{2(т)}	–59,8	69,9	–64,9
CaCO _{3(т)}	–1206,9	92,9	–1128,8
CaO _(т)	–635,5	39,7	–604,2
Ca(OH) _{2(т)}	–985,1	83,4	–897,5
Ca ₃ (PO ₄) _{2(т)}	–4125,1	236,0	–3888,9
CaS _(т)	–476,9	56,6	–471,9
CdO _(т)	–258,9	54,8	–229,3
CdSO _{4(т)}	–934,4	123,1	–823,9
Cl _(г)	121,3	165,1	105,4
Cl _{2(г)}	0	223,0	0
ClF _{2(г)}	–239,0	310,8	–147,0
ClO _{2(г)}	104,6	257,0	122,3
Co _(т)	0	30,0	0
CoCl _{2(т)}	–312,5	109,3	–269,7
CoCO _{3(т)}	–716,1	88,9	–640,0
CoO _(т)	–239,3	43,9	–213,4
Cr _(т)	0	23,6	0
Cs ₂ O _(т)	–320,0	126,1	–275,9
Cs ₂ SeO _{4(т)}	–1136,1	218,0	–1015,8
Cu _(т)	0	33,1	0
Cu ₂ CO ₃ (OH) _{2(т)}	–1051,0	211,6	–900,9
CuCl _(т)	–137,2	87,0	–120,1
CuO _(т)	–162,0	42,6	–129,4
Cu ₂ O _(т)	–173,2	92,9	–150,6
Cu ₂ S _(т)	–79,5	120,9	–86,3
D ₂ O _(г)	–249,6	198,2	–234,6
D ₂ O _(ж)	–294,6	75,9	–243,5
F _{2(г)}	0	203,0	0
Fe _(т)	0	27,2	0
FeBr _{2(т)}	–250,0	137,7	–238,0
FeBr _{3(т)}	–267,2	184,0	–246,0
Fe ₃ C _(т)	22,8	108,0	17,9
FeCl _{2(т)}	–342,0	117,9	–302,8

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль
FeCl _{3(т)}	–396,7	141,8	–332,0
FeO _(т)	–264,9	60,8	–244,3
Fe ₂ O _{3(т)}	–822,2	87,5	–740,3
Fe ₃ O _{4(т)}	–1117,1	146,2	–1017,1
Fe(OH) _{2(т)}	–561,7	88,0	–479,7
FeS _(т)	–100,4	60,3	–100,8
GaCl _{3(т)}	–565,1	133,0	–492,8
GeCl _{4(т)}	–495,0	347,1	–456,9
GeO _{2(т)}	–580,2	39,7	–521,6
GeS _(т)	–69,0	65,8	–70,1
H _(т)	217,9	114,6	203,3
H [–] _(т)	139,0	108,9	132,3
H _{2(т)}	0	130,5	0
H _{2(ж)}	–3,8	58,2	18,3
Hg _(т)	61,3	174,9	31,8
Hg _(ж)	0	75,9	0
HBr _(т)	–36,4	198,6	–53,4
HCl _(т)	–92,3	186,8	–95,3
HCN _(т)	132,0	201,7	121,6
HF _(т)	–273,3	173,7	–275,4
HI _(т)	26,4	206,5	1,6
HNO _{2(т)}	–79,5	249,0	–44,7
HNO _{3(т)}	–133,9	266,8	–73,8
HNO _{3(ж)}	–173,0	156,2	–79,9
H ₂ C ₂ O _{4(т)}	–829,9	120,1	–701,7
H ₂ O _(т)	–241,8	188,7	–228,6
H ₂ O _(ж)	–285,8	70,1	–237,2
H ₂ O _(т)	–291,9	39,3	–234,0
H ₂ S _(т)	–21,0	205,7	–33,8
H ₂ Se _(т)	30,0	218,9	16,2
He _(т)	0	126,0	0
I _(т)	106,8	180,7	70,2
I _{2(т)}	62,4	260,6	19,4

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль
I _{2(т)}	0	116,1	0
IF _{5(г)}	–834,1	329,0	–763,8
InCl _{3(т)}	–617,0	137,8	–541,1
In ₂ (SO ₄) _{3(т)}	–2725,5	302,1	–2385,9
K _(т)	0	64,2	0
KCl _(т)	–436,7	82,6	–408,9
KClO _{4(т)}	–430,1	151,0	–300,6
K ₂ CO _{3(т)}	–1150,2	155,5	–1064,9
KH _(т)	–58,0	49,9	–34,1
K ₂ O _(т)	–363,0	93,8	–321,9
K ₃ PO _{4(т)}	–1987,8	211,7	–1858,8
KNO _{2(т)}	–354,1	117,1	–280,0
KNO _{3(т)}	–492,5	132,9	–392,8
K ₂ SiO _{3(т)}	–1542,0	146,0	–1449,0
Kr _(г)	0	164,0	0
Li _(т)	0	28,2	0
LiOH _(т)	–484,7	42,8	–439,0
LiH _(т)	–90,0	20,1	–67,7
Li ₂ SiO _{3(т)}	–1653,1	75,8	–1561,0
Mg _(т)	0	32,7	0
MgCO _{3(т)}	–1095,9	65,1	–1012,2
MgO _(т)	–601,5	27,1	–569,3
Mg ₃ (PO ₄) _{2(т)}	–3790,0	188,8	–3547,9
MnO _{2(т)}	–521,5	53,1	–466,7
Mn(NO ₃) _{2(т)}	–790,0	164,0	–589,0
N _{2(г)}	0	191,5	0
(NH ₂) ₂ CO _(т)	–333,2	104,6	–197,2
NH _{3(г)}	–45,9	192,7	–16,5
NH ₄ Cl _(т)	–314,2	95,8	–203,2
(NH ₄) ₂ CrO _{4(т)}	–1287,1	172,8	–996,2
NH ₄ HCO _{3(т)}	–850,0	—	–666,6
NH ₄ NO _{3(т)}	–365,4	151,0	–183,9
NH ₄ VO _{3(т)}	–1051,0	140,6	–886,2

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль
NOCl _(г)	52,6	263,5	66,4
NO _(г)	91,5	210,6	87,6
NO _{2(г)}	34,2	240,1	52,3
N ₂ O _(г)	82,0	219,8	104,1
N ₂ O _{4(г)}	11,1	304,4	98,3
Na _(т)	0	51,2	0
Na ₂ CO _{3(т)}	–1130,8	138,8	–1048,2
NaCl _(т)	–411,1	72,1	–384,1
NaClO _{2(т)}	–306,0	113,0	–230,0
NaH _(т)	–60,8	40,0	–37,9
NaHCO _{3(т)}	–947,3	101,1	–849,7
NaN _{3(т)}	20,0	71,0	100,0
Na ₂ O _(т)	–417,9	75,1	–379,3
Na ₂ SO _{4(т)}	–1384,6	149,5	–1266,8
Na ₂ S ₂ O _{3(т)}	–1117,1	224,9	–1043,0
Na ₂ SeO _{4(т)}	–1101,0	117,0	–971,0
Na ₂ SiF _{6(т)}	–2849,7	214,6	–2696,3
Ni _(т)	0	29,9	0
NiO _(т)	–239,7	37,9	–211,6
O _(г)	249,2	160,9	231,8
O _(г) ⁺	1568,8	154,9	1546,9
O _(г) [–]	101,4	157,7	91,2
O _{2(г)}	0	205,0	0
O _{3(г)}	142,3	238,8	162,8
P _(красный)	–17,6	22,8	–11,9
P _(г) ⁺	1337,0	167,0	1293,0
P _{2(г)}	143,9	217,9	103,4
P _{4(г)}	60,0	280,0	25,0
P _{4(белый)}	0	41,1	0
PCl _{3(ж)}	–320,9	218,5	–274,1
PH _{3(г)}	4,9	210,2	12,9
P ₂ O _{5(т)}	–1507,2	140,3	–1371,7
P ₄ O _{10(т)}	–2984,0	228,9	–2697,6

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль
Pb _(т)	0	64,8	0
Pb(CH ₃ COO) _{2(т)}	–960,7	—	—
PbO _(т)	–217,6	68,7	–188,2
PbO _{2(т)}	–276,6	71,9	–217,6
PbS _(т)	–100,4	91,2	–98,7
PbSO _{4(т)}	–920,5	148,6	–813,7
Pt _(т)	0	41,6	0
Rh _(т)	0	32,0	0
S _(ромб)	0	31,9	0
S _(монок)	0,4	32,6	0,2
S _(г) ⁺	1279,0	164,0	1233,0
S _{2(г)}	128,4	228,0	79,4
SO _{2(г)}	–296,9	248,1	–300,2
SO _{3(г)}	–395,9	256,7	–371,2
Sb ₂ O _{5(т)}	–1007,5	125,1	–864,7
SeO _{3(г)}	–167,2	72,1	–83,8
Si _(т)	0	18,8	0
SiO _{2(α-кварц)}	–910,8	41,8	–856,7
Sn _(белое)	0	51,6	0
Sn _(серое)	–2,0	44,0	0,1
SnO _(т)	–285,9	56,5	–256,9
SnO _{2(т)}	–580,7	52,3	–519,8
SrCO _{3(т)}	–1232,0	97,0	–1152,0
SrO _(т)	–592,0	54,4	–562,1
Sr(NO ₃) _{2(т)}	–568,1	158,8	–565,0
Ti _(т)	0	30,6	0
TiCl _{4(г)}	–763,2	354,8	–726,9
TiCl _{4(ж)}	–804,2	252,4	–737,3
TiO _{2(рутил)}	–944,8	50,3	–889,5
V ₂ O _{5(т)}	–1552,1	131,0	–1421,2
W _(т)	0	32,6	0
WO _{3(т)}	–842,9	75,9	–764,1
Xe _(г)	0	169,8	0

Вещество	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль
Zn _(т)	0	41,6	0
ZnCl _{2(т)}	–415,1	111,5	–369,4
ZnO _(т)	–348,1	43,5	–318,1
ZnSO _{4(т)}	–981,4	110,5	–870,1

Таблица П2.2

Стандартные энтальпии сгорания $\Delta_c H_{298}^0$ некоторых веществ

Вещество	$\Delta_c H_{298}^0$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_c H_{298}^0$, кДж/моль
C _(т)	–393,5	CH ₃ OH _(ж)	–726,6
H _{2 (г)}	–285,8	C ₂ H ₅ OH _(ж)	–1370,7
H ₂ O _(ж)	0	CH ₃ CHO _(ж)	–1193,1
CH _{4(г)}	–890,3	CH ₃ COOH _(ж)	–874,6
C ₂ H _{2(г)}	–1299,6	(CH ₃) ₂ CHOH _(ж)	–1986,6
C ₂ H _{4(г)}	–1411,0	(CH ₃) ₂ CO _(ж) (ацетон)	–1785,7
C ₂ H _{6(г)}	–1559,9	CH ₂ =CHCOOH _(ж)	–1363,0
C ₆ H _{6(г)}	–3301,5	C ₂ H ₅ OC ₂ H _{5(ж)}	–2726,7
C ₆ H _{6(ж)}	–3268,6	CH ₃ C(O)OC ₂ H _{5(ж)}	–2246,4
C ₆ H _{12(г)} (циклогексан)	–3953,0	N _{2(г)}	0
C ₆ H _{14(ж)}	–4163,1	(CH ₃) ₃ N _(г)	–2442,9
C ₆ H ₅ –CH _{3(ж)}	–3947,9	C ₅ H ₅ N _(ж)	–2755,2
C ₇ H _{16(г)} (н-гептан)	–4910,2	CH ₃ Cl _(г)	–759,9
CO _(г)	–282,9	HCl _(г)	0
CO _{2(г)}	0	SO _{2(г)}	0

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H_{298}^0$, энтропии S_{298}^0 и энергии Гиббса образования $\Delta_f G_{298}^0$ некоторых ионов в водных растворах

Ион	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль · К)	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль
Ag ⁺	105,8	73,4	77,1
Br ⁻	-121,5	82,8	-104,0
Cl ⁻	-167,1	56,7	-131,3
F ⁻	-333,8	-14,0	-279,9
K ⁺	-252,2	101,0	-282,6
Cu ²⁺	67,2	-92,7	65,6
Fe ²⁺	-87,9	-113,4	-84,9
Fe ³⁺	-47,7	-293,3	-10,5
H ⁺	0	0	0
Mg ²⁺	-461,8	-119,7	-455,2
Na ⁺	-240,3	58,4	-261,9
OH ⁻	-230,0	-10,7	-157,4
NH ₄ ⁺	-132,8	112,8	-79,5
NO ₃ ⁻	-207,4	146,9	-111,5
Sn ²⁺	-20,9	-25,3	-13,4
Sn ⁴⁺	-13,2	-2,4	-12,5
SO ₄ ²⁻	-909,3	18,2	-743,9
Zn ²⁺	-152,8	-110,6	-147,2

Буквы греческого алфавита и наиболее часто обозначаемые ими параметры

Буква	Название	Обозначаемый параметр	Буква	Название	Обозначаемый параметр
Α α	альфа	Степень диссоциации; степень превращения	Ν ν	ню	Количество вещества
Β β	бета	Выход по току	Ξ ξ	кси	Степень завершенности реакции
Γ γ	гамма	Температурный коэффициент скорости реакции	Ο ο	омикрон	—
Δ δ	дельта	Разность; толщина	Π π	пи	Осмотическое давление
Ε ε	эпсилон	—	Ρ ρ	ро	Плотность
Ζ ζ	дзета	—	Σ σ	сигма	Сумма
Η η	эта	Выход продукта реакции	Τ τ	тау	Время
Θ θ	тета	—	Υ υ	ипсилон	—
Ι ι	йота	—	Φ φ	фи	Электродный потенциал
Κ κ	каппа	Удельная электропроводность	Χ χ	хи	Электроотрицательность
Λ λ	лямбда	Длина волны; молярная электропроводность	Ψ ψ	пси	Волновая функция
Μ μ	мю	Дипольный момент	Ω ω	омега	Массовая доля

Оглавление

Предисловие	3
Основные обозначения	5
1. Энтальпия и свойства вещества. Тепловые эффекты химических реакций	6
2. Энтропия и свойства вещества. Направление протекания реакций в изолированной системе	15
3. Энергия Гиббса и свойства вещества. Направление протекания реакций в закрытой системе	23
4. Химическое равновесие: основные характеристики и факторы, влияющие на его положение	33
5. Закон действующих масс. Константа скорости, молекулярность и порядок реакции. Кинетические уравнения необратимых элементарных реакций. Период полупревращения	50
6. Влияние различных факторов на скорость химической реакции: правило Вант-Гоффа, уравнение Аррениуса. Степень превращения реагента	61
7. Кинетические схемы и энергетические диаграммы реакций. Кинетические кривые веществ. Каталитические, гетерогенные и сложные реакции	69
8. Варианты домашнего задания и правила его оформления	77
Литература	78
Приложение 1. Фундаментальные физические постоянные	79
Приложение 2. Термодинамические характеристики некоторых веществ и ионов.....	80
Приложение 3. Буквы греческого алфавита и наиболее часто обозначаемые ими параметры	89

Учебное издание

Гуров Александр Алексеевич
Слитиков Павел Владимирович
Орешкина Ольга Алексеевна

Закономерности протекания химических процессов

Редактор *Е.К. Кошелева*
Художник *М.Ш. Мурадова*
Корректор *Ю.Н. Морозова*
Компьютерная графика *Т.К. Сегеды*
Компьютерная верстка *Г.Ю. Молотковой*

Оригинал-макет подготовлен
в Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана.

В оформлении использованы шрифты
Студии Артемия Лебедева.

Подписано в печать 30.06.2020. Формат 70×100/16.
Усл. печ. л. 7,475. Тираж 100 экз. Изд. № 711-2019. Заказ

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана.
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.
press@bmstu.ru
www.baumanpress.ru

Отпечатано в типографии МГТУ им. Н.Э. Баумана.
105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1.
baumanprint@gmail.com



Информационные технологии в образовательном процессе МГТУ им. Н.Э. Баумана

Соответствие современным тенденциям в высшем образовании:

- переход Университета на двухуровневую систему обучения
- введение блочно-модульной схемы учебного процесса и новых УМКД
- оперативный доступ к образовательным материалам через сеть Университета и Интернет

Учебники, учебные пособия и методические пособия, лабораторные практикумы, курсы лекций и другие материалы в электронной форме

В 2014 году Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана запустило в эксплуатацию web-портал (<http://ebooks.bmstu.ru>) для обеспечения оперативного доступа студентов к учебной литературе в электронной форме через сеть Университета и Интернет. На площадке web-портала в настоящее время размещены учебно-методические издания, вышедшие в Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана за последние 10 лет.

Студентам:

- полнотекстовый поиск требуемых материалов как по базе данных контента, так и внутри самого документа
- рубрикаторы по факультетам/кафедрам МГТУ им. Н.Э. Баумана, областям знаний, кодам специальностей (ОКСО), ключевым словам, указателю авторов
- доступ к контенту изданий путем просмотра или загрузки на стационарный, мобильный или планшетный компьютер, смартфон, коммуникатор в различных форматах

Авторам:

- возможность оперативно вносить изменения и дополнения в текст учебных изданий
- использование в учебном процессе материалов web-портала вне зависимости от выхода их печатной версии
- публикация эксклюзивной малотиражной литературы и повышение индекса научного цитирования автора и рейтинга Университета