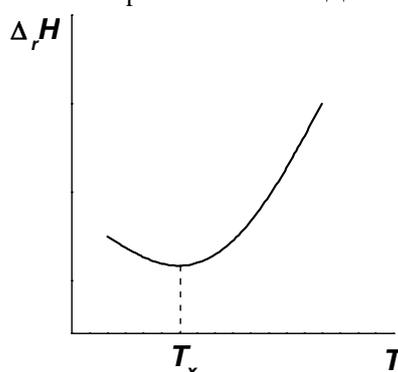


## ВАРИАНТЫ ЭКЗАМЕНАЦИОННЫХ БИЛЕТОВ ИТОГОВОГО ПИСЬМЕННОГО ЗАЧЁТА

### Вариант 1

1. Пузырек газа диаметром 4 мм, находящийся у дна озера при температуре 5°C и давлении 3 атм, поднимается на поверхность, где температура 20°C и давление 1 атм. Каков будет диаметр пузырька, когда он достигнет поверхности?

2. Изобразите схематически температурную зависимость теплоёмкостей для исходных веществ ( $\sum_i \nu_i C_{pi}$ ) и продуктов ( $\sum_j \nu_j C_{pj}$ ) реакции  $\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j A_j$ , если температурная зависимость  $\Delta_r H$  имеет вид:



3. Одна из формулировок II-го закона термодинамики утверждает, что тепло не может самопроизвольно переходить от холодного тела к горячему. Опишите систему, в которой такой процесс происходит за счёт внешней движущей силы.

4. В газовой фазе протекает реакция разложения  $\text{PCl}_5$ :  $\text{PCl}_5 \rightarrow \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ . Каково число составляющих фазу веществ и число компонентов системы? Ответ обоснуйте.

5. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции, для которой константа равновесия увеличивается в 2 раза при изменении температуры от 25 до 40°C. Эндо- или экзотермической является эта реакция? Изобразите на графике температурную зависимость константы равновесия реакции в координатах, соответствующих интегральной форме уравнения изобары Вант-Гоффа.

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

7. Как изменится скорость реакции  $2\text{NO}_{(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{NO}_{2(г)}$ , если уменьшить объём реакционного сосуда в 2 раза?

## Вариант 2

1. Энтальпия кристаллической решётки KCl равна  $711 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , энтальпия сольватации KCl в бесконечно разбавленном водном растворе  $-690 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Каким процессам соответствуют эти тепловые эффекты? Эндотермическим или экзотермическим процессом является растворение KCl в бесконечно разбавленном водном растворе?
2. Приведите примеры химических реакций с участием газообразных веществ, в которых изменение энергии Гиббса при постоянной температуре и при уменьшении парциального давления всех участников реакции от 1 атм до 0.1 атм: а) увеличится; б) уменьшится; в) останется постоянным.
3. Найдите  $\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T$  и  $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$  для 1 моль газа, подчиняющегося уравнению состояния  $p(V - b) = RT$ .
4. Покажите, что зависимость  $\Delta S$  смешения от состава бинарного идеального раствора проходит через максимум при  $x_A = x_B$ , где  $x_A$  и  $x_B$  – мольные доли компонентов.
5. При температуре  $T$  стандартные мольные энергии Гиббса образования газообразных  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HCl}$  равны  $\Delta_f G_1^\circ$  и  $\Delta_f G_2^\circ$  соответственно. Найдите константу равновесия реакции  $2\text{Cl}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightarrow 4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$  при температуре  $T$ .
6. Нарисуйте графики концентрационной зависимости удельной и эквивалентной электропроводностей, степени и константы диссоциации муравьиной кислоты. Какая из перечисленных величин не зависит от концентрации кислоты?
7. Может ли порядок химической реакции зависеть от концентрации? Приведите пример химической реакции переменного порядка.

### Вариант 3

1. Выведите уравнение  $\left( \frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = - \frac{\Delta H}{T^2}$ . Используя это уравнение,

покажите, как зависит растворимость антрацена в бензоле и толуоле от температуры. Примите, что раствор идеальный.

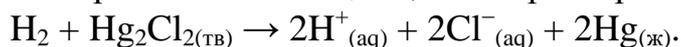
2. Реакция окисления метана до жидкой воды и оксида углерода (IV) протекает самопроизвольно при 298 К в изолированной системе, но расчёт показывает, что  $\Delta_r S_{298}^\circ$  – величина отрицательная. На основании второго закона термодинамики объясните такой результат.

3. Как изменится температура плавления воды и оксида углерода (IV) при увеличении давления от 10 до 20 атм?

4. Измерены удельные электропроводности водных растворов бромида калия и бромоводорода с молярностью 0.02. Какому раствору свойственно большее значение удельной электропроводности?

5. Известна стандартная энергия Гиббса образования этана при 323°C. Приведите уравнения, согласно которым можно рассчитать равновесный состав газовой смеси при этой температуре и давлении 2.5 атм, если в начальный момент времени система состоит только из двух молей этана. Объясните, как рассчитать  $K_C$  и стандартную энергию Гиббса (стандартное состояние – 1 моль·л<sup>-1</sup>).

6. Запишите схему электрохимической цепи, в которой протекает реакция



Рассчитайте стандартное значение ЭДС этой цепи с помощью  $\Delta_f G^\circ$  участников реакции. Запишите реакции на электродах и уравнение Нернста для этой цепи.

7. Для последовательной реакции  $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{B} \xrightarrow{k_2} \text{D}$ , где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости элементарных стадий, покажите, как относятся времена, при которых концентрация вещества В максимальна, если в начальный момент времени концентрация вещества А равна 1 моль·л<sup>-1</sup>, а вещества В и D отсутствуют, при следующих значениях констант скоростей: а)  $k_1 = 10 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 10000 \text{ с}^{-1}$ ; б)  $k_1 = 10000 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 10 \text{ с}^{-1}$ .

### Вариант 4

1. Теплоёмкости  $C_p$  участников реакции  $2A \rightarrow B$  равны  $a$  для вещества А и  $b$  для вещества В. Известны значения стандартной энтропии и энтальпии реакции при температуре 298 К. Получите выражение для энергии Гиббса этой реакции при температуре 223°С.

2. Один моль газа Бертелло подчиняется уравнению состояния  $\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$ , где  $a$  и  $b$  – постоянные. Покажите, как изменится теплоёмкость  $C_V$  газа при увеличении объёма системы в два раза.

3. При температуре 27°С осмотическое давление раствора углевода в воде с мольной долей углевода 0.1 на 10% выше, чем осмотическое давление идеального раствора. Рассчитайте коэффициент активности воды в этом растворе.

4. Рассчитайте состав газообразной равновесной смеси в реакции



где  $C_4H_{10}$  – бутан,  $C_4H_6$  – бутадиен-1,2, при 800 К и давлении 2 атм, используя приведённые энергии Гиббса.

5. Ионная сила раствора сульфата натрия равна  $0.0001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . В рамках первого приближения теории Дебая–Хюккеля рассчитайте средний ионный коэффициент активности электролита. Как изменится электропроводность этого раствора при увеличении температуры от 20 до 50°С?

6. На одном графике изобразите зависимость логарифма давления насыщенного пара над твёрдым и жидким бензолом от обратной температуры вблизи тройной точки. Объясните, как на основании этих данных рассчитать энтальпию, энергию Гиббса и энтропию плавления бензола.

7. При облучении эргостерина ультрафиолетовым светом с длиной волны 265 нм образуется витамин D. При исследовании кинетики получения витамина D при 37°С получены следующие экспериментальные данные по зависимости времени превращения  $t$  0.1 части эргостерина в витамин D от концентрации исходного вещества  $C$  в относительных единицах:

$t$ , мин	10	15	21	33	57
$C$	1.2	1.8	2.52	3.96	6.84

Определите порядок реакции и константу скорости.

### Вариант 5

1. В справочниках обычно приведены энтальпии образования, энергии Гиббса образования и энтропии вещества при давлении, равном 1 атм. Рассчитайте эти величины для озона при давлении, равном 1 бар.

2. Определите степень диссоциации оксида азота (IV) по уравнению



Известно, что 1 л равновесной смеси массой 0.72 г, полученной путём диссоциации оксида азота (IV) при 390°C, находится под давлением 1 атм. Рассчитайте  $K_p$  и  $K_C$  реакции. Объясните, как изменится степень диссоциации, если объём сосуда, в котором находится равновесная смесь, увеличить.

3. Энтальпия растворения бромида калия в воде при бесконечном разведении при 25°C равна  $\Delta H_1^\circ$ , изменение энтальпии в процессе разрушения кристаллической решетки по уравнению  $\text{KBr}_{(\text{тв})} \rightarrow \text{K}^+_{(\text{г})} + \text{Br}^-_{(\text{г})}$  равно  $\Delta H_2^\circ$ . Рассчитайте сумму энтальпий гидратации ионов брома и калия.

4. Для описания зависимости давления пара над жидкостью часто применяют уравнение Антуана  $\lg p = A - \frac{B}{C + t}$ , где  $A$ ,  $B$  и  $C$  – постоянные,  $t$  – температура

в °C, а  $p$  – давление в мм рт. ст. Запишите уравнение, с помощью которого можно рассчитать энтальпию испарения жидкости. Зависит ли энтальпия испарения жидкости от температуры?

5. Рассчитайте ЭДС цепи, составленной из цинкового и водородного электродов, при активности ионов цинка, равной 1, активности ионов водорода, равной 0.5, давлении водорода, равном 2 атм, температуре 298 К.

6. Изобразите зависимость удельной электропроводности раствора соляной кислоты от объёма добавленного раствора гидроксида натрия.

7. Покажите, при каком условии определения скорости реакции –  $w = \pm \frac{dC}{dt}$  и

$w = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$  (где  $C$  – концентрация в молекулах на единицу объёма  $V$ ,  $n$  – число молекул вещества) – эквивалентны.

### Вариант 6

1. Вычислите максимальную работу: а) изотермического, б) адиабатического расширения 1.6 г метана от 10 до 20 л, если начальная температура равна 25°C, а  $C_V$  равна  $3R$ . Газ считайте идеальным.

2. На сколько будут различаться величины  $\Delta_f G^\circ$  и  $\Delta_f F^\circ$  при 298 К для: а)  $O_{3(g)}$  и б)  $C_3H_{8(g)}$ ?

3. Стандартная энергия Гиббса образования ацетилена при 298 К равна 209.21 кДж·моль<sup>-1</sup>. Будет ли происходить образование ацетилена при: а) давлениях водорода и ацетилена над графитом, равных  $1.013 \cdot 10^5$  Па; б) при концентрациях водорода и ацетилена над графитом, равных 1 моль·л<sup>-1</sup>? Примите, что газы идеальные.

4. Изобразите зависимость химического потенциала воды от давления при 373 К вблизи давления фазового перехода. Как изменится вид этой зависимости, если в воду добавить сахар?

5. Ионная сила раствора бромида калия равна 0.012 моль·л<sup>-1</sup>. Чему равна молярность раствора сульфата калия, имеющего такую же ионную силу?

6. При растворении газообразного бензола в жидкокристаллическом полимере получены следующие зависимости константы растворения от температуры:

$T, K$	300	320	350	372	374	394	403	417
$K_C$	3.805	3.815	3.809	3.810	3.82	2.43	2.16	1.64

Изобразите температурную зависимость  $K_C$  в координатах, которые подходят для расчёта энтальпии растворения в интервале температур 300 – 372 К и 374 – 417 К.

7. Какова должна быть энергия активации, чтобы скорость реакции возросла в три раза при увеличении температуры от 300 до 310 К? Изменится ли значение энергии активации при увеличении температуры от 200 до 210 К и таком же повышении скорости реакции?

### Вариант 7

1. Рассчитайте давление насыщенного пара воды при 25°C на основании:  
а) стандартных энергий Гиббса образования жидкой и газообразной воды;  
б) стандартных энтальпий образования и стандартных энтропий жидкой и газообразной воды.

2. Для газа Ван-дер-Ваальса покажите, что  $\delta Q$  – неполный дифференциал, а  $\frac{\delta Q}{T}$  – полный дифференциал.

3. Приведите по одному примеру химических реакций, для которых увеличение давления: а) не влияет на выход продуктов; б) снижает выход продуктов.

4. Изобразите зависимость химического потенциала углекислого газа от давления при 298 К вблизи давления фазового перехода.

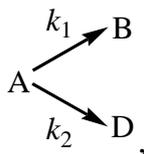
5. При полном окислении 0.5 моль твёрдого фенола в бомбовом калориметре (при постоянном объёме) выделяется 1532 кДж теплоты при 298 К. Как рассчитать энтальпию сгорания, стандартную энтальпию образования и стандартную энергию Гиббса образования фенола? Какие справочные данные необходимо использовать в этих расчётах?

6. Получены экспериментальные данные по измерению удельной электропроводности раствора пропионовой кислоты при разных разведениях и 25°C:

$\kappa \cdot 10^3, \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$	8.477	5.879	4.033
$V, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$	256	512	1024

Как на основании этих данных определить константу диссоциации кислоты?

7. Для параллельных реакций:



где  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости элементарных стадий, измерены константы скорости при двух температурах: а) при 20°C  $k_1 = 5 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 3 \text{ с}^{-1}$ ; б) при 30°C  $k_1 = 7 \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2 = 10 \text{ с}^{-1}$ . Покажите, как на основании приведённых данных определить энергию активации суммарной реакции разложения вещества А.

### Вариант 8

1. При полном окислении двух молей глицерина в бомбовом калориметре (при постоянном объёме) выделяется 3322 кДж при 298 К. Как рассчитать стандартную энтальпию сгорания, стандартную энтальпию образования и стандартную энергию Гиббса образования глицерина? Какие справочные данные необходимо использовать в этих расчётах?

2. Энергия Гиббса реакции гидролиза АТФ



при физиологическом значении  $\text{pH} = 7$  и  $37^\circ\text{C}$  равна  $-30 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Возможно ли самопроизвольное протекание этой реакции в желудке человека, если концентрация соляной кислоты в нём равна  $10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ? Примите, что активности остальных участников реакции равны 1.

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

моль газа Бертло подчиняется уравнению состояния  $\left(p + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$ , где  $a$  и  $b$  – постоянные.

4. Две жидкости смешиваются при любых соотношениях компонентов. Может ли энергия Гиббса смешения быть равной нулю, отрицательной, положительной? Может ли избыточная энергия Гиббса смешения быть равной нулю, отрицательной, положительной?

5. При температуре  $25^\circ\text{C}$  в сосуд поместили 0.1 моль жидкой воды. Изобразите зависимость объёма воды от температуры, если воду нагревают от  $25^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$  при постоянном внешнем давлении 1 атм.

6. Запишите схему электрохимической цепи, в которой точно можно измерить средний ионный коэффициент активности бромоводородной кислоты в воде.

7. Получите уравнение для расчёта периода полупревращения вещества А в обратимой реакции  $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$  ( $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости для прямой и обратной реакции соответственно), если в начальный момент времени концентрация вещества А равна  $3 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ , а вещество В отсутствует. Укажите ограничение, при котором можно использовать это уравнение.

### Вариант 9

1. Концентрация сильной одноосновной кислоты в желудке животного может быть равна  $10^{-1}$  моль·л<sup>-1</sup>. Будет ли происходить гидролиз АТФ при этих условиях, если энергия Гиббса реакции гидролиза АТФ



при физиологическом значении рН = 7 и 37°С равна  $-30$  кДж·моль<sup>-1</sup>? Примите, что активности остальных участников реакции равны 1.

2. Моляльности растворов соляной кислоты и сульфата натрия в воде равны 0.5. Рассчитайте активности электролитов и средние ионные активности с помощью справочных данных.

3. Степень насыщения миоглобина кислородом  $\alpha$  равна отношению числа молей миоглобина, связанного с кислородом, к общему количеству миоглобина. Выведите зависимость  $\alpha$  от давления кислорода, если известна константа равновесия реакции взаимодействия миоглобина с кислородом. Изобразите зависимость  $\alpha$  от давления кислорода на графике.

4. С помощью метода Вант-Гоффа оцените порядок и константу скорости реакции разложения вещества А, используя следующие данные:

Концентрация $C_A$ , моль·л <sup>-1</sup>	10	2	1
Время $t$ , мин	1	2	3

5. Запишите схему электрохимической цепи, для которой стандартное значение ЭДС определяется произведением растворимости хлорида серебра.

6. Запишите выражение, определяющее химический потенциал реального газа. Как зависит стандартный химический потенциал газа от давления?

7. В какой пропорции необходимо смешать жидкие  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{T}_2\text{O}$  (Т – тритий) при 2 атм и 300 К: а) по мольным долям, б) по массе, чтобы достичь наибольшего изменения энтропии?

### Вариант 10

1. Для реакции  $C_6H_{14} + 19/2O_2 \rightarrow 6CO_2 + 7H_2O$  (все участники реакции газообразные,  $C_6H_{14}$  – гексан) рассчитайте  $\Delta_r U^\circ$  и  $\Delta_r H^\circ$  с помощью энтальпий образования, энтальпий сгорания и энтальпий испарения веществ.

2. Используя справочные данные по стандартным энтальпиям образования и стандартным энтропиям веществ, рассчитайте стандартную энергию Гиббса образования бромида серебра при 298 К. Как влияет увеличение давления на константу равновесия этой реакции и на степень превращения серебра в бромид серебра?

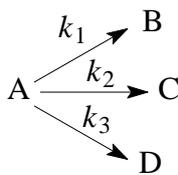
3. Известно, что химический потенциал вещества равен парциальной энергии Гиббса. Можно ли определить химический потенциал как частную производную по мольной доле от средней мольной энергии Гиббса для двухкомпонентного раствора при постоянных  $p$  и  $T$ ?

4. Объясните, в чём причина различий в электропроводности водных растворов хлорида натрия и соляной кислоты с концентрацией электролита  $0.01 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ .

5. Электродный потенциал при  $pH = 7$  и 298 К для электрода, на котором протекает реакция  $CH_3C(=O)H + 2H^+ + 2e \rightarrow C_2H_5OH$ , равен  $-0.20 \text{ В}$ . Рассчитайте электродный потенциал этого электрода при  $pH = 4$ .

6. Зависимость константы равновесия реакции  $K_p$  от температуры  $T$  (в К) описывается следующим уравнением:  $\lg K_p = -\frac{a}{T} + b \lg T - d$ , где  $a$ ,  $b$  и  $d$  – постоянные положительные величины. Найдите выражение для расчёта энтальпии реакции при  $100^\circ\text{C}$ , а также для разности теплоёмкостей продуктов и реагентов. Является ли эта реакция эндо- или экзотермической?

7. В системе протекают реакции по следующей схеме:



Изобразите на одном графике кинетические кривые для веществ А, В, С и D, если в начальный момент времени вещества В, С и D отсутствуют, а соотношение между константами скоростей следующее:  $k_3 = 2k_2 = 5k_1$ . Покажите, чему равно отношение между концентрациями продуктов В, С и D в момент времени, когда прореагирует: а) половина вещества А; б) три четверти вещества А.

### Вариант 11

1. Для газа Ван-дер-Ваальса покажите, что  $dp$  является полным дифференциалом.

2. Известно, что энергетическая ценность одного драже «Тик-Так» равна 2 кал. Сколько грамм сахарозы содержится в этом драже, если принять, что оно состоит только из сахарозы? Как рассчитать количество полезной работы, которое можно получить при полном окислении этой массы сахарозы?

3. Выведите соотношение между  $C_p$  и  $C_V$ :  $C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\beta}$ , где  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  –

коэффициент объёмного расширения, а  $\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  – изотермическая сжимаемость.

4. При 25°C произведение растворимости AgBr в воде равно  $4.8 \cdot 10^{-13}$ , а произведение растворимости  $Ag_2CrO_4$  –  $4.7 \cdot 10^{-12}$ . Запишите уравнения, согласно которым можно рассчитать растворимость этих солей: а) в чистой воде; б) в 0.01 М растворе нитрата натрия.

5. Известно, что в бинарном растворе этанол – вода значение парциального мольного объёма воды максимально при концентрации воды, равной  $C$ , и при этой же концентрации значение парциального мольного объёма спирта минимально. С помощью уравнения Гиббса–Дюгема объясните это явление.

6. Электродный потенциал при  $pH = 7$  и 298 К для электрода, на котором протекает реакция  $НАД^+ + H^+ + 2e \rightarrow НАДН$ , равен  $-0.32$  В. Рассчитайте электродный потенциал этого электрода при  $pH = 4$ .

7. Объясните, в чём причина различий в электропроводности водных растворов хлорида натрия и гидроксида натрия с концентрацией электролита  $0.01$  моль·л<sup>-1</sup>, если температуры растворов одинаковы.

## Вариант 12

1. Зависит ли внутренняя энергия идеального газа от объёма?
2. Изобразите графически зависимость теплоёмкости некоторого вещества от температуры в интервале от 0 К до температуры, превышающей его температуру кипения. Дайте определение фазового перехода первого рода.
3. Как рассчитать величину стандартной энтальпии реакции при температуре  $T_2$ , если известна величина  $\Delta_r H^\circ$  при температуре  $T_1$ ? Какие дополнительные справочные данные Вам потребуются?
4. Дайте определение парциальной мольной величины. Объясните, почему при смешении двух веществ объём полученного раствора часто отличается от суммы объёмов компонентов.
5. Как при помощи измерения осмотического давления раствора некоторого вещества, неэлектролита, определить его молярную массу? Что изменится, если изучаемое вещество окажется электролитом и будет в растворе диссоциировать на ионы?
6. Для электрохимической цепи  $\text{Pt} \mid \text{H}_2 \mid \text{HI}_{(p-p)} \mid \text{AgI} \mid \text{Ag} \mid \text{Pt}$  приведите реакции на электродах и общую реакцию в электрохимической цепи. Запишите уравнения, при помощи которых можно рассчитать  $\Delta_r G$  реакции при 298 К, если средний ионный коэффициент активности в растворе HI с концентрацией  $m$  равен  $\gamma_{\pm}$ ,  $E_{\text{I}^- \mid \text{AgI} \mid \text{Ag}}^\circ = +0.152 \text{ В}$ .
7. Постройте на одном графике кинетические кривые для веществ А и В в случае реакции первого порядка  $\text{A} \rightarrow \text{B}$ . Как изменится значение абсциссы точки пересечения кинетических кривых при увеличении температуры реакции?

## ВАРИАНТЫ С РЕШЕНИЯМИ

## Вариант 13

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

Решение. Аргон – одноатомный газ, показатель адиабаты  $\gamma(\text{Ar}) = \frac{5}{3} = 1.67$ ;

азот – двухатомный газ, показатель адиабаты  $\gamma(\text{N}_2) = \frac{7}{5} = 1.40$ .

Уравнение адиабаты идеального газа имеет вид  $\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_2}{T_1}$ .

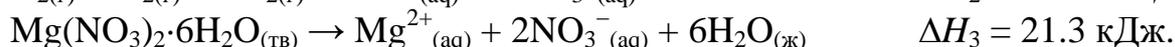
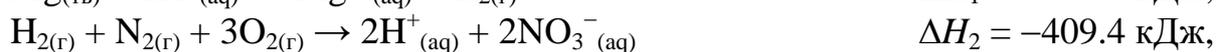
Найдем показатель адиабаты неизвестного газа:

$$(\gamma - 1) \ln \frac{V_1}{V_2} = \ln \frac{T_2}{T_1},$$

$$\gamma = 1 + \frac{\ln \frac{T_2}{T_1}}{\ln \frac{V_1}{V_2}} = 1 + \frac{\ln \frac{278}{298}}{\ln \frac{5}{6}} = 1.38, \text{ следовательно, газ в баллоне – азот.}$$

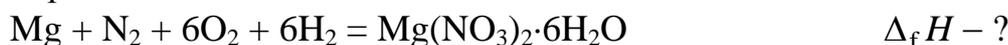
Ответ: азот.

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

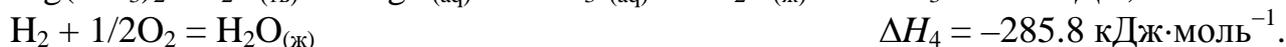
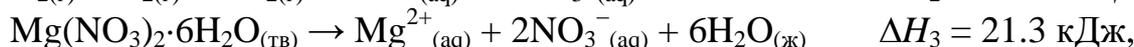
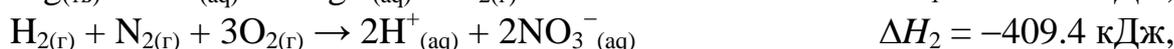


Энтальпия образования жидкой воды равна  $-285.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Решение. Реакция образования кристаллогидрата запишется следующим образом:



Известны тепловые эффекты следующих реакций:



Тогда тепловой эффект реакции образования кристаллогидрата можно вычислить следующим образом:

$$\begin{aligned} \Delta_f H (\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) &= \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 + 6\Delta H_4 = \\ &= -465.8 - 409.4 - 21.3 - 6 \cdot 285.8 = -2611.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Ответ:  $-2611.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

3. Покажите, что на диаграмме  $T - S$  изохоры имеют больший угол наклона, чем изобары.

Решение. Наклон кривых определяется соответствующими производными:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \text{ и } \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p.$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}.$$

Так как  $C_p > C_V$ , то  $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V > \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p$ , следовательно, изохора пройдет круче изобары.

4. Углеводород типа  $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$  растворён в 1,2-дибромэтиле, который замерзает при  $10.00^\circ\text{C}$ . Раствор, содержащий 0.81 г углеводорода на 190 г 1,2-дибромэтила, замерзает при  $9.47^\circ\text{C}$ . Какую формулу имеет углеводород? Криоскопическая постоянная 1,2-дибромэтила  $K = 12.5 \text{ К}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Решение. Температура замерзания раствора понижается на величину  $\Delta T_{\text{зам}} = 10.00 - 9.47 = 0.53 \text{ К}$ .

Из соотношения  $\Delta T_{\text{зам}} = K m_2$  найдем моляльность раствора:

$$m_2 = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K} = \frac{0.53}{12.5} = 0.0424 \text{ моль}\cdot\text{кг}^{-1}.$$

По определению моляльность – это число молей растворённого вещества, отнесённое к массе (в кг) растворителя:  $m_2 = \frac{n_2}{g_1} = \frac{g_2}{M_2 g_1}$ .

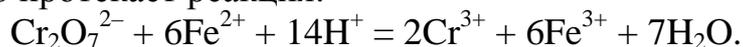
Тогда молярная масса растворённого вещества

$$M_2 = \frac{g_2}{m_2 g_1} = \frac{0.81}{0.0424 \cdot 0.190} = 100 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Согласно стехиометрической формуле соединения  $M_2 = 2 + 14n$ , отсюда  $n = 7$ .

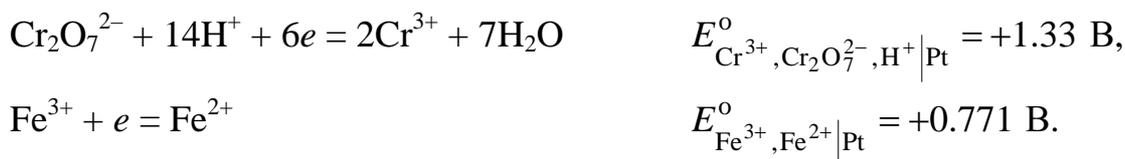
Ответ:  $\text{H}(\text{CH}_2)_7\text{H}$  – гептан.

5. Представьте схематически электрохимическую цепь, в которой самопроизвольно протекает реакция:

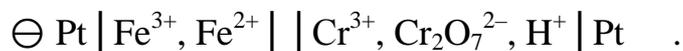


Вычислите по справочным данным при  $25^\circ\text{C}$  стандартную ЭДС цепи, стандартную энергию Гиббса  $\Delta G^\circ$  и константу равновесия  $K_a$  реакции.

Решение. По справочным данным электродные потенциалы полуэлементов, из которых состоит цепь, имеют следующие значения:



Электрод с бóльшим потенциалом должен быть записан справа. Тогда схематически электрохимическая цепь может быть записана следующим образом:



ЭДС этой цепи складывается из электродных потенциалов правого и левого электродов:

$$E^{\circ} = E_{\text{R}}^{\circ} - E_{\text{L}}^{\circ} = 1.33 - 0.771 = 0.559 \text{ В}.$$

$$\text{Тогда } \Delta_{\text{r}}G^{\circ} = -nFE^{\circ} = -6 \cdot 96500 \cdot 0.559 = -323661 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\text{и } K_a = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}} = e^{-\frac{323661}{8.314 \cdot 298}} = 5.43 \cdot 10^{56}.$$

Ответ: 0.559 В; -323.7 кДж;  $5.43 \cdot 10^{56}$ .

6. В газовой фазе протекает реакция образования  $\text{PCl}_5$ :  $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 = \text{PCl}_5$ . Каково число составляющих фазу веществ и число компонентов системы? Ответ обоснуйте.

Решение. В системе можно обнаружить 3 индивидуальных вещества, однако, для описания системы достаточно двух компонентов, т. к. парциальное давление третьего вещества связано с парциальными давлениями других

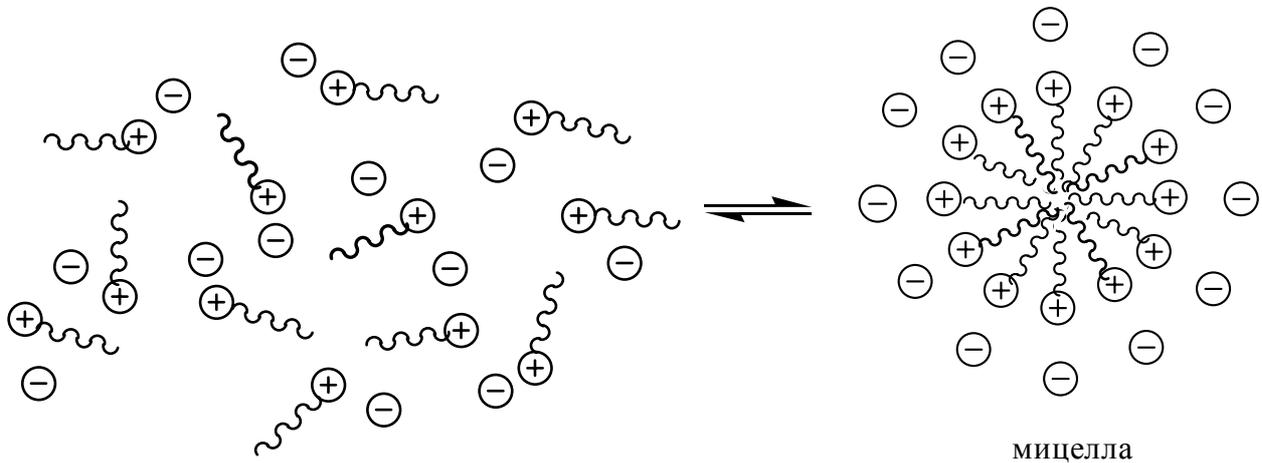
компонентов уравнением связи  $K_p = \frac{P_{\text{PCl}_5} \cdot P_{\text{станд}}}{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}$ .

Ответ: 3 и 2.

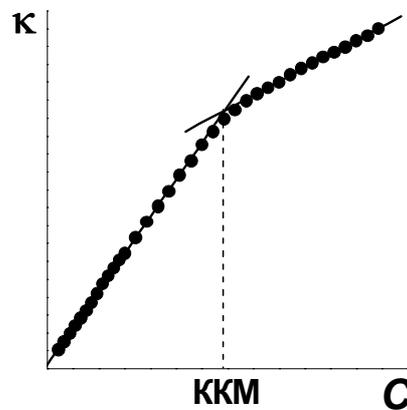
7. Метод кондуктометрии (измерения электропроводности) может быть использован для определения критической концентрации мицеллообразования ионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Изобразите на графике концентрационную зависимость удельной электропроводности раствора ПАВ.

Решение. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) имеют дифильное строение, т.е. состоят из полярной, обычно ионной, группы («головы») и длинного неполярного углеводородного радикала («хвоста»). Ионогенные ПАВ представляют собой молекулы, диссоциирующие в полярном растворителе с образованием длинноцепочечных катионов (в случае катионоактивных ПАВ) или анионов (в случае анионоактивных ПАВ) и соответствующих низкомолекулярных противоионов. При некоторой концентрации, называемой критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), ионы таких ПАВ в растворе самопроизвольно ассоциируются в мицеллы, которые находятся в термодинамическом равновесии с неассоциированными ионами, в результате

чего резко изменяются свойства раствора (его электропроводность, поверхностное натяжения, вязкость и т.д.). Мицеллы ПАВ представляют собой, как правило, сферические структуры, внутренняя часть которых образована гидрофобными «хвостами» ПАВ, а полярные «головы» ионов образуют поверхностный слой и всегда гидратированы. Схематически процесс мицеллообразования в растворе катионного ПАВ можно представить следующим образом:



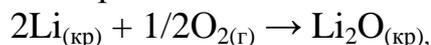
Зависимость электропроводности растворов мицеллообразующих ПАВ от концентрации можно разделить на два участка. 1)  $[ПАВ] < ККМ$ . В этом случае мицеллы в растворе ещё не образовались. Тогда удельная электропроводность водного раствора ПАВ будет складываться из независимых слагаемых – подвижностей катионов ПАВ и низкомолекулярных анионов. Увеличение концентрации приводит к существенному росту удельной электропроводности. 2)  $[ПАВ] > ККМ$ . В этом случае ионы ПАВ образуют мицеллы, включающие в себя часть низкомолекулярных противоионов. После того, как начинается самосборка мицелл с включением внутрь неё части противоионов, темп роста электропроводности при добавлении ПАВ резко снижается, и наклон прямой уменьшается. Поэтому можно полагать, что точка излома соответствует началу образования мицелл, т.е. ККМ.



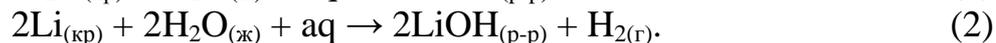
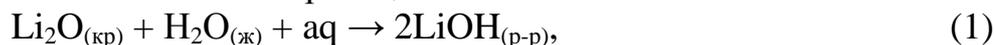
### Вариант 14

1. В эксперименте были определены энтальпия растворения оксида лития в воде и энтальпия реакции металлического лития с водой. Как из этих данных определить энтальпию образования оксида лития? Нужны ли дополнительные справочные данные для решения этой задачи?

Решение. Энтальпия образования оксида лития  $\text{Li}_2\text{O}$  относится к реакции



а измеренные энтальпии относятся к реакциям



Для расчёта энтальпии образования  $\Delta_f H^\circ(\text{Li}_2\text{O}_{(\text{кр})})$  необходимо взять из справочника  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})})$ , соответствующую процессу



Тогда  $\Delta_f H^\circ(\text{Li}_2\text{O}_{(\text{кр})}) = -\Delta_1 H^\circ + \Delta_2 H^\circ + \Delta_3 H^\circ$ .

2. Приведите примеры химических реакций с участием газообразных веществ, в которых изменение энтропии при постоянной температуре и при увеличении парциального давления всех участников реакции от 1 атм до 3 атм: а) увеличится; б) уменьшится; в) останется постоянным.

Решение. Примем, что газы идеальные, тогда  $\Delta S^{3\text{атм}} = \Delta S^\circ - \Delta \nu R \ln \frac{p_2}{p_1}$ ,

где  $p_2 = 3$  атм,  $p_1 = 1$  атм. Так как  $\ln \frac{p_2}{p_1} = \ln 3 > 0$ , то

а)  $\Delta S^{3\text{атм}} > \Delta S^\circ$  при  $\Delta \nu < 0$ , например,  $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ;

б)  $\Delta S^{3\text{атм}} < \Delta S^\circ$  при  $\Delta \nu > 0$ , например,  $\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$ ;

в)  $\Delta S^{3\text{атм}} = \Delta S^\circ$  при  $\Delta \nu = 0$ ; например,  $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ .

3. Найдите  $\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T$  для 1 моль газа, подчиняющегося уравнению состояния  $p(V - b) = RT$ .

Решение.  $\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ .

Т. к.  $dF = -SdT - pdV$ , то  $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$ .

Согласно уравнению состояния  $V = \frac{RT}{p} + b$ ,

следовательно  $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{RT}{p^2}$ .

Получаем, что  $\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p} = V - b$ .

Ответ:  $\frac{RT}{p} = V - b$ .

4. Для протекающих в газовой фазе реакций



известны выражения для констант равновесия:  $\ln K_{p1} = -a + \frac{b}{T}$  и

$\ln K_{p2} = -a^* + \frac{b^*}{T}$ , где  $a \approx a^*$ ,  $b > b^*$ . Зависит ли энтальпия реакции



от температуры? Эндо- или экзотермической является эта реакция?

Решение.  $\Delta G_3^0 = -RT \ln K_{p3} = \Delta G_1^0 - \Delta G_2^0 = -RT \ln K_{p1} + RT \ln K_{p2}$ .

$$RT \ln K_{p3} = RT \ln K_{p1} - RT \ln K_{p2} = -a + \frac{b}{T} + a^* - \frac{b^*}{T} = (a^* - a) - \frac{(b^* - b)}{T}.$$

$$\Delta H_3^0 = RT^2 \left( \frac{d \ln K_{p3}}{dT} \right)_p = R(b^* - b) - \text{энтальпия не зависит от температуры.}$$

Т. к.  $b > b^*$ , то  $\Delta H_3^0 < 0$ , реакция (3) – экзотермическая.

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

Решение. Для бинарного раствора  $x_A + x_B = 1$ .

$$\Delta_{\text{mix}} G = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = RT[x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln(1 - x_A)].$$

$$\left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial x_A} \right)_{p,T} = RT[\ln x_A + 1 - \ln(1 - x_A) - 1] = RT[\ln x_A - \ln(1 - x_A)].$$

При  $x_A = x_B$   $\left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial x_A} \right)_{p,T} = 0$  – условие экстремума.

$$\left( \frac{\partial^2 \Delta_{\text{mix}} G}{\partial x_A^2} \right)_{p,T} = RT \left( \frac{1}{x_A} + \frac{1}{1 - x_A} \right) > 0 - \text{условие минимума.}$$

6. Найдите потенциал водородного электрода при  $\text{pH} = 7$  (стандартное состояние в биохимии), температуре  $36.6^\circ\text{C}$  и давлении водорода 1 атм. Как изменится потенциал этого электрода, если давление водорода увеличить до 10 атм?

Решение. На электроде протекает процесс  $\text{H}^+_{(\text{p-p})} + \text{e} \rightarrow 1/2\text{H}_{2(\text{r})}$ .

$E^\circ_{\text{H}^+|\text{H}_2} = 0$  при любой температуре.

$$E' = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{ст}}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{p_{\text{H}_2}^{\frac{1}{2}}}$$

По определению  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$ .

Если  $\text{pH} = 7$ ,  $a_{\text{H}^+} = 10^{-7}$  моль·л<sup>-1</sup>,  $T = 309.75$  К,  $p_{\text{H}_2} = 1$  атм,

$$\text{то } E' = \frac{8.314 \cdot 309.75}{96485} \ln \frac{10^{-7}}{1} = -0.43 \text{ В.}$$

Если давление водорода  $p_{\text{H}_2} = 10$  атм, то  $E' = \frac{8.314 \cdot 309.75}{96485} \ln \frac{10^{-7}}{10^{\frac{1}{2}}} = -0.46 \text{ В.}$

Ответ:  $-0.43$  В;  $-0.46$  В.

7. В эксперименте были определены начальные скорости реакции при двух температурах (начальная концентрация исходного вещества была одинакова в обоих случаях). При увеличении температуры от  $25^\circ\text{C}$  на 5 градусов начальная скорость увеличилась в 1.5 раза. Как из этих данных определить энергию активации?

Решение. Скорость реакции  $w_0 = kC_0^n$ .

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{w_0(T_2)}{w_0(T_1)} = \frac{8.314 \cdot 298 \cdot 303}{5} \ln 1.5 = 60.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ:  $60.9$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

### Вариант 15

1. Теплоёмкость (в Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) жидкого бензола в интервале температур 281 – 353 К описывается уравнением  $C_p = 59.5 + 0.225T$ . Рассчитайте изменение энтальпии бензола при нагревании от 298 до 320 К.

Решение. Изменение энтальпии при нагревании рассчитаем по формуле Кирхгофа:

$$\Delta H = \int_{298}^{320} C_p dT = 59.5 \cdot (320 - 298) + 0.225 \cdot \frac{(320^2 - 298^2)}{2} = 3042.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ: 3042.5 Дж·моль<sup>-1</sup>.

2. Докажите, что если энтальпия вещества  $H$  не зависит от давления, то  $H$  не зависит от объёма.

Решение. Используем приём замены переменных:  $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$ .

Поскольку по условию  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0$ , то и  $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$ .

3. В условии некоторой задачи приведено значение стандартной энтальпии реакции  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , равное 571.6 кДж·моль<sup>-1</sup> при 298 К. Найдите ошибку или ошибки в условии задачи. Рассчитайте  $\Delta_r U^\circ$  для этой реакции.

Решение. В термохимических уравнениях следует указывать агрегатные состояния участников реакции, если они не очевидны. Согласно справочным данным приведённое значение стандартной энтальпии соответствует реакции  $2\text{H}_2\text{O}_{(ж)} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ .

$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta \nu RT = 571.6 - 3 \cdot 8.314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = 564.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , т. к.  $\Delta \nu$  в этой реакции равно 3.

Ответ: 564.2 кДж·моль<sup>-1</sup>.

4. Рассчитайте константу равновесия при 25°C для реакции



с помощью энтальпий образования и энтропий участников реакции.

Решение. Для расчёта  $\Delta_r H_T^\circ$  следует выписать из справочника стандартные энтальпии образования  $\Delta_f H_{298}^\circ$  и энтропии  $S_{298}^\circ$  для  $\text{AgCl}_{(тв)}$ , иона  $\text{Ag}^+_{(aq)}$  и иона  $\text{Cl}^-_{(aq)}$  при 298 К.

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Ag}^+_{(aq)}) + \Delta_f H_{298}^\circ(\text{Cl}^-_{(aq)}) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{AgCl}_{(тв)}),$$

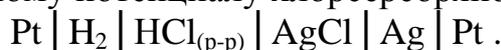
$$\Delta_r S_{298}^{\circ} = S_{298}^{\circ}(\text{Ag}_{(\text{aq})}^{+}) + S_{298}^{\circ}(\text{Cl}_{(\text{aq})}^{-}) - S_{298}^{\circ}(\text{AgCl}_{(\text{тв})}),$$

$$\Delta_r G_{298}^{\circ} = \Delta_r H_{298}^{\circ} - T\Delta_r S_{298}^{\circ},$$

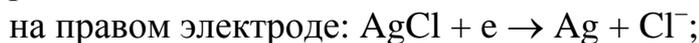
$$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\circ}}{RT}\right).$$

**5.** Стандартный электродный потенциал хлорсеребряного электрода при 25°C и 1 атм равен +0.2224 В. Запишите схему электрохимической цепи, ЭДС которой равна стандартному электродному потенциалу этого электрода. Вычислите электродный потенциал электрода при давлении 1 бар.

Решение. Схема записи электрохимической цепи, ЭДС которой равна стандартному электродному потенциалу хлорсеребряного электрода, имеет вид:



Запишем реакции на электродах согласно рекомендациям ИЮПАК в виде реакций восстановления:



Уравнение химической реакции, протекающей в цепи, представляет собой разность реакций на правом и левом электродах:



Уравнение Нернста для этой цепи

$$E = E_R - E_L = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^{+}} a_{\text{Cl}^{-}}}{\sqrt{\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{станд}}}}} = 0.2224 + \frac{8.314 \cdot 298}{96485} \ln \sqrt{\frac{100000}{101325}} = 0.2222 \text{ В},$$

т. к. в стандартном состоянии активности всех ионов равны 1 и  $E^{\circ} = E_{\text{Cl}^{-}|\text{AgCl}|\text{Ag}}^{\circ}$ .

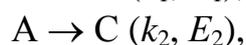
Ответ: 0.2222 В.

**6.** Запишите выражение, определяющее химический потенциал метанола в жидком водном растворе в симметричной системе сравнения. Как зависит стандартный химический потенциал жидкого метанола от давления?

Решение.  $\mu = \mu^{\circ}(T, p) + \ln(\gamma x)$ .

$$\left(\frac{\partial \mu^{\circ}}{\partial p}\right)_T = \underline{V}, \text{ где } \underline{V} - \text{ мольный объём чистого метанола.}$$

7. В системе протекают реакции по следующей схеме:



Получите уравнение, связывающее эффективную энергию активации суммарной реакции  $E_\Sigma$  с энергиями активации элементарных стадий ( $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$ ) и константами скоростей элементарных стадий ( $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$ ).

Решение. В параллельных реакциях  $k_\Sigma = k_1 + k_2 + k_3$ ,

$$dk_\Sigma = dk_1 + dk_2 + dk_3,$$

$$k_\Sigma \frac{dk_\Sigma}{k_\Sigma} = k_1 \frac{dk_1}{k_1} + k_2 \frac{dk_2}{k_2} + k_3 \frac{dk_3}{k_3},$$

$$k_\Sigma \frac{d \ln k_\Sigma}{dT} = k_1 \frac{d \ln k_1}{dT} + k_2 \frac{d \ln k_2}{dT} + k_3 \frac{d \ln k_3}{dT},$$

$$E_\Sigma = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2 + k_3 E_3}{k_1 + k_2 + k_3}.$$

### Вариант 16

1. При постоянном объёме и температуре 25°C определена теплота реакции полного окисления 3.6 г фуллерена C<sub>60</sub>. Как на основании полученных данных рассчитать  $\Delta_f H^\circ$  для C<sub>60</sub>?

Решение. Уравнение реакции окисления фуллерена:  $C_{60(тв)} + 60O_2 \rightarrow 60CO_2$ .

Количество C<sub>60</sub>  $n = \frac{3.6}{12 \cdot 60} = 0.005$  моль.

Теплота реакции  $Q_V$  связана с внутренней энергией сгорания:  $\Delta_c U^\circ = \frac{Q_V}{n}$ .

$\Delta_c H^\circ_{298} = \Delta_c U^\circ_{298} + \Delta \nu RT$ ;  $\Delta \nu = 0$ , поскольку можно принять, что газы идеальные, а объёмом фуллерена можно пренебречь.

$\Delta_f H^\circ_{298}(C_{60}) = 60\Delta_f H^\circ_{298}(CO_2) - \Delta_c H^\circ_{298}(C_{60})$ .

2. В справочниках обычно приведены энтальпии образования и энергии Гиббса образования вещества при парциальных давлениях, равных 1 атм. Рассчитайте эти величины для аммиака при парциальных давлениях, равных 1 бар.

Решение. Уравнение реакции образования аммиака:  $1/2N_2 + 3/2H_2 \rightarrow NH_3$ .

В приближении, что газы являются идеальными, энтальпия образования не зависит от давления, следовательно  $\Delta_f H(p_2) = \Delta_f H^\circ$ .

$$\Delta_r G(p_2) = \Delta_r G^\circ + \int_{p^\circ}^{p_2} \Delta_r V dp = \Delta_r G^\circ + \Delta \nu RT \ln \frac{p_2}{p^\circ},$$

где  $p_2$  – давление  $10^5$  Па (1 бар), а  $p^\circ$  – давление  $1.013 \cdot 10^5$  Па (1 атм),  $\Delta \nu = -1$ .

3. Известно значение  $\Delta_r G^\circ$  при 500 К для реакции, протекающей в газовой фазе,  $C_2H_2 + HCl \rightarrow C_2H_3Cl$ . Запишите уравнения, с помощью которых можно рассчитать  $K_p$ ,  $K_C$  и  $K_x$  реакции. Начальные количества реагентов составляют: 2 моль C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 1 моль HCl; давление – 1.5 атм.

Решение.  $\Delta_r G^\circ_{500} = -RT \ln K_p$ .

$$K_C = K_p \left( \frac{p_{\text{станд}}}{C_{\text{станд}} RT} \right)^{\Delta \nu}, \quad \Delta \nu = -1.$$

В равновесии число молей C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> равно (2 – α), число молей HCl равно (1 – α), число молей C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>Cl равно α. Общее число молей составляет (3 – α). Выразим константу равновесия реакции через мольные доли  $x_i$  газообразных участников реакции и давление  $p$ , отнесённое к стандартному давлению  $p_{\text{станд}}$ :

$$K_p = \frac{x_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}}}{x_{\text{C}_2\text{H}_2} \cdot x_{\text{HCl}} \cdot \left(\frac{p}{p_{\text{станд}}}\right)} = \frac{\alpha(3-\alpha)}{(2-\alpha)(1-\alpha) \cdot 1.5}.$$

$$K_x = \frac{\alpha(3-\alpha)}{(2-\alpha)(1-\alpha)}.$$

4. Зависимость давления пара  $p$  (в мм рт. ст.) над жидким бензолом от температуры  $t$  (в °С) описывается уравнением:  $\lg p = 6.89745 - \frac{1206.35}{220.237 + t}$ .  
Рассчитайте мольные энтальпию и внутреннюю энергию испарения бензола при 403 К.

Решение.  $\ln p = 2.303 \cdot 6.89745 - \frac{2.303 \cdot 1206.35}{220.237 + t}$ .

$$\Delta_{\text{v}}H = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} = 8.314 \cdot 403^2 \cdot \frac{2.303 \cdot 1206.35}{(220.237 + 130)^2} = 30582 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta_{\text{v}}U = \Delta_{\text{v}}H - RT = 30582 - 8.314 \cdot 403 = 27231 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ: 30582 Дж·моль<sup>-1</sup>; 27231 Дж·моль<sup>-1</sup>.

5. Ионная сила раствора хлорида натрия равна 0.09 моль·л<sup>-1</sup>. Чему равна молярность раствора фосфата натрия, имеющего такую же ионную силу?

Решение. Для Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ионная сила раствора с концентрацией  $C$  равна

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 = \frac{1}{2} [3C \cdot 1^2 + C \cdot (-3)^2] = 6C.$$

$$6C = 0.09, \text{ следовательно, } C = 0.015 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Ответ: 0.015 моль·л<sup>-1</sup>.

6. Как изменится эквивалентная электропроводность водного раствора бромида натрия с концентрацией 0.01 моль·л<sup>-1</sup>, если раствор разбавить в 100 раз?

Решение. Эквивалентная электропроводность сильного электролита связана с концентрацией следующим образом:  $\lambda = \lambda^{\circ} - A\sqrt{C}$ , где  $\lambda^{\circ}$  и  $A$  – постоянные для данного электролита, растворителя и температуры.

$$\text{Для исходного раствора } \lambda_1 = \lambda^{\circ} - A\sqrt{0.01};$$

$$\text{для разбавленного раствора } \lambda_2 = \lambda^{\circ} - A\sqrt{0.0001}.$$

Следовательно, разбавление раствора приводит к увеличению эквивалентной электропроводности.

7. Вычислите скорость реакции (в  $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ ) разложения иодистого водорода  $2\text{HI}_{(г)} \rightarrow \text{H}_{2(г)} + \text{I}_{2(г)}$  при  $p = 2$  атм и  $T = 600$  К, если константа скорости  $k = 5.95 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Решение. Размерность константы скорости указывает на второй порядок реакции. Согласно определению скорости химической реакции и основному постулату химической кинетики можно записать:  $w = k[\text{HI}]^2 = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{HI}]}{dt}$ .

Тогда скорость разложения йодистого водорода  $w' = -\frac{d[\text{HI}]}{dt} = 2k[\text{HI}]^2$ .

Найдём концентрацию йодистого водорода:

$$[\text{HI}] = \frac{n}{V} = \frac{p}{RT} = \frac{2}{0.0821 \cdot 600} = 0.0406 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} = 4.06 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}.$$

$$w' = 2 \cdot 5.95 \cdot 10^{-3} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \cdot (4.06 \cdot 10^{-5})^2 = 1.18 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Ответ:  $1.18 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

### Вариант 17

1. Дайте определение и приведите примеры интенсивных и экстенсивных термодинамических переменных.

Решение. Интенсивные переменные не зависят от массы системы или числа частиц в ней. Примеры: температура, давление.

Экстенсивные переменные пропорциональны массе системы или числу частиц в ней. Примеры: объём, теплоёмкость.

2. Рассчитайте  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta F$  при изотермическом обратимом расширении двух молей идеального газа от 1 до 10 л при  $27^\circ\text{C}$  в двух случаях: а) газ одноатомный, б) газ двухатомный.

Решение. Для обратимого изотермического расширения любого идеального газа  $\Delta U_T = \Delta H_T = 0$ ;

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \cdot 8.314 \cdot \ln 10 = 38.29 \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1};$$

$$\Delta G = \Delta F = -T\Delta S = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -11480 \text{ Дж}.$$

Ответ: 0; 0; 38.29 Дж·К<sup>-1</sup>; -11480 Дж; -11480 Дж.

3. Для данной химической реакции имеются два набора данных: а) стандартные энтальпии образования веществ – участников реакции и б) их энтальпии сгорания. Как определить  $\Delta_r H^\circ$  в этих случаях?

Решение. Можно провести расчёты в соответствии с законом Гесса:

$$\text{а) } \Delta_r H^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f H_j^\circ - \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ,$$

$$\text{б) } \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_c H_i^\circ - \sum_j \nu_j \Delta_c H_j^\circ,$$

где индексы  $i$  относятся к исходным веществам, а  $j$  – к продуктам реакции.

4. Рассчитайте давление пара раствора, содержащего 12 г мочевины  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  в 900 г воды, если давление пара чистой воды при этой температуре составляет 23.76 мм рт. ст.

Решение. Рассчитаем мольную долю растворителя (воды), учитывая, что молярная масса мочевины равна  $60 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ :

$$x_1 = \frac{n_1}{\sum_i n_i} = \frac{\frac{g_1}{M_1}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}} = \frac{\frac{900}{18}}{\frac{900}{18} + \frac{12}{60}} = 0.996.$$

Примем, что раствор идеальный. В соответствии с законом Рауля давление паров растворителя пропорционально его мольной доле в растворе:

$$p_1 = p_1^0 \cdot x_1 = 23.76 \cdot 0.996 = 22.67 \text{ мм рт. ст.}$$

Ответ: 22.67 мм рт. ст.

5. Для газофазной реакции  $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$  при некоторой температуре  $T$  константа равновесия равна 100. Определите, будет ли в этой системе происходить образование газа АВ при следующих начальных концентрациях газов:

№	$C(A_2)$ , моль·л <sup>-1</sup>	$C(B_2)$ , моль·л <sup>-1</sup>	$C(AB)$ , моль·л <sup>-1</sup>
1	1.5	0.5	2.0
2	1.0	1.0	10.0
3	0.5	1.0	10.0

Решение. Для трёх случаев рассчитаем  $\Delta_r G_T^p$ , используя уравнение изотермы химической реакции. Так как для данной реакции  $\Delta v = 0$ , то

$$\frac{p_{AB}^2}{p_{A_2} \cdot p_{B_2}} = \frac{C_{AB}^2}{C_{A_2} \cdot C_{B_2}}. \text{ Следовательно,}$$

$$\Delta_r G_T^p = \Delta_r G_T^0 + RT \ln \frac{C_{AB}^2}{C_{A_2} \cdot C_{B_2}}, \text{ где } \Delta_r G_T^0 = -RT \ln K_p.$$

Для рассматриваемой реакции  $K_p = K_c$ .

$$1) \Delta_r G_T^p = RT \left( \ln \frac{2.0^2}{1.5 \cdot 0.5} - \ln 100 \right) < 0 \text{ – идёт образование продукта реакции;}$$

$$2) \Delta_r G_T^p = RT \left( \ln \frac{10.0^2}{1.0 \cdot 1.0} - \ln 100 \right) = 0 \text{ – система находится в равновесии, следо-}$$

вательно, образование продукта не происходит;

$$3) \Delta_r G_T^p = RT \left( \ln \frac{10.0^2}{0.5 \cdot 1.0} - \ln 100 \right) > 0 \text{ – образования продукта не происходит.}$$

6. Какова закономерность изменения подвижности ионов щелочных металлов:

- а) в водных растворах хлоридов этих металлов с равной концентрацией;  
б) в расплавах этих солей?

Решение. а) В водных растворах солей подвижность катионов щелочных металлов возрастает от лития к цезию. Это обусловлено тем, что степень гидратации иона возрастает с уменьшением его радиуса, т. к. увеличивается плотность заряда на ионе (заряд у всех ионов щелочных металлов одинаковый).

б) В расплавах солей подвижность катионов щелочных металлов уменьшается от лития к цезию с ростом радиуса иона.

7. Оцените величину энергии активации для химической реакции, к которой неприменимо правило Вант-Гоффа при 25°C.

*Решение.* Оценим верхний и нижний пределы значений энергии активации для такой реакции. Если скорость реакции увеличивается в 4 раза при увеличении температуры от 298 до 308 К, тогда

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{w_2}{w_1} = \frac{8.314 \cdot 298 \cdot 308}{10} \cdot \ln 4 = 106 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Если скорость реакции увеличивается в 2 раза при увеличении температуры от 298 до 308 К, тогда

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{w_2}{w_1} = \frac{8.314 \cdot 298 \cdot 308}{10} \cdot \ln 2 = 53 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

*Ответ:*  $E_A < 53 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $E_A > 106 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

## ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

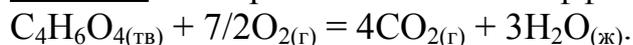
### ТЕМА: «Основные законы термодинамики»

#### Вариант 1-К1

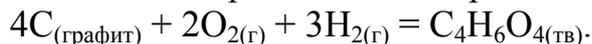
1. Стандартная энтальпия сгорания кристаллической янтарной кислоты  $C_4H_6O_4$  при  $25^\circ C$  до  $CO_{2(г)}$  и  $H_2O_{(ж)}$  равна  $-1490.72$  кДж·моль $^{-1}$ , стандартные энтальпии образования  $CO_{2(г)}$  и  $H_2O_{(ж)}$  равны  $-393.5$  кДж·моль $^{-1}$  и  $-285.83$  кДж·моль $^{-1}$  соответственно. Найдите  $\Delta_f H_{298}^0$  и  $\Delta_f U_{298}^0$  для янтарной кислоты и энтальпию её образования при  $100^\circ C$ , считая, что теплоёмкости веществ в данном температурном интервале не зависят от температуры:

Вещество	$C_4H_6O_4$	$C_{(графит)}$	$H_2$	$O_2$
$C_p, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	153.97	8.53	28.82	29.36

Решение. Измеренный тепловой эффект относится к реакции:



Энтальпия образования янтарной кислоты относится к реакции:



$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^0(C_4H_6O_4) &= -\Delta_c H_{298}^0(C_4H_6O_4) + 4\Delta_f H_{298}^0(CO_2) + 3\Delta_f H_{298}^0(H_2O) = \\ &= 1490.72 + 4 \cdot (-393.5) + 3 \cdot (-285.83) = -940.77 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\Delta_f U_{298}^0 = \Delta_f H_{298}^0 - \Delta \nu_{\text{газ}} RT.$$

Для реакции образования янтарной кислоты  $\Delta \nu_{\text{газ}} = 0 - 2 - 3 = -5$ ,

следовательно,  $\Delta_f U_{298}^0(C_4H_6O_4) = \Delta_f H_{298}^0(C_4H_6O_4) + 5RT$ ,

$$\begin{aligned} \Delta_f U_{298}^0(C_4H_6O_4) &= -940770 + 5 \cdot 8.314 \cdot 298 = -928382 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} = \\ &= -928.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\Delta_f H_{373}^0 = \Delta_f H_{298}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT = \Delta_f H_{298}^0 + \Delta C_p (T_2 - T_1),$$

$$\begin{aligned} \text{где } \Delta C_p &= C_p(C_4H_6O_4) - 4C_p(C) - 2C_p(O_2) - 3C_p(H_2) = \\ &= 153.97 - 4 \cdot 8.53 - 2 \cdot 29.36 - 3 \cdot 28.82 = -25.33 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Тогда } \Delta_f H_{373}^0(C_4H_6O_4) &= -940770 - 25.33 \cdot (373 - 298) = -942670 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1} = \\ &= -942.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Ответ:  $-940.77$  кДж·моль $^{-1}$ ,  $-928.4$  кДж·моль $^{-1}$ ,  $-942.7$  кДж·моль $^{-1}$ .

2. 1 л идеального газа при 300 К имеет начальное давление 15 атм, затем равновесно и изотермически расширяется до объёма 10 л. Рассчитайте  $A$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta S$  этого процесса.

Решение. Рассчитаем число молей газа:  $n = \frac{pV}{RT} = \frac{15 \cdot 1}{0.0821 \cdot 300} = 0.61$  моль.

$$A = \int_{V_1}^{V_2} p dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0.61 \cdot 8.314 \cdot 300 \cdot \ln \frac{10}{1} = 3503.3 \text{ Дж.}$$

Для идеального газа  $\Delta H_T = 0$  и  $\Delta U_T = 0$ , следовательно,  $Q = A = 3503.3$  Дж.

$$\Delta S_T = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{Q}{T} = \frac{3503.3}{300} = 11.68 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0 - 300 \cdot 11.68 = -3503.3 \text{ Дж},$$

$$\text{или } \Delta G = \int_1^2 V dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = -3503.3 \text{ Дж.}$$

$$\Delta F = \Delta G - \Delta(pV) = \Delta G - \Delta(nRT) = \Delta G = -3503.3 \text{ Дж},$$

$$\text{или } \Delta F = -\int_1^2 p dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = -3503.3 \text{ Дж.}$$

Ответ: 3503.3 Дж, 3503.3 Дж, 0, 0, -3503.3 Дж, -3503.3 Дж, 11.68 Дж·К<sup>-1</sup>.

**3.** Используя соотношение Максвелла, определите в интегральном виде зависимость энтропии от объёма при постоянной температуре для 1 моль газа, который описывается уравнением состояния  $pV = RT \left( 1 + \frac{b}{V} + \frac{c}{V^2} \right)$ , где  $b$  и  $c$  – постоянные.

Решение. По соотношению Максвелла  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ .

$$p = \frac{RT}{V} \left( 1 + \frac{b}{V} + \frac{c}{V^2} \right) = R \left( \frac{T}{V} + \frac{Tb}{V^2} + \frac{Tc}{V^3} \right).$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = R \left( \frac{1}{V} + \frac{b}{V^2} + \frac{c}{V^3} \right).$$

Разделяем переменные и интегрируем полученное выражение:

$$\int dS = R \int \left( \frac{1}{V} + \frac{b}{V^2} + \frac{c}{V^3} \right) dV,$$

$$\Delta S = R \left( \ln V - \frac{b}{V} - \frac{c}{2V^2} \right) + \text{const.}$$

Ответ:  $\Delta S = R \left( \ln V - \frac{b}{V} - \frac{c}{2V^2} \right) + \text{const.}$

### Вариант 2-К1

1. Найдите энтальпию и внутреннюю энергию образования газообразного дихлорэтана, если при 298 К энтальпия реакции сгорания дихлорэтана в присутствии жидкой воды до образования  $\text{CO}_{2(\text{г})}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  и раствора  $\text{HCl}$  указанной концентрации

$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}_{(\text{ж})} + 5/2\text{O}_{2(\text{г})} + \text{aq} \rightarrow 2\text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 2\text{HCl}(\text{p-p}, \text{HCl} : 600\text{H}_2\text{O})$   
 найдена равной  $-1240.97$  кДж·моль<sup>-1</sup>. Энтальпии образования  $\text{CO}_{2(\text{г})}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  и раствора  $\text{HCl}$  указанной концентрации при данной температуре соответственно равны  $-393.51$ ,  $-285.83$  и  $-166.54$  кДж·моль<sup>-1</sup>, а удельная энтальпия испарения дихлорэтана при 298 К и постоянном давлении равна  $357.4$  Дж·г<sup>-1</sup>.

Решение. Энтальпия образования жидкого дихлорэтана при 298 К

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}_{(\text{ж})}) = 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(\text{г})}) + \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) + 2\Delta_f H^\circ(\text{HCl}, \text{p-p HCl} : 600\text{H}_2\text{O}) - \Delta_r H^\circ =$$

$$= 2 \cdot (-393.51) - 285.83 + 2 \cdot (-166.54) + 1240.97 = -164.96 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Мольная энтальпия испарения дихлорэтана

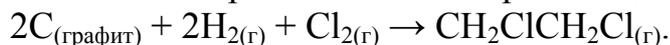
$$\Delta_v H^\circ = 357.4 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot 99 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} = 35.38 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Энтальпия образования газообразного дихлорэтана

$$\Delta_f H^\circ(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}_{(\text{г})}) = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}_{(\text{ж})}) + \Delta_v H^\circ = -164.96 + 35.38 =$$

$$= -129.58 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Энтальпия образования газообразного дихлорэтана относится к реакции



Принимаем, что газы идеальные, объёмом конденсированной фазы пренебрегаем,  $\Delta v = -2$ ;

$$\Delta_f U^\circ(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}_{(\text{г})}) = \Delta_f H^\circ(\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}_{(\text{г})}) - \Delta v RT =$$

$$= -129.58 + 2 \cdot 8.314 \cdot 10^{-3} \cdot 298 = -124.62 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Ответ:  $-129.58$  кДж·моль<sup>-1</sup>;  $-124.62$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

2. Один моль газа, подчиняющегося уравнению состояния  $p = \frac{RT}{V} \left( 1 - \frac{bp}{T} \right)$ , где

$b = 1 \text{ К} \cdot \text{атм}^{-1}$ , охлаждается от 298 до 273 К при постоянном давлении 1 атм;  $C_p^\circ = 38.3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ,  $S_{298}^\circ = 100 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . Найдите  $\Delta U^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta F^\circ$  и  $\Delta G^\circ$  в этом процессе.

Решение.  $\Delta H^\circ = C_p^\circ(T_2 - T_1) = 38.3 \cdot (273 - 298) = -957.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Из уравнения состояния  $p\Delta V = RT_2 - Rbp - RT_1 + Rbp = RT_2 - RT_1$ .

$$\Delta U^\circ = \Delta H^\circ - p\Delta V = \Delta H^\circ - R(T_2 - T_1) =$$

$$= -957.5 - 8.314 \cdot (273 - 298) = -749.7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta S^\circ = C_p^\circ \ln \frac{T_2}{T_1} = 38.3 \cdot \ln \frac{273}{298} = -3.4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta F^\circ = \Delta U^\circ - \Delta(TS^\circ) = \Delta U^\circ - T_2 S_2^\circ - T_1 S_1^\circ = -749.7 - 273 \cdot (100 - 3.4) + 298 \cdot 100 =$$

$$= 2678.5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

$$\Delta G^0 = \Delta F^0 + p\Delta V = \Delta F^0 + R(T_2 - T_1) = 2678.5 - 8.314 \cdot 25 = 2470.7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Ответ:  $-749.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $-957.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $-3.4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ;  
 $2678.5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ;  $2470.7 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

3. Найдите  $\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T$  и  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V$  для 1 моль идеального газа.

Решение.  $\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial V}\right)_T = -p + \left(\frac{\partial(RT)}{\partial V}\right)_T = -p + 0 = -p.$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial T}\right)_V = -S + \left(\frac{\partial(RT)}{\partial T}\right)_V = -S + R.$$

Ответ:  $-p$ ;  $-S + R$ .

### Вариант 3-К1

1. Для реакции  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{ж}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$  известна величина  $\Delta_{\text{г}}H_{298}^0$ , равная  $-76.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Рассчитайте тепловой эффект реакции образования жидкого спирта из 100 г газообразного эфира при  $40^\circ\text{C}$ , если известна энтальпия испарения эфира  $\Delta_{\text{в}}H_{298}^0(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 30.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  и теплоёмкости всех участвующих в реакции веществ:

$$C_p(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{г})) = 70.0 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1},$$

$$C_p(\text{H}_2) = 28.8 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1},$$

$$C_p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})) = 111.5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Решение. Количество участвующего в реакции эфира  $n = \frac{100}{88} = 1.136 \text{ моль}$ .

Величина  $\Delta_{\text{г}}H_{298}^0$  для реакции образования спирта из газообразного эфира отличается от приведённого в условии значения на величину энтальпии испарения эфира:

$$\Delta_{\text{г}}H_{298}^0(\text{г}) = \Delta_{\text{г}}H_{298}^0(\text{ж}) - \Delta_{\text{в}}H_{298}^0(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = -76.4 - 30.0 = -106.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Для расчёта теплового эффекта при температуре  $40^\circ\text{C} = 313 \text{ К}$  используем уравнение Кирхгофа:

$$\Delta_{\text{г}}H_{313}^0 = \Delta_{\text{г}}H_{298}^0 + \int_{298}^{313} \Delta C_p dT.$$

$$\Delta C_p = 2C_p(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})) - 2C_p(\text{H}_2) - C_p(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{г})) = 2 \cdot 111.5 - 2 \cdot 28.8 - 70.0 = 95.4 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1};$$

$$\text{тогда } \Delta_r H_{313}^0 = -106.4 + \int_{298}^{313} 95.4 \cdot 10^{-3} dT = -106.4 + 95.4 \cdot 10^{-3} (313 - 298) =$$

$$= -104.97 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

В расчёте на 100 г эфира:  $\Delta_r H_{313}^0 = 1.136 \cdot (-104.97) = -119.25 \text{ кДж}$ .

Ответ:  $-119.25 \text{ кДж}$ .

2. 2 моль азота подвергли расширению от 0.5 до 1.55 м<sup>3</sup> и одновременному охлаждению от 1000 до 200 К. В исходном состоянии энтропия газа составляет 150 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Рассчитайте  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta S$  процесса, считая газ идеальным.

Решение. Разобьём процесс на две стадии – изотермическое расширение газа и последующее изохорное охлаждение его – и рассчитаем  $\Delta H$ ,  $\Delta U$  и  $\Delta S$ .

1) Изотермическое расширение при  $T_1 = 1000 \text{ К}$ .

$$\Delta U_1 = 0.$$

$$\Delta H_1 = \Delta U_1 + \Delta(pV) = 0 + 0 = 0.$$

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 2 \cdot 8.314 \ln \frac{1.55}{0.5} = 18.8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

2) Изохорное охлаждение азота от 1000 до 200 К.

Азот – двухатомный газ, следовательно,  $C_V(\text{N}_2) = \frac{5}{2}R$  и  $C_p(\text{N}_2) = \frac{7}{2}R$ .

$$\Delta U_2 = nC_V(T_2 - T_1) = 2 \cdot 2.5 \cdot 8.314 \cdot (200 - 1000) = -33256 \text{ Дж}.$$

$$\Delta H_2 = nC_p(T_2 - T_1) = 2 \cdot 3.5 \cdot 8.314 \cdot (200 - 1000) = -46558 \text{ Дж}.$$

$$\Delta S_2 = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} = 2 \cdot 2.5 \cdot 8.314 \cdot \ln \frac{200}{1000} = -66.9 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Для процесса в целом:

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -46.56 \text{ кДж}.$$

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = -33.26 \text{ кДж}.$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -48.1 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Теперь рассчитаем  $\Delta F$  и  $\Delta G$  для процесса в целом:

$$\Delta F = \Delta U + T_1 S_1 - T_2 S_2 = -33260 + 1000 \cdot 150 - 200 \cdot (150 - 48.1) =$$

$$= -33260 + 150000 - 20380 = 96.36 \text{ кДж}.$$

$$\Delta G = \Delta H + T_1 S_1 - T_2 S_2 = -46560 + 1000 \cdot 150 - 200 \cdot (150 - 48.1) =$$

$$= -46560 + 150000 - 20380 = 83.06 \text{ кДж}.$$

Ответ:  $-46.56 \text{ кДж}$ ;  $-33.26 \text{ кДж}$ ;  $96.36 \text{ кДж}$ ;  $83.06 \text{ кДж}$ ;  $-48.1 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$ .

3. Рассчитайте работу изотермического расширения 1 моль газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, от объёма  $V$  до объёма  $3V$ .

Решение.  $A = \int_{V_1}^{V_2} p dV$ .

Для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса,  $p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ .

$$A = \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \right) dV = RT \int_V^{3V} \frac{dV}{V-b} - a \int_V^{3V} \frac{dV}{V^2} = RT \ln \frac{3V-b}{V-b} + a \left( \frac{1}{3V} - \frac{1}{V} \right) =$$

$$= RT \ln \frac{3V-b}{V-b} - \frac{2a}{3V}.$$

### Вариант 4-К1

1. Стандартная энтальпия сгорания жидкого ацетона  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  при  $25^\circ\text{C}$  до  $\text{CO}_{2(\text{г})}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  равна  $-1789.72$  кДж·моль $^{-1}$ , стандартные энтальпии образования  $\text{CO}_{2(\text{г})}$  и  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  равны соответственно  $-393.51$  кДж·моль $^{-1}$  и  $-285.83$  кДж·моль $^{-1}$ . Найдите  $\Delta_f H_{298}^\circ$  и  $\Delta_f U_{298}^\circ$  для ацетона и энтальпию его образования при  $50^\circ\text{C}$ , считая, что теплоёмкости веществ в данном температурном интервале не зависят от температуры:

Вещество	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{C}_{(\text{графит})}$	$\text{H}_2$	$\text{O}_2$
$C_p, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	74.90	8.53	28.82	29.36

2. 1 моль водяного пара обратимо конденсируется до жидкой воды в нормальной точке кипения  $100^\circ\text{C}$ . Теплота испарения воды при  $100^\circ\text{C}$  и 760 мм рт. ст. составляет  $2258.1$  Дж·г $^{-1}$ . Рассчитайте  $A$ ,  $Q$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta S$  этого процесса, считая водяной пар идеальным газом. Объёмом конденсированной фазы по сравнению с объёмом паровой фазы можно пренебречь.

3. Используя соотношение Максвелла, определите в интегральном виде зависимость энтропии от объёма при постоянной температуре для 1 моль газа

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

### Вариант 5-КІ

1. Найдите энтальпию образования иона лития в бесконечно разбавленном водном растворе при 298 К, если известно, что при этой температуре энтальпия нейтрализации сильной кислоты сильным основанием равна  $-55.81 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , энтальпии образования  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$  и  $\text{LiOH}_{(\text{тв})}$  составляют соответственно  $-285.83$  и  $-484.67 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а энтальпия растворения  $\text{LiOH}$  в воде при бесконечном разбавлении найдена равной  $-23.94 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

2. Один моль газа, подчиняющегося уравнению состояния  $p = \frac{RT}{V} - \frac{Rb}{V^2}$ , где  $b = 1 \text{ м}^3\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$ , расширяется при 298 К от 10 до 30  $\text{м}^3$ . Найдите  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  в этом процессе. Зависит ли изохорная теплоёмкость этого газа от объёма?

3. Покажите, что  $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_V = T - V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$ .

### Вариант 6-КІ

1. Для реакции  $\text{НСООСН}_3(\text{ж}) + 2\text{Н}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{СН}_3\text{ОН}(\text{ж})$  известна величина  $\Delta_{\text{г}}H_{298}^{\circ}$ , равная  $-67.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Рассчитайте тепловой эффект реакции образования жидкого спирта из 100 г газообразного эфира при 30°C, если известна энтальпия испарения эфира  $\Delta_{\text{в}}H_{298}^{\circ}(\text{НСООСН}_3) = 30.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  и теплоёмкости всех участвующих в реакции веществ:

$$C_p(\text{НСООСН}_3(\text{г})) = 60.0 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1},$$

$$C_p(\text{Н}_2) = 28.8 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1},$$

$$C_p(\text{СН}_3\text{ОН}(\text{ж})) = 81.5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

2. 3 моль аргона подвергли расширению от 0.8 до 1.85  $\text{м}^3$  и одновременному охлаждению от 2000 до 400 К. В исходном состоянии энтропия газа составляет 180  $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ . Рассчитайте  $\Delta H$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta G$  и  $\Delta S$  процесса, считая газ идеальным.

3. Покажите, что  $\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \frac{T}{C_V}$ .

**ТЕМА: «Химические и фазовые равновесия. Растворы»****Вариант 1-КП**

1. В 1 кг воды растворено 15.6 г мочевины. Определите осмотическое давление раствора при 20°C, если плотность раствора при этой температуре равна 1.01 г·см<sup>-3</sup>. Рассчитайте температуру кипения и температуру кристаллизации раствора, а также давление насыщенного пара над раствором, если давление насыщенного пара над чистой водой при 20°C составляет 17.54 мм рт. ст. Укажите выбранные Вами приближения для расчётов перечисленных величин.

Решение. Молярная масса мочевины CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>  $M_2 = 60$  г·моль<sup>-1</sup>.

Приближения для расчётов – модель идеального бесконечно разбавленного раствора. Осмотическое давление такого раствора можно определить по формуле  $\pi = C_2 RT$ , где  $C_2$  – молярная концентрация:

$$C_2 = \frac{n_2}{V} \cdot 1000 = \frac{g_2}{M_2 V} \cdot 1000 = \frac{1000 g_2 \rho}{M_2 (g_1 + g_2)} = \frac{1000 \cdot 15.6 \cdot 1.01}{60 \cdot 1015.6} = 0.259 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

( $g_1$  и  $g_2$  – массы растворителя и растворенного вещества в г,  $V$  – объём раствора в см<sup>3</sup>).

$$\pi = 0.259 \cdot 0.082 \cdot 293.15 = 6.23 \text{ атм.}$$

Повышение температуры кипения раствора определим по формуле  $\Delta T_{\text{кип}} = \varepsilon m_2$ , где  $\varepsilon$  – эбуллиоскопическая постоянная воды,  $m_2$  – моляльная концентрация:

$$m_2 = \frac{n_2}{g_1} \cdot 1000 = \frac{1000 g_2}{M_2 g_1} = \frac{1000 \cdot 15.6}{60 \cdot 1000} = 0.26 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = 0.51 \cdot 0.26 = 0.133 \text{ К.}$$

$$T_{\text{кип}} = 100.13^\circ\text{C}.$$

Понижение температуры замерзания раствора рассчитывается по формуле  $\Delta T_{\text{зам}} = K m_2$ , где  $K$  – криоскопическая постоянная воды.

$$\Delta T_{\text{зам}} = 1.86 \cdot 0.26 = 0.484 \text{ К.}$$

$$T_{\text{зам}} = -0.48^\circ\text{C}.$$

Давление насыщенного пара над раствором вычисляем по закону Рауля:

$$\frac{p_1^0 - p}{p_1^0} = x_2, \text{ где } x_2 \text{ – мольная доля растворённого вещества,}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\frac{g_2}{M_2}}{\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2}} = \frac{\frac{15.6}{60}}{\frac{1000}{18} + \frac{15.6}{60}} = 4.66 \cdot 10^{-3}.$$

$$p = p_1^0 (1 - x_2) = 17.54 \cdot (1 - 4.66 \cdot 10^{-3}) = 17.46 \text{ мм рт. ст.}$$

Ответ: 6.23 атм, 100.13°C, -0.48°C, 17.46 мм рт. ст.

2. Плотности твёрдого и жидкого фенола и его энтальпия плавления равны

соответственно  $1.072 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ,  $1.056 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  и  $1.044\cdot 10^5 \text{ Дж}\cdot\text{кг}^{-1}$ , температура замерзания фенола при давлении 1 атм составляет  $41^\circ\text{C}$ . Вычислите температуру плавления фенола при давлении 500 атм.

Решение. Зависимость давления от температуры при фазовых переходах описывается уравнением Клаузиуса–Клапейрона  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ .

Удельный объём твердой фазы

$$V_{\text{ТВ}} = \frac{1}{\rho_{\text{ТВ}}} = 0.9328 \text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1} = 0.9328\cdot 10^{-6} \text{ м}^3\cdot\text{г}^{-1} = 0.9328\cdot 10^{-3} \text{ м}^3\cdot\text{кг}^{-1},$$

а удельный объём жидкой фазы

$$V_{\text{ж}} = \frac{1}{\rho_{\text{ж}}} = 0.9470 \text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1} = 0.9470\cdot 10^{-6} \text{ м}^3\cdot\text{г}^{-1} = 0.9470\cdot 10^{-3} \text{ м}^3\cdot\text{кг}^{-1}.$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{1.044\cdot 10^5}{314.15\cdot(0.9470 - 0.9328)\cdot 10^{-3}} = 2.34\cdot 10^7 \text{ Па}\cdot\text{К}^{-1} = 231 \text{ атм}\cdot\text{К}^{-1}.$$

$$\frac{dT}{dp} = 4.33\cdot 10^{-3} \text{ К}\cdot\text{атм}^{-1},$$

$$T_2 - T_1 = 4.33\cdot 10^{-3}(p_2 - p_1),$$

$$T_2 = 314.15 + 4.33\cdot 10^{-3}(500 - 1) = 316.3 \text{ К}.$$

Ответ: 316.3 К.

**3.** Смесь, состоящая из 20 мол.% CO и 80 мол.% H<sub>2</sub>O, нагревается до 1300 К и реагирует по реакции:  $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_2_{(\text{г})} + \text{H}_2_{(\text{г})}$ . Вычислите  $K_p$ ,  $\Delta G^\circ$  для прямой и обратной реакций и равновесный состав газовой смеси при давлении 1.5 атм, используя данные таблицы:

Вещество	$\Phi_{1300}^\circ$ , кал·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>	$\Delta_f H_0^\circ$ , ккал·моль <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub>	34.6	0
CO <sub>2</sub>	56.9	-94.0
CO	50.8	-27.2
H <sub>2</sub> O	49.3	-57.1

Решение. Примем, что все газы – идеальные. Обозначим константу равновесия прямой реакции  $K_p(1)$ , а константу обратной реакции  $K_p(2)$ .

$$\ln K_p(1) = \frac{\Delta_r \Phi_T^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H_0^\circ}{RT}.$$

$$\Delta_r \Phi_T^\circ = \sum_j \nu_j \Phi_j^\circ - \sum_i \nu_i \Phi_i^\circ = \Phi(\text{CO}_2) + \Phi(\text{H}_2) - \Phi(\text{CO}) - \Phi(\text{H}_2\text{O}) =$$

$$= 56.9 + 34.6 - 50.8 - 49.3 = -8.6 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

$$\Delta_r H_0^\circ = \sum_j \nu_j \Delta_f H_j^\circ - \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ = \Delta_f H_0^\circ(\text{CO}_2) + \Delta_f H_0^\circ(\text{H}_2) - \Delta_f H_0^\circ(\text{CO}) -$$

$$-\Delta_f H_0^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -94.0 + 27.2 + 57.1 = -9.7 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

$$\ln K_p(1) = -\frac{8.6}{1.987} + \frac{9700}{1.987 \cdot 1300} = -0.573, \quad K_p(1) = 0.564.$$

Для прямой реакции:

$$\Delta G^\circ(1) = -RT \ln K_p(1) = -8.314 \cdot 1300 \cdot \ln 0.564 = 6.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Для обратной реакции:

$$K_p(2) = \frac{1}{K_p(1)} = 1.773 \text{ и } \Delta G^\circ(2) = -\Delta G^\circ(1) = -6.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Рассчитаем равновесный состав. При равновесии число молей CO равно  $(0.2 - x)$ , число молей  $\text{H}_2\text{O}$  равно  $(0.8 - x)$ , число молей  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  равно  $x$ . Общее число молей равно 1.

Так как реакция идёт без изменения числа молей, то

$$K_p = K_C = K_x = \frac{x^2}{(0.2 - x)(0.8 - x)} = 0.564,$$

$x = 0.144$  моль (второй корень квадратного уравнения не имеет физического смысла).

Таким образом, равновесный состав смеси (в мол.%): 14.4%  $\text{H}_2$ , 14.4%  $\text{CO}_2$ , 5.6% CO и 65.6%  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ответ: 0.564; 1.773; 6.2 кДж·моль<sup>-1</sup>; -6.2 кДж·моль<sup>-1</sup>; равновесный состав (в мол.%): 14.4%  $\text{H}_2$ , 14.4%  $\text{CO}_2$ , 5.6% CO и 65.6%  $\text{H}_2\text{O}$ .

## Вариант 2-КП

1. Определите константу равновесия  $K_C$  ( $C_{\text{станд}} = 1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ) реакции  $\text{H}_{2(\text{г})} + 1/2\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ , протекающей при  $T = 1000 \text{ К}$ , если степень диссоциации водяного пара при этой температуре и давлении 1 атм равна  $7 \cdot 10^{-7}$ .

Решение. В равновесии числа молей участников реакции составляют:  $\nu(\text{H}_2) = \alpha$ ;  $\nu(\text{O}_2) = \alpha/2$ ;  $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 1 - \alpha$ . Суммарное количество молей равно  $(\alpha + 2)/2$ .

Константа равновесия  $K_p$  может быть выражена через мольные доли участников реакции:

$$K_p = \frac{x(\text{H}_2\text{O})}{x(\text{H}_2) \cdot x(\text{O}_2)^{1/2} \cdot (p/p_{\text{станд}})^{1/2}}.$$

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{2 \cdot (1 - \alpha)(\alpha + 2)(\alpha + 2)^{1/2}}{(\alpha + 2) \cdot 2\alpha \cdot \alpha^{1/2} (p/p_{\text{станд}})^{1/2}} = \frac{(1 - \alpha)(\alpha + 2)^{1/2}}{\alpha^{3/2} (p/p_{\text{станд}})^{1/2}} = \\ &= \frac{(1 - 7 \cdot 10^{-7})(7 \cdot 10^{-7} + 2)^{1/2}}{(7 \cdot 10^{-7})^{3/2}} = 2.4 \cdot 10^9. \end{aligned}$$

$$K_C = K_p \left( \frac{C_{\text{станд}} \cdot RT}{P_{\text{станд}}} \right)^{-\Delta\nu} = 2.4 \cdot 10^9 \left( \frac{1 \cdot 0.08206 \cdot 1000}{1} \right)^{1/2} = 2.2 \cdot 10^{10}.$$

Ответ:  $2.2 \cdot 10^{10}$ .

2. Этиленгликоль перегоняют при пониженном давлении 4 кПа. Удельная энтальпия испарения этиленгликоля при нормальной температуре кипения  $197.6^\circ\text{C}$  равна  $947 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ . Найдите температуру перегонки. Согласуется ли энтропия испарения этиленгликоля с эмпирическим правилом Трутона?

Решение. По уравнению Клапейрона–Клаузиуса  $\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_v H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ .

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_v H} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{470.75} - \frac{8.314}{947 \cdot 62} \ln \frac{4 \cdot 10^3}{101325},$$

$$T_2 = 387.3 \text{ К.}$$

При нормальной температуре кипения

$$\Delta S = \frac{\Delta_v H}{T_1} = \frac{947 \cdot 62}{470.75} = 124.7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \quad (\text{молярная масса этиленгликоля}$$

равна  $62 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ).

Эта величина больше, чем изменение энтропии при испарении жидкости при н.т.к., которое согласно правилу Трутона равно  $88 \div 92 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ . Причина расхождения состоит в том, что этиленгликоль склонен к образованию ассоциатов в жидкой фазе.

Ответ: 387.3 К.

3. Осмотическое давление  $0.1m$  ( $m$  – моль·кг<sup>-1</sup>) раствора сахарозы при  $30^\circ\text{C}$  равно 2.47 атм. Найдите осмотический коэффициент и коэффициент активности воды. Плотность раствора равна  $1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ .

Решение. Молярная концентрация раствора сахарозы

$$C = \frac{1000\rho m}{1000 + mM} = \frac{1000 \cdot 1 \cdot 0.1}{1000 + 0.1 \cdot 342} = 0.097 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \text{ где } M = 342 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ – молярная масса сахарозы } \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}.$$

Осмотическое давление идеального раствора при концентрации  $C$

$$\pi_{\text{ид}} = CRT = 0.097 \cdot 0.08206 \cdot 303.15 = 2.41 \text{ атм.}$$

$$\text{Осмотический коэффициент растворителя } \Phi = \frac{\pi}{\pi_{\text{ид}}} = \frac{2.47}{2.41} = 1.025.$$

Молярные доли сахарозы и воды

$$x(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{mM(\text{H}_2\text{O})}{mM(\text{H}_2\text{O}) + 1000} = \frac{0.1 \cdot 18}{0.1 \cdot 18 + 1000} = 0.0018,$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = 1 - x(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 1 - 0.0018 = 0.9982.$$

Коэффициент активности воды

$$\ln \gamma(\text{H}_2\text{O}) = (\Phi - 1) \ln x(\text{H}_2\text{O}) = (1.025 - 1) \ln 0.9982 = -0.000045,$$

$$\gamma(\text{H}_2\text{O}) = 1.$$

Ответ: 1.025; 1.

### Вариант 3-КП

1. Осмотическое давление водного раствора сахарозы при 25°C составляет 25 атм. При какой температуре замёрзнет этот раствор? Плотность раствора примите равной 1 г·см<sup>-3</sup>, энтальпия плавления льда равна 0.333 кДж·г<sup>-1</sup>.

Решение.  $\Delta_m H_{298}^0 = 333 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$  или  $\Delta_m H_{298}^0 = 333 \cdot 18 = 5994 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

$$\pi = C_2 RT, \text{ отсюда } C_2 = \frac{\pi}{RT} = \frac{25}{0.0821 \cdot 298} = 1.022 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}, \text{ для разбавленного}$$

раствора принимаем моляльность приблизительно равной молярности ( $m_2 \approx C_2$ ).

$$\text{Тогда } \Delta T_{\text{зам}} = \frac{RT^2 M_1}{\Delta H} m_2 = \frac{8.314 \cdot 273^2 \cdot 18}{5994 \cdot 1000} \cdot 1.022 = 1.9,$$

$$T_{\text{зам}} = -1.9^\circ\text{C}.$$

Ответ: -1.9°C.

2. При 800°C равновесное давление диссоциации  $\text{CaCO}_3(\text{тв}) \rightarrow \text{CaO}(\text{тв}) + \text{CO}_2(\text{г})$  составило 0.22 атм, а при 890°C – 0.98 атм. Определите величину энтальпии реакции. При какой температуре давление диссоциации составит 0.5 атм?

Решение.  $T_1 = 800^\circ\text{C} = 1073 \text{ К}$ ,  $T_2 = 890^\circ\text{C} = 1163 \text{ К}$ .

$$K_1 = \frac{P_1}{P_{\text{станд}}} = 0.22, \quad K_2 = \frac{P_2}{P_{\text{станд}}} = 0.98.$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta_r H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

$$\text{отсюда } \Delta_r H = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{8.314 \cdot 1163 \cdot 1073}{90} \cdot \ln \frac{0.98}{0.22} = 172.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

$$K_3 = 0.5, \quad \ln \frac{K_3}{K_1} = \frac{\Delta_r H}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right);$$

$$\text{отсюда находим } T_3: \frac{1}{T_3} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{\Delta_r H} \ln \frac{K_3}{K_1} = \frac{1}{1073} - \frac{8.314}{172200} \ln \frac{0.5}{0.22} = 8.92 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1};$$

$$T_3 = 1121 \text{ К} = 848^\circ\text{C}.$$

Ответ: 172.2 кДж·моль<sup>-1</sup>; 848°C.

3. Давление пара (в мм рт. ст.) жидкого вещества А подчиняется уравнению

$\lg p = 8.5 - \frac{1660}{T}$  ( $T$  в К). Рассчитайте н. т. к. и энтальпию испарения жидкого вещества А. Можно ли определить, плавиться или сублимироваться будет твёрдое вещество А в процессе нагревания при давлении 1 атм?

Решение. Подставим в данное уравнение давление  $p = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$  и определим н.т.к.:  $\lg 760 = 8.5 - \frac{1660}{T}$ , отсюда  $T = 295.4 \text{ К}$ .

Из уравнения  $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$  определим энтальпию испарения.

$$\ln p = 2.303 \lg p = 19.5755 - \frac{3822.98}{T},$$

$$\Delta H = RT^2 \cdot \frac{d \ln p}{dT} = RT^2 \cdot \frac{3822.98}{T^2} = 8.314 \cdot 3822.98 = 31.78 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Определить, плавиться или сублимироваться будет твёрдое вещество, по имеющимся в задаче данным невозможно, так как нет координат тройной точки (следовательно, не можем сравнить давление в тройной точке с  $p = 1 \text{ атм}$ ).

Ответ: 295.4 К; 31.77 кДж·моль<sup>-1</sup>.

### Вариант 4-КII

1. Как изменится содержание пропана в равновесной смеси при  $T = 800 \text{ К}$  при уменьшении равновесного давления в 2 раза, если исходная смесь газов, участвующих в реакции  $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$ , состоит из 1 моль водорода и 1 моль пропана, равновесное давление в системе 1 атм, а зависимость константы равновесия от температуры (в К) имеет вид:

$$\lg K_p = \frac{5660}{T} - 2.961 \lg T + 0.7668 \cdot 10^{-3} T - 0.1764 \cdot 10^{-6} T^2 + 2.19?$$

2. Энтальпия плавления и плотности жидкого и твёрдого бензола при температуре 278.65 К и 1 атм равны соответственно 9.96 кДж·моль<sup>-1</sup>, 0.879 г·см<sup>-3</sup> и 0.891 г·см<sup>-3</sup>. Энтальпия испарения бензола при 1 атм и 353.25 К равна 30.8 кДж·моль<sup>-1</sup>. а) Найдите давление, при котором температура плавления бензола увеличится на 1 К. б) Как будут различаться количества нелетучего органического вещества, которое необходимо добавить в бензол, чтобы по сравнению с чистым бензолом температура кипения раствора увеличилась на 1 К, а температура замерзания раствора уменьшилась на 1 К?

3. Рассчитайте массовую долю хлорида натрия в физиологическом растворе, который является изотоническим по отношению к крови человека. Примите, что хлорид натрия полностью диссоциирует на ионы в этом растворе. Осмотическое давление тканевых жидкостей человека при 30°C равно 7.7 атм.

### Вариант 5-КII

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

2. Давление пара (в мм рт. ст.) над твердым и жидким  $UF_6$  выражается уравнениями:

$$\lg p_{\text{тв}} = 10.648 - \frac{2559.5}{T} \quad \text{и} \quad \lg p_{\text{ж}} = 7.540 - \frac{1511.3}{T} \quad (T \text{ в К}).$$

Рассчитайте координаты тройной точки (температуру и давление), а также энтальпию и энтропию плавления  $UF_6$  в тройной точке.

3. Смесь, состоящая из 90 мол.%  $CO_2$  и 10 мол.%  $H_2$ , нагревается до 1300 К и реагирует по реакции:  $CO_{2(\text{г})} + H_{2(\text{г})} = CO_{(\text{г})} + H_2O_{(\text{г})}$ . Вычислите  $K_p$ ,  $\Delta G^\circ$  для прямой и обратной реакций и равновесный состав газовой смеси при давлении 1.4 атм, используя данные таблицы:

Вещество	$\Phi_{1300}^\circ$ , кал·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$	$\Delta_f H_0^\circ$ , ккал·моль $^{-1}$
$H_2$	34.6	0
$CO_2$	56.9	-94.0
$CO$	50.8	-27.2
$H_2O$	49.3	-57.1

### Вариант 6-КII

1. Определите, при какой температуре будет кипеть хлорбензол при давлении 2 мм рт. ст., если при 4 мм рт. ст. он кипит при температуре 383.2 К. Нормальная температура кипения (н. т. к.) хлорбензола равна 405.4 К.

2. Раствор неизвестного высокомолекулярного вещества имеет концентрацию  $10 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  и плотность  $0.998 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . При температуре  $50^\circ\text{C}$  высота столба жидкости в осмометре составила 9.8 см. Какова молярная масса вещества?

3. Определите  $K_p$  газофазной реакции  $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$  при температуре 400 К, если константы равновесия  $K_p$  газофазных реакций сгорания 1 моль  $CH_4$ ,  $H_2$  и  $CO$  составляют при той же температуре 15, 20 и 18 соответственно.

## ТЕМА: «Электрохимия. Кинетика»

### Вариант 1-КП

1. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте при 25°C электродный потенциал водородного электрода, в котором давление водорода составляет 2 атм, а концентрация HCl равна  $1 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>. Изобразите схему гальванического элемента, состоящего из описанного полуэлемента и стандартного водородного электрода. Чему равна ЭДС этой цепи?

Решение. Электродный потенциал записывается в виде  $E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$ .

На водородном электроде протекает реакция:  $\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow 1/2\text{H}_2$ .

Тогда электродный потенциал  $E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$ .

Определим активность ионов  $\text{H}^+$ :  $a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} C_{\text{H}^+}$ .

Согласно первому приближению теории Дебая–Хюккеля,

$$\lg \gamma_{\text{H}^+} = -hz_{\text{H}^+}^2 \sqrt{I} = -0.51 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{0.001} = -0.0161,$$

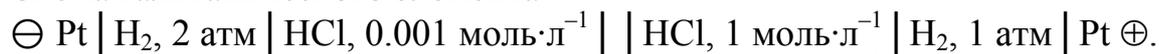
$$\gamma_{\text{H}^+} = 0.964.$$

Тогда  $a_{\text{H}^+} = \gamma_{\text{H}^+} C_{\text{H}^+} = 0.964 \cdot 0.001 = 9.64 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>.

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}} = \frac{8.314 \cdot 298}{96500} \ln \frac{9.64 \cdot 10^{-4}}{\sqrt{2}} = -0.187 \text{ В} < 0, \text{ следовательно, данный}$$

электрод является левым, т. к. у стандартного водородного электрода  $E = E^{\circ} = 0$ .

Схема гальванического элемента



ЭДС записанного элемента:  $E = E_{\text{R}} - E_{\text{L}} = 0 - (-0.187) = 0.187 \text{ В}$ .

Ответ: -0.187 В, 0.187 В.

2. Удельная электропроводность насыщенного раствора CaSO<sub>4</sub> при температуре 298 К равна 0.1396 См·м<sup>-1</sup>, удельная электропроводность воды, взятой для растворения соли, имеет значение  $1.0 \cdot 10^{-4}$  См·м<sup>-1</sup>. Рассчитайте растворимость (в моль·л<sup>-1</sup>) и произведение растворимости CaSO<sub>4</sub>, если предельные подвижности ионов Ca<sup>2+</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> составляют соответственно  $59.5 \cdot 10^{-4}$  и  $80.0 \cdot 10^{-4}$  См·м<sup>2</sup>·г-эquiv<sup>-1</sup>. Какие допущения сделаны Вами при расчёте указанных величин?

Решение. Предельная эквивалентная электропроводность CaSO<sub>4</sub> складывается из подвижностей отдельных ионов:

$$\lambda^{\circ} = \lambda_{+}^{\circ} + \lambda_{-}^{\circ} = (59.5 + 80.0) \cdot 10^{-4} = 139.5 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{эquiv}^{-1}.$$

Т. к. соль труднорастворима, то насыщенный раствор можно считать бесконечно разбавленным, а соль полностью диссоциированной. В этом случае  $\lambda \approx \lambda^0$ .

$$\lambda = \frac{\kappa}{\nu_+ z_+ C_M}. \text{ Тогда молярная концентрация соли } C_M = \frac{\kappa_{\text{CaSO}_4}}{\nu_+ z_+ \lambda} \approx \frac{\kappa_{\text{CaSO}_4}}{\nu_+ z_+ \lambda^0}, \text{ где}$$

удельная электропроводность  $\text{CaSO}_4$  может быть определена как разность удельных электропроводностей раствора и растворителя:

$$\kappa_{\text{CaSO}_4} = \kappa_{\text{раствора}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}} = 0.1396 - 1 \cdot 10^{-4} = 0.1395 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

$$C_M = \frac{0.1395}{1 \cdot 2 \cdot 139.5 \cdot 10^{-4}} = 5 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} = 0.005 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

$$\text{Произведение растворимости } \text{PP}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (5 \cdot 10^{-3})^2 = 2.5 \cdot 10^{-5}.$$

Ответ:  $0.005 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ;  $2.5 \cdot 10^{-5}$ .

3. Вещество разлагается по реакции первого порядка на 70% при температуре  $25^\circ\text{C}$  за 15 мин. При какой температуре за 15 мин превратится 50% вещества, если энергия активации равна  $50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ? Определите константы скорости реакции при обеих температурах.

Решение. Согласно уравнению Аррениуса  $k = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$ .

Тогда отношение констант скоростей при двух температурах

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-\frac{E_A}{RT_2}}}{e^{-\frac{E_A}{RT_1}}} = e^{\frac{E_A}{RT_1} - \frac{E_A}{RT_2}} = e^{\frac{E_A RT_2 - E_A RT_1}{R^2 T_1 T_2}} = e^{\frac{E_A (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}}.$$

Логарифмируем данное отношение:  $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$ .

$$\text{Отсюда } \frac{R}{E_A} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2},$$

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{R}{E_A} \ln \frac{k_2}{k_1} \text{ и } T_2 = \frac{1}{\frac{1}{T_1} - \frac{R}{E_A} \ln \frac{k_2}{k_1}}.$$

Константа скорости реакции первого порядка  $k = \frac{\ln \frac{C_0}{C}}{t}$ ,

$$\text{тогда } k_1 = \frac{\ln \frac{C_0}{0.3C_0}}{15} = 0.080 \text{ мин}^{-1} \text{ и } k_2 = \frac{\ln \frac{C_0}{0.5C_0}}{15} = 0.046 \text{ мин}^{-1}.$$

$$T_2 = \frac{1}{\frac{1}{298} - \frac{8.314}{50000} \ln \frac{0.046}{0.080}} = 290 \text{ К.}$$

Ответ: 290 К, 0.080 мин<sup>-1</sup>; 0.046 мин<sup>-1</sup>.

### Вариант 2-КШ

1. Щелочной гидролиз аллилхлорида в водном растворе спирта проводился при постоянной температуре 298 К. Зависимость концентрации исходных веществ от времени приведена в таблице:

$t$ , мин	0	396	1140	1572	2568
$C(\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl})$ , моль·л <sup>-1</sup>	0.1214	0.1148	0.1064	0.1020	0.0945
$C(\text{OH}^-)$ , моль·л <sup>-1</sup>	0.0515	0.0449	0.0365	0.0321	0.0246

Найдите порядок и константу скорости реакции.

Решение. Для реакции  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH} + \text{Cl}^-$  методом подбора находим  $n = 2$ .

Значения константы скорости определяем по уравнению

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}, \text{ где } a \text{ и } b \text{ — начальные концентрации веществ, } x \text{ —}$$

количество превратившегося к моменту времени  $t$  вещества.

Для четырех точек рассчитываем значения  $k$  (л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>):

$$2.94 \cdot 10^{-3}; \quad 2.67 \cdot 10^{-3}; \quad 2.72 \cdot 10^{-3}; \quad 2.72 \cdot 10^{-3};$$

среднее значение константы скорости составляет  $2.76 \cdot 10^{-3}$  л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>.

Ответ: 2;  $2.76 \cdot 10^{-3}$  л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>.

2. В системе протекает реакция разложения пербората натрия, имеющая первый порядок. Константа скорости этой реакции при  $T_1 = 303.2$  К равна  $3.6 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>, при  $T_2 = 308.2$  К —  $6.8 \cdot 10^{-5}$  с<sup>-1</sup>. Найдите энергию активации и время разложения вещества на 99% при  $T_3 = 313.2$  К.

$$\text{Решение. } E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8.314 \cdot 303.2 \cdot 308.2}{5} \ln \frac{6.8 \cdot 10^{-5}}{3.6 \cdot 10^{-5}} = 98.8 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

$$\ln k_3 = \ln k_1 + \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right),$$

$$k_3 = k_1 \exp \left[ \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_3} \right) \right] = 3.6 \cdot 10^{-5} \exp \left[ \frac{98800}{8.314} \left( \frac{1}{303.2} - \frac{1}{313.2} \right) \right] = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Теперь найдём время превращения вещества на 99%  $\tau_{99\%}$ :

$$\tau_{99\%} = \frac{1}{k_3} \ln \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1.3 \cdot 10^{-4}} \ln \frac{100}{100 - 99} = 3.5 \cdot 10^4 \text{ с.}$$

Ответ: 98.8 кДж·моль<sup>-1</sup>; 3.5·10<sup>4</sup> с.

**3.** Изотонический коэффициент разбавленного водного раствора уксусной кислоты при 298 К равен 1.05. Найдите эквивалентную электропроводность этого раствора, если предельная подвижность протона составляет 349.8 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·Г-ЭКВ<sup>-1</sup>, а число переноса протона в бесконечно разбавленном водном растворе уксусной кислоты равно 0.895.

Решение. Изотонический коэффициент Вант-Гоффа  $i = 1 + \alpha(v - 1)$ ;

число ионов  $v = 2$ ; степень диссоциации  $\alpha = \frac{i - 1}{v - 1} = \frac{1.05 - 1}{2 - 1} = 0.05$ .

Число переноса протона  $t_+^0 = \frac{\lambda_+^0}{\lambda^0}$ ,

отсюда  $\lambda^0 = \frac{\lambda_+^0}{t_+^0} = \frac{349.8}{0.895} = 390.8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{Г-ЭКВ}^{-1}$ .

Степень диссоциации  $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda^0}$ ,

тогда  $\lambda = \alpha \lambda^0 = 0.05 \cdot 390.8 = 19.5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{Г-ЭКВ}^{-1}$ .

Ответ: 19.5 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>2</sup>·Г-ЭКВ<sup>-1</sup>.

### Вариант 3-КШ

**1.** В сосуд для измерения электропроводности помещены платиновые электроды площадью 1.7 см<sup>2</sup>, расстояние между электродами 2 см. Сосуд заполнен раствором нитрата натрия с концентрацией 0.05 моль·л<sup>-1</sup>. Сопротивление слоя раствора, заключённого между электродами, составляет 267 Ом. Найдите удельную и эквивалентную электропроводности раствора.

Решение. Сопротивление слоя раствора  $R = \frac{l}{S \cdot \kappa}$ ,

отсюда удельная электропроводность раствора

$$\kappa = \frac{l}{R \cdot S} = \frac{2}{267 \cdot 1.7} = 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Эквивалентная электропроводность

$$\lambda = \frac{1000 \cdot \kappa}{C} = \frac{1000 \cdot 4.4 \cdot 10^{-3}}{0.05} = 88.0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{Г-ЭКВ}^{-1}.$$

Ответ: 4.4·10<sup>-3</sup> См·см<sup>-1</sup>; 88.0 См·см<sup>2</sup>·Г-ЭКВ<sup>-1</sup>.

2. Период полураспада радиоактивного изотопа кобальта  $^{60}\text{Co}$  составляет 5.27 лет. Во сколько раз содержание этого изотопа в образце уменьшится за 10 лет?

*Решение.* Радиоактивный распад описывается кинетическими уравнениями для реакций первого порядка. Найдём константу скорости:

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0.693}{5.27} = 0.132 \text{ лет}^{-1}.$$

Тогда искомая величина составит

$$\frac{a}{a-x} = \exp(kt) = \exp(0.132 \cdot 10) = 3.74 \text{ раза.}$$

*Ответ:* 3.74 раза.

3. При изучении кинетики разложения вещества А были получены следующие результаты:

$t, \text{ с}$	0	500	840	1284	1950	3108
$[\text{A}], \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	0.349	0.227	0.160	0.110	0.061	0.025

Определите порядок реакции и константу скорости.

*Решение.* Определим порядок реакции методом подстановки:

$t, \text{ с}$	0	500	840	1284	1950	3108
$a = [\text{A}], \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	0.349	0.227	0.160	0.110	0.061	0.025
$x = a_0 - a, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	–	0.122	0.189	0.239	0.288	0.324
$k_{\text{I}} = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \cdot 10^4, \text{ с}^{-1}$	–	8.60	9.28	8.99	8.94	8.48
$k_{\text{II}} = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \cdot 10^3, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$	–	3.07	4.03	4.85	6.93	11.9

Реакция первого порядка, среднее значение константы скорости  $k_{\text{I}} = 8.9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

*Ответ:* первый порядок;  $8.9 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ .

### Вариант 5-КШ

1. Найдите константу скорости и порядок реакции превращения изоцианата натрия в мочевины на основании зависимости периода полураспада вещества от начальной концентрации, которая приведена в таблице:

$C_0 \cdot 10^2, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	5	10	15	20
$\tau_{1/2} \cdot 10^{-5}, \text{ с}$	1.333	6.894	4.475	3.402

2. Разложение вещества является реакцией первого порядка, энергия активации этой реакции равна  $200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . При 400 К разложение этого вещества происходит со скоростью 90% в час. Найдите температуру, при которой вещество разлагается со скоростью 1% в минуту.

3. Найдите электропроводность (величину, обратную сопротивлению) раствора нитрата калия при 290 К. Эквивалентная электропроводность раствора при концентрации  $0.1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$  равна  $120.5 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г}\cdot\text{экв}^{-1}$ . Расстояние между электродами составляет 10 см, площадь электродов равна  $4 \text{ см}^2$ .

### Вариант 5-КШ

1. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте при  $25^\circ\text{C}$  электродный потенциал водородного электрода, в котором давление водорода составляет 0.5 атм, а концентрация  $\text{HCl}$  равна  $5\cdot 10^{-3} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ . Изобразите схему гальванического элемента, состоящего из описанного полуэлемента и стандартного водородного электрода. Чему равна ЭДС этой цепи?

2. Удельная электропроводность насыщенного раствора  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  при температуре 298 К равна  $0.4542 \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ , удельная электропроводность воды, взятой для растворения соли, имеет значение  $1.0\cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ . Рассчитайте растворимость (в  $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ) и произведение растворимости  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , если предельные подвижности ионов  $\text{Ag}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  равны соответственно  $61.9\cdot 10^{-4}$  и  $80.0\cdot 10^{-4} \text{ См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{г}\cdot\text{экв}^{-1}$ . Какие допущения сделаны Вами при расчёте указанных величин?

3. Образец цинка растворяется в соляной кислоте при  $20^\circ\text{C}$  за 27 мин, а при  $40^\circ\text{C}$  – за 3 мин. За какое время он растворится при  $55^\circ\text{C}$ ? Определите энергию активации реакции.

### Вариант 6-КШ

1. Рассчитайте средний ионный коэффициент активности, активность и среднюю ионную активность 0.1 М водного раствора  $\text{ZnSO}_4$  при  $25^\circ\text{C}$ , используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля.

2. Превращение  $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$  является реакцией первого порядка, константа скорости равна  $2.25 \text{ мин}^{-1}$ . Через какое время концентрация вещества С станет равной  $0.28 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ , если в начальный момент вещество С в реакционной смеси отсутствует, а исходная концентрация вещества А составляет  $2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ?

3. Найдите энергию активации необратимой реакции первого порядка, если за 15 мин при  $130^\circ\text{C}$  степень превращения исходного вещества составила 56%, а при  $155^\circ\text{C}$  такая же степень превращения была достигнута за 8.5 мин.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

### Основная

1. Горшков В. И., Кузнецов И. А. Основы физической химии. М.: МГУ, 1993.
2. Горшков В. И., Кузнецов И. А. Физическая химия. М.: МГУ, 1986.
3. Ерёмин В. В., Каргов С. И., Успенская И. А., Кузьменко Н. Е., Лунин В. В. Задачи по физической химии. М.: Экзамен, 2003.

### Дополнительная

1. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. М.: Мир, 1976.
2. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. М.: Мир, 1978.
3. Семиохин И. А. Физическая химия для геологов. М.: МГУ, 1991.
4. Чанг О. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. М.: Мир, 1980.
5. Горшков В. И., Кузнецов И. А. Физическая химия. Методические указания. М.: МГУ, 1988.
6. Лабовиц Л., Аренс Дж. Задачи по физической химии с решениями. М.: Мир, 1972.
7. Эткинс П. Физическая химия (в двух томах). М.: Мир, 1980.
8. Стромберг А. Г., Лельчук Х. А., Картушинская А. И. Сборник задач по химической термодинамике. М.: Высшая школа, 1985.
9. Кудряшов И. В., Каретников Г. С. Сборник примеров и задач по физической химии. М.: Высшая школа, 1991.
10. Краткий справочник физико-химических величин. / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономарёвой. Л.: Химия, 1983.
11. Китаев Л. Е., Рощина Т. М., Рудный Е. Б., Тифлова Л. А. Задачи и вопросы по физической химии. Методическое пособие для студентов биологического факультета МГУ (направление «Общая биология»). / Под ред. Н. Е. Кузьменко. М.: ООПИ Химфака МГУ, 1999.
12. Китаев Л. Е., Рощина Т. М., Рудный Е. Б., Тифлова Л. А. Учебное пособие по физической химии для студентов биологического факультета МГУ (направление «Общая биология»). / Под ред. Н. Е. Кузьменко. М.: ООПИ Химфака МГУ, 2000.
13. Китаев Л. Е., Рощина Т. М., Рудный Е. Б., Тифлова Л. А. Физическая химия для биологов в задачах и вопросах. / Под ред. Н. Е. Кузьменко. М.: Изд-во МГУ, 2001.
14. Рыжова О. Н., Рощина Т. М., Новосёлов А. И., Тифлова Л. А., Успенская И. А. Физическая химия для биологов в задачах, вопросах и ответах. / Под ред. Н. Е. Кузьменко. М.: Изд-во МГУ, 2003.