

538

С. ПЛЕТЕНЕВ-С. СКИДРЕЖКО

**СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

ОНТИ • НКТИ • СССР
1936

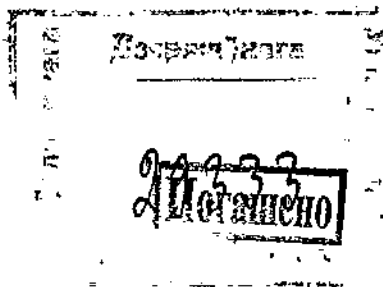
29333

С. А. ПЛЕТЕНЕВ • С. И. СКЛЯРЕНКО

СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ ПО ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

3-е СТЕРЕОТИПНОЕ ИЗДАНИЕ

*Допущено Комитетом по высшему техниче-
скому образованию при ЦИК СССР в качестве
учебного пособия для вузов*



ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ
МОСКВА ▼ 1936

РЕСПУБЛИКАНСКАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА

Цена 4 р. 75 к., пер. 1 р. 25 к.

71409394

54
71409394

Задачник охватывает важнейшие отделы физической химии. Каждому отделу предпосылается теоретическое введение, где даются основные законы и формулы, необходимые при решении задач. После разбора и подробного решения типичных примеров приводятся задачи для самостоятельного решения.

В конце сборника помещены смешанные задачи на пройденные отделы и задачи, для решения которых необходимо пользоваться справочниками физико-химических величин.

Для всех задач даны ответы.

О Г Л А В Л Е Н И Е

	Стр.
Предисловие к первому изданию	5
Предисловие ко второму изданию	8
Глава I. Идеальное газовое состояние	
1. Законы идеального газового состояния	9
2. Термическая диссоциация газов	25
3. Молекулярно-кинетическая теория идеального газового состояния	27
Глава II. Первый закон термодинамики и его приложения	
1. Первый закон термодинамики	29
2. Приложение первого закона термодинамики к процессам: изотермическому, адиабатическому, изохорическому и изобарическому	30
3. Вычисление средней и истинной теплоемкости	34
4. Закон Гесса	38
5. Закон Кирхгофа	44
Глава III. Второй закон термодинамики	
1. Подсчет величины коэффициента полезного действия идеальной машины	49
2. Вычисление энтропии	51
3. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона	54
Глава IV. Химическое равновесие в гомогенных системах	
1. Закон действующих масс	63
2. Подсчет величины максимальной работы (сродства) химической реакции	78
3. Изменение константы равновесия реакции в зависимости от температуры	83
Глава V. Гетерогенное равновесие	
1. Правило фаз	90
2. Диаграммы состояния. Термический анализ	98
3. Упругость пара и перегонка жидких смесей	115
4. Закон распределения	126
А. Приложение закона распределения к системе газ—жидкость. Закон Генри-Дальтона	127
В. Приложение закона распределения к системе жидкость—жидкость. Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями	134
Глава VI. Тепловая теорема Нернста	
1. Конденсированные системы	144
2. Газовые системы	151
Глава VII. Кинетика химических реакций	
1. Кинетика химических реакций в гомогенных системах	157
А. Кинетика необратимых и обратимых реакций	—
Б. Определение порядка реакции	177
С. Влияние температуры на скорость реакции. Теплота активации	190
2. Кинетика химических реакций в гетерогенных системах	196

Глава VIII. Разбавленные растворы	Стр.
1. Осмотическое давление	203
2. Упругость пара разбавленных растворов. Закон Рауля	207
3. Точка кипения разбавленных растворов летучих веществ	214
4. Точка замораживания разбавленных растворов	221
Глава IX. Электрохимия	
1. Законы Фарадея	228
2. Электропроводность и закон разбавления Оствальда	230
3. Числа переноса и подвижность ионов	241
4. Гидролиз	246
5. Произведение растворимости	252
6. Электродвижущие силы	260
А. Электродные потенциалы и Э. Д. С. гальванической цепи.	—
В. Концентрационные цепи	263
С. Диффузионный потенциал	263
D. Окислительно-восстановительный потенциал	—
Е. Термодинамика гальванических цепей	264
Глава X. Смешанные задачи	278
Глава XI. Задачи для самостоятельного решения с помощью справочника	284
Ответы на задачи	289
Таблицы	295

ПРЕДИСЛОВИЕ К ПЕРВОМУ ИЗДАНИЮ

Настоящий „Сборник примеров и задач по физической химии“ построен по следующему плану.

Весь основной материал разбит на 9 глав, соответственно разделам обычного курса физической химии. Каждой главе предпослано краткое введение, имеющее целью напомнить студенту основные законы и дать исходные формулы, необходимые для производства расчетов. Мы считаем, что такого рода введения должны быть возможно краткими и ни в коем случае не подменять собою соответствующих глав учебника.

Ссылки на страницы наиболее распространенных курсов физической химии, в которых студенты могут найти более полные сведения по затронутым вопросам, приводятся в конце теоретического введения к каждому разделу.

За теоретическим введением следуют подробно разобранные примеры решения наиболее типичных задач данного раздела.

Число примеров, включенных в сборник, сравнительно велико, так как мы считаем более правильным давать те или иные методические указания не в виде сухого перечня их во введении, а по возможности на конкретном материале разрешаемых задач.

Далее идут задачи для решения. Все эти задачи по своему типу вполне соответствуют разобранным примерам. По каждому вопросу дается обычно несколько аналогичных задач по возможности различной степени трудности.

Кроме основных разделов (гл. I—IX) в сборник включена глава: „Смешанные задачи“ (гл. X), имеющая целью дать студенту навыки в решении более сложных вопросов, требующих знания курса физической химии в целом.

Учитывая отсутствие у студентов даже старших курсов достаточных навыков в пользовании справочниками, в последней главе сборника (гл. XI) мы помещаем задачи, решение которых требует умения отыскивать необходимые исходные данные по общеупотребительным справочникам физико-химических величин.

При составлении настоящего сборника нами было использовано большинство наиболее распространенных пособий как русских, так по преимуществу и иностранных, однако в значительной своей

части включенные в сборник задачи являются вполне оригинальными.

Нами были использованы главным образом следующие источники:

1. J. Кнох, Physico-Chemical Calculations.
2. E. Prigogine, Problems in Physical Chemistry.
3. E. Millard, Physical Chemistry for Colleges.
4. Partington and Tweedy, Calculations in Physical Chemistry.
5. Hüttig, Sammlung Elektrochemischer Rechenaufgaben.
6. J. Creighton, Principles and Applications of Electrochemistry.
7. W. Nernst, Theoretische Chemie.
8. A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik.
9. F. Pollitzer, Die Berechnung chemischen Affinitäten nach dem Nernst-schen Wärmetheorem.
10. H. Miething, Tabellen zur Berechnung der gesamten und freien Wärmehalts fester Körper.
11. Партингтон-Раковский, Курс химической термодинамики.
12. Аббег и Саккур, Примеры численных задач по физической химии.
13. Каблуков, Термохимия.
14. Флндлей, Правило фаз и его применение.
15. Раковский, Химическая кинетика и катализ.
16. Эггерт, Учебник физической химии.
17. Бродский, Физическая химия, т. I и II.
18. Грубе, Основы электрохимии.
19. Прижеборовский, Введение в физическую и коллоидную химию.
20. Котюков, Физическая химия.

Труд по составлению сборника был распределен между нами следующим образом:

Главы I, V, VII, VIII и раздел Э. Д. С. главы IX составлены С. И. Складенко.

Главы II, III, IV, VI и IX за исключением раздела Э. Д. С. составлены С. А. Плетеневым.

Главы X и XI составлены нами совместно.

Однако такое деление является до некоторой степени условным, так как авторы, объединенные долголетней совместной работой и общностью научных и методических взглядов, кроме того еще и совместно проработали весь материал и несут равную ответственность за сборник в целом.

Мы надеемся, что сделанная нами в течение ряда лет большая и кропотливая работа по собиранию и составлению задач по курсу физической химии будет способствовать более глубокому усвоению студентами этой дисциплины и не окажется лишней для преподавателей при проведении семинарских занятий.

Поскольку составление подобного рода сборника на русском языке является по существу первым опытом, в нем неизбежны промахи и неувязки. Мы заранее выражаем свою признательность

всем товарищам, которые, ознакомившись со сборником, сообщат нам о замеченных ими недостатках.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность нашему учителю проф. Н. А. Иггарышеву, проф. А. В. Раковскому и всем товарищам по работе, в особенности Ю. Г. Гольшух, К. В. Астахову и Я. И. Герасимову за ряд ценных указаний, принятых во внимание при составлении данного сборника.

Мы выражаем также свою благодарность Н. А. Плетеновой, Н. Д. Литвинову и И. Д. Гуревич за оказанную помощь по подготовке рукописи к печати и по проверке ответов, а И. Н. Склярченко — за составление рисунков и чертежей.

Авторы

Ноябрь 1933 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ КО ВТОРОМУ ИЗДАНИЮ

Первое издание нашей книги разошлось очень быстро, не удовлетворив полностью спроса на нее.

Необходимость срочно выпустить второе издание к началу учебного года и краткость срока, прошедшего со времени выхода первого издания (февраль 1934 г.), не позволили нам произвести сколько-нибудь существенных изменений и дополнений.

Начатая нами после выхода первого издания большая работа по составлению новых задач, касающихся главным образом вопросов современной физической химии, — в столь краткий срок, естественно, не могла быть закончена и использована при подготовке к печати второго издания. Вследствие этого мы ограничились лишь устранением вкрапившихся в первое издание опечаток, уточнением некоторого цифрового материала и отдельных формулировок. Увеличено также число ссылок на учебную литературу¹.

Всем товарищам, обратившим наше внимание на те или иные недостатки и пропуски в первом издании этой книги, мы выражаем глубокую благодарность.

Авторы

Май 1934 г.

¹ В ссылках на учебник Эггерта страницы указаны по III изданию (1933 г.), остальные ссылки относятся к первому изданию соответствующих учебников.

ГЛАВА I

ИДЕАЛЬНОЕ ГАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ

I. ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ

ЗАКОН БОЙЛЯ-МАРИОТТА

При постоянной температуре для данной массы газа произведение из давления (p) на объем (v) есть величина постоянная:

$$(p \cdot v)_t = \text{const.} \quad (1)$$

Значок у скобок указывает, что соотношение (1) имеет место только при неизменной температуре. Подобные значки, употребляющиеся при дальнейшем изложении, также указывают на постоянство температуры, давления или объема.

СЛЕДСТВИЯ ИЗ ЗАКОНА БОЙЛЯ-МАРИОТТА

Плотность и концентрация газа при постоянной температуре прямо пропорциональны давлению, под которым газ находится:

$$\left(\frac{d_1}{d_2}\right)_t = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)_t, \quad (2)$$

$$\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_t = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)_t, \quad (3)$$

где d_1 — плотность, а c_1 — концентрация газа ¹ под давлением p_1 , d_2 и c_2 — соответствующие величины под давлением p_2 .

ЗАКОН ГЕЙ-ЛЮССАНА

При постоянном давлении объем данной массы газа прямо пропорционален его абсолютной температуре:

$$\left(\frac{v_1}{v_2}\right)_p = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)_p, \quad (4)$$

где v_1 — объем газа при абсолютной температуре T_1 , а v_2 — его объем при абсолютной температуре T_2 .

¹ Концентрацию в физической химии принято выражать в молях на литр (мол/л).

При постоянном же объеме—давление данной массы газа прямо пропорционально его абсолютной температуре:

$$\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \left(\frac{T_1}{T_2}\right), \quad (5)$$

где p_1 и p_2 — давления газа при абсолютных температурах T_1 и T_2 .

СЛЕДСТВИЯ ИЗ ЗАКОНА ГЕЙ-ЛЮССАКА

Плотность и концентрация газа, находящегося под постоянным давлением, обратно пропорциональны его абсолютной температуре:

$$\left(\frac{d_1}{d_2}\right)_p = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)_p; \quad (6)$$

$$\left(\frac{c_1}{c_2}\right)_p = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)_p. \quad (7)$$

В приведенных выражениях: d_1 и c_1 — плотность и концентрация газа при абсолютной температуре T_1 , d_2 и c_2 — соответствующие величины при абсолютной температуре T_2 .

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ЗАКОН БОЙЛЯ-МАРИОТТА—ГЕЙ-ЛЮССАКА

Объединенный закон Бойля-Марриотта—Гей-Люссака выражается уравнением:

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} = \text{const}, \quad (8)$$

где v_1 — объем данной массы газа под давлением p_1 и при абсолютной температуре T_1 , а v_2 — объем той же массы газа, но под давлением p_2 и при абсолютной температуре T_2 .

Значение константы в уравнении (8) зависит от природы газа, его массы и выбранных единиц измерения объема и давления.

ЗАКОН АВОГАДРО-ЖЕРАРА

При одной и той же температуре и под одним и тем же давлением в равных объемах различных газов содержится равное число отдельных частиц.

¹ Приведенные в тексте соотношения (4) и (5) при вычислениях удобнее часто употребляемых выражений:

$$v_t = v_0 \left(1 + \frac{1}{273} t\right) \text{ и } p_t = p_0 \left(1 + \frac{1}{273} t\right).$$

² Так например, если объем измерять в литрах, а давление в атмосферах, то для 1 м кислорода указанная константа равна $2,564 \frac{\text{л-атм}}{\text{град}}$, а для 1 м водорода $41,02 \frac{\text{л-атм}}{\text{град}}$.

СЛЕДСТВИЕ ИЗ ЗАКОНА АВОГАДРО-ЖЕРАРА

Грамммолекулы всех веществ, находящихся в идеальном газовом состоянии, при одной и той же температуре и под одним и тем же давлением занимают один и тот же объем.

Экспериментально установлено, что грамммолекула любого вещества, находящегося в идеальном газовом состоянии, при нормальных условиях (0° и 760 мм) занимает объем 22,4 л (округленно)¹.

ЗАКОН БОЙЛЯ-МАРИОТТА—ГЕЙ-ЛЮССАКА—АВОГАДРО-ЖЕРАРА

Сочетав объединенный закон Бойля-Марриотта и Гей-Люссака с законом Авогадро-Жерара, мы получаем для грамммолекулы любого вещества, находящегося в идеальном газовом состоянии, выражение:

$$\frac{pv}{T} = R \text{ или } pv = RT, \quad (9)$$

где v — объем моля газа под давлением p при абсолютной температуре T ; R — универсальная газовая константа, величина которой одна и та же для моля любого газа. Численное значение R различно, в зависимости от единиц, выбранных для измерения p и v (пример IX).

В том случае, если имеется не один, а n молей газа, выражение (9) принимает вид:

$$pv = nRT. \quad (10)$$

Представив уравнение (10) в виде

$$\frac{n}{v} = \frac{p}{RT}$$

и обозначив $\frac{n}{v}$ через c — концентрацию газа, получаем:

$$c = \frac{p}{RT}. \quad (11)$$

Заменяв в соотношении (10) n его значением, равным $\frac{g}{M}$, где g — весовое количество газа в граммах, M — его молекулярный вес, получаем:

$$pv = \frac{g}{M} RT, \quad (12)$$

откуда

$$M = \frac{gRT}{pv}. \quad (13)$$

Последним выражением пользуются при определении молекулярного веса вещества в газообразном состоянии.

¹ Наиболее надежное среднее значение равно 22,412 л.

ЗАКОН ДАЛЬТОНА

Давление смеси газов, не реагирующих друг с другом, равно сумме парциальных давлений составных частей

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_n, \quad (14)$$

где p — общее давление смеси, $p_1, p_2, \dots, p_n$ — парциальные давления отдельных составных частей, входящих в смесь.

Если отдельные газы до смешения занимали объемы $v_1, v_2, \dots, v_n$ и находились под давлениями, соответственно равными $p_1, p_2, \dots, p_n$, то после смешения в общем объеме, равном v , давление смеси вычисляется по следующему выражению:

$$p = \frac{1}{v} (p_1 v_1 + p_2 v_2 + \dots + p_n v_n); \quad (15)$$

при этом предполагается, конечно, что температура до и после смешения одна и та же.

Из закона Дальтона следует, что, при наличии смеси газов, n в уравнении (10) представляет собой сумму числа молей всех компонентов, образующих данную смесь, а p — общее давление смеси, занимающей при температуре T объем v .

Подробнее см.: Эйкен, § 1—7 и § 17—19. Эггерт, стр. 22—30. Паррингтон-Раковский, § 32—34. Бродский, том I, стр. 61—69.

Пример 1. В цилиндре емкостью в 10 л находится кислород под давлением 120 ат. Кислород этот используется для наполнения калориметрических бомб. Объем бомбы 380 см³; давление кислорода, необходимое для сжигания, 25 ат.

Вычислить, на сколько сжиганий хватит кислорода в цилиндре.

Решение. Та масса кислорода, которая заключена в цилиндре и занимает под давлением 120 ат (p_1) объем 10 л (v_1), после наполнения калориметрических бомб займет объем $v_2 = v_3 n + v_1$, где v_3 — объем одной бомбы в литрах, n — число бомб, v_1 — объем цилиндра, в котором после наполнения последней бомбы останется также кислород под давлением в 25 ат (p_2). По закону Бойля-Мариотта $p_1 v_1 = p_2 v_2$; заменив v_2 его значением, равным $v_3 n + v_1$, получим $p_1 v_1 = p_2 (v_3 n + v_1)$, откуда

$$n = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_1}{p_2 v_3}.$$

Подставив числовые данные, находим

$$n = \frac{120 \cdot 10 - 25 \cdot 10}{25 \cdot 0,38},$$

откуда n — число бомб, которые можно наполнить, а следовательно и число сжиганий ¹ — равно 100.

¹ Пользуясь законами идеального газового состояния при больших давлениях, не следует забывать, что в этих условиях результаты вычислений могут заметно расходиться с действительным поведением газов. Однако в ряде случаев (примеры I, IV и др.), когда по сути задачи большой точности не требуется, применение законов идеального газового состояния допустимо.

Пример II. Для измерения очень малых давлений пользуются манометром Мак-Леода, схема верхней части которого изображена на рис. 1. Присоединение манометра к прибору, в котором измеряется давление, происходит у D . Часть манометра, обозначенная буквой C , связана с барометрической трубкой, которая в свою очередь соединена с резервуаром для ртути. При поднимании резервуара ртуть запирает в шарике B (объем которого известен) определенное количество газа. Очевидно, начальное давление газа в шарике B в тот момент, когда ртуть отделила его от остальной массы газа, было такое же, как и во всей остальной аппаратуре. Затем резервуар продолжают поднимать до тех пор, пока ртуть в трубке V не будет на уровне вершины капилляра A . Расстояние AX и представляет собой отсчет по манометру Мак-Леода.

Вычислить, какому давлению воздуха в аппаратуре соответствует отсчет в 5,00 см по манометру Мак-Леода, имеющему объем шарика B вместе с капилляром и нижним отрезком, т. е. от A до C , равный 62,8 см³, и радиус капилляра в 0,004 см.

Решение. Вычислим конечный объем воздуха AX в манометре под давлением 5 см рт. ст. Этот объем v_2 представляет собой объем цилиндра с радиусом r , равным 0,004 см, и высотой h в 5 см. Очевидно,

$$v_2 = \pi r^2 h = 3,14 (0,004)^2 \cdot 5.$$

Рис. 1.

Обозначив некое давление в аппаратуре p_1 и приняв $v_1 = 62,8$ см³, а $p_2 = 5$ см¹, на основании закона Бойля-Мариотта имеем:

$$p_1 \cdot 62,8 = 5 \cdot 3,14 (0,004)^2 \cdot 5,$$

откуда

$$p_1 = \frac{5^2 \cdot 3,14 (0,004)^2}{62,8} = 0,00002 \text{ см.}$$

Пример III. В баллоне находилось 8 кг кислорода. Давление внутри баллона было равно 120 ат. Когда часть кислорода из баллона была израсходована, то давление в нем упало до 27 ат. Сколько килограммов кислорода было израсходовано?

Решение. Для того чтобы найти соотношение между количеством газа, заключенным в неизменном объеме, и давлением, оказываемым им на стенки сосуда, умножим числитель и знаменатель левой части выражения (2) на v — объем баллона:

$$\frac{d_1 v}{d_2 v} = \frac{p_1}{p_2}.$$

Так как $dv = m$ — массе вещества, то, заменив $d_1 v$ через m_1 и $d_2 v$ через m_2 , получим:

¹ Строго говоря $p_2 = (5 + p_1)$ см, но так как p_1 очень мало по сравнению с 5 см, то можно принять $p_2 = 5$ см.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{p_1}{p_2},$$

где m_1 и m_2 — массы газа, заключенные в баллоне под давлениями, соответственно равными p_1 и p_2 . Приняв $p_1 = 120 \text{ ат}$, $m = 8 \text{ кг}$, а $p_2 = 27 \text{ ат}$, отыскиваем m_2 — количество кислорода в баллоне под давлением 27 ат :

$$m_2 = \frac{m_1 p_2}{p_1} = \frac{8 \cdot 27}{120} = 1,8 \text{ кг}.$$

Следовательно израсходовано было $6,2 \text{ кг}$.

Пример IV. Давление воздуха на поверхности земли равно весу ртутного столба высотой в 76 см . Вычислить плотность воздуха на высоте 1000 и 3000 м , если у поверхности земли плотность равна $1,293 \cdot 10^{-3} \text{ г/см}^3$. Температура равна 0° . Влажность воздуха во внимание не принимается.

Решение. По закону Бойля-Мариотта плотность газа прямо пропорциональна произведению на него давлению:

$$x = k p_h, \quad (a)$$

где x — плотность на высоте h метров, p_h — давление воздуха на этой высоте; k — коэффициент пропорциональности.

Если приравнять p_h единице, то становится очевидным физический смысл коэффициента k . Это — плотность газа под давлением, равным единице. Изменим высоту на dh ; тогда и плотность изменится на dx :

$$x + dx = k p_{h+dh}. \quad (b)$$

Вычитая из уравнения (a) уравнение (b), получаем:

$$-dx = k(p_h - p_{h+dh}). \quad (c)$$

Давление p_h на высоте h больше давления p_{h+dh} на высоте $h + dh$ на вес столба воздуха¹, высота которого равна dh , т. е.:

$$x dh = p_h - p_{h+dh}. \quad (d)$$

Разделив (c) на (d), находим:

$$-\frac{dx}{x dh} = k.$$

откуда

$$-\frac{dx}{x} = k dh. \quad (e)$$

Интегрируя последнее выражение, получаем:

$$\ln \frac{x_0}{x} = k(h - h_0),^2 \quad (f)$$

¹ Основание этого столба равно конечно 1 см^2 , так как вычисляется давление, т. е. сила, действующая на единицу поверхности.

² Плотность здесь всюду выражена в граммах веса 1 см^3 . Если плотность выразить в граммах массы 1 см^3 , а давление в дина/см^2 , то уравнение (f) принимает вид:

так как $h_0 = 0$, то

$$\ln \frac{x_0}{x} = kh. \quad (f')$$

Согласно (а):

$$x_0 = kp_0, \quad (a')$$

где x_0 и p_0 — соответственно плотность и давление у поверхности земли. Так как плотность дана в $г/см^3$, то давление надо выразить в $г/см^2$. Подставив соответствующие числовые данные в выражение (а'), находим:

$$k = \frac{0,00129}{76 \cdot 13,6} = 1,25 \cdot 10^{-6}.$$

Решив уравнение (f') относительно $\ln x$, получаем:

$$\ln x = \ln x_0 - kh$$

или

$$\lg x = \lg x_0 - \frac{kh}{2,303}.$$

Следовательно

$$\lg x_{1000} = \lg 0,00129 - \frac{1,25 \cdot 10^{-6}}{2,303} \cdot 100\,000$$

и

$$\lg x_{3000} = \lg 0,00129 - \frac{1,25 \cdot 10^{-6}}{2,303} \cdot 300\,000,$$

откуда

$$x_{1000} = 0,00114 \text{ и } x_{3000} = 0,000887 \text{ г/см}^3.$$

Приняв плотность воздуха у поверхности земли за единицу, находим относительную плотность:

$$\Delta_{1000} = \frac{0,00114}{0,001293} = 0,882, \text{ и } \Delta_{3000} = \frac{0,000887}{0,001293} = 0,686.$$

Пример V. Газообразные продукты горения при выходе из печи в дымовую трубу имеют температуру 1200° , а при выходе из трубы наружу 200° . Во сколько раз уменьшается объем газов при выходе из трубы по сравнению с их объемом при поступлении в трубу?

Решение. Обозначив начальный объем газов через v_1 , конечный через v_2 , находим отношение этих объемов, пользуясь урав-

$$\ln \frac{v_0}{v} = k'g(h - h_0), \quad (g)$$

где g — ускорение силы тяжести.

Заменяв отношение плотностей отношением давлений, получим:

$$\ln \frac{p_0}{p} = k'g(h - h_0). \quad (h)$$

Это соотношение, устанавливающее зависимость давления (или плотности) от высоты, называется гипсометрическим законом.

нением (4), в которое вместо T_1 и T_2 подставляем их числовые значения:

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{1473}{473} = 3,11.$$

Пример VI. Привести объем газа к нормальным условиям, если известно, что при температуре 27° и давлении 1520 мм объем его равен 30 л.

Решение. Воспользовавшись уравнением (8), которому в случае вычисления объема газа при нормальных условиях обычно придают вид:

$$\frac{v_0 p_0}{T_0} = \frac{vp}{T},$$

где v_0 — объем газа при нормальных условиях, $p_0 = 760$ мм или 1 ат (в зависимости от выбранных единиц измерения давления), $T_0 = 273^\circ$, находим:

$$v_0 = \frac{vpT_0}{Tp_0} = \frac{30 \cdot 1520 \cdot 273}{300 \cdot 760} = 54,6 \text{ л.}$$

Пример VII. Зная, что молекулярный вес окиси углерода равен 28, найти ее плотность при нормальных условиях (в граммах на литр) и относительную плотность по воздуху. Плотность воздуха при нормальных условиях 1,293 г/л.

Решение. Так как граммоллекула любого газа занимает при нормальных условиях объем 22,4 л, то плотность CO при 0° и 760 мм, выраженная в граммах на литр:

$$d = \frac{28}{22,4} = 1,25 \text{ г/л,}$$

а относительная плотность по воздуху:

$$\Delta = \frac{1,25}{1,293} = 0,967.$$

Пример VIII. Вычислить универсальную газовую константу R (для одного моля), выразив ее в литр-атмосферах, килограммометрах, малых калориях, эргах и Джоулях на 1° .

Решение. Подставив в выражение (9) вместо p 1 ат, вместо v 22,412 л и вместо T 273° , получаем:

$$R = \frac{1 \cdot 22,412}{273} = 0,082 \frac{\text{л-ат}}{\text{град}}.$$

Выразив давление в килограммах на квадратный метр и объем в кубических метрах, находим значение в килограммометрах на 1° :

$$R = \frac{10\,833 \cdot 0,022412}{273} = 0,8482 \frac{\text{кгм}}{\text{град}}.$$

Так как 1 кал эквивалентна 0,427 кж, то

$$R = \frac{0,8482}{0,427} = 1,986 \frac{\text{кал}}{\text{град}}.$$

Для нахождения R в эргах на 1° давление выразим в динах на квадратный сантиметр ($1 \text{ з} = 981 \text{ дине}$), а объем в кубических сантиметрах:

$$R = \frac{1083,3 \cdot 981 \cdot 22412}{273} = 8,317 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{град}},$$

так как $10^7 \text{ эргов} = 1 \text{ джоуль}$, то $R = 8,317 \frac{\text{джоуль}}{\text{град}}$.

Пример IX. Путем наблюдения взвеси мельчайших частичек гуммигута в воде при помощи микроскопа Перрен нашел, что число частиц в единице объема при 20° и разности высот в $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ см}$ относилось как 100 : 12. Радиус частиц гуммигута был равен $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ см}$, плотность их $d = 1,19 \text{ г/см}^3$. Допустив, что число частиц гуммигута в единице объема убывает с высотой по тому же закону, что и плотность воздуха (пример IV), определить число Авогадро (N).

Решение. Так как отношение плотностей газа равно отношению числа частиц, находящихся в одинаковых объемах, то, приняв $h_0 = 0$, выражение (g) из примера IV можно написать так:

$$\ln \frac{n_0}{n} = kgh, \quad (g')$$

где n_0 и n — число частиц в равных объемах при разности высот h . Ввиду того что k есть плотность вещества, находящегося в идеальном газовом состоянии при данной температуре под давлением, равным 1, то на основании объединенного закона (12) можно написать, приняв $p = 1$:

$$k = \frac{M}{RT},$$

причем R должно быть выражено конечно в эргах.

Подставив полученное для k выражение в (g') и заменив M через $m \cdot N$, где m — масса отдельной частицы, N — число Авогадро находим:

$$N = \frac{RT}{mgh} \ln \frac{n_0}{n} = \lg \frac{n_0}{n} 2,303 \frac{RT}{mgh};$$

подставив данные Перрена, получаем:

$$N = \lg \frac{100}{12} \frac{2,303 \cdot 8,317 \cdot 10^7 \cdot 293}{\frac{4}{3} \cdot \frac{4}{8} \cdot 3,14 (2,1 \cdot 10^{-5})^3 \cdot 0,19 \cdot 981 \cdot 1,1 \cdot 10^{-2}} = 6,5 \cdot 10^{23},$$

где mg — вес частицы в воде, равный

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (d_{\text{гуммигута}} - d_{\text{воды}}) g = \frac{4}{3} \cdot 3,14 (2,1 \cdot 10^{-5})^3 \cdot 0,19 \cdot 981$$

¹ Во многих случаях приближенных вычислений R принимают равным $2 \frac{\text{кал}}{\text{град}}$.

Пример X. 0,3695 г органического вещества с эмпирической формулой $(\text{CH})_x$ занимают в парах при 127° и под давлением 720 мм объем 164 см³. Каков молекулярный вес и рациональная формула этого соединения?

Решение. Подставив в уравнение (13) соответствующие числовые значения, получаем:

$$M = \frac{gRT}{pv} = \frac{0,3695 \cdot 0,082 \cdot 400 \cdot 760}{720 \cdot 0,164} = 78.$$

Таким образом молекулярный вес равен 78, а рациональная формула очевидно C_6H_6 .

Пример XI. Упругость паров воды, насыщающих пространство при $17,5^\circ$, равна 15,0 мм рт. ст. Вычислить, сколько граммов водяного пара заключается при указанной температуре в 1 м³ воздуха, насыщенного парами воды.

Решение. Так как упругость насыщенного пара не зависит от того, испаряется ли вещество в вакуум или в атмосферу другого газа (например в воздух), то решение поставленной задачи сводится к отысканию весового количества водяного пара, которое под давлением в 15 мм занимает при $17,5^\circ$ объем в 1 м³. Решив уравнение (12) относительно g и подставив соответствующие числовые значения (выразив объемы в литрах, а давления в атмосферах), получаем:

$$g = \frac{15 \cdot 1000 \cdot 18}{760 \cdot 0,082 \cdot 290,5} = 14,9 \text{ г.}$$

Пример XII. Сухой воздух, объем которого, измеренный при 15° и давлении 740 мм, оказался равным 2,88 л, был пропущен через ацетон при температуре 20° , причем вес ацетона уменьшился на 2,206 г. Вычислить упругость насыщенных паров ацетона при 20° .

Решение. Объем воздуха при пропускании через ацетон увеличился благодаря двум причинам: нагреванию от 15 до 20° и насыщению парами ацетона. Изменение объема, происходящее благодаря нагреванию, вычисляется по уравнению (4):

$$v_{20} = \frac{2,88 \cdot 293}{288} = 2,93 \text{ л.}$$

Таким образом если бы воздух, проходя через ацетон, только нагрелся до 20° , его объем был бы 2,93 л, но так как он одновременно насытился парами ацетона, находясь все время под давлением 740 мм, то объем его увеличился еще больше. Обозначим этот объем через v . Одновременно с увеличением объема парциальное давление воздуха уменьшилось до $740 - p$, где p — упругость пара ацетона при 20° .

Очевидно

$$\frac{v}{2,93} = \frac{740}{740 - p} \quad (a)$$

С другой стороны, на основании объединенного закона Бойля-Мариотта—Гей-Люссака

$$v \cdot p = \frac{2,206}{58,05} \cdot 0,082 \cdot 293 \cdot 760. \quad (b)$$

Разделив (b) на (a), получаем:

$$p \cdot 2,93 = \frac{2,206 \cdot 0,082 \cdot 293 \cdot 760 (740 - p)}{58,05 \cdot 740}$$

и находим

$$p = 179,4 \text{ мм}^1.$$

Пример XIII. 0,0248 г NaHCO_3 , помещенные в колбу, которая погружена в расплавленный свинец (температура 327°), полностью разлагаются по уравнению: $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ и создают избыточное давление, равное 12,5 мм. В том же самом приборе 0,0212 г кристаллического медного купороса, отщепляя кристаллизационную воду, создают избыточное давление в 17,9 мм. Найти формулу кристаллогидрата CuSO_4 .

Решение. Из уравнения диссоциации NaHCO_3 :



видно, что 1 моль NaHCO_3 дает 1 моль газов. Следовательно 0,0248 г NaHCO_3 , молекулярный вес которого равен 84, дают при разложении 0,0002952 моля газов (0,0248 : 84).

Так как медный купорос нагревался в том же сосуде и до той же температуры, то число молей водяного пара, получившегося при его разложении, очевидно во столько раз больше 0,0002952 моля, во сколько 17,9 мм больше 12,5. Следовательно оно равно:

$$\frac{0,0002952 \cdot 17,9}{12,5} = 0,000423 \text{ моля, что соответствует } 0,0076 \text{ г.}$$

¹ Пример XII можно решить и другим часто применяемым приемом, если сделать допущение, что пары ацетона могут быть в газообразном состоянии при 20° и давлении 740 мм. Это допущение, конечно, не соответствует действительности, так как при 20° упругость паров ацетона меньше 740 мм и при таком давлении пары должны бы конденсироваться. Фиктивный объем 2,206 г паров ацетона при 20° и 740 мм

$$v_1 = \frac{2,206 \cdot 0,082 \cdot 293 \cdot 760}{58,05 \cdot 740} = 0,9378 \text{ л.}$$

Объем воздуха v_2 при этих условиях, как найдено ранее, равен 2,93 л. Следовательно общий объем смеси паров ацетона и воздуха: $v_1 + v_2 = 2,93 + 0,9378 = 3,8678 \text{ л.}$ Очевидно, что 2,206 г ацетона, распространившись по объему 3,8678 л вместо 0,938 л, уменьшат свое давление с 740 мм до p . По закону Бойля-Мариотта $p = \frac{740 \cdot 0,9378}{3,8678} = 179,4 \text{ мм.}$

Решение, данное выше, имеет то несомненное преимущество, что оно ближе отражает механизм процесса и не содержит допущений, сделанных в только что приведенном решении.

Таким образом навеска в 0,0212 г кристаллического медного купороса содержит 0,0136 г безводного CuSO_4 (0,0212—0,0076) и 0,0076 г H_2O , или в молях: 0,0000852 $\left(\frac{0,0136}{159,64}\right)$ моля безводного CuSO_4 и 0,000423 моля H_2O .

С 1 молем безводного CuSO_4 связано x молей H_2O :

$$x = \frac{0,000423}{0,0000852} = 4,964 \approx 5 \text{ молям.}$$

Таким образом формула кристаллогидрата медного купороса очевидно такова: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Пример XIV. При 17° 43,2 г гремучего газа, полученного электролизом воды, занимают в газгольдере объем 72 л. Каково парциальное давление водорода и кислорода?

Решение. Вычислим общее давление в газгольдере по формуле (10):

$$p = nRT,$$

причем под n здесь надо понимать общее число молей (число молей водорода плюс число молей кислорода). Так как каждые 36 г гремучего газа соответствуют 3 молям (1 моль кислорода = 32 г и 2 моля водорода = 4 г), то 1 моль гремучего газа ($\frac{1}{3}$ моля кислорода и $\frac{2}{3}$ моля водорода) весит 12 г, а всего в газгольдере заключается 3,6 моля гремучего газа (43,2:12). Следовательно общее давление p в газгольдере:

$$p = \frac{3,6 \cdot 0,082 \cdot 290}{72} = 1,190 \text{ ат.}$$

Так как общее давление равно сумме парциальных давлений (14), а парциальное давление каждого компонента пропорционально числу его молей в смеси, то следовательно:

$$p_{\text{O}_2} = \frac{1,190}{3} = 0,397 \text{ ат.}$$

$$p_{\text{H}_2} = p - p_{\text{O}_2} = 1,190 - 0,397 = 0,793 \text{ ат.}$$

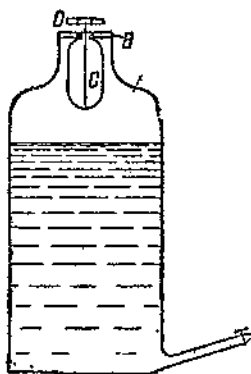


Рис. 2.

Пример XV. Схема прибора, служащего для разбрызгивания жидкостей под давлением, изображена на рис. 2. В прибор A , общий объем которого 20 л, через отверстие B вливают 16 л жидкости, после чего ввинчивают баллончик C с сжатым азотом, объем которого равен 1 л. Азот в баллончике находится под давлением в 121 ат. Для приведения прибора в действие поворачивают рукоятку D , после чего азот распространяется внутри прибора в пространстве, оставшемся свободным от жидкости. Пренебрегая упругостью паров жидкости, определить, под каким давлением выбрасывается жидкость в начале и в конце выпуска ее из прибора.

Решение. Общий объем прибора 20 л, из них 16 л заняты жидкостью, 1 л — баллончиком и 3 л — воздухом под давлением 1 ат. После поворота рукоятки азот, бывший в баллончике под давлением в 121 ат и занимавший объем 1 л, распространится во всем объеме прибора, не занятом жидкостью, т. е. в 4 л, и давление его вследствие этого упадет. По закону Бойля-Мариотта $121 \cdot 1 = p_{N_2} \cdot 4$; откуда

$$p_{N_2} = 30,25 \text{ ат.}$$

В свою очередь воздух, который занимал объем 3 л и упругость которого была 1 ат, займет объем 4 л, вследствие чего упругость его ($p_{\text{возд.}}$) упадет до 0,75 ат.

По закону Дальтона общее давление в приборе p (пренебрегая упругостью паров жидкости) равно:

$$p = p_{N_2} + p_{\text{возд.}} = 30,25 + 0,75 = 31 \text{ ат.}$$

Следовательно первая порция жидкости будет выбрасываться под давлением 30 ат (так как внутреннее давление превышает внешнее на 30 ат). Когда будет разбрызгиваться последняя порция жидкости, смесь азота с воздухом распространится по всему прибору, занимая объем 20 л и давление, которое в этом случае обозначим через $p_{\text{конечн.}}$, упадет:

$$p_{\text{конечн.}} \cdot 20 = 31 \cdot 4; \text{ откуда: } p_{\text{конечн.}} = 6,2 \text{ ат.}$$

Таким образом, последняя порция жидкости выбрасывается под давлением 5,2 ат.

Задачи для решения

Серия I

1. Объем газа под давлением 766 мм равен 274 см³. Каков будет объем под давлением в 0,997 ат при условии, что температура газа не изменится?

2. Литр воздуха при нормальных условиях весит 1,293 г. Сколько весит литр воздуха под давлением в 1,46 ат. рт. ст. при 0°?

3. Объем водорода, измеренный под давлением в 745 мм, равен 150 л. Под каким давлением объем будет равен 110 л, если температура останется неизменной? Ответ дать в атмосферах.

4. Длина барометрической трубки В, изображенной на рис. 3, равна 85 см. Ее поперечное сечение 20 см². Атмосферное давление 750 мм. К трубке В присоединен шар А с воздухом. При помощи крана С трубка может сообщаться с шаром. Давление воздуха внутри шара 770 мм. После поворота крана и соединения шара с трубкой ртуть в последней понизилась на 40 см. Вычислить объем шара.

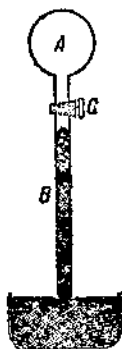


Рис. 3.

5. Сколько шаров-пилотов можно наполнить из 20-литрового баллона с водородом, начальное давление в котором

равно 202 ат? Емкость шара-пилота 250 л, а давление в нем при наполнении должно быть равно 2 ат.

6. В прибор, подобный изображенному на рис. 2, но без баллончика с сжатым газом общей емкостью в 25 л, наливают 20 л жидкости и для создания добавочного давления бросают 382 г твердой углекислоты. Вычислить давление, под которым разбрызгивается жидкость в начале и в конце выпуска, если температура 15°. Растворимость углекислого газа в жидкости и упругостью пара жидкости пренебречь.

7. Объем шарика в манометре Мак-Леода (от *O* до *B*, рис. 1, стр. 13) равен 81,2 см³, радиус капилляра равен 0,006 см. Какому давлению в аппаратуре соответствует отсчет, равный 6,42 см?

8. Неисправный барометр, содержащий воздух, показывал 755 мм, в то время как действительное давление было 765 мм; длина вакуума при этом равнялась 25 мм. Вычислить действительное давление, если отсчет по барометру равен 765 мм.

9. При нормальных условиях плотность водорода 0,0899 г/л. Какому давлению надо подвергнуть водород, чтобы плотность его при 0° достигла 1 г/л?

10. Под каким давлением находится азот, если плотность его (при $t=0^\circ$) 5,625 г/л? Плотность азота при нормальных условиях 1,25 г/л.

11. Во сколько раз давление, производимое на окись углерода, должно превышать давление, под которым находится углекислый газ, чтобы плотности этих двух газов при одинаковой температуре были равны?

12. 24 г кислорода при давлении в 6 ат занимают объем 3 л. Вычислить, какое нужно применить давление, чтобы концентрация кислорода была 0,1 мол/л при условии, что температура останется неизменной.

13. Под давлением в 760 мм и при 0° концентрация метана равна 0,04472 мол/л. Под каким давлением 2 л метана при 0° будут весить 16,0 г?

14. При 9° давление внутри баллона с кислородом было 94 ат. Вычислить, до какой температуры нагрелся кислород в баллоне, если давление достигло 100 ат.

15. При 17° газ занимает объем 580 л. Определить, какой объем газ будет занимать при 32°, при условии что давление останется неизменным.

16. Плотность газообразного хлора при 0° и давлении 760 мм равна 3,220 г/л. Найти плотность хлора, принимая его за идеальный газ, при 27° при том же давлении.

17. Решить поставленный в предыдущей задаче вопрос, имея в виду, что действительный коэффициент расширения хлора 0,003833. Сравнить результаты, полученные при решении задач 16 и 17.

Указание. При решении воспользоваться общей формулой зависимости плотности от температуры:

$$d_t = \frac{d_0}{1 + \beta t},$$

где d_t — плотность при температуре t , d_0 — плотность при 0° , β — коэффициент объемного расширения, t — температура, отсчитанная от 0°C .

18. Показать, что коэффициент объемного расширения газа, если за начальный объем принять его объем при температуре T , равен $\frac{1}{T}$.

19. Открытый сосуд нагрет до 1092° . Какая часть воздуха по весу осталась в нем по сравнению с тем количеством, какое в нем было при 0° ? Распирением сосуда пренебречь.

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

21. Газ при 47° и давлении 720 мм занимает объем 190 см³. Привести объем газа к нормальным условиям.

22. При 28° и давлении 726 мм углекислый газ занимает объем 109,567 л³. Какой объем он займет при 7° и давлении 740 мм?

23. Сероводород при -7° и давлении 730 мм занимает объем 52,888 л. Какому давлению его надо подвергнуть, чтобы при 15° он занял объем 50 л?

24. До какой температуры нужно нагреть углекислый газ, чтобы при давлении 2,08 ат он занял объем 125 л, если при $12,6^\circ$ и давлении 759 мм он занимает объем 250 л?

25. Зная, что молекулярный вес метана равен 16,03, вычислить его плотность в граммах на 1 л при нормальных условиях.

26. По молекулярному весу азота (28,016) вычислить его относительную плотность по воздуху и сравнить полученный результат с экспериментально найденным и равным 0,9673.

27. Преобразованием уравнения (12) получить выражение, позволяющее вычислять плотность веществ, находящихся в идеальном газовом состоянии при различных температурах и различных давлениях по их молекулярным весам.

28. Сколько весят 50 л SO_2 при нормальных условиях? Молекулярный вес SO_2 равен 64,01.

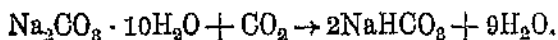
29. Какой объем занимают 700 кг хлористого водорода при нормальных условиях?

30. Вычислить плотность аммиака в граммах на 1 л при 27° и давлении 0,5 ат. Молекулярный вес аммиака равен 17,032.

31. Каков собственный вес водорода, идущего на наполнение деппелина, если объем парасходованного газа при 20° и давлении 730 мм равен 105 000 м³?

32. Сколько литров ацетилена при 17° и давлении 720 мм можно получить из 1,6 кг чистого карбида кальция?

33. 1,5 т кристаллической соды с 2,2% примесей должны быть посредством пропускания CO_2 превращены в двууглекислую соду. Сколько литров CO_2 потребуется для этого, если 1,3 объемных процента пойдут на потери? Температура равна 17° , показание барометра 735 мм. Реакция идет согласно уравнению:



34. Найти значение универсальной газовой постоянной в литр-атмосферах на 1° для 1 моля газа, пользуясь следующими данными. При $14,6^\circ$ и давлении 785 мм 1,32 г закиси азота (N_2O) занимают объем 0,6855 л.

35. На какой высоте плотность воздуха вдвое меньше, чем у поверхности земли, если температуру принять постоянной и равной 0° .

36. Если бы атмосфера состояла из чистого водорода, то на какой высоте плотность ее была бы вдвое меньше, чем у поверхности земли?

37. Допустив, что число коллоидных частиц золота убывает с высотой по гипсометрическому закону, вычислить число Авогадро N на основании следующих данных, полученных в одном из опытов с коллоидным раствором золота при 15° . На двух высотах, разнившихся на 1 мм, число частиц в единице объема было соответственно равно 692 и 108. Плотность золота равна 19,3. Радиус частиц равен 21 $m\mu$.

38. Упругость насыщенного пара бензола при 20° равна 74,7 мм рт. ст. Вычислить, какое весовое количество паров бензола находится в помещении емкостью в 200 m^3 , насыщенном парами бензола при указанной температуре.

39. Сколько граммов серного эфира заключается в 1 л воздуха, насыщенного парами $(C_2H_5)_2O$ при 20° ? Упругость насыщенного пара эфира при указанной температуре равна 442,4 мм, а молекулярный вес его равен 74,08.

40. Упругость пара J_2 при 137° равна 200 мм. Какой объем воздуха, измеренный при 20° и давлении 768 мм, необходимо пропустить над 10 г йода при 137° , чтобы вызвать полную вогонку?

41. 0,044 г кристаллического хлористого бария, помещенные в колбу, которая погружается в расплавленный свинец (с темп. пл. 327°), создают в ней избыточное давление, равное 15,3 мм. Объем колбы при 327° равен 0,888 л. Найти формулу кристаллического хлористого бария.

42. Упругость пара дифосгена $(COCl_2)_2$ при 10° равна 10,83 мм. Найти максимальную концентрацию его паров в миллиграммах на 1 л при указанной температуре.

43. Вычислить максимальную концентрацию паров иприта $[S(CH_2 \cdot CH_2Cl)_2]$ при 25° , если упругость его паров при этой температуре равна 0,1 мм рт. ст. Ответ дать в миллиграммах на 1 л.

44. Сколько граммов хлорпикрина (CCl_3NO_2) выпадет в виде тумана, если 1 m^3 воздуха, насыщенного парами хлорпикрина при 30° , охладить до 15° . Упругости пара хлорпикрина при 30° и 15° соответственно равны 30,8 и 13,9 мм.

45. 5 л азота под давлением 2 ат, 2 л кислорода под давлением 2,5 ат и 3 л углекислого газа под давлением 5 ат перемешаны, причем объем, предоставленный смеси равен 15 л. Вычислить, под каким давлением находится смесь и парциальные давления каждого из газов.

46. Смесь, состоящая из 1,5 моля H_2 , x молей O_2 и 1 моля N_2 , при 20° и давлении 3,204 ат, занимает объем 30 л. Вычислить

¹ Температуру принять постоянной и равной 0°

число молей O_2 в смеси и парциальные давления каждого из газов.

47. Баллон для жидкого хлора изображен на рис. 4. При 20° $\frac{4}{5}$ объема баллона заполнены жидким хлором и $\frac{1}{5}$ — сжатым воздухом под давлением 20 ат. Упругость паров хлора при указанной температуре равна 6,6 ат. Вычислить, под каким давлением будет выбрасываться хлор из баллона в начале выпуска, в тот момент, когда будет выпущена половина всего хлора, и в самом конце выпуска.

48. При определении молекулярного веса эфира по методу В. Майера получены следующие данные: вес эфира 0,0812 г, объем вытесненного воздуха 26,8 см³, высота водяного столба в эвдиометрической трубке 27,5 см, температура комнаты 14° , атмосферное давление 767 мм; упругость водяных паров при 14° равна 11,9 мм. Вычислить молекулярный вес эфира и определить относительную ошибку опыта в процентах.

49. 4,64 г Cl_2 и 4,193 г SO_2 , будучи смешаны при 190° в объеме 2 л, частично вступают в реакцию с образованием SO_2Cl_2 , и давление смеси устанавливается равным 2 ат. Вычислить парциальные давления и концентрации Cl_2 , SO_2 и SO_2Cl_2 при указанных условиях.

50. Под давлением 760 мм и при 400° равновесная смесь: $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ содержит 0,802 моля $COCl_2$, 0,198 моля CO и столько же молей Cl_2 . Вычислить парциальные давления каждого из газов в миллиметрах ртутного столба.

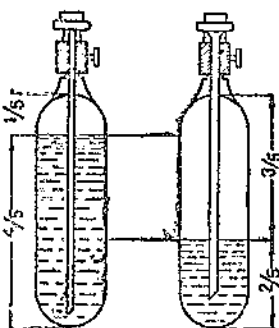


Рис. 4.

2. ТЕРМИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ ГАЗОВ

Если число молей газа до диссоциации обозначить n , степень диссоциации при данных условиях α , число молекул или атомов, на которые распадается одна молекула исходного вещества m , то в состоянии диссоциации число молей исходного вещества, подвергнувшихся распаду, будет равно αn , а число нераспавшихся $n - \alpha n = n(1 - \alpha)$. Так как каждая молекула, претерпевшая диссоциацию, дает m новых молекул, то при распаде αn молей исходного вещества образуется $\alpha n m$ молей продуктов распада. Следовательно общее число молей в состоянии диссоциации равно

$$n(1 - \alpha) + \alpha n m = n(1 - \alpha + \alpha m) = n[1 + \alpha(m - 1)]. \quad (16)$$

Обозначив через i число, показывающее, во сколько раз возросло число молей вследствие диссоциации, получаем:

$$i = \frac{\text{общее число молей в состоянии диссоциации}}{\text{число молей исходного вещества до диссоциации}} = \frac{n[1 + \alpha(m - 1)]}{n} = 1 + \alpha(m - 1). \quad (17)$$

В простейшем, часто встречающемся случае, когда каждая молекула исходного вещества расщепляется на две новые ($m=2$):

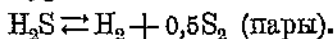
$$i = 1 + \alpha. \quad (18)$$

Из выражения (17) следует, что общее число молей в состоянии диссоциации равно первоначальному, умноженному на i . На основании этого уравнение (10) в применении к газу, находящемуся в состоянии диссоциации, принимает вид:

$$pv = inRT. \quad (19)$$

Подробнее см. Эггерт, стр. 30—32.

Пример I. 1,7 г H_2S при 945° и давлении 1 ат занимают объем 5,384 л. Вычислить степень диссоциации сероводорода, если реакция протекает по уравнению:



Решение. Воспользовавшись уравнением (19) и принимая во внимание, что согласно уравнению реакции $i = 1 + 0,5\alpha$, после подстановки соответствующих числовых значений, находим:

$$pv = (1 + 0,5\alpha) nRT;$$

$$\alpha = \frac{pv}{0,5nRT} - 2 = \frac{1 \cdot 5,384}{0,5 \cdot 0,05 \cdot 0,082 \cdot 1218} - 2 = 0,156$$

или

$$\alpha = 15,6\%.$$

Пример II. При определении молекулярного веса паров вода при 842° и давлении 1 ат он оказался равным 231. Вычислить степень диссоциации паров вода при данных условиях.

Решение. Действительный молекулярный вес M , если известна степень диссоциации, может быть вычислен из данных опыта на основании соотношения:

$$M = \frac{igRT}{pv},$$

получаемого из формулы (13).

Кажущийся молекулярный вес μ подсчитывается из тех же данных опыта без учета диссоциации по уравнению:

$$\mu = \frac{gRT}{pv}.$$

Разделив первое выражение на второе, получаем:

$$\frac{M}{\mu} = i.$$

Так как в нашем случае $i = 1 + \alpha$, то

$$\alpha = \frac{M - \mu}{\mu} = \frac{254 - 231}{231} \approx 0,1 \text{ или } 10\%.$$

1. 2 г фосгена, нагретые до 500° , занимают при давлении в 1 ат объем 1,985 л. Вычислить степень диссоциации фосгена при данных условиях.

2. При давлении в 1 ат и 250° степень диссоциации PCl_5 равна 80%. Вычислить, какой объем займет 1 г PCl_5 , если его нагреть до 250° при давлении в 1 ат.

3. При 2500° и $p=1$ ат H_2O частично диссоциирует на H_2 и O_2 . При этих условиях 10 л H_2O , частично распавшейся и находящейся в равновесии с H_2 и O_2 , весят 0,7757 г. Вычислить степень диссоциации H_2O при указанных условиях.

4. При 627° и давлении в 1 ат SO_3 частично диссоциирует на SO_2 и O_2 . 1 л равновесной смеси при этих условиях весит 0,94 г. Вычислить парциальные давления каждого из газов в смеси, выразив их в долях атмосферы.

5. Молекулярный вес паров вода при давлении в 1 ат и 800° оказался равным 241, а при том же давлении, но при 1027° он равен 212.

Вычислить степень диссоциации α и коэффициент i в обоих случаях.

6. При 70° и атмосферном давлении N_2O_4 на 65,6% диссоциирует по уравнению $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$. Вычислить кажущийся молекулярный вес N_2O_4 при этих условиях.

3. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ

Основная формула молекулярно-кинетической теории идеального газового состояния имеет вид:

$$pV = \frac{1}{3} n m u^2, \quad (20)$$

где p — давление, V — объем, n — число молекул газа в этом объеме, m — масса одной молекулы, u — средняя квадратичная скорость молекул. Если взять 1 моль газа, то формулу можно написать так:

$$PV = \frac{1}{3} N m u^2, \quad (21)$$

где большими буквами, P , V и N , обозначены величины, относящиеся к 1 молю газа. Заметив, что $PV = RT$ и $Nm = M$ — молекулярному весу газа, получаем:

$$RT = \frac{1}{3} M u^2, \quad (22)$$

откуда

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \quad (23)$$

Подробнее см. Эйкен, § 8—16; Эггерт, стр. 65—75. Бродский, том I, стр. 69—78.

Пример I. Воспользовавшись уравнением (23), вычислить среднюю квадратичную скорость молекул кислорода при -100° , при 0° и при $+100^\circ$.

Решение. Подставляя соответствующие величины в выражение (23) (причем поскольку скорость выражается в сантиметрах в секунду, M — в граммах, постольку R должно быть взято в эргах на 1°), находим:

$$u_{-100} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 178}{32}} = 36\,700 \text{ см/сек} = 367 \text{ м/сек};$$

$$u_0 = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 278}{32}} = 46\,100 \text{ см/сек} = 461 \text{ м/сек};$$

$$u_{+100} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,31 \cdot 10^7 \cdot 373}{32}} = 53\,900 \text{ см/сек} = 539 \text{ м/сек}.$$

Задачи для решения

Серия III

1. Вычислить среднюю квадратичную скорость молекул водорода, хлора и углекислого газа при 0° .

2. Найти, при какой температуре средняя квадратичная скорость молекул водорода равна $2\,000 \text{ м/сек}$.

3. Вычислить среднюю квадратичную скорость атомов серебра при $1\,200^\circ$ и сравнить полученное значение с найденной экспериментально О. Штерн величиной, равной $5,6 \cdot 10^4 \text{ см/сек}$.

ГЛАВА II

ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ

I. ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Математическим выражением первого закона термодинамики является уравнение:

$$\dot{U} = A - Q, \quad (1)$$

где U — убыль внутренней энергии системы, A — работа, совершенная системой, Q — количество тепла, полученное системой. Следовательно при пользовании уравнением (1) работа A считается положительной в том случае, когда она совершается системой; количество тепла Q считается положительным, когда оно сообщается системе, и убыль внутренней энергии U считается положительной, когда энергия системы уменьшается.

Само собой разумеется, что при пользовании уравнением (1) необходимо, чтобы все величины, входящие в него (A , U и Q), были выражены в одних и тех же единицах энергии; чаще всего их выражают в калориях.

Подробнее см.: Эггерт, стр. 33—45. Паркинсон и Раковский, стр. 23—31. Эйзен, стр. 57—65. Бродский, том II, стр. 9—14.

Пример I. Найти изменение внутренней энергии при испарении 20 г спирта при температуре его кипения. Скрытая теплота парообразования спирта при его темп. кип. $\lambda = 205 \text{ кал/г}$, удельный объем пара $v = 607 \text{ см}^3/\text{г}$ (объемом жидкости пренебречь).

Решение. На основании выражения для первого закона имеем: $U = 20(1 \cdot 0,607 \cdot 24,2 - 205) = -3806 \text{ кал}$, так как работа расширения, происходящего при постоянном давлении (в данном случае равном 1 ат), равна произведению из давления на прирост объема. Множитель 24,2 введен для перевода литр-атмосферы в калории.

Знак минус в полученном выражении для U показывает, что при данном процессе внутренняя энергия системы увеличилась.

Задачи для решения

Серия IV

1. Найти убыль внутренней энергии при испарении 100 г воды при 20°, приняв, что пары воды подчиняются законам идеальных газов и что объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара. Скрытая теплота парообразования воды $\lambda = 585 \text{ кал/г}$.

2. Элемент Даниэля дает электрический ток, благодаря протекающей в нем реакции: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4\text{aq} = \text{ZnSO}_4\text{aq} + \text{Cu}$; при растворении 1 граммома цинка от элемента можно получить электрическую энергию в количестве 211 500 джоулей. Убыль внутренней энергии при реакции, рассчитанная также на 1 граммом цинка, составляет 50 110 кал. Определить, работает ли элемент с поглощением или с выделением тепла и найти количество его, рассчитав таковое на 1 граммом цинка.

3. Свинцовый аккумулятор дает электрический ток при разрядке благодаря протекающей в нем реакции:



Убыль внутренней энергии при этой реакции составляет 87 200 кал, а количество тепла, поглощаемое аккумулятором извне, равно 5 480 кал, если рассчитать его на 2 моля образующегося в аккумуляторе сернокислого свинца.

Определить совершаемую аккумулятором работу, рассчитав ее также на 2 моля образующегося PbSO_4 .

2. ПРИЛОЖЕНИЕ I ЗАКОНА ТЕРМОДИНАМИКИ К ПРОЦЕССАМ: ИЗОТЕРМИЧЕСКОМУ, АДИАБАТИЧЕСКОМУ, ИЗОХОРИЧЕСКОМУ И ИЗОБАРИЧЕСКОМУ

Изотермическим процессом называется процесс, протекающий при постоянной температуре.

Для идеального газа уравнением изотермы является:

$$pv = \text{const}, \quad (2)$$

где p и v соответственно давление и объем данной массы газа.

Работа при изотермическом процессе расширения идеального газа, численно равная количеству тепла, полученному газом при расширении, вычисляется по уравнению:

$$A = Q = nRT \ln \frac{v_2}{v_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (3)$$

где A — работа, Q — количество тепла, n — число молей газа, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, v_1 и p_1 — объем и давление до расширения, v_2 и p_2 — объем и давление после расширения.

Адиабатическим процессом называется такой, при котором между системой и окружающей средой тепловой обмен не имеет места.

Для идеального газа уравнением адиабаты является:

$$pv^\gamma = \text{const}, \quad (4_1)$$

или

$$Tv^{\gamma-1} = \text{const}, \quad (4_2)$$

или

$$T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const}. \quad (4_3)$$

Работа при адиабатическом процессе расширения идеального газа, численно равная убыли внутренней энергии газа, может быть вычислена в зависимости от условий задачи по нижеприведенным формулам:

$$A = U = nC_v(T_1 - T_2); \quad (5_1)$$

$$A = U = \frac{nRT_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{v_1^{\gamma-1}}{v_2^{\gamma-1}} \right); \quad (5_2)$$

$$A = U = \frac{nRT_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{p_2^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}}{p_1^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \right); \quad (5_3)$$

$$A = U = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{\gamma - 1}, \quad (5_4)$$

где U — убыль внутренней энергии газа, C_v — молекулярная теплоемкость газа при постоянном объеме, T_1 и T_2 — абсолютные температуры газа до и после расширения, $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ — отношение теплоемкостей газа при постоянном давлении и при постоянном объеме, остальные обозначения те же, что и выше.

Изохорическим процессом называется процесс, протекающий при постоянном объеме. Уравнением изохоры является:

$$v = \text{const.} \quad (6)$$

Количество тепла, получаемое газом при изохорическом процессе, идущее на увеличение его внутренней энергии, может быть подсчитано по следующим уравнениям:

$$Q = -U = nC_v(T_2 - T_1), \quad (7_1)$$

или

$$Q = -U = \frac{nC_v T_1}{p_1} (p_2 - p_1). \quad (7_2)$$

Работа при изохорическом процессе:

$$A = 0. \quad (8)$$

Изобарическим процессом называется процесс, протекающий при постоянном давлении. Уравнением изобары является:

$$p = \text{const.} \quad (9)$$

Количество тепла, получаемое газом при изобарическом процессе, может быть подсчитано по следующим уравнениям:

$$Q = A - U = nC_p(T_2 - T_1) \quad (10_1)$$

или

$$Q = A - U = \frac{nC_p T_1}{v_1} (v_2 - v_1). \quad (10_2)$$

Работа при изобарическом расширении газа подсчитывается по уравнению:

$$A = p(v_2 - v_1), \quad (11_1)$$

или

$$A = nR(T_2 - T_1). \quad (11_2)$$

Подробнее см. Эггерт, стр. 42—46; Эйлен, стр. 66—69. Бродский, том II, стр. 14—16.

Пример I. Подсчитать в калориях, джоулях и эргах тепло, поглощенное при изотермическом расширении при $15^\circ 50'$ 5 г кислорода от нормального давления до объема в 100 л.

Решение. По формуле (3) для работы изотермического расширения имеем:

$$Q = nRT \lg \frac{v_2}{v_1};$$

определяем первоначальный объем газа по формуле Клапейрона:

$$v_1 = \frac{nRT}{p_1} = \frac{50 \cdot 0,082 \cdot 288}{32} \text{ л},$$

следовательно

$$Q = \frac{50}{32} \cdot 1,985 \cdot 288 \cdot 2,3 \lg \frac{100}{\frac{50}{32} \cdot 0,082 \cdot 288} = 891 \text{ кал},$$

или

$$Q = \frac{50}{32} \cdot 8,3 \cdot 288 \cdot 2,3 \lg \frac{100}{\frac{50}{32} \cdot 0,082 \cdot 288} = 3728 \text{ джоулей},$$

или

$$Q = \frac{50}{32} \cdot 8,3 \cdot 10^7 \cdot 288 \cdot 2,3 \lg \frac{100}{\frac{50}{32} \cdot 0,082 \cdot 288} = 3,728 \cdot 10^{10} \text{ эргов}.$$

Пример II. 5 г N_2 , взятых при 0° и давлении в 2 ат, расширяются адиабатически до давления в 0,2 ат. Найти температуру после расширения и величину совершенной работы.

Решение. Согласно формуле (4₃) можно написать:

$$T_1^{\gamma} p_1^{1-\gamma} = T_2^{\gamma} p_2^{1-\gamma},$$

откуда

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

и

$$T_2 = 273 \cdot 10^{-\frac{0,4}{1,4}} = 141,4^\circ K,$$

так как для двухатомного газа $\gamma = 1,4$.

Работу определяем по формуле (5₃), имеем:

$$A = \frac{5 \cdot 1,985 \cdot 273}{28 \cdot 0,4} \left(1 - 0,1^{\frac{0,4}{1,4}} \right) = 116,7 \text{ кал.}$$

Пример III. В закрытом сосуде находится 10 г кислорода при давлении 0,5 ат и при температуре 17°. После нагревания давление в сосуде повысилось до 4 ат. Какое количество тепла сообщено газу. До какой температуры нагрелся газ?

Решение. Согласно формуле (7₃) имеем:

$$Q = \frac{\frac{10}{32} \cdot 5 \cdot 290 (4 - 0,5)}{0,5} = 3172 \text{ кал,}$$

где

$$C_v^{O_2} = 5 \text{ кал/мол.}$$

Искомую температуру находим по формуле Гей-Люссака:

$$T_2 = T_1 \frac{p_2}{p_1}; T = 290 \cdot 8 = 2320^\circ \text{ K.}$$

Пример IV. 3 г водорода находятся под давлением в 5 ат при 0°. После расширения при постоянном давлении газ занял объем в 15 л. Определить совершенную работу и количество полученного газом тепла.

Решение. Совершенная газом работа согласно формуле (11₁)

$$A = 5 \left(15 - \frac{3}{2} \cdot \frac{0,082 \cdot 273}{5} \right) = 41,42 \text{ л·ат.}$$

Количество полученного тепла согласно формуле (10₁):

$$Q = \frac{3}{2} \cdot 7 \left(\frac{15 \cdot 5 \cdot 2}{3 \cdot 0,082} - 273 \right) = 3536 \text{ кал,}$$

так как согласно уравнению Клапейрона

$$T_2 = \frac{pv_2}{nR} = \frac{5 \cdot 15 \cdot 2}{3 \cdot 0,082}.$$

Задачи для решения

Серия V

1. Какое количество тепла выделится при изотермическом сжатии 10 л идеального газа, взятого при 27° и давлении в 1 ат, если объем его уменьшится в 10 раз?

2. До какого значения поднимется температура 10 л идеального газа, взятого при 27° и давлении в 1 ат при адиабатическом сжатии его до $\frac{1}{10}$ доли его объема, и чему будет равна затраченная на это сжатие работа, если

$$1) \gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,66 \text{ и } 2) \gamma = 1,4.$$

3. Найти: 1) работу в эргах, необходимую для сжатия 60 г O_2 изотермически от объема в 20 л до объема в 1 л при 15° и 2) количество работы, совершенной данным газом, если он снова расширится до прежнего объема адиабатически.

4. Некоторое количество кислорода, взятого при 0° , сжимается адиабатически до половины своего объема, затем охлаждается при постоянном давлении до 17° и снова расширяется адиабатически в 3 раза. Каковы температуры непосредственно после адиабатического сжатия и расширения?

5. Компрессор должен подавать 15 л воздуха под давлением в 12 ат при 15° в 1 мин. Какой объем воздуха при этой температуре и давлении в 1 ат должен он засасывать в 1 мин? Какое количество воды, взятой при 10° , должно проходить через холодильник компрессора, чтобы поддерживать температуру в 15° ?

6. Температура воспламенения гремучего газа была найдена при помощи адиабатического сжатия газа. В одном из опытов уменьшение объема с 377 до 30,2 см³ имело своим следствием взрыв. Приняв начальную температуру равной 18° и начальное давление равным 1 ат, найти температуру взрыва и давление в момент взрыва.

7. (См. задачу 6). В другом опыте начальная температура была 100° , начальное давление также 1 ат. Взрыв наступил при изменении объема с 377 до 56 см³. Найти температуру и давление в момент взрыва.

8. Найти работу при адиабатическом расширении газа от объема в 1 л при давлении в 10 ат до давления в 1 ат ($\gamma = 1,2$).

9. Газ занимает объем в 5 л при 27° ; после адиабатического расширения он занял объем в 6,02 л при 5° . Найти C_p и C_v , приняв газ за идеальный.

10. 4 г водорода занимают при 180° объем в 3 л. Определить работу при изотермическом расширении до объема в 3,2 л.

11. Температура 2 м³ водорода, находящегося в закрытом сосуде, равна 20° , давление 2 ат. После нагревания давление повысилось до 10 ат. Сколько сообщено тепла и чему стала равной температура?

12. Взято 0,5 м³ кислорода при 20° и давлении 740 мм. После нагревания газ, расширяясь при постоянном давлении, занял объем 3 м³. Определить совершенную работу и затраченное тепло.

3. ВЫЧИСЛЕНИЕ СРЕДНЕЙ И ИСТИННОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ

Следует различать: среднюю удельную теплоемкость, т. е. количество тепла, необходимое в среднем для нагревания 1 г вещества на 1° в данном температурном интервале

$$\bar{c} = \frac{Q}{m(t_2 - t_1)}, \quad (12)$$

и истинную удельную теплоемкость при данной температуре, являющуюся пределом, к которому стремится средняя теплоемкость при уменьшении температурного интервала до нуля

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dt}, \quad (12_1)$$

Следовательно для нагревания m г вещества от температуры t_1 до t_2 можно написать:

$$Q = m \int_{t_1}^{t_2} c dt, \quad (13)$$

где Q — количество тепла, m — масса тела, c — его истинная удельная теплоемкость. Этот интеграл может быть решен, если известна зависимость теплоемкости вещества от температуры. Эта зависимость может быть во многих случаях передана выражением:

$$c = a + bt + ct^2; \quad (14)$$

уравнение (13) может быть написано также в виде:

$$Q = m \int_{t_1}^{t_2} c dt = m\bar{c}(t_2 - t_1), \quad (15)$$

где $\bar{c}$ так называемая средняя теплоемкость в интервале температур от t_1 до t_2 . Полагая в последнем уравнении $t_1 = 0$ и $t_2 = t$, мы можем написать:

$$c = \frac{d(ct)}{dt}. \quad (16)$$

Это уравнение дает нам возможность находить истинное значение теплоемкости по величине средней теплоемкости. Обратно, среднее значение теплоемкости может быть вычислено из значения истинной по уравнению (15) следующим образом:

$$\bar{c} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} c dt. \quad (17)$$

Подробнее см. Паркинсон-Раковский, стр. 15 — 23.

Пример 1. Найти среднее значение удельной теплоемкости железа в интервалах температур от 100 до 200°, если выражение для величины его истинной удельной теплоемкости имеет вид:

$$c = 0,11012 + 0,00506t + 0,000164t^2$$

(справедливо в интервале 0 — 660°).

Решение. Согласно формуле 17

$$\bar{c} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} (0,11012 + 0,04506 t + 0,06164 t^2) dt;$$

$$\bar{c} = \frac{t_2}{t_2 - t_1} [0,11012 t + 0,04253 t^2 + 0,07547 t^3];$$

$$\bar{c} = \frac{0,11012(200 - 100) + 0,04253(200^2 - 100^2) + 0,07547(200^3 - 100^3)}{100};$$

$$\bar{c} = 0,1215 \text{ кал/г.град.}$$

Пример II. Среднее значение молекулярной теплоемкости при постоянном объеме для углекислого газа дается выражением:

$$\bar{C}_v^{\text{CO}_2} = 5,106 + 0,00334 T - 7,35 \cdot 10^{-7} T^2.$$

Каково значение истинной молекулярной теплоемкости при постоянном давлении при 0°?

Решение. Для среднего значения молекулярной теплоемкости CO_2 при постоянном давлении можно написать, так как $C_p = C_v + 2$:

$$\bar{C}_p = 5,106 + 2 + 0,00334 T - 7,35 \cdot 10^{-7} T^2,$$

но

$$C_p = \frac{d(\bar{C}_p T)}{dT} \text{ (формула 16).}$$

Следовательно

$$C_p = 7,106 + 0,00668 T - 2,205 \cdot 10^{-6} T^2.$$

При $T = 273$ имеем:

$$C_p = 7,106 + 1,824 - 0,1644 = 8,766 \text{ кал/мол.град.}$$

Пример III. Истинная удельная теплоемкость при постоянном давлении для CO_2 имеет следующие значения:

t	0°	100°	200°
c_p	0,1952	0,2169	0,2387

Найти: 1) формулу для истинной молекулярной теплоемкости в пределах от 0 до 200°, 2) среднюю молекулярную теплоемкость между 100 и 200° К; 3) количество тепла, отдаваемое при охлаждении 1 моля CO_2 от 200 до 0° при постоянном давлении.

Решение. 1) Воспользовавшись методом средних значений¹ и представляя истинную теплоемкость функцией вида $c = a + bt$, можно написать:

$$0,1952 = a \text{ и } 0,2169 + 0,2387 = 2a + b(100 + 200)$$

¹ О методе средних значений см. Рабочая книга по математике для высших технических учебных заведений, под ред. Хинчина, второй концентр, стр. 41—53, ГИТИ, 1931 или Партингтон, Высшая математика для химиков, стр. 121—126, Ленхимсектор ГИТИ, 1931.

или

$$a = 0,1952 \text{ и } 0,4556 = 2a + 300b,$$

Определяя a и b , имеем:

$$b = 2,173 \cdot 10^{-4} \text{ и } a = 0,1952,$$

откуда для истинной удельной теплоемкости получаем;

$$c_p = 0,1952 + 2,173 \cdot 10^{-4} t,$$

а для истинной молекулярной теплоемкости

$$C_p = 44 (0,1952 + 2,173 \cdot 10^{-4} t) = 8,6 + 0,00956 t.$$

2) Для средней молекулярной теплоемкости между -73 и -173° имеем:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{100} \int_{-173}^{-73} (8,6 + 0,00956 t) dt = 7,42 \text{ кал/мол.град.}$$

3) Искомое количество тепла:

$$Q = \int_0^{200} (8,6 + 0,00956 t) dt = 1911 \text{ кал.}$$

Задачи для решения

Серия VI

1. Средняя теплоемкость меди дается выражением $0,0939 + 0,0,1778 t$ (между 15° и температурой ее плавления 1065°). Найти все тепло, которое отдает 1 кг расплавленной меди, если его охладить от температуры плавления до 15° . Скрытая теплота плавления $r = 43 \text{ кал/г.}$

2. Тепло, выделяющееся при остывании 1 г платины от T до T_0 , дается выражением $Q = 0,031590 (T - T_0) + 2,9234 \cdot 10^{-6} (T^2 - T_0^2)$. Найти выражение для средней теплоемкости между температурами T и T_0 , а также выражение для истинной теплоемкости при температуре T и подсчитать ее значение при 30° .

3. Истинная удельная теплоемкость ртути дается выражением $c = 0,03536 - 0,0,69 t$. Найти теплоту, идущую на нагревание 50 г ртути от 0 до 357° .

4. Истинные удельные теплоемкости ряда металлов могут быть выражены следующими уравнениями:

$$\text{Для Cu} - c = 0,092 + 0,0,2125 t;$$

$$\text{" Pb} - c = 0,0297 + 0,0,1358 t;$$

$$\text{" Zn} - c = 0,0907 + 0,0,444 t;$$

$$\text{" Cd} - c = 0,0546 + 0,0,2367 t.$$

Подсчитать величины средних теплоемкостей в интервале $0 - 100^\circ$.

5. Газы, выходящие из печи при 230° и нормальном давлении,

имеют состав по объему: 8% CO_2 , 4% CO , 8% O_2 и 80% N_2 . Найти тепло, уносимое 1 м³ газа, имеющим температуру 230° (отнесенное к стандартной температуре 15°), приняв для $C_p^{\text{CO}_2}$ данные из примера III, а для O_2 , N_2 и CO — $C_p = 6,5 + 0,001T$.

6. Истинная удельная теплоемкость железа при 100° равна 0,1124, средняя в интервале от 0 до 100° — 0,1089. Найти зависимость истинной удельной теплоемкости от температуры, выразив ее линейным уравнением.

7. Истинная удельная теплоемкость этилового спирта дается выражением $c = 0,5394 + 0,001698t$. Найти значение средней теплоемкости в пределах от 0 до 78°.

8. Истинная удельная теплоемкость алюминия имеет в зависимости от температуры следующие значения:

0°	18°	100°	160°	283°
0,2096	0,2144	0,2227	0,2250	0,2391

Выразить линейным уравнением зависимость от температуры: 1) истинной удельной теплоемкости, 2) средней удельной теплоемкости в этих интервалах температуры. Кроме того найти значение истинной удельной теплоемкости при $t = 200^\circ$.

4. ЗАКОН ГЕССА

Если система переходит из одного состояния в другое двумя различными путями, причем A и Q представляют собой совершенную работу и полученное тепло на одном пути, а A' и Q' соответственно на другом, то

$$U = A - Q = A' - Q', \quad (18)$$

так как убыль внутренней энергии не зависит от пути, по которому протекает превращение.

Для процессов изохорического и изобарического на основании уравнения (18) в этом случае можно написать:

$$Q = Q',$$

ибо для изохорического процесса $A = A' = 0$, а для изобарического $A = A'$. Если теперь для изобарического и изохорического процессов общее количество тепла Q разделить на части: $q_1, q_2, \dots$ и т. д., соответственно промежуточным процессам, то можно написать:

$$q_1 + q_2 + \dots = q'_1 + q'_2 + \dots, \quad (19)$$

что представляет собой математическое выражение закона, известного под названием закона Гесса. По закону Гесса *теплота химической реакции зависит только от природы начальных и конечных веществ, участвующих в реакции, и от их физического состояния и не*

зависит от пути, по которому реакция протекает¹. При термохимических расчетах обычно считают положительным тепло, выделенное при реакции. Мы будем обозначать его через W . Следует заметить, что при таком способе обозначения $W = -Q$ (в выражении первого закона). Обычно различают величину теплового эффекта реакции, протекающей при постоянном объеме W_v и при постоянном давлении W_p .

На основании первого закона для реакции, протекающей при постоянном объеме:

$$U = -Q = W_v, \quad (20)$$

так как в этом случае внешняя работа равна нулю, и тепловой эффект равен убыли внутренней энергии, а для реакции, протекающей при постоянном давлении,

$$U = A - Q = A + W_p, \quad (21)$$

где A представляет собой работу изменения объема при реакции.

Если мы будем пренебрегать объемами участвующих в реакции твердых и жидких тел, то работа расширения при реакции будет равна RT на каждую появляющуюся лишнюю граммолекулу газа, так как изменение объема происходит в рассматриваемом случае изобарически. Например для реакции: $n_1 C_1 + n_2 C_2 = n_3 C_3 + n_4 C_4$, где все продукты газообразны:

$$A = [n_3 + n_4 - (n_1 + n_2)] RT$$

или

$$A = \sum n RT.$$

Следовательно

$$W_v = U = W_p + \sum n RT, \quad (22)$$

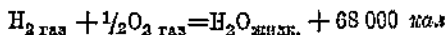
где $\sum n$ увеличение числа молей веществ в газообразном состоянии, происшедшее в результате реакции.

Для подсчета величины $\sum n$ надо взять число молей веществ в газообразном состоянии, стоящих в левой части уравнения со знаком минус, а стоящих в правой — со знаком плюс².

Подробнее см. Эггерт, стр. 349—356; Эйкен, стр. 297—299; Каблуков, Термохимия, стр. 117—119; Бродский, том II, стр. 16, 17 и 47—66.

¹ Поэтому при писании термохимических уравнений, строго говоря, необходимо указывать агрегатное состояние участвующих в реакции веществ.

Так например уравнение



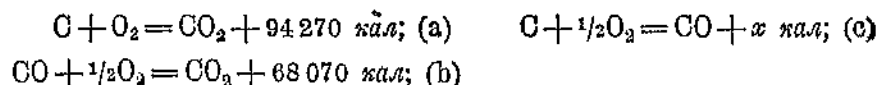
дает значение теплоты образования жидкой воды из газообразного водорода и кислорода.

В большинстве случаев агрегатное состояние реагирующих веществ не вызывает сомнений; в силу этого, чтобы не загромождать текста излишними обозначениями, мы будем удерживать таковые лишь в тех случаях, когда их отсутствие может повести к недоразумению.

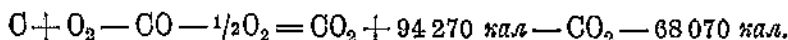
² В дальнейшем тепловой эффект при $p = \text{const}$ будет обозначаться просто через W , а при $v = \text{const}$ — через U .

Пример I. Теплота сгорания углерода (β -графита) в CO_2 равна 94 270 кал/мол (при $p = \text{const}$ и $t = 17^\circ$), а теплота сгорания окиси углерода в CO_2 при тех же условиях равна 68 070 кал/мол. Найти теплоту образования окиси углерода при $p = \text{const}$ и 17° и при $v = \text{const}$ и 17° .

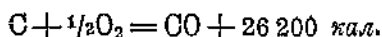
Решение. Закон Гесса позволяет вычислить теплоты промежуточных реакций, оперируя с уравнениями химических реакций, так же как с обычными алгебраическими уравнениями. Для решения задач по закону Гесса поступаем следующим образом: переписываем данные уравнения в ряд, а искомое для ясности пишем в стороне от данных:



Смотрим, какое алгебраическое действие надо совершить, чтобы из данных уравнений получить искомое; в нашем случае необходимо из уравнения (a) вычесть уравнение (b). Произведя вычитание, имеем:

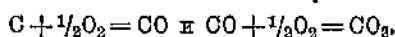


Приводя подобные члены и делая необходимые преобразования, получаем:



Следовательно искомое x в уравнении (c), т. е. теплота образования CO из элементов, равно 26 200 кал/мол.

Примечание. Обратит внимание на то, что ход решения поставленной задачи основан на следующем умозаключении: мы мысленно проводим одну и ту же реакцию двумя путями; первый путь — непосредственное окисление углерода в CO_2 согласно уравнению: $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$; второй путь — сначала углерод окисляется до CO , а затем CO окисляется до CO_2 :



Отсюда согласно закону Гесса теплота первого процесса равна сумме теплот второго и третьего, или теплота искомого процесса (второго) равна разности теплот между первым и третьим; отметим на основании вышеизложенного, что вообще теплота образования какого-либо соединения из элементов равна разности между теплотами сгорания образующих его элементов и теплотой сгорания самого соединения.

Для теплового эффекта этой реакции при постоянном объеме имеем:

$$U = W_p + \sum nRT.$$

В нашем случае:

$$\sum n = 1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2},$$

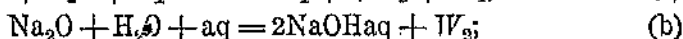
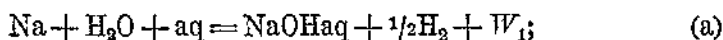
следовательно

$$U = 26\,200 + \frac{1}{2} \cdot 2 \cdot 290 = 26\,490 \text{ кал/мол}.$$

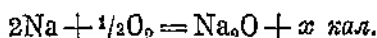
Пример II. При растворе 10 г металлического натрия в воде выделяется 18 800 кал, а при растворении 20 г окиси натрия выделяется 20 400 кал. В обоих случаях вода берется в большом избытке.

Какова теплота образования окиси натрия из элементов? Теплота образования жидкой воды из элементов равна 68 000 кал/мол.

Решение. Согласно данным задачи мы имеем следующие уравнения:



Искомое уравнение



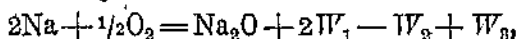
В написанных уравнениях знак аq показывает, что вода взята в избытке; выражение NaOHaq следует понимать как разбавленный раствор NaOH в воде.

Величины W_1 , W_2 , W_3 должны быть рассчитаны на 1 моль, т. е.

$$W_1 = \frac{18\,800 \cdot 23}{10} = 43\,200 \text{ кал,}$$

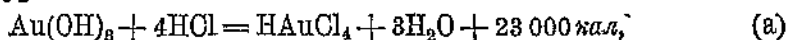
$$W_2 = \frac{20\,400 \cdot 62}{20} = 63\,200 \text{ кал и } W_3 = 68\,000 \text{ кал.}$$

Легко видеть, что в результате умножения уравнения (a) на 2, сложения с ним уравнения (c) и вычитания уравнения (b) мы приходим к равенству:

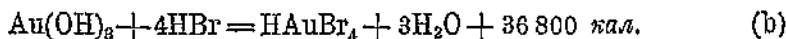


т. е. величина теплоты образования окиси натрия из элементов $x = 2W_1 - W_2 + W_3 = 2 \cdot 43\,200 - 63\,200 + 68\,000 = 91\,200 \text{ кал/мол.}$

Пример III. Гидрат окиси золота растворяется в соляной кислоте согласно уравнению:

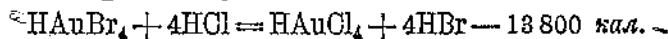


а в бромистоводородной кислоте — согласно аналогичному уравнению:



При смешении 1 моля HAuBr_4 с 4 молями HCl поглощается 510 кал. Какой процент золотобромистоводородной кислоты превращается при этом в золотохлористоводородную?

Решение. Путем вычитания из уравнения (a) уравнения (b) мы приходим к равенству:



Это значит, что в условиях нашей задачи полному превращению золотобромистоводородной кислоты в золотохлористоводородную должно соответствовать поглощение 13 800 кал, следовательно в данном случае превращается

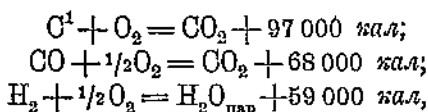
$$x = \frac{510}{13\,800} = 3,7\% \text{ золотобромистоводородной кислоты.}$$

1. Теплоты образования жидкой воды и двуокиси углерода из элементов при 17° и $p = \text{const}$ соответственно равны: 68 360 и 94 270 кал/мол; теплота сгорания метана при тех же условиях 211 930 кал/мол. Найти теплоту образования метана из элементов при 17° : 1) при $p = \text{const}$, 2) при $v = \text{const}$.

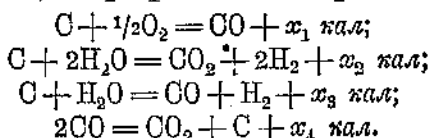
2. Теплота сгорания жидкого бензола при 17° и $p = \text{const}$ 783 400 кал/мол. Теплота сгорания ацетилена при тех же условиях 312 400 кал/мол. Найти теплоты образования бензола и ацетилена из элементов, а также теплоту образования бензола из ацетилена а) при 17° и $p = \text{const}$, б) при 17° и $v = \text{const}$.

Теплота образования CO_2 и H_2O из элементов см. задачу 1.

3. Воспользовавшись следующими приближенными данными для теплот реакций при 0° и $p = \text{const}$:

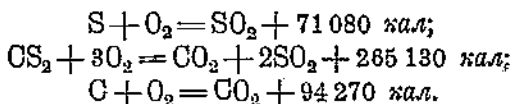


найти теплоты реакций при $p = \text{const}$ и при 0° :



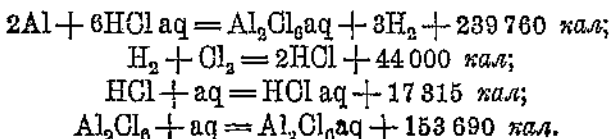
4. Теплота образования этилена C_2H_4 при 17° и $p = \text{const}$ равна — 20 540 кал/мол. Какова теплота сгорания этилена при этих условиях, а также при 17° и $v = \text{const}$? Теплоты образования CO_2 и H_2O см. задачу 1.

5. Найти теплоту образования сероуглерода из следующих данных:



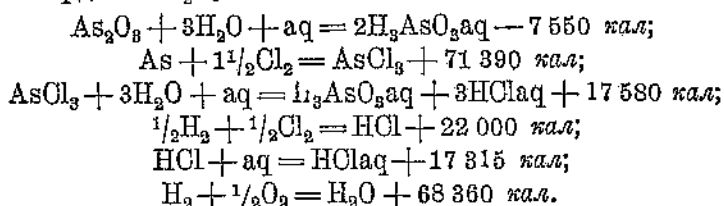
6. Теплота образования Fe_2O_3 из элементов равна 195 600 кал/мол, а теплота образования Al_2O_3 из элементов 392 600 кал/мол. Найти теплоту восстановления 1 моля Fe_2O_3 с помощью металлического алюминия.

7. На основании следующих данных подсчитать теплоту образования безводного Al_2Cl_6 из элементов:

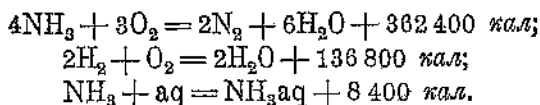


¹ Аморфный углерод.

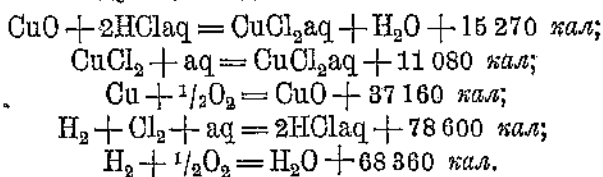
8. На основании следующих данных подсчитать теплоту образования твердого As_2O_3 из элементов:



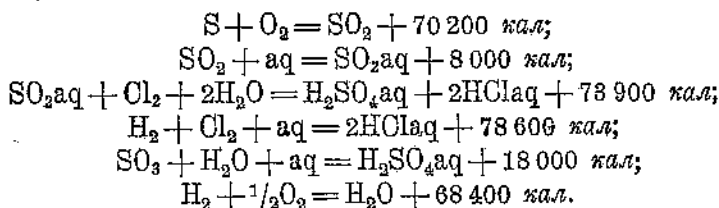
9. На основании следующих данных подсчитать теплоту образования из элементов: 1) газообразного аммиака, 2) водного раствора аммиака:



10. Подсчитать теплоту образования безводной CuCl_2 из элементов, пользуясь следующими данными:



11. Найти теплоту образования SO_3 из элементов, пользуясь следующими данными:



12. Теплота реакции нейтрализации соляной кислоты едким натром равна 13780 кал, а монохлоруксусной кислоты CH_2ClCOOH тем же едким натром 14280 кал. При прибавлении к раствору, содержащему один эквивалент монохлоруксуснокислого натрия, одного эквивалента HCl поглощается 455 кал. Какая часть взятой соли при этом разлагается?

13. Теплота нейтрализации азотной кислоты едким натром равна 13680 кал, а дихлоруксусной кислоты CHCl_2COOH тем же едким натром 14830 кал.

Если прибавить 1 эквивалент NaOH к разбавленному раствору, содержащему по 1 эквиваленту HNO_3 и CHCl_2COOH , то выделяется 13960 кал. В каком отношении основание распределяется между данными кислотами?

14. Теплоты нейтрализации NaOH и NH_4OH соляной кислотой соответственно равны 13680 и 12270 кал/мол. Какая теплота дис-

социации NH_4OH , если его рассматривать в растворе практически совершенно недиссоциированным?

15. Теплоты нейтрализаций соляной, уксусной и масляной кислот едким натром соответственно равны 13 680, 13 400 и 13 800 кал/мол. Каковы теплоты диссоциации уксусной и масляной кислот, если их рассматривать в водном растворе практически совершенно недиссоциированными?

16. Теплоты растворения MgSO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ соответственно равны 20 280, 13 300 и —3 800 кал/мол. Какова теплота гидратации (присоединения молекул воды) при переходе MgSO_4 в $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MgSO_4 в $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$?

17. Теплота растворения BaCl_2 равна 2 070 кал/мол, а теплота гидратации этой соли при переходе в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ равна 6 970 кал/мол. Какова теплота растворения $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$?

18. Найти теплоту перехода ромбической серы в моноклиническую, если теплота сгорания ромбической серы 71 113 кал/г-ат, а теплота сгорания моноклинической 71 725 кал/г-ат.

19. Теплоты сгорания аморфного углерода, графита и алмаза соответственно равны 97 800, 94 800 и 94 480 кал/г-ат. Найти теплоту превращения: 1) аморфного углерода в графит, 2) аморфного углерода в алмаз и 3) графита в алмаз.

20. Найти разницу между теплотами сгорания антрацена $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ при постоянном давлении и при постоянном объеме (температура 17°).

21. Теплота образования ZnCl_2aq из элементов равна 114 800 кал/мол, а теплота образования CuCl_2aq из элементов равна 62 700 кал/мол. Найти теплоту реакции:



22. Доказать, что значения теплового эффекта для реакции образования сероводорода из газообразного водорода и твердой серы при постоянном давлении и при постоянном объеме одинаковы.

23. Теплота сгорания бензойной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ при 17° и при $p = \text{const}$ равна 772 100 кал/мол. Теплоты образования воды и двуокиси углерода из элементов при тех же условиях соответственно равны 68 360 и 94 270 кал/мол. Найти теплоту образования $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ из элементов.

5. ЗАКОН КИРХГОФА

Закон Кирхгофа устанавливает зависимость величины теплового эффекта процесса от температуры. Эта зависимость имеет вид:

$$\frac{dW}{dT} = \sum n C_n - \sum n C_n \quad (23)$$

или в интегральной форме:

$$W_T = W_0 + \int_0^T (\sum n C_n - \sum n C_n) dT, \quad (24)$$

где $\sum n C_n$ представляет собою сумму молекулярных теплоемкостей веществ, вступающих в реакцию, а $\sum n C_n$ — сумма молекулярных

теплоемкостей веществ, получающихся в результате реакции. W_T — тепловой эффект реакции при температуре T и W_0 некоторая постоянная, так называемый тепловой эффект при абсолютном нуле.

В том случае, если определяется тепловой эффект при постоянном объеме $W_v = U$, следует суммировать теплоемкости также при постоянном объеме (C_v); если же находится тепловой эффект при постоянном давлении $W_p = W$, то соответственно суммируются теплоемкости при постоянном давлении (C_p).

Закон Кирхгофа применим как к химическим, так и физическим процессам (к процессам плавления, парообразования и т. д.). Например для процесса парообразования можно написать:

$$\frac{d\lambda}{dT} = C_n - C_{жл} \quad (23_1)$$

И

$$\lambda_T = \lambda_0 + \int_0^T (C_n - C_{жл}) dT, \quad (24_1)$$

где λ_T — скрытая теплота парообразования при температуре T , λ_0 — при $0^\circ K$, C_n — теплоемкость пара, $C_{жл}$ — теплоемкость жидкости, причем все эти величины рассчитываются либо на 1 г, либо на 1 моль вещества.

Подробнее см. Эггерт, стр. 50—51 и 356—358; Эйкен, стр. 299—302; Партингтон-Раковский, стр. 47—50 Бродский, том II, стр. 20—21.

Пример I. Молекулярная теплоемкость при $p = \text{const}$ для газообразного бромистого водорода равна $C_p^{\text{HBr}} = 6,5 + 0,0017T$; для газообразного брома $C_p^{\text{Br}_2} = 6,5 + 0,0064T$ и для водорода — $C_p^{\text{H}_2} = 6,5 + 0,001T$. Найти: 1) уравнение зависимости от температуры теплоты образования бромистого водорода из элементов; 2) рассчитать значение теплового эффекта этого процесса при $T = 1000^\circ K$, если при 320° значение этой величины равно 12100 кал/мол.

Решение. 1) Согласно закону Кирхгофа (24) для реакции $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{Br}_2 = \text{HBr}$ имеем:

$$W = W_0 + \int_0^T \left(\frac{1}{2} C_p^{\text{Br}_2} + \frac{1}{2} C_p^{\text{H}_2} - C_p^{\text{HBr}} \right) dT$$

или

$$\begin{aligned} W &= W_0 + \int_0^T \left(\frac{1}{2} 6,5 + \frac{1}{2} 0,0064T + \frac{1}{2} 6,5 + \frac{1}{2} 0,001T - \right. \\ &\quad \left. - 6,5 - 0,0017T \right) dT; \\ W &= W_0 + \int_0^T 0,002T dT \end{aligned}$$

$$W = W_0 + 0,001T^2.$$

2) Определим сначала значение W_0 :

$$W_0 = W - 0,001T^2;$$

$$W_0 = 12100 - 0,001 \cdot 5933;$$

$$W_0 = 12100 - 351,8 = 11748 \text{ кал/мол.}$$

Следовательно тепловой эффект при $T = 1000^\circ\text{K}$ будет иметь следующее значение:

$$W = 11748 + 0,001 \cdot 1000^2 = 12748 \text{ кал/мол.}$$

Пример II. Скрытая теплота парообразования хлороформа $\lambda_1 = 67 \text{ кал/г}$ при $t_1 = 0^\circ$ и $\lambda_2 = 61,2 \text{ кал/г}$ при $t_2 = 60,2^\circ$; средняя удельная теплоемкость жидкого хлороформа в пределах этих температур $c_{\text{жл}} = 0,233 \text{ кал/г.град.}$ Найти удельную теплоемкость паров хлороформа, сравнив его значение с экспериментально найденным: $c_n = 0,144 \text{ кал/г.град.}$

Решение. Применяя к процессу парообразования закон Кирхгофа, мы на основании формулы (23₁) можем написать:

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_n - c_{\text{жл}}, \text{ откуда } c_n = c_{\text{жл}} + \frac{d\lambda}{dT};$$

определим значение $\frac{d\lambda}{dT}$:

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{61,2 - 67}{60,2} = -0,096 \text{ кал/г.град.}$$

Следовательно

$$c_n = 0,233 - 0,096 = 0,137 \text{ кал/г.град.}$$

Задачи для решения

Серия VIII

1. Молекулярная теплоемкость NH_3 при $p = \text{const}$ имеет следующее значение:

$$C_p^{\text{NH}_3} = 8,04 + 0,057T + 0,051T^2,$$

а молекулярные теплоемкости H_2 и N_2 при $v = \text{const}$ соответственно следующие:

$$C_v^{\text{N}_2} = 4,92 + 0,0317T + 0,031T^2 \text{ и } C_v^{\text{H}_2} = 4,66 + 0,037T.$$

Найти теплоту образования 1 моля NH_3 ($p = \text{const}$) из элементов при 700° , если ее значение при 20° равно 11890 кал/мол.

2. Молекулярные теплоемкости Cl_2 , HCl и H_2 при $v = \text{const}$ имеют следующие значения:

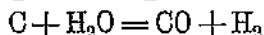
$$C_v^{\text{Cl}_2} = 5,704 + 0,035T, \quad C_v^{\text{HCl}} = 4,9 + 0,0009T$$

и

$$C_v^{\text{H}_2} = 4,5 + 0,0017T.$$

Найти температурную зависимость теплового эффекта (при $p = \text{const}$) реакции $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 = \text{HCl}$, если значение его при 25° равно $22\,000 \text{ кал/мол}$; рассчитать также его величину при $1\,000^\circ$.

3. Теплоты образования газообразных CO и H_2O из элементов при $p = \text{const}$ и 17° соответственно равны $29\,000$ и $58\,000 \text{ кал/мол}$. Найти тепловой эффект реакции ($p = \text{const}$):



при $1\,000^\circ\text{K}$, если молекулярные теплоемкости участвующих в реакции веществ имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} C_p^{\text{O}} &= 1,1 + 0,0248T - 0,0512T^2, & C_p^{\text{CO}} &= 6,5 + 0,021T, \\ C_p^{\text{H}_2\text{O}} &= 8,81 - 0,0219T + 0,05222T^2, & C_p^{\text{H}_2} &= 6,5 + 0,039T. \end{aligned}$$

4. Теплота реакции $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$ при 0° и $p = \text{const}$ равна $68\,000 \text{ кал/мол}$, а молекулярные теплоемкости участвующих в реакции веществ имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} C_v^{\text{CO}_2} &= 5,106 + 0,03344T; \\ C_v^{\text{CO}} &= C_v^{\text{O}_2} = 4,68 + 0,03268T. \end{aligned}$$

Найти теплоту образования CO_2 при 0°K и 2500° .

5. Молекулярные теплоемкости при $v = \text{const}$ для H_2 , O_2 и водяного пара имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} C_v^{\text{H}_2\text{O}} &= 6,81 - 0,0019T + 0,05222T^2; & C_v^{\text{H}_2} &= 4,5 + 0,0009T; \\ C_v^{\text{O}_2} &= 4,5 + 0,0005T. \end{aligned}$$

Теплота сгорания 1 г H_2 в жидкую воду при $p = \text{const}$ и 0° равна $34\,000 \text{ кал/г}$.

Скрытая теплота испарения воды при 0° равна 600 кал/г . Найти теплоту образования при $p = \text{const}$ 1 моля водяного пара из элементов при 100° .

6. Теплоты сгорания графита при $17^\circ\text{q} = 94\,270 \text{ кал}$ на грамм-атом, а алмаза при той же температуре $q' = 94\,480 \text{ кал}$ на грамм-атом. Значения удельных теплоемкостей этих веществ соответственно равны $c_{\text{граф.}} = 0,1604 \text{ кал/г.град}$ и $c_{\text{алм.}} = 0,1128 \text{ кал/г.град}$. Найти теплоту перехода графита в алмаз при 0° .

7. Разница в теплоте растворения 1 г моноклинической и ромбической серы равна (при $t_1 = 0^\circ$) $\Delta_1 q = 2,4 \text{ кал/г}$, а при $t_2 = 95,4^\circ$ $\Delta_2 q = 3,12 \text{ кал/г}$, теплоемкость ромбической серы в этих интервалах температуры $c_{\text{ромб.}} = 0,1769 \text{ кал/г.град}$. Найти значение для удельной теплоемкости моноклинической серы.

8. Скрытая теплота парообразования бензола при $t_1 = 50^\circ$ $\lambda_1 = 99,1 \text{ кал/г}$ и при $t_2 = 80^\circ$ $\lambda_2 = 94,9 \text{ кал/г}$. Удельная теплоемкость жидкого бензола в пределах этих температур $c = 0,415 \text{ кал/г.град}$. Найти процент погрешности при вычислении удельной теплоемкости паров бензола при этих температурах на основании закона Кирхгофа, если экспериментально найденное значение для теплоемкости пара $c_{\text{п.}} = 0,299 \text{ кал/г.град}$.

9. При $t_1 = 29^\circ$ скрытая теплота плавления кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $r_1 = 40,7 \text{ кал/г}$, а при $t_2 = -160^\circ$ скрытая теплота $r_2 = 0$. Какова удельная теплоемкость этого соединения в жидком состоянии, если теплоемкость в твердом состоянии равна $0,345 \text{ кал/г.град}$.

10. Найти теплоту образования AgCl из элементов при 150° и $p = \text{const}$, если теплота образования AgCl при 15° и $p = \text{const}$ $q = 29\,000 \text{ кал}$, а атомная теплоемкость серебра $C_{\text{Ag}} = 6,0 \text{ кал/град}$ на грамм-атом, молекулярная теплоемкость хлористого серебра $C_{\text{AgCl}} = 14,3 \text{ кал/мол.град}$, а молекулярная теплоемкость газообразного хлора $C_p^{\text{Cl}_2} = 7,4 + 0,001T$.

ГЛАВА III

ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

1. ПОДСЧЕТ ВЕЛИЧИНЫ КОЭФИЦИЕНТА ПОЛЕЗНОГО ДЕЙСТВИЯ ИДЕАЛЬНОЙ МАШИНЫ

Для обратимого цикла Карно имеет место следующее равенство

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \quad (1)$$

где Q_1 — количество тепла, сообщенное при температуре T_1 системе, совершающей данный цикл, Q_2 — количество тепла, отданное системой при температуре T_2 , а η — так называемый коэффициент полезного действия цикла. Разность в количествах в $Q_1 - Q_2$ представляет собою выраженную в тепловых единицах работу цикла.

Коэффициент полезного действия идеальной машины, работающей на основании цикла Карно, подсчитывается по формуле (1).

Подробнее см. Эггерт, стр. 52 — 60; Эйфен, стр. 69 — 81; Паррингтон-Раковский, стр. 57 — 58; Бродский, том II, стр. 71 — 80.

Пример I. 1 моль кислорода, взятый при начальной температуре 100° , совершает цикл в идеальной машине, Карно. Сначала он расширяется изотермически до двухкратного объема, затем расширяется адиабатически до трехкратного объема (по сравнению с первоначальным), затем сжимается изотермически до такого объема, чтобы в результате последующего адиабатического сжатия вернуться к первоначальному состоянию. Приняв $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1,4$,

подсчитать работу, совершенную газом в каждой части цикла, работу, произведенную за счет тепла в результате цикла, и коэффициент полезного действия цикла.

Решение. Для решения задачи пользуемся установленными в главе II (стр. 30) формулами работы при изотермическом и адиабатическом расширении газа.

а) Для первой части цикла имеем работу, совершенную газом и определяемую формулой:

$$A_1 = nRT \ln \frac{v_2}{v_1},$$

откуда $A_1 = 0,082 \cdot 373 \cdot 2,3 \lg \frac{2v_1}{v_1} = 21,18 \text{ л-атм.}$

б) Для второй части работа определяется выражением:

$$A_2 = nR \frac{T_1 - T_2}{\gamma - 1};$$

температуру T_2 определяем из уравнения:

$$T_2 = T_1 \left(\frac{2v_1}{3v_1} \right)^{\gamma-1}; T_2 = 373 \left(\frac{2}{3} \right)^{0,4} = 317,2.$$

$$\text{Следовательно, } A_2 = 0,082 \frac{373 - 317,2}{0,4} = 11,44 \text{ л-ат.}$$

в) Для третьей части цикла работа будет отрицательна, так как происходит сжатие газа: $A_3 = -nRT \ln \frac{v_3}{v_4}$, где по условию $v_3 = 3v_1$, а v_4 должно быть найдено, пользуясь указанием о том, что после адиабатического сжатия газ должен вернуться в исходное состояние, следовательно должно иметь место равенство;

$$\left(\frac{v_4}{v_1} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_1}{T_2},$$

откуда

$$v_4 = v_1 \sqrt[\gamma-1]{\frac{T_1}{T_2}}, \quad v_4 = v_1 \sqrt[0,4]{\frac{373}{317,2}} \text{ и } v_4 = 1,5 v_1.$$

Таким образом: $A_3 = -0,082 \cdot 317,2 \cdot 2,3 \lg \frac{3v_1}{1,5v_1} = -18,01 \text{ л-ат.}$

д) Для четвертой части цикла работа будет также отрицательная и численно равная таковой для второй части, так как в результате адиабатического расширения газ возвращается к первоначальной температуре:

$$A_4 = -nR \frac{T_1 - T_2}{\gamma - 1} = -11,44 \text{ л-ат.}$$

Суммарная работа за весь цикл $A = A_1 + A_2 + A_3 + A_4$ будет равна $A = 21,18 - 18,01 = 3,17 \text{ л-ат.}$, а коэффициент полезного действия цикла $\eta = \frac{A}{Q_1}$, где $Q_1 = A_1$; $\eta = \frac{3,17}{21,18} = 14,96\%$. К тому же результату разумеется мы приходим, если определяем η из равенства

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{373 - 317,2}{373} = 14,96\%.$$

Задачи для решения

Серия IX

1. Идеальная машина Карно, работающая между 200 и 300°K превращает в работу 20 Кал. Каково количество тепла, отданное резервуару при 200°K?

2. Сколько тепла будет превращено в работу идеальной машиной Карно, работающей между 200 и 100°K, если она получит при 200°K столько же тепла, сколько получает машина, упомянутая в предыдущей задаче при 300°K? Как сформулировать в общем

виде причину различной величины работы, даваемой идеальной машиной в условиях данных задач?

3. Каков коэффициент полезного действия идеальной машины Карно:

а) получающей пар при 140° и выпускающей его при 105° ;

б) получающей пар при 250° и выпускающей его при 40° ?

4. Идеальная машина Карно, работающая между 350 и 50° , дает на 8000 кал работы за цикл. Сколько тепла сообщается машине и сколько отдается машиной обратно за цикл?

5. 1 моль H_2 , взятый при начальной температуре 75° , совершает цикл в идеальной машине Карно: сначала он расширяется до двойного объема изотермически, затем расширяется до четвертого первоначального объема адиабатически, затем сжимается изотермически до такого объема, чтобы при последующем адиабатическом сжатии вернуться в исходное состояние. Найти работу на каждой части цикла и коэффициент полезного действия цикла ($\gamma = 1,4$).

6. Один моль азота, взятый при 0° , совершает цикл в идеальной машине Карно: сначала он расширяется изотермически до трехкратного объема, затем адиабатически до четырехкратного по сравнению с первоначальным и, наконец, в результате последующего изотермического и адиабатического сжатия, возвращается в исходное состояние. Найти коэффициент полезного действия цикла

2. ВЫЧИСЛЕНИЕ ЭНТРОПИИ

Прирост энтропии системы dS , обусловленный обратимым поглощением количества тепла dQ при температуре T , определяется выражением:

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (2)$$

Интегрируя это уравнение, получаем:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}, \quad (3)$$

где S_1 и S_2 представляют собою значение энтропии рассматриваемой системы в состоянии 1-м и 2-м.

Вычисление изменения энтропии при переходе одного моля идеального газа из одного состояния в другое обычно производят с помощью следующих уравнений, являющихся следствием уравнения (3) в применении к идеальным газам:

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{v_2}{v_1}, \quad (4_1)$$

$$S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad (4_2)$$

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{p_2 v_2^{\gamma}}{p_1 v_1^{\gamma}}, \quad (4_3)$$

где $S_2 - S_1$ — изменение энтропии одного моля газа при переходе его от начального состояния (v_1, p_1, T_1) к конечному (v_2, p_2, T_2). C_p и C_v — соответственно молекулярные теплоемкости газа при постоянном давлении и при постоянном объеме, а R — универсальная газовая постоянная, рассчитанная на 1 моль.

Прирост энтропии при нагревании единицы массы вещества, находящегося в твердом или жидком состоянии, можно подсчитать следующим образом: положив в формуле (2) для этого случая $dQ = c dT$, где c — удельная теплоемкость вещества, имеем:

$$dS = \frac{cdT}{T}. \quad (5)$$

Если принять удельную теплоемкость вещества постоянной и проинтегрировать уравнение (5) в пределах от T_1 до T_2 , то оно примет вид:

$$S_2 - S_1 = c \ln \frac{T_2}{T_1}. \quad (6)$$

При переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое, имея в виду, что переход совершается при постоянной температуре, для прироста энтропии из формулы (3) получаем:

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{Q_2 - Q_1}{T} \quad (7)$$

или так как в этом случае $Q_2 - Q_1 = L$, где L — скрытая теплота перехода:

$$S_2 - S_1 = \frac{L}{T}. \quad (7_1)$$

Подробнее см. Эйкен, стр. 81—86; Партингтон-Раковский стр. 116—135, Бродский, том II, стр. 85—89.

Пример 1. Найти изменение энтропии при переходе двух молей H_2 от объема в 30 л под давлением в 2 ат к объему в 100 л под давлением в 1 ат. C_p принять равным 7,4.

Решение. Для решения задачи применяем формулу (4), которая для n молей газа напишется следующим образом:

$$S_2 - S_1 = nC_v \ln \frac{p_2 v_2}{p_1 v_1}.$$

Преобразовывая это выражение в сумму логарифмов и имея в виду, что $\gamma C_v = C_p$, мы можем написать:

$$S_2 - S_1 = n \left(C_v \ln \frac{p_2}{p_1} + C_p \ln \frac{v_2}{v_1} \right).$$

Подставляя числовые данные и приняв, что $C_v = C_p - R = 7,4 - 1,985 = 5,415$, имеем:

$$S_2 - S_1 = 2,303 \cdot 2 \cdot \left(5,415 \lg \frac{1}{2} + 7,4 \lg \frac{100}{30} \right),$$

откуда

$$S_2 - S_1 = 10,3 \text{ кал/град.}$$

Пример II. Найти прирост энтропии при превращении 1 г воды при 0° в пар при 150° и 1 ат давления, если скрытая теплота парообразования воды $\lambda = 539 \text{ кал}$, а удельная теплоемкость пара при постоянном давлении $c_p = 0,477 \text{ кал/г.град.}$

Решение. а) Прирост энтропии при нагревании воды до температуры кипения согласно формуле (6) определяется выражением:

$$\Delta_1 S = c \ln \frac{T_2}{T_1}, \text{ откуда } \Delta_1 S = 1 \cdot 2,3 \lg \frac{373}{273} = 0,312 \text{ кал/град.}$$

б) Прирост энтропии при испарении при температуре кипения согласно формуле (7₁) равен $\Delta_2 S = \frac{L}{T} = \frac{539}{373} = 1,445 \text{ кал/град.}$

в) Прирост энтропии при нагревании 1 г пара при постоянном давлении от 100° до 150° согласно формуле (4₂) равен:

$$\Delta_3 S = c_p \ln \frac{T_2}{T_1}, \text{ так как член } R \ln \frac{p_2}{p_1} \text{ в этом случае равен нулю.}$$

Следовательно

$$\Delta_3 S = 0,477 \cdot 2,3 \lg \frac{423}{373} = 0,060 \text{ кал/град,}$$

а общий прирост энтропии за весь процесс:

$$\Delta S = \Delta_1 S + \Delta_2 S + \Delta_3 S = 0,312 + 1,445 + 0,060 = 1,817 \text{ кал/град.}$$

Задачи для решения

Серия X

1. Найти изменение энтропии при превращении одного моля твердого брома, взятого при его температуре плавления ($-7,32^\circ$), в пар при температуре его кипения ($61,55^\circ$), если удельная теплоемкость жидкости $0,107 \text{ кал/г. град.}$ Скрытая теплота плавления $16,185 \text{ кал/г.}$ парообразования $48,69 \text{ кал/г.}$

2. 12 г O_2 охлаждается от 20° до -40° , одновременно давление повышается от 1 до 60 ат. Каково изменение энтропии, если $C_p^{O_2} = 6,97 \text{ кал/мол. град?}$

3. Найти изменение энтропии при нагревании 1 г жидкого $SnCl_4$, взятого при его температуре плавления (-33°), до температуры кипения (114°); удельная теплоемкость жидкого $SnCl_4$ $c = 0,148 \text{ кал/г.град.}$

4. Скрытая теплота плавления свинца $5,88 \text{ кал/г.}$ Температура плавления 327° . Найти изменение энтропии при плавлении 4 грамм-атомов свинца.

5. Найти изменение энтропии при переходе 1 моля воды, взятой при 10° и давлении 1 ат, в пар при 100° и давлении 0,1 ат. Скрытая теплота парообразования при 100° 539 кал/г. Пар считать за идеальный газ.

6. Найти изменение энтропии при переходе 1 г воды при 0° в лед при 0° . Скрытая теплота плавления 80 кал/г.

7. Удельная теплоемкость жидкого хлора $c = 0,223 \text{ кал/г.град.}$. Найти изменение энтропии при нагревании 1 г жидкого хлора от -50 до -40° .

8. Удельная теплоемкость газообразного хлора при 0° $c_g = 0,083 \text{ кал/г.град.}$ Каково возрастание энтропии на единицу роста температуры при 0° ?

9. Найти общее возрастание энтропии при смешении 100 см³ кислорода с 400 см³ азота, взятых при 17° и давлении в 1 ат.

10. 2 л аргона, находящиеся под давлением 2 кг/см², нагреваются таким образом, что объем увеличивается до 8 л, а давление до 12 ат. Каково изменение энтропии, если начальная температура 100° ?

3. УРАВНЕНИЕ КЛАУЗИУСА-КЛАПЕЙРОНА

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона, дающее зависимость между изменяемостью с температурой давления равновесной двухфазной системы и теплотой превращения, может быть выражено следующим образом:

$$L = T \Delta v \frac{dp}{dT}. \quad (8)$$

где L — теплота превращения при температуре T , рассчитанная обычно на 1 г; $\Delta v = v_2 - v_1$ — разность удельных объемов вещества, причем v_2 соответствует состоянию, более богатому энергией, а v_1 — менее богатому; $\frac{dp}{dT}$ — производная от давления по температуре или приближенно возрастание давления при увеличении температуры на 1° .

Это уравнение приложимо ко всем процессам, при которых давление зависит только от температуры и не зависит от объема, в частности к явлениям плавления, парообразования и сублимации.

Для этих частных случаев мы будем представлять его в следующих видах:

$$\text{для процесса плавления } \rho = T \frac{dp}{dT} (v_{ог} - v_m), \quad (9_1)$$

$$\text{" " парообразования } \lambda = T \frac{dp}{dT} (v_n - v_{ог}), \quad (9_2)$$

$$\text{" " сублимации } \sigma = T \frac{dp}{dT} (v_n - v_m), \quad (9_3)$$

где ρ , λ и σ обозначают соответственно удельные теплоты плавления, испарения и сублимации, а $v_{ог}$, v_m и v_n соответственно удельные объемы вещества в жидком, твердом и парообразном состояниях.

Уравнения (9_2) и (9_3) , приложимые к процессу испарения и сублимации, можно упростить, допустив, что: 1) объем жидкости или

твердого тела очень мал по сравнению с объемом пара и 2) к парам применимы законы идеального газового состояния, т. е. что

$$v_n - v_{oc} = v_n; \quad v_n - v_m = v_n \quad \text{и} \quad v_n = \frac{RT}{p};$$

в этом случае уравнение (9₂) примет вид:

$$\lambda_m = RT^2 \frac{dp}{dT} \frac{1}{p}$$

или

$$\lambda_m = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}, \quad (10_1)$$

а уравнение (9₃) соответственно:

$$\sigma_m = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}, \quad (10_2)$$

где λ_m и σ_m уже молекулярные теплоты испарения и сублимации, а R — универсальная газовая постоянная. Эти уравнения, будучи представлены в интегральной форме, примут вид:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\bar{\lambda}_m}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \quad (11_1)$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\bar{\sigma}_m}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}, \quad (11_2)$$

где p_2 и p_1 — упругости пара, соответствующие температурам T_2 и T_1 , а $\bar{\lambda}_m$ и $\bar{\sigma}_m$ — средние значения молекулярных теплот испарения и сублимаций в данном интервале температур.

Подробнее см. Эйкен, стр. 193 — 196; Эггерт, стр. 62 — 64; Партиягтон-Раковский, стр. 76 — 79; Бродский том II, стр. 152 — 156.

Пример 1. Удельный объем льда при 0° равен 1,091 см³/г, а воды 1 см³/г, скрытая теплота плавления льда 80 кал/г. Каково изменение температуры плавления льда при изменении давления на 1 ат? При какой температуре плавится лед под давлением собственного пара (4,6 мм)?

Решение. В данном примере мы должны, воспользовавшись уравнением (9₁), определить $\frac{dT}{dp}$. Решая его, имеем:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v_{\text{воды}} - v_{\text{льда}})}{r}.$$

Так как величина $\frac{dT}{dp}$ имеет размерность град/ат, а величина $v_{\text{о}} - v_{\text{л}} - \text{см}^3/\text{г}$, то величина r должна быть выражена в ат-см³/г.

Подставляя числа, имеем:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{273 \cdot (-0,091)}{80 \cdot 41,3} \quad (1 \text{ кал} = 41,3 \text{ ат-см}^2),$$

откуда

$$\frac{dT}{dp} = -0,0075 \text{ град/ат.}$$

Следовательно, если давление возрастет на 1 ат, температура плавления понизится на 0,0075°; если же давление уменьшится от 1 ат до 4,6 мм рт. ст., т. е. на 755,4 мм, то температура плавления повысится на

$$\Delta T = -0,0075 \left(-\frac{755,4}{760} \right) = +0,00747^\circ.$$

Пример II. Точка плавления $J_2 = 114^\circ$. Возрастание упругости пара вблизи температуры плавления при увеличении температуры на 1° равно 4,35 мм/град. Найти теплоту возгонки пода при температуре плавления; упругость пара твердого J_2 при этой температуре равна 88,88 мм.

Решение. Применяя к парам пода законы газового состояния, имеем:

$$\sigma_{\mu} = \frac{dp}{dT} \frac{1}{p} RT^2,$$

откуда

$$\sigma_{\mu} = \frac{4,35}{88,88} 1,985 \cdot 387^2 = 14550 \text{ кал/мол.}$$

Пример III. Упругость пара жидкого Cl_2 передается уравнением:

$$\lg p \text{ (мм)} = -\frac{1160}{T} + 7,773.$$

Найти значение молекулярной теплоты испарения.

Решение. Согласно данным имеем:

$$\ln p = -\frac{1160 \cdot 2,303}{T} + 2,303 \cdot 7,773$$

и

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{1160 \cdot 2,303}{T^2};$$

следовательно на основании формулы (10₁)

$$\lambda_{\mu} = \frac{d \ln p}{dT} RT^2;$$

$$\lambda_{\mu} = 1160 \cdot 2,303 \cdot 1,985 = 5303 \text{ кал/мол.}$$

Пример IV. Упругость пара чистого O_3 имеет следующие значения:

$T, ^\circ\text{K}$	104,2	120	136	147,8	158,4	164,7
$p, \text{мм}$	4,8	33,8	146,6	334	611,8	840,8

допустив, что скрытая теплота испарения не зависит от температуры, найти графически: 1) ее величину, 2) температуру, кипения жидкого O_3 .

Решение. Результат интегрирования уравнения (10₁) может быть представлен следующим образом:

$$\ln p = -\frac{\lambda_u}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{const}$$

или

$$\lg p = -\frac{\lambda_u}{R \cdot 2,303} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.}$$

Из уравнения видна линейная зависимость $\lg p$ от $\frac{1}{T}$, причем угловой коэффициент прямой равен

$$\text{tg } \alpha = -\frac{\lambda_u}{R \cdot 2,303}. \quad (\text{a})$$

Вычисляя сначала по нашим данным значения $\frac{1}{T}$ и $\lg p$, имеем:

$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	9,596	8,383	7,353	6,761	6,313	6,071
$\lg p$	0,6812	1,5289	2,1661	2,5237	2,7866	2,9247

Беря масштаб для $\lg p$ (по оси y) $1 = 50 \text{ мм}$ и для $\frac{1}{T} \cdot 10^3$ (по оси x) $1 = 10 \text{ мм}$, получаем прямую (рис. 5).

Беря отношение координат любой точки этой прямой, например точки A , имеем:

$$\text{tg } \alpha = -\frac{1,7}{2,69} = -0,632,$$

после умножения на 10^3 , на основании равенства (a), имеем:

$$-\frac{\lambda_u}{2,303 R} = -0,632 \cdot 10^3;$$

откуда

$$\lambda_u \approx 2900 \text{ кал/мол.}$$

Для определения температуры кипения озона находим значение абсциссы, соответствующей ординате, равной 2,88 ($\lg p = \lg 760 = 2,88$), полученное значение абсциссы $\frac{1}{T} = 6,15 \cdot 10^{-3}$ отвечает температуре $161,3^\circ \text{ К}$.

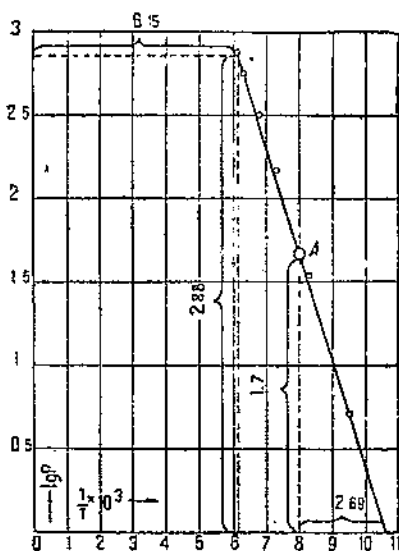


Рис. 5.

Пример V. Для упругости пара Са получены следующие данные:

T	1233	1261	1294	1312	1352	1365	1380
p , мм	4	6	23	41	49	99	287

Составить на основании этих данных, пользуясь методом средних значений¹, эмпирическую формулу зависимости $\lg p$ от температуры. На основании этой формулы найти значения скрытой теплоты испарения, считая таковую не зависящей от температуры, а также температуру кипения под давлением в 1 ат.

Решение. Находим значения $\frac{1}{T}$ и $\lg p$. Получаем:

$\frac{1}{T} \cdot 10^4$	8,11	7,93	7,727	7,621	7,396	7,326	7,246
$\lg p$	0,6021	0,7782	1,3617	1,6128	1,6902	1,9956	2,4579

Для того чтобы получить уравнение прямой вида

$$\lg p = a + b \frac{1}{T},$$

составляем из наших данных 2 уравнения:

$$(0,6021 + 0,7782 + 1,3617) = 3a + (8,11 + 7,93 + 7,727) 10^{-4} b$$

и

$$(1,6128 + 1,6902 + 1,9956 + 2,4579) = 4a + (7,621 + 7,396 + 7,326 + 7,246) 10^{-4} b$$

или:

$$2,742 = 3a + 23,767 \cdot 10^{-4} b.$$

$$7,7565 = 4a + 29,589 \cdot 10^{-4} b.$$

Решая эти уравнения, имеем:

$$a = 16,374; b = -19\,520.$$

Следовательно

$$\lg p = -\frac{19\,520}{T} + 16,374$$

и

$$\frac{d \lg p}{dT} = + \frac{19\,520 \cdot 2,303}{T^2},$$

откуда

$$\lambda_{\infty} = 19\,520 \cdot 2,303 \cdot 1,985 = 89\,230 \text{ кал/мол},$$

а температура кипения под давлением в 1 ат:

$$T = -\frac{19\,520}{2,3808 - 16,374} = 1446^{\circ}\text{K}.$$

¹ См. примечание на стр. 36.

Пример VI. Под каким давлением вода будет кипеть при 95°? Скрытая теплота испарения воды 539 кал/г.

Решение. Определить давление, под которым вода кипит при 95°, — это значит найти упругость пара воды при этой температуре. Для этого воспользуемся уравнением (11), откуда имеем:

$$\lg p_1 = \lg p_2 - \frac{\bar{\lambda}_m(T_2 - T_1)}{2,3 \cdot R T_2 T_1}$$

или

$$\lg p_1 = \lg 760 - \frac{539 \cdot 18 \cdot 5}{2,303 \cdot 1,985 \cdot 373 \cdot 368};$$

$$\lg p_1 = 2,8808 - 0,0773 = 2,8035; p_1 = 636 \text{ мм.}$$

Пример VII. Для жидкого бензола при его точке плавления под давлением 1 ат (5,6°) значение $\frac{dp}{dT} = 1,905 \text{ мм/град.}$

Скрытая теплота плавления бензола $\rho = 30,18 \text{ кал/г.}$ Приняв, что к пару применимы газовые законы, найти для твердого бензола значение $\frac{dp}{dT}$ при его температуре плавления. Упругость пара бензола при 5,6°

$$p_m = p_{\text{ог}} = 35,5 \text{ мм.}$$

Решение. Применяя уравнение Клаузиуса-Клапейрона к процессам возгонки и парообразования, можем написать:

$$\frac{dp_m}{dT} = \frac{\sigma}{T(v_n - v_m)} \quad (\text{a})$$

и

$$\frac{dp_{\text{ог}}}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_n - v_{\text{ог}})} \quad (\text{b})$$

Вычитая из уравнения (a) уравнение (b), имеем:

$$\frac{dp_m}{dT} - \frac{dp_{\text{ог}}}{dT} = \frac{\sigma - \lambda}{T v_n},$$

так как удельным объемом жидкости и твердого вещества мы пренебрегаем. Но:

$$\sigma - \lambda = \rho, \text{ а } v_n = \frac{RT}{p},$$

где ρ — скрытая теплота плавления; следовательно

$$\frac{dp_m}{dT} = \frac{dp_{\text{ог}}}{dT} + \frac{\rho_m p}{T^2 R} \quad (\text{где } \rho_m = \rho M),$$

откуда

$$\frac{dp_m}{dT} = 1,905 + \frac{30,18 \cdot 78 \cdot 35,5}{278,6^2 \cdot 1,985} \text{ и } \frac{dp_m}{dT} = 2,447 \text{ мм/град.}$$

1. Скрытая теплота плавления нафталина при его нормальной точке плавления ($79,9^\circ$) $r = 35,62 \text{ кал/г}$. Разность удельных объемов в жидком и твердом состоянии при температуре плавления $\Delta v = 0,146 \text{ см}^3/\text{г}$. Найти изменение точки плавления при изменении давления на 1 ат и сравнить ее с экспериментально найденной ($0,0357 \text{ град/ат}$).

2. Плотности жидкого и твердого Bi при температуре его плавления (271°) соответственно равны $d_{\text{ж}} = 10,005 \text{ г/см}^3$ и $d_{\text{т}} = 9,637 \text{ г/см}^3$. Атомная скрытая теплота плавления $r = 2600 \text{ кал/г-атом}$. При какой температуре Bi плавится под давлением 50 ат ?

3. Скрытая теплота плавления воска при $52,7^\circ$ и давлении 1 ат $r = 35,35 \text{ кал/г}$, прирост удельного объема при плавлении $\Delta v = 0,125 \text{ см}^3/\text{г}$. Найти температуру плавления под давлением 10 ат .

4. Точка превращения ромбической серы в моноклиническую под давлением 1 ат $t = 95,6^\circ$, теплота превращения $l = 3,12 \text{ кал/г}$. Значение $\frac{dT}{dp} = 0,0399 \text{ град/ат}$. Найти разность удельных объемов ромбической и моноклинической серы.

5. Превращение NH_4NO_3 при 32° из ромбической в ромбоэдрическую форму сопровождается поглощением $5,02 \text{ кал/г}$, плотность при этом уменьшается с $1,72$ до $1,66 \text{ г/см}^3$. Найти $\frac{dT}{dp}$ в град/ат и подсчитать температуру превращения при давлении в 1 т/см^2 .

6. Упругость пара воды при $99,5^\circ$ $p_1 = 746,52 \text{ мм}$; при $100,5^\circ$ $p_2 = 773,69 \text{ мм}$. Удельный объем насыщенного пара при 100° $v = 1,858 \text{ л/г}$. Какова теплота испарения при 100° (в л-ат/г)? Плотность жидкой воды при 100° принять равной 1 г/см^3 .

7. Показать, что отношение энергии, необходимой для совершения внешней работы, ко всей энергии, необходимой для испарения, равно $-\frac{p}{T \frac{dp}{dT}}$; подсчитать значения этого отношения

в условиях предыдущей задачи.

8. Скрытая теплота плавления льда при 0° $r = 80 \text{ кал/г}$, скрытая теплота парообразования воды при той же температуре $\lambda = 604 \text{ кал/г}$. Удельный объем насыщенного пара при 0° $v = 205 \text{ л/г}$. Пренебрегая удельными объемами жидкой воды и льда, найти разность упругостей пара воды и льда при $+1^\circ$ и -1° .

9. Температура плавления бензола $t = 5,6^\circ$, разность удельных объемов в жидком и твердом состоянии $\Delta v = 1,301 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3/\text{г}$. Найти изменение точки плавления при увеличении давления до 100 ат . Скрытая теплота плавления $30,6 \text{ кал/г}$.

10. Температура плавления нафталина в зависимости от давления может быть подсчитана по уравнению:

$$t = 79,8 + 0,0373 p - 0,0019 p^2$$

(где p выражено в at); разность удельных объемов в жидком и в твердом состоянии $\Delta v = 0,146 \text{ см}^3/\text{г}$. Найти значение скрытой теплоты плавления r при давлении 50 at .

11. Упругости пара Te при 671 и при 578° соответственно равны

$$1,86 \cdot 10^{-2} \text{ и } 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ ат.}$$

Найти среднее значение молекулярной теплоты испарения в этом температурном интервале.

12. Упругости пара BCl_3 при 10 и 20° соответственно равны 562,9 и 807,5 мм . Какова молекулярная теплота испарения BCl_3 и температура кипения под атмосферным давлением?

13. Упругости пара спирта при 70 и 80° соответственно равны 540,9 и 811,8 мм . Подсчитать удельную теплоту испарения.

14. Упругости пара бензола при 20 и 30° соответственно равны 75 и 118 мм . Найти молекулярную теплоту испарения.

15. Зависимость температуры плавления Sn от давления (в атмосферах) передается выражением:

$$t = 231,8 + 0,0033 (p - 1),$$

теплота плавления $r = 14,05 \text{ кал/г}$, плотность жидкого олова при температуре плавления под давлением 1 at равна 6,988 г/см^3 . Найти плотность твердого олова при этих условиях.

16. Плотность $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ при температуре кипения (132°) равна: для жидкости $d_{\text{ж}} = 0,9814 \text{ г/см}^3$, для насыщенного пара $d_n = 0,00359 \text{ г/см}^3$. Величина $\frac{dp}{dT}$ для этой температуры равна 20,5 мм/град ; найти теплоту испарения при температуре кипения и сравнить это значение с таковым же, рассчитанным при применении к парам газовых законов.

17. Теплота испарения воды при температуре кипения под давлением 1 at равна 539 кал/г ; найти изменение упругости пара воды при изменении температуры на 1° вблизи точки кипения под атмосферным давлением.

18. Упругость пара эфира имеет следующие значения.

t°	0	10	20	30	40	50
$p, \text{ мм}$	184,9	291,8	442,4	647,9	921,2	1276,1

Пользуясь методом средних значений, представить зависимость упругости пара от температуры формулой вида

$$p = a + bt + ct^2.$$

На основании найденной формулы вычислить скрытую теплоту парообразования эфира при температуре кипения (34,8°), считая, что пары эфира следуют газовым законам.

19. Упругость пара J_2 имеет следующие значения:

$t, ^\circ$	137,05	150,7	160,9	169,05	176	182
$p, \text{мм}$	200	300	400	500	600	700

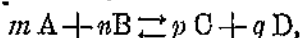
Построить на основании этих данных график зависимости $\lg p$ от $\frac{1}{T}$. Пользуясь графиком, определить: 1) среднее значение скрытой теплоты парообразования; 2) упругость пара при 154° ; 3) температуру кипения под давлением 624 мм.

ГЛАВА IV

ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

I. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Если мы имеем какую-либо реакцию, протекающую по уравнению:



где A, B, C, D означают реагирующие вещества, а m , n , p и q — стехиометрические коэффициенты в уравнении данной реакции, то согласно закону действующих масс (закону Гульдберга и Вааге) при состоянии равновесия имеет место следующее равенство:

$$K_c = \frac{C_A^m \cdot C_B^n}{C_C^p \cdot C_D^q}, \quad (1)$$

где K_c некоторая постоянная (при $t = \text{const}$), характерная для данной реакции, именуемая константой равновесия, а C_A , C_B , C_C и C_D означают концентрации (обычно в молях на литр) реагирующих веществ при равновесии. При производстве практических расчетов на применение закона действующих масс представляется более удобным обозначать концентрацию данного вещества его химической формулой, заключенной в квадратную скобку; в связи с этим мы можем переписать уравнение (1) следующим образом:

$$K_c = \frac{[A]^m [B]^n}{[C]^p [D]^q}. \quad (2)$$

Также для удобства наших расчетов условимся всегда поступать следующим образом: каждую реакцию мы будем писать в том направлении, в котором она идет с выделением тепла, и будем располагать в числителе концентрации веществ, стоящих в левой части уравнения, а в знаменателе, — стоящих в правой.

В формулах (1) и (2) значок „с“, стоящий при обозначении константы, указывает, что значение ее вычислено для того случая, когда мы выражаем концентрацию реагирующих веществ в молях на литр.

Если мы при вычислении константы равновесия будем пользоваться не концентрацией, а величинами, ей пропорциональными, то численное значение константы равновесия будет уже другое. Например, если воспользоваться для этой цели величинами парциальных давлений реагирующих веществ, что является очень

удобным для газовых реакций, то константу равновесия следует обозначить через K_p ; в этом случае закон действующих масс примет следующий вид:

$$K_p = \frac{p_A^m p_B^n}{p_C^p p_D^q}, \quad (3)$$

где p_A, p_B, p_C, p_D суть парциальные давления реагирующих веществ в состоянии равновесия.

Чтобы установить связь между значениями константы равновесия K_p и K_C , воспользуемся формулой Клапейрона, на основании которой (глава I, стр. 11) мы имеем $p = \frac{n}{v} RT$, но так как $\frac{n}{v}$ есть концентрация в молях на литр, то можно написать $p_A = C_A RT$ или согласно принятому обозначению $p_A = [A] RT$. Подставляя выражения для парциальных давлений через концентрацию в формулу (3), имеем:

$$K_p = \frac{[A]^m (RT)^m [B]^n (RT)^n}{[C]^p (RT)^p [D]^q (RT)^q} = \frac{[A]^m [B]^n}{[C]^p [D]^q} RT^{m+n-(p+q)} = K_C (RT)^{m+n-(p+q)}. \quad (4)$$

Из равенства (4) следует, что в том случае, если $m+n=p+q$, т. е. если реакция идет без изменения объема, численное значение константы равновесия не зависит от того, в каких единицах мы выражаем концентрацию; в этом случае например можно при вычислении константы брать вместо концентраций в молях на литр просто число молей каждого из веществ в состоянии равновесия или число объемных процентов и т. д.

Аналогично этому можно показать, что для реакций, идущих без изменения объема, состояние равновесия не зависит от давления, т. е., изменив давление, мы не нарушим этим уже установившееся равновесие.

Если мы имеем дело с реакцией, протекающей в гетерогенной среде, например А и С представляют собою газы, а В и D — твердые тела, то концентрации веществ В и D в газообразной фазе постоянны, следовательно в этом случае уравнение (2) примет вид

$$K_C \frac{[D]^q}{[B]^n} = \frac{[A]^m}{[C]^p},$$

или, полагая

$$K'_C \frac{[D]^q}{[B]^n} = K'_C,$$

получаем

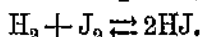
$$K'_C = \frac{[A]^m}{[C]^p}, \quad (5)$$

т. е. концентрации веществ, присутствующих наряду с газообразной также и в конденсированной (жидкой или твердой) фазе и являющиеся в силу этого постоянными, в выражении константы равновесия опускаются (точнее сказать, объединяются со значением постоянной K).

Подробнее см. Эйкен, стр. 269—290. Эггерт, стр. 333—348. Бродский том II, стр. 113—125.

Пример I. Если нагреть 2,94 моля иода и 8,1 моля водорода в закрытом сосуде до 444° , то при достижении равновесия образуется 5,64 моля иодистого водорода. Сколько образуется иодистого водорода, если исходить из 5,3 моля иода и 7,94 моля водорода?

Решение. Так как иодистый водород образуется с выделением тепла, то пишем уравнение реакции следующим образом:



Константа равновесия этой реакции будет иметь вид

$$K_G = \frac{[\text{H}_2][\text{J}_2]}{[\text{HJ}]^2}.$$

Вследствие того что данная реакция идет без изменения объема, значение K будет одинаково при всех способах выражения концентрации, следовательно при вычислении константы равновесия мы вместо $[\text{H}_2]$, $[\text{J}_2]$ и $[\text{HJ}]$ можем поставить соответственно числа молей этих веществ.

Определяем состав смеси при равновесии: так как для получения 2 молей HJ затрачивается по одному молю H_2 и J_2 , то для получения 5,64 моля HJ затрачено по 2,82 моля H_2 и J_2 . Таким образом:

$$K = \frac{(2,94 - 2,82)(8,1 - 2,82)}{5,64^2} = \frac{0,12 \cdot 5,28}{5,64^2} = 0,01992.$$

Полгая для второго случая количество образовавшегося HJ равным x , имеем:

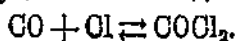
$$0,01992 = \frac{\left(5,3 - \frac{x}{2}\right) \left(7,94 - \frac{x}{2}\right)}{x^2}.$$

Решая квадратное уравнение, получаем $x = 9,48$.

Примечание. Второй корень ($x_2 = 20,53$), дающий для x значение, не имеющее физического смысла, так как из данных по условию количеств H_2 и J_2 столько HJ образоваться не может, отбрасываем.

Пример II. При 550° и давлении 1 ат степень диссоциации фосгена на окись углерода и хлор равна 80%. Определить значения K_p и K_G .

Решение. Так как данная реакция, так же как и подавляющее большинство реакций диссоциации, идет с поглощением тепла, то уравнение реакции будет иметь вид



Следовательно

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{Cl}_2}}{p_{\text{COCl}_2}}.$$

Согласно разобранному в главе I (см. стр. 12 и 25) парциальные давления реагирующих веществ выражаются следующим образом:

$$p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{CO}} = P \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad \text{и} \quad p_{\text{COCl}_2} = P \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha},$$

где P — общее давление в смеси, а α — степень диссоциации. Вставляя выражения для парциальных давлений в формулу константы равновесия, имеем:

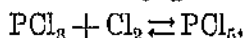
$$K_p = \frac{P\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{1 \cdot 0,8^2}{1 - 0,64} = \frac{0,64}{0,36} = 1,78,$$

а

$$K_c = \frac{K_p}{RT} = \frac{1,78}{0,082 \cdot 823} = 2,64 \cdot 10^{-2}.$$

Пример III. Если нагреть 3,6 г пятихлористого фосфора до 200° , то пары его займут объем в 1 л под давлением в 1 ат, при этом пятихлористый фосфор отчасти диссоциирует на треххлористый фосфор и хлор. Каково будет общее давление, если 3,6 г PCl_5 нагреть до 200° в закрытом сосуде объемом в 1 л совместно с таким количеством хлора, которое занимает объем 1 л под давлением 1 ат и температуре 18° ?

Решение. Находим константу равновесия K_c для реакции:



Для этого вычисляем сперва степень диссоциации пятихлористого фосфора при $t = 200^\circ$.

Согласно главе I имеем:

$$pv = i \frac{g}{M} RT.$$

Для данной реакции $i = 1 + \alpha$, следовательно

$$1 + \alpha = \frac{pvM}{gRT} \quad \text{и} \quad \alpha = \frac{pvM}{gRT} - 1.$$

По условию задачи: $g = 3,6$ г $v = 1$ л
 $T = 473^\circ \text{K}$ $M = 208$ г
 $p = 1$ ат.

откуда:

$$\alpha = \frac{208 \cdot 1 \cdot 1}{3,6 \cdot 0,082 \cdot 473} - 1 = 0,49.$$

Пользуясь найденной величиной α , определяем значение K_c :

$$K_c = \frac{[\text{PCl}_3][\text{Cl}_2]}{[\text{PCl}_5]},$$

причем

$$[PCl_5] = \frac{g}{Mv} (1 - \alpha), \quad [Cl_2] = [PCl_5] = \frac{g}{Mv} \alpha.$$

Следовательно:

$$K_G = \frac{\alpha^2 g}{(1 - \alpha) Mv} = \frac{0,49^2 \cdot 3,6}{0,51 \cdot 208,1} = 0,00815.$$

Давление в случае, подлежащем разрешению, складывается из давления введенного хлора при температуре опыта и из давления пятихлористого фосфора и продуктов его диссоциации, причем степень диссоциации в данном случае будет меньше, так как концентрация одного из продуктов диссоциации (хлора) возросла. Пусть степень диссоциации будет α_1 , тогда

$$[PCl_5] = \frac{\alpha_1 g}{Mv} \text{ и } [Cl_2] = \frac{\alpha_1 g}{Mv} + \frac{p}{RT}, \text{ где } T = 291^\circ,$$

ибо концентрация введенного хлора остается при нагревании в условиях, данных в задаче, неизменной, а

$$[PCl_5] = \frac{(1 - \alpha_1) g}{Mv},$$

следовательно

$$K_G = \frac{\left(\frac{\alpha_1 g}{Mv} + \frac{p}{RT} \right) \alpha_1}{1 - \alpha_1}$$

или

$$\frac{\alpha_1^2 g}{Mv} + \frac{\alpha_1 p}{RT} = K_G - K_G \alpha_1,$$

откуда

$$\alpha_1^2 + \alpha_1 \left(\frac{p}{RT} + K_G \right) \frac{Mv}{g} - K_G \frac{Mv}{g} = 0$$

и

$$\alpha_1 = -\frac{Mv}{2g} \left(\frac{p}{RT} + K_G \right) \pm \sqrt{\frac{M^2 v^2}{4g^2} \left(\frac{p}{RT} + K_G \right)^2 + K_G \frac{Mv}{g}}$$

$$\alpha_1 = -\frac{208 \cdot 1}{2 \cdot 3,6} \left(\frac{1}{0,082 \cdot 291} + 0,00815 \right) \pm$$

$$\pm \sqrt{\frac{208^2 \cdot 1}{4 \cdot 3,6^2} \left(\frac{1}{0,082 \cdot 291} + 0,00815 \right)^2 + 0,00815 \frac{208 \cdot 1}{3,6}}$$

$$\alpha_1 = -28,85 (0,0419 + 0,00815) + \sqrt{2,08 + 0,471}$$

$$\alpha_1 = -1,442 + 1,597 = 0,155.$$

Суммарное давление PCl_5 и продуктов его диссоциации будет равно:

$$P = (1 + \alpha) \frac{g}{M} RT;$$

$$P = 1,155 \frac{8,6}{208} \cdot 0,082 \cdot 473;$$

$$P = 0,775 \text{ ат.}$$

Давление прибавленного хлора:

$$p = \frac{p_0 T}{T_0};$$

$$p = \frac{1 \cdot 473}{291} = 1,625 \text{ ат.}$$

Искомое общее давление: $P' = 1,625 + 0,775 = 2,4 \text{ ат.}$

Пример IV. Смесь, состоящая из SO_2 , O_2 и N_2 , взятых в молекулярных отношениях 2,62:1:3,76, была пропущена через фарфоровую трубку при 1000°K . Состав равновесной смеси под общим давлением в 759 мм был следующий: $\text{SO}_2 : \text{SO}_3 : \text{O}_2 = 33,9 : 17,5 : 10,9$ моля. Найти константу равновесия K_c реакции



Решение: Искомую константу мы можем изобразить следующим образом:

$$K_c = \frac{p_{\text{SO}_3}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot RT}.$$

Для нахождения парциальных давлений реагирующих веществ определяем сперва количество молей присутствующего в смеси азота; из уравнения реакции видно, что сумма числа молей SO_2 и SO_3 при равновесии равна числу молей взятого SO_2 . Следовательно число молей взятого SO_2 :

$$n_{\text{SO}_2} = 33,9 + 17,5 = 51,4,$$

число молей азота:

$$n_{\text{N}_2} = 51,4 \frac{3,76}{2,62} = 73,77,$$

откуда парциальные давления реагирующих веществ при равновесии имеют следующие значения:

$$p_{\text{SO}_2} = P \frac{n_{\text{SO}_2}}{\sum n}, p_{\text{O}_2} = P \frac{n_{\text{O}_2}}{\sum n}, p_{\text{SO}_3} = P \frac{n_{\text{SO}_3}}{\sum n},$$

где P — общее давление при равновесии, n_{SO_2} , n_{SO_3} и n_{O_2} — число молей SO_2 , SO_3 и O_2 при равновесии, $\sum n$ — сумма числа молей всех газов.

Откуда

$$K_G = \frac{n_{\text{SO}_2}^2 \cdot n_{\text{O}_2} P}{n_{\text{SO}_2}^2 \sum n \cdot RT} \text{ и } \sum n = 33,9 + 17,5 + 10,9 + 73,77 = 136,07.$$

Следовательно

$$K_G = \frac{33,9^2 \cdot 10,9 \cdot 759}{17,5^2 \cdot 136,07 \cdot 0,082 \cdot 1000 \cdot 760} = 3,68 \cdot 10^{-2}.$$

Пример V (использовать данные из примера IV). Какая часть SO_2 превращается при указанной выше температуре в SO_3 , если заставлять SO_2 реагировать: 1) с чистым кислородом, взятым под давлением 1 ат, 2) с воздухом, взятым также под давлением 1 ат, поддерживая давления последних постоянными?

Решение. Обозначая искомую часть через x , имеем:

$$x = \frac{p_{\text{SO}_3}^{\text{при равновесии}}}{p_{\text{SO}_2}^{\text{до реакции}}},$$

но так как $p_{\text{SO}_2}^{\text{до реакции}} = p_{\text{SO}_2}^{\text{при равновесии}} + p_{\text{SO}_2}^{\text{при равновесии}}$, то $x = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} + p_{\text{SO}_2}}$,

где всюду давления равновесные.

Согласно уравнению реакции:

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{SO}_2}^2}$$

и

$$\frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2}} = \sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{K_p}},$$

откуда

$$\frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} + p_{\text{SO}_2}} = \frac{\sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{K_p}}}{1 + \sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{K_p}}}$$

или

$$\frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} + p_{\text{SO}_2}} = \frac{\sqrt{\frac{p_{\text{O}_2}}{K_p}} - \frac{p_{\text{O}_2}}{K_p}}{1 - \frac{p_{\text{O}_2}}{K_p}} = \frac{\sqrt{K_p p_{\text{O}_2}} - p_{\text{O}_2}}{K_p - p_{\text{O}_2}}.$$

Следовательно

$$x = \frac{\sqrt{K_p p_{\text{O}_2}} - p_{\text{O}_2}}{K_p - p_{\text{O}_2}}.$$

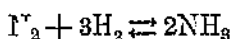
На основании данных предыдущего примера $K_p = 3,66 \cdot 10^{-2} \times \times 0,082 \cdot 1000 = 0,3$ и для случая

$$1) x = \frac{\sqrt{0,3 \cdot 1} - 1}{0,3 - 1} = 0,646, \text{ т. е. } 64,6\%;$$

для случая

$$2) x = \frac{\sqrt{0,21 \cdot 0,3} - 0,21}{0,3 - 0,21} = 0,455, \text{ т. е. } 45,5\%.$$

Пример VI. Константа равновесия для реакции:



при 350° $K_p = 1,366 \cdot 10^3$. Каков будет процентный состав смеси, если смешать 1 объем азота с тремя объемами водорода при этой температуре при условии, если окончательное давление будет равно 100 ат.

Решение. По условию задачи

$$K_p = \frac{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2}.$$

Пусть процент образовавшегося NH_3 будет x , тогда:

$$p_{\text{NH}_3} = \frac{Px}{100};$$

$$p_{\text{N}_2} = \frac{P(100-x)}{4 \cdot 100};$$

$$p_{\text{H}_2} = \frac{P(100-x) \cdot 3}{4 \cdot 100},$$

откуда

$$K_p = \frac{(100-x)^4 P^3 27}{256 \cdot x^2 \cdot 100^3}$$

или

$$\frac{1,366 \cdot 10^3 \cdot 256 \cdot 100^3}{100^3 \cdot 27} = \frac{(100-x)^4}{x^2}.$$

Извлекая из обеих частей равенства квадратный корень и решая получившееся квадратное уравнение, имеем $x = 36\%$. Следовательно процент $\text{H}_2 = 48$, а процент $\text{N}_2 = 16$.

Пример VII. При температуре 1396°K и под давлением 1 ат степень диссоциации водяного пара на водород и кислород равна $0,83 \cdot 10^{-4}$, а степень диссоциации углекислого газа на окись углерода и кислород при тех же условиях $1,44 \cdot 10^{-4}$. Определить на основании этих данных состав водяного газа, образованного при указанной температуре из равных объемов окиси углерода и водяного пара.

Решение. Реакция образования водяного газа протекает по уравнению:



Константа равновесия ее равна:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}. \quad (\text{A})$$

Величину константы равновесия для этой реакции можно высчитать из константы диссоциации водяного пара и константы диссоциации углекислого газа методом комбинации равновесий.

Пишем уравнения реакций диссоциации для CO_2 и H_2O :



Константы равновесия для этих реакций имеют вид:

$$K_{p_{\text{CO}_2}} = \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2} \quad (\text{B})$$

и

$$K_{p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{p_{\text{H}_2}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}. \quad (\text{C})$$

Так как при образовании водяного газа двуокись углерода будет присутствовать вместе с водяным паром и каждый из них будет диссоциирован согласно уравнениям (b) и (c), то концентрации отщепляемого кислорода в обоих уравнениях будут одинаковы.

Принимая это во внимание и деля уравнение (B) на уравнение (C), мы получаем:

$$\frac{K_{p_{\text{CO}_2}}}{K_{p_{\text{H}_2\text{O}}}} = \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{CO}_2}^2 \cdot p_{\text{H}_2}^2}. \quad (\text{D})$$

Сравнивая уравнение (D) с (A), находим:

$$K_{p \text{ вод. газа}} = \sqrt{\frac{K_{p_{\text{CO}_2}}}{K_{p_{\text{H}_2\text{O}}}}}.$$

Иными словами, мы можем получить константу равновесия водяного газа из констант равновесия водяного пара и двуокиси углерода.

Для решения задачи выражаем константы равновесия для H_2O и CO_2 через общее давление и степень диссоциации:

$$p_{\text{CO}} = P \frac{2\alpha}{2 + \alpha}; \quad p_{\text{O}_2} = P \frac{\alpha}{2 + \alpha}; \quad p_{\text{CO}_2} = P \frac{2(1 - \alpha)}{2 + \alpha};$$

откуда

$$K_{p_{\text{CO}_2}} = \frac{P\alpha^3}{(2 + \alpha)(1 - \alpha)^2}.$$

Принимая во внимание, что степень диссоциации CO_2 (а также и H_2O) мала, мы можем пренебречь величиной α , как слагаемого, и приближенно написать:

$$K_{p\text{CO}_2} = \frac{P\alpha^2}{2}$$

и аналогично:

$$K_{p\text{H}_2\text{O}} = \frac{P\alpha^2}{2}$$

Подставляем числовые значения:

$$K_{p\text{CO}_2} = \frac{1(1,44 \cdot 10^{-4})^2}{2} = 1,49 \cdot 10^{-12};$$

$$K_{p\text{H}_2\text{O}} = \frac{1(0,83 \cdot 10^{-4})^2}{2} = 2,86 \cdot 10^{-13},$$

отсюда

$$K_{p \text{ вод. газа}} = \sqrt{\frac{1,49 \cdot 10^{-12}}{2,86 \cdot 10^{-13}}} = 2,28.$$

По найденному значению константы находим состав водяного газа. Вследствие того что реакция образования водяного газа протекает без изменения объема, концентрацию реагирующих веществ можно выразить в любых единицах; в данном случае наиболее удобными единицами будут объемные проценты.

Так как начальные концентрации H_2O и CO равны по условию 50%, то, полагая концентрацию образовавшихся CO_2 и H_2O равной x %, будем иметь:

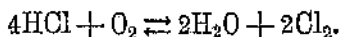
$$\frac{(50 - x)^2}{x^2} = 2,28$$

или

$$\frac{50 - x}{x} = 1,51; x = \frac{50}{2,51} = 19,9\%$$

откуда искомый состав смеси: CO и H_2O по 30,1%, CO_2 и H_2 по 19,9%.

Пример VIII. Процесс получения хлора окислением HCl по Дикону протекает по уравнению:



При смешении 1 моля HCl с 0,48 моля O_2 было найдено, что образовалось 0,402 моля хлора под общим давлением в 1 ат и температуре 386°. Найти значение константы равновесия K_p .

Решение. Согласно уравнению реакции константа равновесия имеет вид:

$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^4 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot p_{\text{Cl}_2}^2}.$$

На образование 0,402 моля Cl_2 израсходовано 0,804 моля HCl и 0,201 моля O_2 . Следовательно при равновесии $n_{\text{Cl}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}} = 0,402$; $n_{\text{O}_2} = 0,279$; $n_{\text{HCl}} = 0,196$, а $\sum n = 1,279$, откуда

$$K_p = \frac{n_{\text{HCl}}^4 \cdot n_{\text{O}_2} \cdot P}{n_{\text{H}_2\text{O}}^2 \cdot n_{\text{Cl}_2}^2 \cdot \sum n} = \frac{0,196^4 \cdot 0,279 \cdot 1}{0,402^4 \cdot 1,279} = 1,233 \cdot 10^{-2}.$$

Пример IX. Из результатов предыдущей задачи определить, какая часть взятого HCl будет превращена в Cl_2 , если давление кислорода при равновесии составит 1 ат.

Решение. Согласно примеру VIII

$$K_p = \frac{p_{\text{HCl}}^4 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{Cl}_2}^2 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2} \text{ или } \sqrt[4]{K_p} = \frac{p_{\text{HCl}} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/4}}{p_{\text{Cl}_2} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/2}}.$$

Пусть из a присутствовавших молей x -ая часть превратилась в Cl_2 и H_2O , тогда при равновесии имеем:

$$n_{\text{HCl}} = a(1-x), \quad n_{\text{Cl}_2} = \frac{a}{2}x, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{a}{2}x,$$

следовательно

$$p_{\text{HCl}} = P \frac{a(1-x)}{\sum n}, \quad p_{\text{Cl}_2} = P \frac{ax}{2\sum n}, \quad p_{\text{H}_2\text{O}} = P \frac{ax}{2\sum n},$$

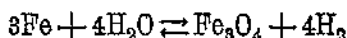
$$p_{\text{O}_2} = 1 \text{ (согласно условию).}$$

Откуда

$$\sqrt[4]{K_p} = \frac{2(1-x) \cdot 1}{x}; \quad x \sqrt[4]{1,233 \cdot 10^{-2}} = 2 - 2x;$$

$$2,333x = 2; \quad x = 0,857, \text{ или } 85,7\%.$$

Пример X. При реакции



в случае, если начальное давление водяного пара было 100 см рт. ст., то по достижении равновесия при температуре 200° парциальное давление образовавшегося H_2 равнялось 95,4 см. Определить количество образующегося Fe_3O_4 , если в сосуд объемом в 2 л, содержащий металлическое железо, ввести водяной пар под давлением 3 ат при 200°.

Решение. Константа равновесия этой реакции имеет вид:

$$K'_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^4}{p_{\text{H}_2}^4} \text{ или } K' = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}};$$

так как реакция идет без изменения объема, то в данном случае при достижении равновесия

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 4,6 \text{ см и } p_{\text{H}_2} = 95,4 \text{ см и } K' = \frac{4,6}{95,4} = 4,82 \cdot 10^{-2}$$

Согласно уравнению реакции на 4 грамммолекулы водорода получается один моль Fe_3O_4 .

Количество молей получающегося водорода $n = \frac{pv}{RT}$, где p — парциальное давление водорода при равновесии, а v — объем сосуда; но

$$p_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{K'},$$

откуда

$$p_{\text{H}_2} = \frac{3 - p_{\text{H}_2}}{4,82 \cdot 10^{-2}} \quad \text{и} \quad p_{\text{H}_2} = \frac{3}{1,0482} = 2,86 \text{ ат.}$$

Следовательно вес образовавшегося Fe_3O_4 равен:

$$g = \frac{nM}{4} = \frac{Mpv}{4RT},$$

где

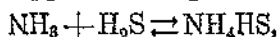
$$M_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 231,52;$$

откуда

$$g = \frac{231,52 \cdot 2,86 \cdot 2}{4 \cdot 0,082 \cdot 473} = 8,55 \text{ г.}$$

Пример XI. Давление пара твердого NH_4HS при $25,1^\circ$ равно 50,1 см рт. ст. Приняв, что пары NH_4HS практически нацело диссоциированы на NH_3 и H_2S , найти общее давление при равновесии, если твердый NH_4HS возгоняется при $25,1^\circ$ в сосуде, содержащем аммиак под давлением 32 см рт. ст.

Решение. Согласно уравнению реакции диссоциации:



$$K_p = p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{H}_2\text{S}} \quad (\text{так как } p_{\text{NH}_4\text{HS}} \text{ постоянно}).$$

Ввиду практически полной диссоциации

$$p_{\text{NH}_3} = p_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{50,1}{2} = 25,05.$$

откуда

$$K_p = 25,05^2 = 627,5.$$

В случае, подлежащем разрешению, полагаем $p_{\text{H}_2\text{S}} = x$, тогда имеем:

$$x(x + 32) = 627,5,$$

откуда

$$x = 13,73 \text{ см.}$$

Следовательно

$$p_{\text{NH}_3} = 13,73 + 32 = 45,73 \text{ см.}$$

а общее давление:

$$P = p_{\text{NH}_3} + p_{\text{H}_2\text{S}} = 45,73 + 13,73 = 59,46 \text{ см.}$$

Пример XII. При 1800°K константа равновесия при диссоциации CO_2 равна $3,66 \cdot 10^{-14}$. При той же температуре под давлением 1 ат смесь CO и CO_2 , находящаяся в равновесии с углем, имеет состав: 99,25% CO и 0,75% CO_2 . Найти константу равновесия реакции $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ и определить парциальное давление кислорода над углем при общем давлении CO_2 и CO , равном 1 ат.

Решение. Для реакции: $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ имеем:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}},$$

а для реакции: $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$

$$K'_p = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}},$$

следовательно для реакции $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$

$$K''_p = \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{K_p}{K'_p}.$$

Подставляя числовые данные, получаем:

$$K'_p = \frac{0,9925^2}{0,0075} = 131,$$

откуда

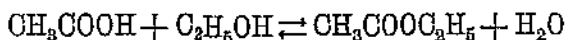
$$K''_p = \frac{3,66 \cdot 10^{-14}}{131} = 2,79 \cdot 10^{-16},$$

$$p_{\text{O}_2} = K''_p p_{\text{CO}_2} = 2,79 \cdot 10^{-16} \cdot 0,0075 = 2,09 \cdot 10^{-18} \text{ ат}.$$

Задачи для решения

Серия XII

1. Если смешать 1 моль уксусной кислоты и 1 моль этилового спирта, то имеет место реакция:



и при достижении равновесия в реакционной смеси находятся по $\frac{1}{3}$ моля кислоты и спирта и по $\frac{2}{3}$ моля эфира и воды. Если исходить: а) из 1 моля кислоты и 2 молей спирта, б) 1 моля кислоты, 1 моля спирта и 1 моля воды, в) 1 моля эфира и 3 молей воды, г) 1 моля кислоты, 1 моля спирта, 1 моля воды и 1 моля эфира, то сколько эфира будет в реакционной смеси при равновесии?

2. Константа равновесия при реакции образования водяного газа ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) при $T = 930^{\circ}\text{K}$ равна приблизительно 1.

Смесь, состоящая из 20% CO и 80% H_2O , нагревается до 930°K . Определить состав смеси при равновесии.

3. Пользуясь значением константы равновесия реакции: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$, указанным в задаче 2, найти, какого процентного состава надо взять исходную смесь CO и H_2O , чтобы при температуре 930°K равновесная смесь содержала по 20% CO_2 и H_2 .

4. Константа равновесия реакции: $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$ равна при 444° 0,02. 1 моль HJ нагревается до 444°; сколько молей HJ при этом разложится, чему будет равна степень диссоциации?

5. Сколько молей H_2 надо добавить к 1 молю HJ в условиях предыдущей задачи, чтобы степень диссоциации HJ стала равной 10%?

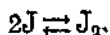
6. Пользуясь значением константы равновесия реакции: $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$, указанным в задаче 4, найти, сколько молей водорода надо взять на каждый моль иода, чтобы заставить иод при температуре 444° превратиться на 90% в иодистый водород?

7. Константа равновесия для реакции: $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$ при $T = 2675^\circ\text{K}$ $K = 3,5 \cdot 10^{-3}$. Какой выход NO получится при этой температуре: а) из воздуха, б) из смеси 40% O_2 и 60% N_2 , в) из смеси 80% O_2 и 20% N_2 ?

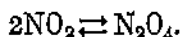
Указание. После решения уравнения в общем виде привести его к виду $x = \sqrt{Kab} - \frac{K(a+b)}{4}$, исходя из того, что величина K невелика, где x — выход NO, а a и b — исходные концентрации азота и кислорода.

8. Определить из условий предыдущей задачи, при каком составе исходной смеси (O_2 и N_2) выход NO будет наибольшим.

9. Если нагреть $1,518 \cdot 10^{-3}$ моля иода, то пары его займут объем в 249,3 см³ под давлением 435,6 мм рт. ст. и при 800°. Определить константу равновесия (K_c и K_p) при диссоциации J_2 по уравнению:



10. При 49,7° и под давлением в 261,4 мм ртутного столба N_2O_4 диссоциирует на 63% согласно уравнению:



Какова будет степень диссоциации при той же температуре под давлением 93,8 мм?

11. Каково значение константы равновесия K_p предыдущей задачи, если: а) парциальные давления выражены в мм рт. ст., б) атмосферах, в) каково значение константы K_c для этой реакции?

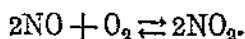
12. Определить, используя данные предыдущих задач, под каким давлением степень диссоциации N_2O_4 при указанной температуре будет равна 50%.

13. Константа равновесия реакции: $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PCl}_5$ при $T = 500^\circ\text{K}$ равна $\frac{1}{2}$ (давление выражено в атмосферах). Определить степень диссоциации при этой температуре, если общее давление равно 8 ат.

¹ Реакция диссоциации окиси азота представляет собою одно из исключений из общего правила и идет с выделением тепла.

14. Определить, используя данные предыдущей задачи, под каким давлением степень диссоциации PCl_5 при температуре 500°K будет равна 10%.

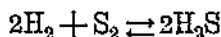
15. При 494° и давлении 742,5 мм рт. ст. двуокись азота диссоциирована на 56,5% по уравнению:



Определить значения K_p (давление выразить в атмосферах) и K_c (в молях на литр).

Определить величину давления, при котором степень диссоциации равна 80%.

16. При 830° и давлении в 1 ат степень диссоциации сероводорода согласно уравнению

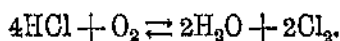


равна 8,7%. Найти значение константы равновесия этой реакции K_p . Давление выразить в атмосферах.

17. Константа равновесия реакции: $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2$ при температуре 102°K $K_c = 0,075$. Какова будет концентрация SO_2Cl_2 при равновесии, если исходные концентрации SO_2 и Cl_2 имеют следующие значения: а) $c_{\text{SO}_2} = c_{\text{Cl}_2} = 1$ мол/л, б) $c_{\text{SO}_2} = c_{\text{Cl}_2} = 2$ мол/л, в) $c_{\text{SO}_2} = 1$ мол/л, а $c_{\text{Cl}_2} = 2$ мол/л?

18. В пространстве, объем которого 1 л, находится 0,99 г фосгена при 600° . Общее давление равно 1,36 ат. Определить степень диссоциации, константу равновесия K_c и подсчитать, сколько граммов СО надо ввести в данный объем, чтобы степень диссоциации фосгена понизилась до 10%.

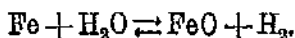
19. Значение константы равновесия реакции: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$ при температуре 900°K $K = 10^{-11,4}$. Степень диссоциации водяного пара на кислород и водород при этой температуре и давлении 1 ат $\alpha = 10^{-7,49}$. Найти для этой температуры значение константы равновесия процесса Дикона:



20. Смесь, начальный состав которой 49% HCl и 51% O_2 , реагирует при 480° . Равновесное давление равно 723 мм рт. ст., а процент превращенного HCl равен 76. Определить значение константы равновесия K_p , выразив давление в атмосферах.

21. Твердый NH_4CN при 11° имеет упругость пара, равную 22,7 см рт. ст. Пар NH_4CN практически нацело диссоциирован на аммиак и цианистый водород. Чему будет равно парциальное давление HCN , если твердый NH_4CN будет возгоняться при 11° в закрытом сосуде с аммиаком, давление которого равно 32,28 см? Каково будет общее давление в сосуде? Сколько граммов NH_4CN возгонится, если объем сосуда 1 л?

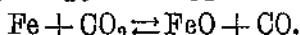
22. Железо и водяной пар реагируют по уравнению:



при $T = 1000^\circ \text{K}$ и под общим давлением 1 ат парциальное давление водорода $p_{\text{H}_2} = 489,5 \text{ мм рт. ст.}$ Найти значения константы равновесия реакции.

23. Пользуясь результатами предыдущей задачи, найти упругость диссоциации закиси железа (парциальное давление кислорода над FeO) при 1000°K , если известно, что степень диссоциации водяного пара на водород и кислород при этой температуре и давлении $0,1 \text{ ат}$ $\alpha = 6,46 \cdot 10^{-7}$.

24. Железо и CO_2 реагируют по уравнению:



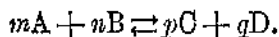
При 1000°K и под общим давлением 1 ат парциальное давление CO_2 равно 495 мм. Приняв во внимание результат предыдущей задачи, определить степень диссоциации CO_2 согласно уравнению $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ при данной температуре и под давлением: а) 0,1 ат, б) 1 ат, в) 10 ат.

25. Константа равновесия K_p для реакции: $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ при температуре 1000°K равна 1,684. Некоторое количество двуокиси углерода, занимающее объем 1 м³ при 27° и давлении 1 ат, пропускается при температуре 1000°K над углем. Какой объем будет занимать получившаяся смесь газов при достижении равновесия, если $P = 1 \text{ ат}$, и каков будет ее процентный состав?

2. ПОДСЧЕТ ВЕЛИЧИНЫ МАКСИМАЛЬНОЙ РАБОТЫ (СРОДСТВА) ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

При данной температуре T величина полезной максимальной работы реакции, протекающей в гомогенной среде, являющаяся вместе с тем мерой химического сродства данной реакции, может быть рассчитана следующим образом.

Пусть имеет место реакция:



Величина максимальной работы этой реакции определится выражением:

$$A = RT \ln \frac{[A]'^m [B]'^n}{[C]'^p [D]'^q} - RT \ln K_p. \quad (6)$$

Для газовой реакции часто представляется более удобным следующее выражение:

$$A' = RT \ln \frac{p_A'^m p_B'^n}{p_C'^p p_D'^q} - RT \ln K_p. \quad (7)$$

В уравнениях (6) A , а в (7) A' представляют собою максимальную работу, которая может быть совершена при обратимом превращении m молей вещества A и n молей вещества B , взятых в концентрациях $[A]'$ и $[B]'$ мол/л (6) или соответственно под парциальными давлениями p_A' и p_B' (7), в p молей вещества C и q молей вещества D , имеющих концентрацию $[C]'$ и $[D]'$ мол/л (6)

или соответственно оказывающих парциальные давления p'_0 и p'_D (7). Величина K'_0 представляет собою константу равновесия данной реакции, рассчитанную для концентраций реагирующих веществ в молях на литр, а K'_p представляет собой значение той же величины, если вместо концентраций взяты парциальные давления реагирующих веществ (см. введение к разделу 1 этой главы, стр. 63).

В том случае, когда концентрации или парциальные давления исходных и получающихся в результате реакции веществ равны единице, формулы (6) и (7) принимают вид:

$$A = -RT \ln K'_0 \quad (6_1)$$

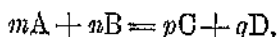
$$A' = -RT \ln K'_p \quad (7_1),$$

так как первые члены правых частей равенства (6) и (7) обращаются при этом в нуль.

Формулы (6₁) и (7₁) служат для вычисления так называемого нормального сродства. При пользовании формулой (7₁) для подсчета константы равновесия K'_p за единицу давления принимают 1 ат.

В том случае, если реакция гетерогенна, то, как было уже указано (стр. 64), парциальные давления или концентрации газообразных веществ в присутствии их конденсированной фазы постоянны, в связи с чем они также выпадают из выражения для величины максимальной работы реакции.

Так например для реакции:



где B и D — твердые тела, значение максимальной работы будет равно:

$$A' = RT \ln \frac{p_A'^m}{p_0^p} - RT \ln K'_p \quad (8)$$

или соответственно:

$$A = RT \ln \frac{[A]'^m}{[C]^p} - RT \ln K'_0. \quad (9)$$

где значения входящих в формулы величин те же, что и в формулах (6) и (7), причем согласно сказанному выше (стр. 64)

$$K'_p = \frac{p_A'^m}{p_0^p} \text{ и } K'_0 = \frac{[A]'^m}{[C]^p}.$$

Подробнее см. Этгерт, стр. 861—868; Эйкен, стр. 302—313; Партингтон-Раковский, стр. 155—175; Бродский, том II, стр. 80—85.

Пример I. Константа равновесия для реакции $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$ при температуре 444° равна приблизительно 0,02. Будет ли происходить образование иодистого водорода в газовой смеси, состоя-

щей из H_2 , J_2 и HJ , если концентрации этих веществ имеют следующие значения:

- а) $[H_2]' = 2 \text{ мол/л}$; $[J_2]' = 5 \text{ мол/л}$; $[HJ]' = 10 \text{ мол/л}$
 б) $[H_2]' = 1,5$ „ ; $[J_2]' = 0,25$ „ $[HJ]' = 5$ „
 в) $[H_2]' = 1$ „ ; $[J_2]' = 2$ „ $[HJ]' = 10$ „

Решение. Так как реакция: $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$ проходит без изменения объема, то для нее $K_c = K_p$ и формулы (6) и (7) равнозначны.

Для случая

$$\text{а) } A = RT \left(\ln \frac{2 \cdot 5}{10^2} - \ln 0,02 \right) = 1,985 \cdot 717 \cdot 2,3 \lg \frac{0,1}{0,02}$$

или

$$A = 1,985 \cdot 717 \cdot 2,3 \lg 5 = 2291 \text{ кал},$$

т. е. в этом случае максимальная работа, а следовательно и сродство реакции положительно, и реакция при данных условиях будет протекать по уравнению слева направо.

Для случая (б) аналогично имеем:

$$A = RT \left(\ln \frac{1,5 \cdot 0,25}{25} - \ln 0,02 \right) = 1,985 \cdot 717 \cdot 2,3 \lg \frac{0,015}{0,02}$$

или $A = 1,985 \cdot 717 \cdot 2,3 \lg 0,75 = -409,4 \text{ кал}$, т. е. в этом случае сродство для реакции по уравнению слева направо отрицательно, следовательно образование HJ не наступит, а наоборот, некоторое количество его распадется на H_2 и J_2 .

Для случая (в):

$$A = RT \left(\ln \frac{1 \cdot 2}{100} - \ln 0,02 \right),$$

т. е. $A = 0$.

Это показывает, что реакция не может идти ни в одну, ни в другую сторону, т. е. имеет место равновесие.

Пример II. Определить нормальное сродство водорода к кислороду при $T = 1000^\circ K$, если известно, что степень диссоциации водяного пара при этой температуре и под давлением 1 ат равна $3 \cdot 10^{-7}$.

Решение. Согласно формуле (7₁) имеем:

$$A' = -RT \ln K_p,$$

где K_p — константа равновесия для данной реакции, величину, которой, отнесенную к двум молям образующегося водяного пара, согласно примеру, разобранным в предыдущем разделе (см. стр. 72) при малом значении α , можно написать в виде:

$$K_p = \frac{P\alpha^2}{2},$$

а для одного моля соответственно;

$$K_p = \sqrt{\frac{P_{\text{ат}}^2}{2}}.$$

Согласно условию

$$K_p = \sqrt{\frac{1 \cdot (3 \cdot 10^{-7})^2}{2}} = 1,16 \cdot 10^{-10},$$

откуда величина нормального сродства

$$A = -1,985 \cdot 1000 \cdot 2,3 \lg 1,16 \cdot 10^{-10} = 45\,400 \text{ кал.}$$

Пример III. Определить сродство окиси кальция к углекислому газу, взятому под давлением 1 ат при 810°, если упругость диссоциации CaCO_3 при этой температуре равна 678 мм.

Решение. Так как давление CO_2 равно 1 ат, то вычисление ведем по формуле для нормального сродства. Разбираемая реакция гетерогенна, поэтому пользуемся формулой (8), которая в условиях данной задачи примет вид:

$$A = -RT \ln K'_p,$$

где $K'_p = p_{\text{CO}_2}$ (см. стр. 64), причем p_{CO_2} представляет собою так называемую упругость диссоциации CaCO_3 . Следовательно, выражая упругость диссоциации в атмосферах, получаем:

$$A = -1,985 \cdot 1083 \cdot 2,3 \lg \frac{678}{760} = 246 \text{ кал.}$$

Задачи для решения

Серия XIII

1. Найти нормальное сродство для реакции $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ при температуре 1000°, если степень диссоциации CO_2 при этой температуре и давлении 1 ат равна $3 \cdot 10^{-5}$.

2. При 360° степень диссоциации H_2 равна 20%. Подсчитать при этой температуре нормальное сродство газообразного водорода к водороду.

3. Константа равновесия для реакции: $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PCl}_5$ при $T = 500^\circ \text{K}$ равна $K_p = \frac{1}{3}$ (давление выражено в атмосферах). Будет ли происходить образование PCl_5 в газовой смеси, содержащей PCl_3 , Cl_2 и PCl_5 , если парциальные давления реагирующих веществ имеют следующие значения:

$$p_{\text{PCl}_3} = 0,1 \text{ ат}, p_{\text{PCl}_5} = 0,5 \text{ ат}, p_{\text{Cl}_2} = 2 \text{ ат}.$$

4. Константа равновесия для реакции: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при $T = 930^\circ \text{K}$ равна примерно 1. В какую сторону пойдет реакция,

если смесь названных газов имеет при этой температуре следующий состав; 50% CO, 5% H₂O, 20% CO₂ и 25% H₂?

5. Для реакции: $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$ константа равновесия

$K = \frac{p_{\text{N}_2} p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}}^2}$ может быть выражена уравнением:

$$\lg_{10} K = \lg 0,0249 - 2,148 \frac{2200 - T}{T}.$$

Найти нормальное сродство азота к кислороду при $T = 1000^\circ \text{K}$.

6. Сродство реакции: $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ передается формулой:

$$\Delta = 134880 - 11,14 T \lg T + 0,0034 T^2 - 11,9 T + RT \lg \frac{p_{\text{CO}}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2} \text{ кал},$$

а сродство реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ формулой:

$$\Delta_1 = 114400 - 7,6 T \lg T + 0,0025 T^2 - 4,68 T + RT \lg \frac{p_{\text{H}_2}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^2} \text{ кал}.$$

Найти нормальное сродство для реакции: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при $T = 1000^\circ \text{K}$.

7. Подсчитать сродство железа к кислороду воздуха ($p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ ат}$) при температуре 1000°K , если константа равновесия реакции: $2\text{Fe} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeO}$ при этой температуре $K_p = 3,1 \cdot 10^{-18} \text{ мм}$.

8. Подсчитать нормальное сродство реакции $2\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}$, если упругость диссоциации Ag_2O при 25° равна $5 \cdot 10^{-14} \text{ ат}$.

9. Подсчитать сродство олова к кислороду воздуха ($p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ ат}$) при образовании закиси олова (SnO) и окиси олова (SnO_2) при температура 25° , если упругости диссоциаций этих окислов при данной температуре имеют следующие значения: $6,771 \cdot 10^{-14} \text{ мм}$ для SnO и $2,107 \cdot 10^{-13} \text{ мм}$ для SnO_2 .

10. Упругость диссоциации NiO при температуре 450° равна $5,181 \cdot 10^{-28} \text{ мм}$. Подсчитать нормальное сродство никеля к кислороду при этой температуре.

11. Константа равновесия для реакции $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ при $T = 1300^\circ \text{K}$ $K_p = 10^{-15,42}$. Найти при этой температуре значение нормального сродства кислорода к углероду. Сравнить полученное значение с величиной теплового эффекта данной реакции, равной 94400 кал/мол . Приложим ли для данной реакции принцип Берглю?

12. Определить величину максимальной работы при превращении 1 моля CO, взятого под давлением 2 ат , и 1 моля Cl₂, взятого под давлением 3 ат в 1 моль COCl₂ под давлением $0,5 \text{ ат}$ при 600° . Константа равновесия реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ при этой температуре $K_p = 5,8$ (давление выражено в атмосферах).

3. ИЗМЕНЕНИЕ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Изменение константы равновесия K_c в зависимости от температуры определяется уравнением Вант-Гоффа (изохора Вант-Гоффа)

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{U}{RT^2}. \quad (10_1)$$

Аналогично уравнению (10₁) можно также написать

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{W}{RT^2}. \quad (10_2)$$

В уравнениях (10₁) и (10₂) K_c представляет собою константу равновесия реакции, рассчитанную для концентраций реагирующих веществ в *мол/л*. K_p — значение константы, рассчитанной для парциальных давлений реагирующих веществ, U — значение теплового эффекта реакции при постоянном объеме, W — значение теплового эффекта реакции при постоянном давлении, T — абсолютная температура и R — универсальная газовая постоянная.

Уравнения (10₁) и (10₂), будучи представлены в интегральной форме, имеют вид:

$$\ln \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} = \frac{\bar{U}}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}, \quad (11_1)$$

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\bar{W}}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}, \quad (11_2)$$

где K_{c_2} и K_{c_1} или соответственно K_{p_2} и K_{p_1} — значения констант равновесия при температурах T_2 и T_1 , а $\bar{U}$ и $\bar{W}$ — средние значения тепловых эффектов реакции при постоянном объеме и при постоянном давлении в данном температурном интервале.

Подробнее см. Эггерт, стр. 368 — 375; Эйкен, стр. 315 — 317; Паррингтон-Раковский, стр. 175 — 183; Бродский, том II, стр. 147 — 151.

Пример 1. Показать, что тепловой эффект реакции $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$ не зависит от температуры, если известно, что зависимость константы равновесия этой реакции от температуры передается выражением $\lg \sqrt{K} = 0,5441 - \frac{4725,5}{T}$, и найти числовое значение теплового эффекта этой реакции.

Решение. Исходя из уравнения Вант-Гоффа $\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{U}{RT^2}$, мы можем написать:

$$U = RT^2 \frac{d \ln K_c}{dT}$$

или

$$\frac{dU}{dT} = 2RT \frac{d \ln K_c}{dT} + RT^2 \frac{d^2 \ln K_c}{dT^2}$$

Следовательно условие независимости теплового эффекта реакции от температуры ($\frac{dU}{dT}=0$) требует, чтобы для данной реакции

$$2RT \frac{d \ln K_G}{dT} + RT^2 \frac{d^2 \ln K_G}{dT^2} = 0$$

или по сокращении:

$$2 \frac{d \ln K_G}{dT} + T \frac{d^2 \ln K_G}{dT^2} = 0.$$

Выражение зависимости константы равновесия разбираемой реакции от температуры имеет вид:

$$\ln K_G = a - \frac{b}{T},$$

(где $a = 0,5441 \cdot 2 \cdot 2,303$ и $b = 4725,5 \cdot 2 \cdot 2,303$) для него

$$\frac{d \ln K_G}{dT} = \frac{b}{T^2} \quad \text{и} \quad \frac{d^2 \ln K_G}{dT^2} = -\frac{2b}{T^3}$$

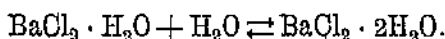
$$2 \frac{d \ln K_G}{dT} + T \frac{d^2 \ln K_G}{dT^2} = 2 \frac{b}{T^2} - T \frac{2b}{T^3} = 0.$$

Следовательно тепловой эффект этой реакции не зависит от температуры. Значение его

$$U = RT^2 \frac{b}{T^2} = bR = 4725,5 \cdot 2 \cdot 2,303 \cdot 1,985 = 43\,190 \text{ кал.}$$

Пример II. Давление пара над системой, состоящей из $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $28,85^\circ$ равно $7,125 \text{ мм.}$, а при $31,65^\circ$ равно $8,495 \text{ мм.}$ Найти теплоту гидратации $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ водяным паром.

Решение. Процесс гидратации сводится в данном случае к гетерогенной реакции, которая выразится уравнением:



Константа равновесия этой реакции согласно изложенному в разделе 1-м данной главы (стр. 64).

$$K_p = p_{\text{H}_2\text{O}}.$$

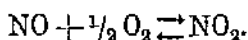
Применяя формулу (10₂), имеем:

$$W = 2,303 \frac{RT_2 T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}},$$

подставляя данные, получаем:

$$W = 2,303 \frac{1,985 \cdot 304,65 \cdot 301,85}{2,8} \lg \frac{8,495}{7,125} = 14\,810 \text{ кал/мол.}$$

Пример III. Около 150° NO_2 начинает диссоциировать по уравнению:



При 390° и под давлением 1 ат найденный молекулярный вес NO_2 оказался равным $\mu_1 = 39,14$, а при 490° и под тем же давлением соответственно $\mu_2 = 36,08$. Найти тепловой эффект реакции $\text{NO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$ при постоянном объеме.

Решение. Пользуясь найденными значениями для так называемого кажущегося молекулярного веса, необходимо найти сперва степень диссоциации и константу равновесия K_c для каждой из указанных температур, а затем из значений констант равновесия при данных температурах рассчитать тепловой эффект реакции.

Согласно разобранному в главе I (см. стр. 26) для вещества, 2 молекулы которого при диссоциации распадаются на 3 более простые, степень диссоциации может быть найдена из значений истинного и кажущегося молекулярного веса с помощью равенства

$$\alpha = \frac{2(M - \mu)}{\mu},$$

где M истинный, а μ — кажущийся молекулярный вес данного вещества.

Следовательно в разбираемом случае мы можем написать для температуры 390°

$$\alpha_1 = \frac{2(46 - 39,14)}{39,14} = 0,35,$$

а для температуры 490°

$$\alpha_2 = \frac{2(46 - 36,08)}{36,08} = 0,55.$$

Константа равновесия K_c для данной реакции имеет вид:

$$K_c = \frac{[\text{NO}][\text{O}_2]^{1/2}}{[\text{NO}_2]} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \sqrt{\frac{\alpha P}{(2 + \alpha) RT}};$$

$$K_{c_1} = \frac{0,35}{0,65} \sqrt{\frac{0,35 \cdot 1}{2,35 \cdot 0,082 \cdot 663}} = 2,815 \cdot 10^{-2}$$

и

$$K_{c_2} = \frac{0,55}{0,45} \sqrt{\frac{0,55 \cdot 1}{2,55 \cdot 0,082 \cdot 763}} = 7,178 \cdot 10^{-2}$$

а тепловой эффект реакции при постоянном объеме

$$\begin{aligned} \bar{U} &= 2,3 \frac{R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_{c_2}}{K_{c_1}} = 2,3 \frac{1,985 \cdot 663 \cdot 763}{100} \lg \frac{7,178 \cdot 10^{-2}}{2,815 \cdot 10^{-2}} \\ &= 9399 \text{ кал/мол.} \end{aligned}$$

Пример IV. Упругость диссоциации CaCO_3 при 810° равна 678 мм рт. ст., а при 865° — 1383 мм. Найти тепловой эффект реакции

$\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3$ и рассчитать, при какой температуре упругость диссоциации CaCO_3 будет равна 1 ат.

Решение. Для данной реакции $K_p = p_{\text{CO}_2}$. Следовательно согласно уравнению (10₂).

$$W = 2,303 \frac{R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}},$$

$$W = 2,303 \cdot 1,985 \cdot \frac{1083 \cdot 1138}{55} \lg \frac{1333}{678} = 80\,080 \text{ кал/мол.}$$

Пользуясь средним значением теплового эффекта реакции в данном интервале температуры, находим значение температуры, при котором $K_p = p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ ат.}$

Из приведенной выше формулы имеем

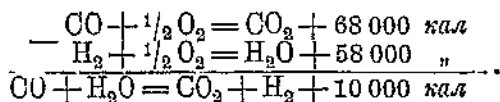
$$\frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{2,3 RT_1 \lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}}{W} \text{ или } 1 - \frac{T_1}{T_2} = \frac{2,3 \cdot 1,985 \cdot 1083 \lg \frac{760}{678}}{80\,080},$$

откуда $T_2 = 1091^\circ \text{K}$ (818°).

Пример V. Константа равновесия для реакции образования водяного газа ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) при температуре 1089°K равна 1.

Теплота образования водяного пара равна 58 000 кал/мол. Теплота образования двуокиси углерода из окиси углерода и кислорода равна 68 000 кал/мол. Каков состав водяного газа, образованного из равных объемов H_2O и CO , при 1 000 и при 1 200°K.

Решение. Согласно закону Гесса находим теплоту образования водяного газа:



Теперь на основании формулы (10₁) или (10₂), так как они для реакции, идущей без изменения объема, равнозначны, находим константу равновесия данной реакции при $T = 1000^\circ \text{K}$ и $T = 1200^\circ \text{K}$

$$\ln K_{1200} - \ln K_{1089} = \frac{10\,000}{1,985} \cdot \frac{1200 - 1089}{1200 \cdot 1089}$$

или так как $\ln K_{1089}$ равен по условию нулю

$$\lg K_{1200} = \frac{10\,000}{1,985 \cdot 2,303} \cdot \frac{111}{1200 \cdot 1089},$$

$$\lg K_{1200} = 0,186, \quad K_{1200} = 1,535.$$

Аналогично для $T = 1000^\circ \text{K}$ имеем:

$$-\lg K_{1000} = \frac{10\,000 \cdot 89}{1,985 \cdot 2,303 \cdot 1089 \cdot 1000},$$

$$\lg K_{1000} = -0,1787 = \bar{1},8213, \quad K_{1000} = 0,6627.$$

Для определения состава полагаем процент образовавшегося CO_2 и H_2 равным x . Тогда при $T = 1200^\circ \text{K}$

$$\frac{(50-x)^2}{x^2} = 1,535 \quad \text{или} \quad \frac{50-x}{x} = 1,24 \quad \text{и} \quad x = \frac{50}{2,24} = 22,3,$$

при $T = 1000^\circ \text{K}$

$$\frac{(50-x_1)^2}{x_1^2} = 0,6627 \quad \text{или} \quad \frac{50-x_1}{x_1} = 0,814 \quad \text{и} \quad x_1 = \frac{50}{1,814} = 27,6,$$

т. е. при 1200°K водяной газ будет иметь состав:

CO_2 и H_2 по 22,3%, а H_2O и CO по 27,7%.

и при $T = 1000^\circ \text{K}$

CO_2 и H_2 по 27,6%, а H_2O и CO по 22,4%.

2

Задачи для решения

Серия XIV

1. Константа равновесия для реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$ может быть выражена уравнением:

$$\lg K = -\frac{9586}{T} + 0,440 \lg T - 2,16.$$

Определить тепловой эффект этой реакции при $T = 1000^\circ \text{K}$.

2. Константа равновесия для реакции $2\text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2$ может быть выражена уравнением

$$\lg K_p = -\frac{19\,700}{T} + 4,89.$$

Показать, что теплота диссоциации молекулы водорода на атомы не зависит от температуры и найти ее численное значение.

3. Константа равновесия для реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$ может быть выражена уравнением

$$\lg K = -\frac{2\,116}{T} + 0,783 \lg T - 0,043 T.$$

Тепловой эффект при постоянном давлении для реакции $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$ равен 68 000 кал/мол при 18° . Найти: 1) тепловой эффект реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ при 18° ; 2) состав водяного газа, образованного при 1000°K из равных объемов CO и H_2O ; 3) теплоту сгорания водорода при 18° .

4. Для реакции образования водяного пара ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$) константа равновесия может быть передана уравнением

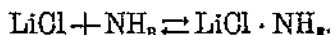
$$\lg K_p = -\frac{25\,010}{T} + 2,42 \lg T - 1,43 \cdot 10^{-4} T - 6,83 \cdot 10^{-8} T^2 - 1,896,$$

а для реакции образования хлористого водорода ($\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$)

$$\lg K = -\frac{44\,000}{4,571 T} + 0,142 \lg T - 5 \cdot 10^{-4} T - 0,8.$$

Найти из этих данных константу равновесия для процесса Дикона ($4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$) при 450 и 600° и величину теплового эффекта при постоянном давлении для данного процесса при $T = 800^\circ \text{K}$.

5. При 96° упругость диссоциации p_{NH_3} соединения $\text{LiCl} \cdot \text{NH}_3$ равна 367 мм рт. ст., а при 109,2° соответственно 646 мм. Найти тепловой эффект при постоянном давлении для реакции



6. Упругость пара системы $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ при 30,2° равна 10,9 мм, а при 26,3° — 8,074 мм. Найти теплоту гидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ водяным паром, рассчитав таковую на 1 моль пара.

7. 9,2 г N_2O_4 занимают при 27° и давлении 1 ат объем в 2,95 л а при 111° и под тем же давлением объем 6,07 л. Подсчитать степень диссоциации, константу равновесия (K_G) этой реакции ($2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$) при каждой из данных температур, а также тепловой эффект при постоянном объеме.

8. Степень диссоциации PCl_5 при 200° и под давлением 1 ат равна 0,485, а при 250° и под тем же давлением 0,8. Найти среднее значение теплового эффекта реакции $\text{PCl}_5 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PCl}_6$ при $p = \text{const}$ и $v = \text{const}$ в интервале 200—250°.

9. При пропускании воздуха (79,2% N_2 и 20,8% O_2) над платиной при 1873°K образуется 0,79% NO . Теплота реакции $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$ равна 43 200 кал. Найти процент диссоциации NO при 3500°K.

10. Степень диссоциации фосгена (COCl_2) на хлор и окись углерода при 300° и давлении 1 ат равна 3,9%, а при 500° и под тем же давлением 55%. Найти степень диссоциации при $t = 400^\circ$ и $p = 1 \text{ ат}$.

11. Тепловой эффект реакции $\text{Fe} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{FeO}$ равен 64 600 кал/мол. Упругость диссоциации закиси железа p_{O_2} при 1000°K равна $3,1 \cdot 10^{-18}$ мм. Определить, до какой температуры надо нагреть закись железа на воздухе (принять процент кислорода равным 20), чтобы она разложилась на металлическое железо и кислород.

12. Упругость диссоциации MgCO_3 при 540° равна 747 мм, а при 570° — 1340 мм. Найти тепловой эффект реакции $\text{MgO} + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3$ и рассчитать, при какой температуре упругость диссоциации MgCO_3 будет равна 1 ат.

13. Для реакции $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ константа равновесия $K_p = \frac{p_{\text{N}_2\text{O}_4}^2}{p_{\text{NO}_2}^2}$

имеет следующие значения:

0°	18,8°	49,9°	73,6°	99,8°
$1,54 \cdot 10^{-2}$	$7,26 \cdot 10^{-2}$	$3,02 \cdot 10^{-1}$	3,88	18,42

Построить график зависимости логарифма константы равновесия от температуры; пользуясь графиком, найти температуру, при которой степень диссоциации N_2O_4 равна 50%.

14. Константа равновесия реакции $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_3$

$K_p = \frac{p_{SO_3} p_{O_2}^{1/2}}{p_{SO_2}}$ имеет следующие значения:

t°	528	579	627'	680	727	789	832	897
K_p	0,03196	0,07246	0,1805	0,3087	0,5376	1,046	1,595	2,794

Определить тепловой эффект этой реакции при 750° .

Указание: построить график зависимости $\ln K$ от $\frac{1}{T}$, пользуясь которым найти W , как тангенс угла наклона прямой. (Ср. с примером на стр. 56—57.)

15. Константа равновесия реакции $H_2 + J_2 \rightleftharpoons 2HJ$ при 360° равна 0,015, а при 445° — 0,02. Сравнить среднее значение теплового эффекта этой реакции с нормальным средством при 445° .

ГЛАВА V ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ

1. ПРАВИЛО ФАЗ

Правило фаз Гиббса охватывает все случаи равновесия, как гомогенного, так и гетерогенного, но практически оно применяется главным образом при изучении гетерогенных систем¹. Правило фаз выражается следующим равенством:

$$P_h + F = K + 2 \quad (1)$$

и читается так: „В изолированной системе, находящейся в равновесии, число фаз (P_h) плюс число степеней свободы (F) равно числу компонентов (K) плюс два“.

Следует отметить, что правило фаз применимо только в том случае, если величина телесных комплексов, а следовательно и размеры фаз не ниже известного предела, позволяющего со статистической точки зрения рассматривать температуру и упругость данного комплекса.

В приведенной выше и обычно употребляемой формулировке правило фаз справедливо лишь при соблюдении следующих условий:

1. Рассматриваемая система состоит из конечного числа фаз и обладает такими размерами, которые позволяют пренебрегать неодинаковостью силы тяжести в различных точках системы.

2. Равновесие системы определяется только внутренней, тепловой и механической энергией; влияние же на нее поверхностной, электрической и других видов энергии исключается.

Каждый новый фактор, влияющий на равновесие системы (из числа упомянутых в п. 2), увеличивает последнее слагаемое в уравнении (1) на единицу. Так например, если на равновесие системы наряду с внутренней, тепловой и механической энергией оказывает влияние также и поверхностная энергия, как это имеет место в коллоидных системах, то правило фаз будет формулироваться так:

$$P_h + F = K + 3. \quad (2)$$

Напомним теперь краткие определения основных понятий, относящихся к гетерогенному равновесию.

¹ Отдельные законы, касающиеся частных случаев равновесия (закон действующих масс, закон Генри, закон распределения Нернста), не обладая общеприменимостью правила фаз, дают более конкретное разрешение вопросов, связанных с данным частным случаем равновесия. Все эти законы правилу фаз разумеется не противоречат.

Телесными комплексами называются однородные, пространственно раздельные части системы, которые можно механически из нее удалить. Например, отдельные кристаллики соли в насыщенном растворе представляют собой телесные комплексы.

Фазой называется совокупность телесных комплексов, обладающих одинаковыми химическими и термодинамическими свойствами¹.

Фаза не должна быть обязательно химически индивидуальным веществом: раствор или газообразная смесь представляют собой одну фазу, несмотря на то, что состоят по крайней мере из двух веществ.

Под фазами иногда понимают однородные части системы, ограниченные друг от друга видимыми поверхностями раздела. Однако такое определение в ряде случаев недостаточно.

Составной частью системы называется химически однородное вещество, которое может быть выделено из системы и способно к существованию в изолированном виде.

Компонентами системы называются химически независимые составные части системы.

Физическими, или системами первого класса, называются такие, в которых никакие химические реакции не могут протекать. В этих системах составные части одновременно являются и компонентами.

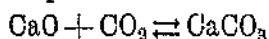
Химическими, или системами второго класса, называются системы, между составными частями которых в данных условиях возможны химические реакции².

Компонентов в химической системе всегда меньше, чем составных частей.

Число компонентов в химической системе равно числу составных частей минус число химических реакций, которые могут протекать в системе в данной области температур и давлений.

Определенное таким образом число компонентов показывает, какое наименьшее количество составных частей надо взять, чтобы при помощи их состав каждой фазы мог быть выражен химическим уравнением.

Выбор тех или иных составных частей системы в качестве компонентов совершенно произволен, но число компонентов строго фиксировано. Так например в системе:



за компоненты могут быть выбраны любые, но обязательно две из трех составных частей, а именно: CO_2 и CaO , или CaO и CaCO_3 или, наконец, CO_2 и CaCO_3 .

Обычно, в целях большей простоты, за компоненты выбирают такие составные части системы, посредством которых можно

¹ Термодинамическими свойствами называются: объем, температура, концентрация и все те свойства, которые являются их функциями (и только их!).

² К системам первого класса приходится относить и такие системы, как например смесь H_2 , O_2 и H_2O при низких температурах и в отсутствии катализатора, так как в этих условиях водород с кислородом не реагируют.

выразить состав каждой фазы, не употребляя отрицательных величин¹.

Под числом степеней свободы понимается число независимых переменных (температура, давление и концентрации компонентов), определяющих состояние равновесия системы. Значения этих переменных можно в известных пределах произвольно изменять, не вызывая изменения числа фаз в системе.

Нонвариантными или инвариантными системами называются такие, у которых число степеней свободы равно нулю.

Моновариантные системы обладают одной степенью свободы, бивариантные — двумя и т. д.

Подробнее см: Эйзен, § 141 — 147, стр. 239 — 250. Паркинсон-Раковский, § 98 — 103, стр. 201 — 214. Флидлей, Правило фаз и его применение, стр. 12 — 23 и 286 — 293 (добавление редактора). Этгерт, стр. 315 — 321. Бродский, том II, стр. 228 — 231.

Пример I. Пользуясь правилом фаз, найти число степеней свободы, которыми обладает система, состоящая из:

1) раствора KCl и $NaCl$ в воде в присутствии кристаллов обеих солей и паров воды;

2) раствора обеих солей в присутствии кристаллов KCl и паров воды;

3) раствора обеих солей в присутствии льда, кристаллов $NaCl$ и паров воды;

4) раствора обеих солей в присутствии льда, кристаллов $NaCl$, KCl и паров воды.

Решение. Число компонентов очевидно равно числу составных частей системы (H_2O , $NaCl$, KCl), т. е. трем, так как никаких реакций между ними не происходит.

1. В первом случае имеем одну газообразную фазу (водяной пар), одну жидкую (раствор) и две твердых (кристаллы $NaCl$ и KCl). Чтобы найти число степеней свободы, решаем уравнение (1) относительно F :

$$F = K + 2 - Ph$$

и, подставив числовые значения K и Ph , находим:

$$F = 3 + 2 - 4 = 1.$$

¹ В приведенном примере для этого необходимо за компоненты принять CaO и CO_2 . Тогда состав

газообразной фазы: $CO_2 = CO_2 + 0 CaO$;

твердых фаз $\begin{cases} CaCO_3 = CaO + CO_2 \\ CaO = CaO + 0 CO_2 \end{cases}$.

Если же за компоненты выбрать, например, $CaCO_3$ и CO_2 , то, при изображении состава отдельных фаз, обойтись без отрицательных величин уже не удастся. Действительно,

газообразная фаза: $CO_2 = CO_2 + 0 CaCO_3$;

твердые фазы $\begin{cases} CaCO_3 = CaCO_3 + 0 CO_2 \\ CaO = CaCO_3 - CO_2 \end{cases}$.

Следует обратить внимание на то, что какие бы составные части системы ни принимались за компоненты, при изображении некоторых фаз приходится применять коэффициент нуль.

Следовательно рассматриваемая система моновариантна. Действительно, не меняя числа фаз в системе, можно произвольно изменять или температуру, или давление, или наконец концентрацию одной из солей в растворе.

2. Во втором случае, который отличается от первого отсутствием одной из твердых фаз, получаем:

$$F = 3 + 2 - 3 = 2,$$

т. е. система бивариантна. Следовательно можно произвольно фиксировать значения двух из независимых параметров системы, не меняя числа фаз; устанавливая, например, одновременно концентрацию обеих солей или температуру и давление и т. д. Следует заметить, что произвол в выборе значений параметров все же ограничен свойствами рассматриваемой системы. Действительно, по правилу фаз в данном случае мы можем назначить концентрации обеих солей по своему усмотрению и никаких ограничений на величину этих концентраций не налагается, фактически же увеличивать концентрации можно только до насыщения раствора.

3. Рассуждая аналогичным образом, находим, что в третьем случае система моновариантна:

$$F = 3 + 2 - 4 = 1$$

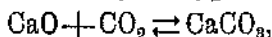
(лед, кристаллы NaCl , раствор, пары воды).

4. И, наконец, в последнем случае система оказывается невариантной:

$$F = 3 + 2 - 5 = 0$$

(лед, кристаллы NaCl , кристаллы KCl , раствор, пары воды).

Пример II. Прилагая закон действующих масс к процессу диссоциации CaCO_3 , протекающему по уравнению:



получаем для константы равновесия реакции выражение (см. гл. IV, стр. 64)

$$K'_p = P_{\text{CO}_2}.$$

Показать, что это выражение не противоречит правилу фаз.

Решение. Выражение:

$$K'_p = P_{\text{CO}_2}$$

показывает, что система, состоящая из CaO , CO_2 и CaCO_3 , при равновесии есть система моновариантная и состояние ее вполне определяется одним параметром. Каждой температуре соответствует определенное давление CO_2 и обратно. Система эта состоит из трех фаз: одной газообразной (CO_2) и двух твердых (CaO и CaCO_3).

Составных частей в системе три (CO_2 , CaO и CaCO_3), но число компонентов равно двум, согласно правилу: число компонентов равно числу составных частей минус число возможных реакций между ними.

Следовательно система моновариантна:

$$F = 2 + 2 - 3 = 1.$$

Таким образом при помощи правила фаз мы приходим к тому же выводу о числе степеней свободы системы, что и на основании закона действующих масс.

Вывод, полученный при рассмотрении этого примера, имеет общее значение: и во всех остальных случаях правило фаз и закон действующих масс конечно не противоречат друг другу.

Пример III. Пары NH_4CN частично диссоциируют по уравнению:



причем каждой температуре соответствует определенная упругость паров. Так например, при 11° упругость паров над твердым NH_4CN равна 227 мм. Если же испарение и последующая диссоциация NH_4CN происходят в атмосфере NH_3 или HCN , то общее давление в системе может быть при данной температуре самым различным в зависимости от давления заранее введенного NH_3 или HCN . Пояснить это явление при помощи правила фаз.

Решение. Число фаз в рассматриваемой системе равно двум: одна газообразная (равновесная смесь NH_3 , HCN и NH_4CN) и одна твердая (NH_4CN); составных частей три (NH_3 , HCN , NH_4CN), но число компонентов равно двум, так как NH_4CN есть продукт реакции между HCN и NH_3 . Следовательно, система должна быть бивариантной:

$$F = 2 + 2 - 2 = 2, \quad (a)$$

что и подтверждается экспериментально в том случае, если NH_4CN испаряется в атмосферу NH_3 или HCN . Тогда действительно имеется возможность произвольно устанавливать два из параметров, определяющих равновесие системы, например температуру и общее давление, или парциальные давления NH_3 и HCN в отдельности и т. д. Но факты как будто противоречат правилу фаз, когда испарение NH_4CN (и последующая диссоциация его паров) происходит в пространство, предварительно не содержащее HCN или NH_3 . В этом случае, как показывает опыт, система ведет себя как моновариантная, в то время как по уравнению (a) она должна бы быть бивариантной. Это кажущееся противоречие объясняется тем, что одна из степеней свободы уже использована: на систему наложено одно ограничение, заключающееся в том, что парциальное давление NH_3 в ней должно быть равно парциальному давлению HCN , после чего неиспользованной остается только одна степень свободы и, естественно, система оказывается моновариантной и ведет себя так, как будто бы она была однокомпонентной¹. Действительно, если принять $K = 1$, то в согласии с опытом $F = 1$.

Пример IV. Упругость водяного пара в атмосфере тумана, состоящего из капель диаметром в 10 μ , при 12° равна 10,520 мм. Если же туман состоит из капель диаметром 0,1 μ , то при той же температуре упругость водяного пара над такими капельками равна 10,718 мм. Таким образом как бы оказывается, что однокомпонент-

¹ Вант-Гоффом было показано, что во всех случаях, когда две фазы имеют одинаковый состав, всякая система будет вести себя как однокомпонентная. См. Эйкен, стр. 261—263. Финдлей, стр. 293.

ная система, состоящая из двух фаз, обладает двумя степенями свободы (меняя размеры капель, можно фиксировать и температуру и давление), тогда как по правилу фаз система казалось бы должна быть моновариантной, потому что:

$$F = 1 + 2 - 2 = 1.$$

Показать, что поведение системы не противоречит правилу фаз.

Решение. Правило фаз в обычной форме к этой системе неприменимо, потому что на ее свойства значительное влияние оказывает поверхностная энергия. Поверхностное натяжение у капелек различного диаметра различно, вследствие чего и упругость пара над капельками различных размеров при одной и той же температуре неодинакова. Учитывая влияние на равновесие данной системы поверхностной энергии, правилу фаз (см. гл. V, стр. 90) в этом случае нужно придать следующую форму:

$$P + Ph = K + 3,$$

и тогда в согласии с опытом $P = 2$.

Пример V. На рис. 6 изображена упругость пара следующих систем:

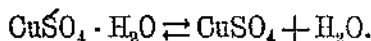
кривая OA



кривая OB



кривая OC



При 50° упругость пара над первой системой равна 47 мм, над второй 30 мм, и над третьей 4,4 мм. Показать, что упругость пара над каждой из этих систем при данной температуре будет иметь вполне определенную величину только в присутствии двух твердых фаз. Описать явления, которые будут происходить, если к безводной сернокислой меди, находящейся при 50° в замкнутом пространстве, лишенном H₂O, постепенно вводить водяной пар. Дать графическую схему происходящих при этом явлений.

Решение. Каждая из приведенных выше систем является системой двухкомпонентной; при наличии трех фаз (две твердые фазы и пары воды) они будут системами моновариантными, и каждой температуре, очевидно, должна соответствовать определенная упругость паров воды над системой. Но если система состоит только из пар в воды и одного из гидратов, то упругость пара ее при

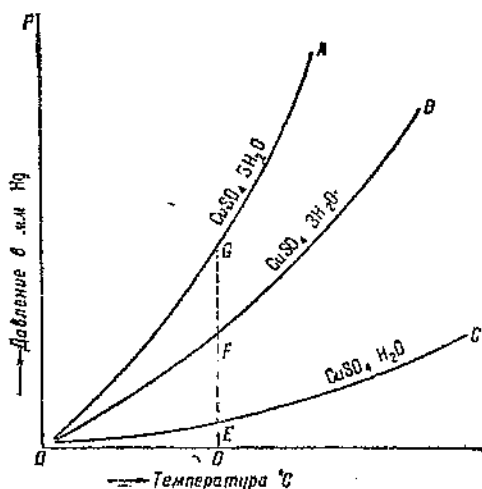


Рис. 6

данной температуре может в известных пределах произвольно меняться, так как

$$P = K + 2 - Ph = 2 + 2 - 2 = 2.$$

Например $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ может быть при 50° в равновесии с водяным паром при любых давлениях, начиная с 4,4 мм и выше, а CuSO_4 от 0 до 4,4 мм. Если мы будем исходить из безводного медного купороса, находящегося в замкнутом пространстве при 50° , то сначала, по мере введения водяного пара, давление будет возрастать (рис. 7), пока не достигнет 4,4 мм, после чего начнется образование моногидрата $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ¹.

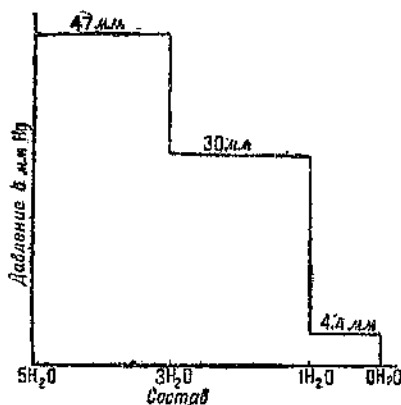


Рис. 7.

При дальнейшем увеличении количества пара давление в системе возрастать не будет, так как все новые порции пара пойдут на превращение остального количества CuSO_4 в $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Когда этот процесс закончится и в системе будет находиться вместо двух твердых фаз только одна ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), то дальнейшее увеличение количества водяного пара постепенно будет повышать давление в системе, пока оно не достигнет 30 мм, после чего начнется образование новой фазы² — $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;

система вновь становится моновариантной, и рост давления прекращается. Последний излом будет указывать на образование при 47 мм гидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Задачи для решения

Серия XV

1. Чему равно максимальное число степеней свободы в однокомпонентной, двухкомпонентной и в трехкомпонентной системах?
2. Сера может существовать в двух кристаллических формах — ромбической и моноклинической. На основании правила фаз составить табличку всех возможных систем различных степеней свободы.
3. Согласно закону действующих масс при равновесии реакции



имеет место соотношение:

$$K = \frac{C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{J}_2}}{C_{\text{HJ}}^2}$$

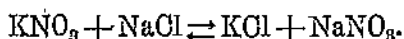
где через C с соответствующими индексами обозначены концентрации веществ, участвующих в реакции в состоянии равновесия;

¹ При давлениях ниже 4,4 мм этот моногидрат не может существовать, целиком распадаясь на CuSO_4 и H_2O .

² Пока давление ниже 30 мм $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ не может образоваться, так как в этих условиях оно разлагается на $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $2\text{H}_2\text{O}$.

K — константа равновесия величина при данной температуре постоянная. Показать, что это соотношение находится в согласии с правилом фаз.

4. При растворении KNO_3 и NaNO_3 в воде никаких реакций между KNO_3 , NaNO_3 и H_2O не происходит. При растворении же KNO_3 и NaCl возможна реакция:

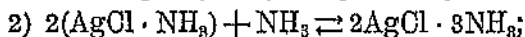
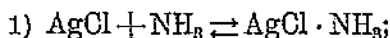


Подсчитать в обоих случаях число составных частей и число компонентов. Определить число степеней свободы для той и другой системы, если оба раствора находятся в присутствии паров воды и кристаллов KNO_3 .

5. При 25° концентрация раствора CaSO_4 , находящегося в равновесии с кристаллами $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ обычных размеров, равна 0,0153 N , растворимость же очень маленьких кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, имеющих диаметр около 0,3 μ , при той же температуре достигает 0,0182 N . Пояснить этот факт с точки зрения правила фаз.

6. В водном растворе хлористого натрия молекул NaCl нет. Существуют только ионы Na^+ и ионы Cl^- . Почему неправильно считать составными частями системы Na^+ , Cl^- и H_2O ?

7. При пропускании аммиака при $16,3^\circ$ в сосуд, содержащий хлористое серебро, давление будет постепенно расти, пока не достигнет 42 мм, после чего оно, несмотря на дальнейшее прибавление аммиака, некоторое время не изменяется, а затем, когда будет прибавлено определенное количество NH_3 , сразу увеличивается до 116 мм. Введение новых порций аммиака сначала опять не влечет за собой изменения давления, а затем вновь наблюдается скачок его до 699 мм. Имея в виду, что аммиак и хлористое серебро образуют следующие равновесные системы:



указать упругость диссоциации каждой из этих систем при $16,3_2$ и пояснить с точки зрения правила фаз описанные выше явления.

8. Углекислый свинец при нагревании образует не только CO_2 и PbO , но также и следующие оксикарбонаты:



Доказано, что существуют следующие равновесные системы:

Температура в $^\circ\text{C}$, при
которой упругость дис-
социации равна 1 ат

1) $8\text{PbCO}_3 \rightleftharpoons 3\text{PbO} \cdot 5\text{PbCO}_3 + 3\text{CO}_2$	274
2) $3\text{PbO} \cdot 5\text{PbCO}_3 \rightleftharpoons 4(\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3) + \text{CO}_2$	286
3) $3(\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3) \rightleftharpoons 2(2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3) + \text{CO}_2$	380
4) $2\text{PbO} \cdot \text{PbCO}_3 \rightleftharpoons 3\text{PbO} + \text{CO}_2$	412

Отложив на оси абсцисс молярные проценты PbO в твердой смеси, а на оси ординат температуру, пояснить с точки зрения правила фаз полученный график. До какой температуры надо на-

греть в атмосфере CO_2 ($i_{\text{CO}_2} = 1 \text{ ат}$) углекислый свинец, чтобы он начал выделять CO_2 ? При какой температуре он разложится полностью?

9. В водном растворе солей анализом обнаружены следующие ионы: K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- .

Сколько составных частей и компонентов в этой системе?

10. Сколько газообразных (парообразных) фаз может быть в каждой изолированной системе? В каждой ли системе обязательно имеется газообразная фаза?

2. ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Понимание основных принципов гетерогенного равновесия и их практическое приложение значительно упрощается и облегчается применением графического метода.

Так как максимальное число степеней свободы однокомпонентной системы равно двум, то все такие системы могут быть вполне определены, если фиксировать значения самое большее двух переменных, в качестве которых обычно выбирают давление и температуру.

Таким образом состояния однокомпонентной системы можно очень удобно представить графически системой координат на плоскости.

На таких диаграммах инвариантное состояние системы изображается точкой, монвариантное — линией и бивариантное — частью плоскости.

Максимальное число степеней свободы двухкомпонентной системы равно трем; следовательно состояние такой системы определяется тремя переменными, в качестве которых обычно выбирают давление, температуру и концентрацию.

Для графического изображения всех возможных состояний равновесия в этом случае необходима система трех координат в пространстве.

Построение и пользование такой диаграммой уже значительно сложнее, чем плоскостной¹. Поэтому часто ограничиваются рассмотрением влияния только двух переменных из трех, ведя исследование при постоянном давлении, температуре или концентрации. Это позволяет избежать построения пространственной диаграммы, но не дает полной картины состояния системы и обычно влечет за собой необходимость иметь две или более плоскостных диаграммы (PV , PT , CT -диаграммы).

При изучении конденсированных систем, упругость пара которых очень мала по сравнению с атмосферным давлением, а объем

¹ Полное графическое изображение состояний трехкомпонентных систем уже невозможно. Инвариантное состояние системы, состоящей из трех компонентов, выражается точкой в четырехмерном пространстве. Существуют однако приемы условного графического изображения на плоскости трех- и более компонентных систем, но рассмотрение этих вопросов выходит за рамки данного сборника. См. Финдлей, Правило фаз, стр. 188, 220 и 253.

жидких и твердых фаз очень незначительно зависит от давления, можно фиксировать давление (обычно атмосферное); тогда мы будем иметь дело только с двумя переменными (T и C), для графического изображения которых вполне достаточно диаграммы на плоскости.

При производстве различного рода расчетов при помощи диаграмм можно пользоваться так называемым правилом рычага, которое разобрано ниже в примере III.

Подробнее см.: Эггерт, стр. 819—821, 294—303, 263—267. Эакен, § 148—150, стр. 250—258 и § 155, стр. 263—269. Бродский, том II, стр. 232—239 Финдлей, Правило фаз и его применение.

Пример I. Рис. 8 представляет собой диаграмму состояния серы, которая может существовать, как известно, в двух кристаллических формах — ромбической и моноклинической. На оси ординат отложено давление, на оси абсцисс — температура. Кривая DA изображает зависимость упругости пара ромбической серы от температуры, а кривая AC — зависимость упругости пара моноклинической серы от температуры. Кривая AB дает зависимость от давления точки перехода ромбической серы в моноклиническую, а кривая CB — влияние давления на точку плавления моноклинической серы; DE — кривая упругости пара жидкой серы. Пользуясь приведенной диаграммой:

- 1) найти температуру превращения ромбической серы в моноклиническую под давлением собственных паров и температуру плавления моноклинической серы;
- 2) пояснить значение пунктирных кривых и найти точку плавления ромбической серы;
- 3) пояснить значение площадей I, II, III и IV;
- 4) перечислить все тройные точки и фазы, которые находятся в равновесии в этих точках. Найти число степеней свободы системы в тройной точке;
- 5) определить, какие состояния системы обозначены точками a , b и c ;
- 6) решить, какая из модификаций серы будет устойчивой при 110° .

Решение. 1. Температура превращения ромбической серы в моноклиническую дается абсциссой точки A ($95,5^\circ$), так как в этой точке кривые упругостей пара двух твердых модификаций серы пересекаются. Температура плавления моноклинической серы дается абсциссой точки C (120°), так как в этой точке пересекаются кривые упругостей пара моноклинической и жидкой серы.

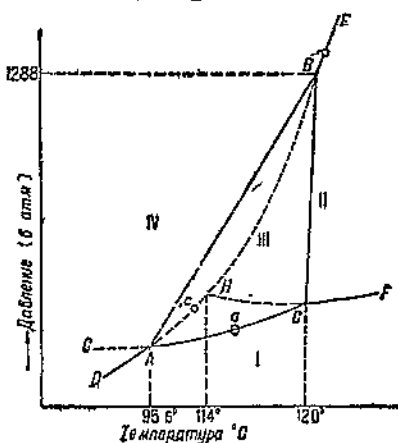


Рис. 8.

2. AG — кривая упругости пара моноклинической серы, находящейся в метастабильном состоянии ¹ (ниже точки превращения в ромбическую).

CH — кривая упругости пара переохлажденной серы.

EB — кривая зависимости точки плавления ромбической серы от давления.

$АН$ — кривая упругости пара ромбической серы в метастабильной области.

Абсцисса точки H (114°) указывает точку плавления ромбической серы.

3. Площадь I — область существования парообразной серы.

Площадь II — область существования жидкой серы.

Площадь III — область существования моноклинической серы.

Площадь IV — область существования ромбической серы.

4. Всего сера может образовать 4 тройные точки, в которых в равновесии находятся следующие фазы серы:

точка A — ромбическая, моноклиническая и парообразная;

точка C — моноклиническая, жидкая и парообразная;

точка B — ромбическая, моноклиническая и жидкая;

точка H — ромбическая, жидкая и парообразная; эта последняя точка находится в метастабильной области.

Согласно правилу фаз в тройных точках система неварьантна;

$$F = 1 + 2 - 3 = 0.$$

5. Точка a обозначает моноклиническую серу в равновесии с парамф серы.

Точка b обозначает ромбическую серу в равновесии с жидкой серой.

Точка c обозначает моноклиническую серу (стабильная система) или ромбическую серу в равновесии с парами (метастабильная система).

6. При 110° под небольшим давлением (ниже кривой AC) стабильным будет парообразное состояние; в области, ограниченной кривыми $ABCA$, — моноклиническая сера, а при более высоких давлениях (выше кривой AB) — ромбическая.

Пример II. При помощи фазовой диаграммы системы $KCl - LiCl$, изображенной на рис. 9, определить для систем, обозначенных точками a, b, c, d, e, f, k, l , число фаз, состав каждой из них и температуру.

Решение. Точка a обозначает однофазную жидкую систему, представляющую 40%-ный плав $LiCl$ в KCl при 700° .

¹ Метастабильной называется система сама по себе устойчивая, но которая становится неустойчивой при соприкосновении с определенной фазой. Примером метастабильной системы может служить переохлажденная вода, остающаяся в жидком состоянии при температуре несколько ниже нуля неопределенно долгое время; но как только кристаллик льда будет внесен в такую воду, сейчас же начинается кристаллизация. Если воду переохлаждать ниже известной температуры, то кристаллизация начнется самопроизвольно и в отсутствие твердой фазы. В этом случае система уже перестает быть метастабильной и становится неустойчивой.

Точка *b* обозначает двухфазную систему, состоящую из плава, содержащего 80% LiCl , который находится при 510° в равновесии с любым количеством кристаллического хлористого лития.

Точка *e* — обозначает трехфазную систему, состоящую из плава LiCl и KCl , содержащего 58,5% LiCl в равновесии с кристаллами обеих солей при 361° . Это — так называемая эвтектическая точка.

Точка *d* обозначает двухфазную систему при 450° , состоящую в целом на 20% из LiCl и на 80% из KCl . Система эта состоит из кристаллического KCl (60%) и из плава, составленного из равных весовых количеств обеих солей (20% KCl + 20% LiCl). Состав системы, обозначенный этой точкой, находится следующим образом. Состав системы в целом дается абсциссой точки *d*. Прямая, параллельная оси абсцисс и проходящая через точку *d* (пунктирная прямая), пересекает кривую ΔG в точке *N*, абсцисса которой равна 50. Следовательно при 450° жидкая фаза системы должна состоять из равных весовых количеств LiCl и KCl , а так как LiCl 20%, то очевидно и KCl в жидком состоянии будет 20%. Остальные 60% KCl будут в виде кристаллов. Аналогичные расчеты удобнее производить при помощи правила рычага (см. пример III).

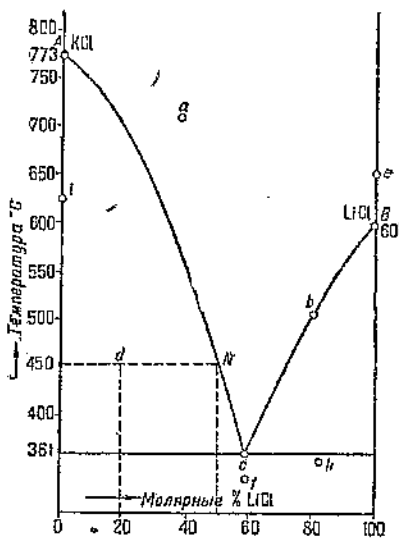


Рис. 9.

Точка *e* — однофазная система — расплавленный хлористый литий при 650° .

Точка *f* — система, которая состоит из двух твердых фаз, кристаллов LiCl и KCl и представляет собой эвтектическую смесь, содержащую 58,5% кристаллического хлористого лития и 41,5% кристаллического хлористого калия. Температура системы $< 361^\circ$.

Точка *k* — двухфазная твердая система, состоящая на 80% из кристаллов LiCl и на 20% из кристаллов KCl . Температура системы $< 361^\circ$.

Точка *l* — однофазная система — кристаллы KCl при 625° .

Пример III. При помощи данных, приведенных ниже в виде таблицы, построить диаграмму состояния системы $\text{Pb}-\text{Sb}$ и определить:

- 1) состав эвтектической смеси;
- 2) сколько килограммов и какого компонента выделится, если 2 кг жидкого плава, содержащего 40% Pb , охладить до 480° ;
- 3) сколько килограммов и какого компонента выделится, если 5 кг жидкого плава, содержащего 95% Pb , охладить до 278° .

Состав жидкого сплава
в весовых процентах
свинца

Температура выделения
первых кристаллов
в °C

0 (чистая сурьма)	632
20	580
40	520
60	433
80	300
90	273
100 (чистый свинец)	326

Решение. 1. Строим диаграмму состояния системы Pb—Sb, откладывая процентное содержание составных частей на оси

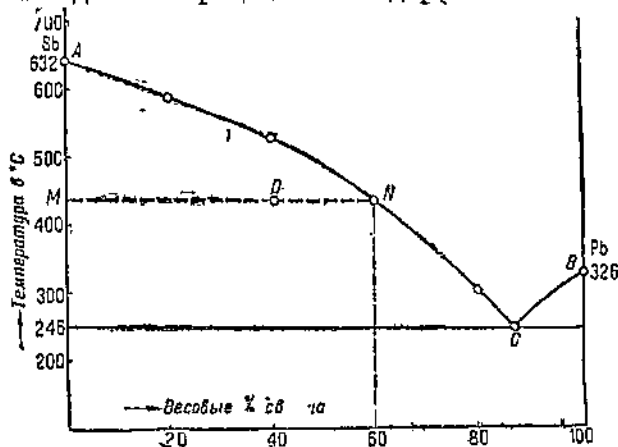


Рис. 10.

абсциссе, а температуру появления первых кристаллов на оси ординат (рис. 10). Данные таблицы, нанесенные на диаграмму, отмечены кружками. Соединив их сплошными линиями, получаем две кривые AC и BC, пересекающиеся в эвтектической точке. Абсцисса точки C указывает на состав эвтектики, которая содержит 13% сурьмы.

2. Если систему, содержащую 40% Pb, охладить до 430°, то на диаграмме состояние ее будет изображаться точкой O. Часть сурьмы выкристаллизуется, вследствие чего процентное содержание свинца повысится до величины, которую указывает абсцисса точки N (до 60%), так как при 430° твердая сурьма может быть в равновесии только с плавом, содержащим 60% Pb. По условию задачи требуется узнать количество выкристаллизовавшейся в указанных выше условиях сурьмы. Вопросы, аналогичные поставленному, легко решаются при помощи так называемого правила рычага, которое выводится следующим образом. Допустим, имеется жидкая система из двух компонентов A (Pb) и B (Sb). Общий вес системы P (2 кг). Процентное содержание компонента A в системе обозначим $a^0/0$ (40% Pb). При охлаждении системы до температуры t_e (430°) часть компонента B (Sb) выкристаллизовывается. Вес этой отвердевшей части обозначим p ; тогда вес жидкой фазы будет $P - p$. Благодаря выкристаллизовыванию части компонента B (Sb) процентное содержание компонента A (Pb) в жидкой фазе повысится до $b^0/0$ (60%), но абсолютное количество его, конечно, останется то же самое.

Весовое количество компонента A (Pb) в системе можно найти двояко: или взять $a^0/0$ от веса всей системы, т. е. aP , или $b^0/0$

от веса жидкой фазы при температуре t_z , т. е. $b(P-p)$. Согласно указанному выше

$$aP = b(P-p).$$

Откуда

$$\frac{p}{P} = \frac{b-a}{b}.$$

Так как a на диаграмме изображается прямой MO , а b — прямой MN , то, заменив правое отношение пропорции отношением, равным ему, получаем:

$$\frac{p}{P} = \frac{MN-MO}{MN}$$

или, так как

$$MN - MO = ON,$$

то:

$$\frac{p}{P} = \frac{ON}{MN},$$

т. е. вес выкристаллизовавшейся части системы относится к весу всей системы так же, как на диаграмме плечо, прилежащее к кривой равновесия, ко всей прямой MN .

При помощи найденного соотношения получаем:

$$p = \frac{P \cdot ON}{MN} = \frac{2 \cdot 20}{60} = 2/3 \text{ кг.}$$

3. В последнем случае выделится свинец в количестве:

$$p = \frac{5 \cdot 5}{10} = 2,5 \text{ кг.}$$

Пример IV. По кривым охлаждения $\text{Cd}-\text{Bi}$ построить диаграмму состояния этой системы и график зависимости количества выделяющегося эвтектического сплава от процентного состава системы.

Решение. Построение диаграммы состояния по кривым охлаждения ясно из прилагаемого чертежа (рис. 11). Оси координат для диаграммы помещают по одну из сторон кривых охлаждения. Ось ординат (ось температур) для обоих чертежей берется одного масштаба или даже общая. Затем из точки излома левой кривой охлаждения проводим пунктирную прямую, параллельную оси абсцисс, а из точки, указывающей процентный состав смеси, прямую, параллельную оси ординат. Пересечение их даст первую точку диаграммы состояния. Аналогичным образом строится вся остальная диаграмма. Вторым излом, общий всем кривым, за исключением кривых охлаждения чистых веществ, дает положение эвтектики. Если отрезки, равные или пропорциональные эвтектическим участкам (aa' , bb' и т. д.), отложить на чертеже в качестве ординат, взяв за абсциссы процентное содержание компонентов,

то получим график, изображенный на рис. 12. Этот график позволяет найти состав эвтектической смеси и количество эвтектики, которое выделяется сплавом любого состава. Действительно, так как сплав, содержащий 60% Bi, нацело состоит из эвтектики, то принимаем линию *ao* за 100%. Тогда, например жидкие системы, содержащие одна 45%, а другая 70% Bi, после охлаждения до соответствующей температуры обе будут состоять на 75% из эвтектики.

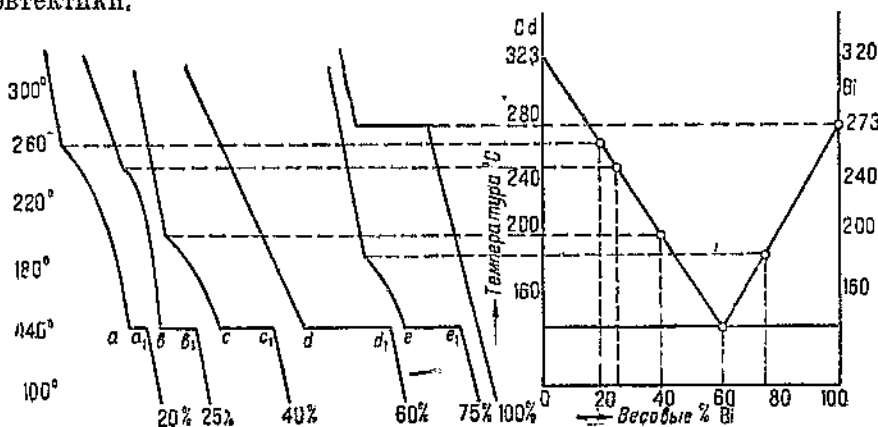


Рис. 11.

Пример V. Пользуясь приведенными ниже данными, вычертить фазовую диаграмму системы, *p*-толуидин ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$)—фенол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$). На оси абсцисс отложить молярные проценты *p*-толуидина, на оси ординат — температуру выпадения первых кристаллов.

Молярные проценты <i>p</i> -толуидина	Температура выпадения первых кристаллов в °C	Молярные проценты <i>p</i> -толуидина	Температура выпадения первых кристаллов в °C
0,0	40,4	46,8	29,5
5,6	35,5	49,8	30,0
11,5	29,0	55,8	28,8
15,4	23,5	59,8	27,0
18,9	18,1	64,1	24,3
21,4	13,8	68,0	20,6
25,3	9,5	70,1	20,3
29,2	15,8	73,3	23,9
32,5	20,4	80,3	30,5
38,0	25,6	87,5	35,9
42,1	28,0	100	42,8

Интерпретировать полученную диаграмму и с той точностью, которую она допускает, найти точки отвердевания эвтектических смесей, их состав и точку отвердевания химического соединения, которое образуется при взаимодействии *p*-толуидина и фенола.

Решение. Диаграмма, вычерченная на основании данных таблицы, изображена на рис. 13. Если ее разделить точно пополам, то она распадется на 2 диаграммы, представляющие простые диаграммы с одной эвтектикой каждая. *p*-Толуидин и

фенол
кулы
систе
являе
p-тол
одни
хими
нени
p-тол
дает
ки —
шую
дина
деват
соде
толу
отве
П
дпаг
темп
како
како
крио

фен

И
жде
грам
выд
— —
1
отло

фенол вступают в химическое соединение, состоящее из 1 молекулы того и другого¹. Левая часть диаграммы представляет собой систему, образующую эвтектику, одним компонентом которой является фенол, а другим — химическое соединение фенола и *p*-толуидина; правая часть — совершенно аналогичная система, одним из компонентов которой также является указанное выше химическое соединение, а другим — *p*-толуидин. Система дает две эвтектики — одну, содержащую 24% *p*-толуидина с точкой отвердевания 8°, и вторую, содержащую 69% *p*-толуидина с точкой отвердевания 20°.

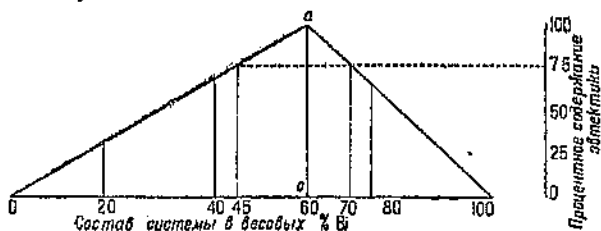


Рис. 12.

Пример VI. По кривым охлаждения системы Ni—Cu построить диаграмму состояния этой системы и определить: 1) при какой температуре начнет отвердевать плав, содержащий 80% Cu, 2) при какой температуре он отвердеет полностью при медленном и при какой при быстром охлаждении, 3) каков состав первых выпавших кристаллов.

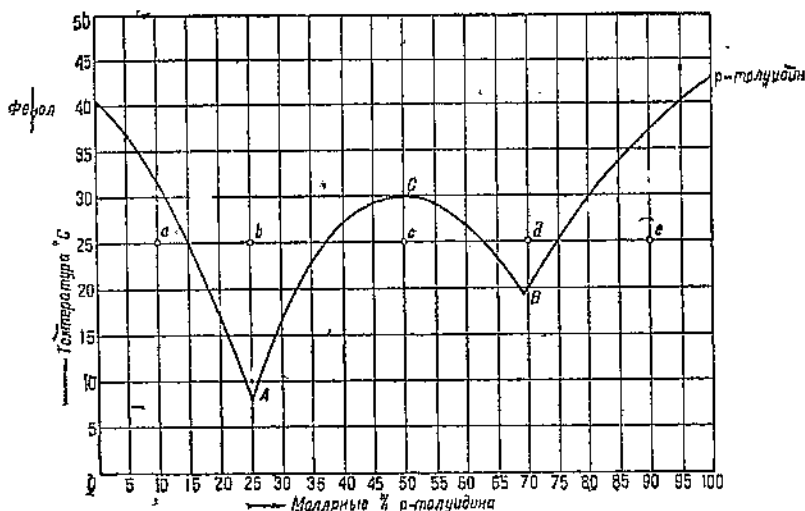


Рис. 13.

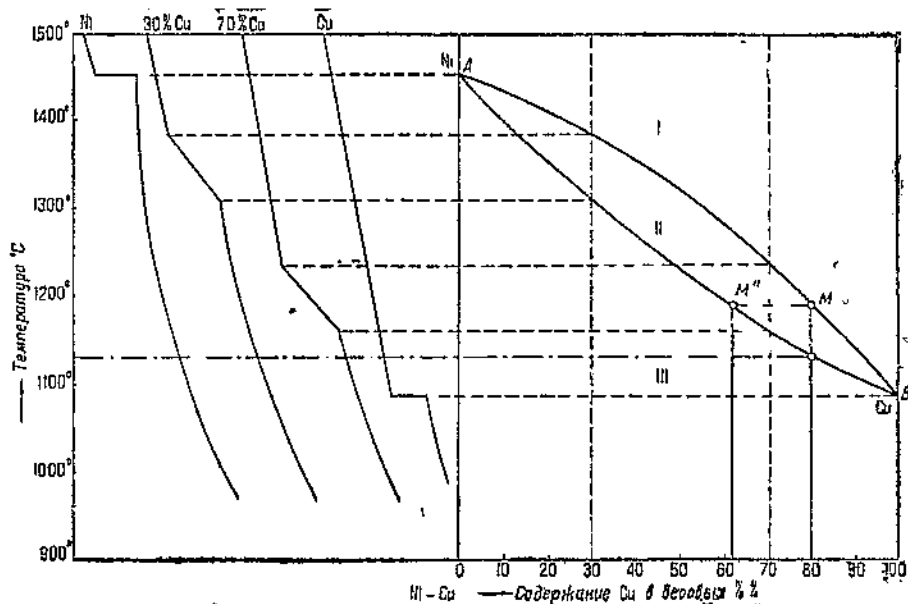
Решение. Диаграмма состояния, построенная по кривым охлаждения, изображена на правой половине рис. 14. Из этой диаграммы ясно, что система Ni—Cu при охлаждении любого плава выделяет смешанные кристаллы.

¹ Эта диаграмма в отличие от остальных построена так, что на оси абсцисс отложены не весовые, а молярные проценты.

1. Сплав, содержащий 80% Cu, начнет отвердевать, как видно по диаграмме, при 1200°.

2. При медленном охлаждении он отвердеет полностью, когда состав кристаллов, находящихся в равновесии с плавом, будет такой же, как начальный состав плава, т. е. 80% Cu, что соответствует температуре ~1150°.

При быстром же охлаждении, когда плава будет все время в равновесии с поверхностью кристаллов, и каждый новый слой, отлагающийся на кристаллах, будет иного состава — только при 1060° (температуре отвердевания чистой меди).



3. Состав первых выпавших кристаллов, находящихся в равновесии с плавом, содержащим 80% Cu, будет приблизительно 60% Cu и 40% Ni.

Пример VII. На основании приведенных ниже данных построить диаграмму состояния системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Концентрации (C) даны в граммах безводной соли на 100 г воды, температура (t) в °C.

		Растворимость $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$					
t = 0		10	15	20	25	30	34
C = 5,0		9,0	13,2	19,4	28,0	40,0	55,0
		Растворимость $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$					
t = 0			10		20		26
C = 19,6			30,5		44,7		55,0
		Растворимость Na_2SO_4					
t = 18		20	25	30	35	40	50
C = 53,3		52,8	51,5	50,4	49,4	48,2	46,8
t = 60		70	80	90	100		
C = 45,5		44,5	43,7	42,9	42,7		

При помощи построенной диаграммы:

а) Определить, какова концентрация трех насыщенных растворов при 19° , находящихся в равновесии с кристаллами; 1) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, 2) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 3) Na_2SO_4 , и какой эффект произойдет от прибавления маленького кристаллика $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ к каждому из этих растворов.

б) Найти температуры, соответствующие превращениям;

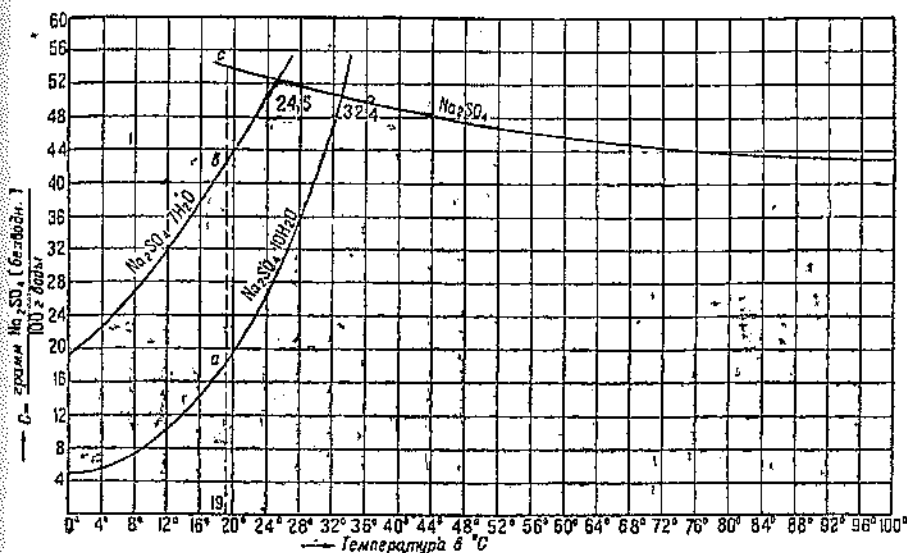
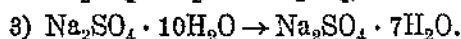
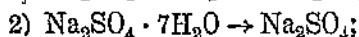
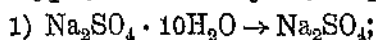


Рис. 15.

Решение. Диаграмма, вычерченная на основании приведенных выше данных, изображена на рис. 15.

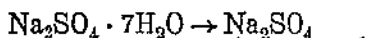
а) Пересечение ординаты, восстановленной в точке абсциссы, соответствующей 19° , с кривыми растворимости, дает возможность найти, что: 1) насыщенный раствор $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при 19° содержит 18 г безводного Na_2SO_4 в 100 г воды; 2) насыщенный раствор $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ —43 г; 3) насыщенный раствор Na_2SO_4 —52,5 г¹.

Кристалл $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, введенный в каждый из этих растворов, в первом из них никакого изменения не вызовет, во втором должен выкристаллизоваться 25 г и в третьем 34,5 г соли, чтобы установилась концентрация равновесия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ —вода.

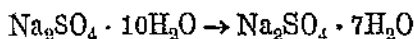
б) Температурой перехода $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4$ будет, очевидно, такая температура, при которой кривые растворимости этих солей пересекаются, т. е. $32,4^\circ$.

¹ Благодаря неточности рис. 15 отчет по графику дает не действительную величину 52,5 г, указанную в тексте, а около 54 г.

Таким же образом можно определить,¹ что температуры перехода:



и



равны соответственно 24,5 и 36°.

Задачи для решения

Серия XVI

1. На рис. 16 изображена фазовая диаграмма воды¹. На оси абсцисс отложена температура, на оси ординат — логарифм давления. Линия AO характеризует изменение с температурой упругости пара над льдом, OB дает зависимость упругости пара воды от температуры; кривая OC — зависимость точки плавления льда I (обычного) от давления; CD — то же для льда II.

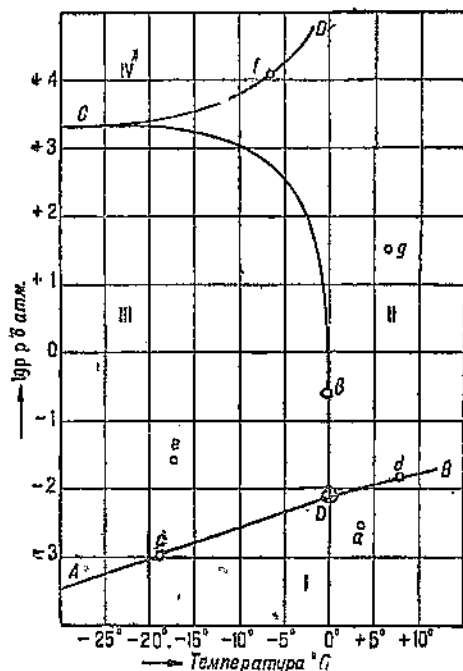


Рис. 16.

Пользуясь диаграммой, определить:

1) каким состояниям системы соответствуют точки a, b, c, d, e, f, g, O ?

2) может ли в области III существовать жидкая вода?

3) может ли в области II существовать лед?

4) при какой температуре кончается линия OB ?

5) можно ли непрерывным путем² перевести воду из парообразного состояния в жидкое?

2. Сколькими степенями свободы обладает однокомпонентная система, если все возможные ее состояния на фазовой диаграмме изображаются: 1) участком плоскости? 2) кривой? 3) точкой?

3. Перечертив фазовую диаграмму системы $\text{Bi}-\text{Cd}$, изображенную на рис. 17, обозначить

на ней точками следующие состояния системы:

точкой a — чистый твердый Bi в равновесии с расплавленным висмутом;

точкой b — жидкий сплав при 300°, содержащий 30% Cd и 70% Bi ;

¹ Эта диаграмма неполная, так как на ней отсутствуют 3 модификации льда (лед III, V и VI).

² Без превращения системы в двухфазную.

точ
с кри
точ
всип
точ
кий п
ций
в равн
дыми

4. Г
грамм
ной я
ветить
щие в
1.]
состои
кадми
(точка
скольк
2. (охлаж
и 3/4 O

Моя
5. П
стр. 10
Е 1,5 ж
послед
6. П
(рис. 1

1 Эл:

точкой *c* — сплав, содержащий 15% Cd и 85% Bi в равновесии с кристаллами висмута;

точкой *d* — систему, состоящую на 50% из твердого Cd в равновесии с сплавом, в котором $\frac{4}{5}$ Cd и $\frac{1}{5}$ Bi;

точкой *e* — жидкий сплав, содержащий оба металла в равновесии с твердыми Bi и Cd.

4. Пользуясь диаграммой, изображенной на рис. 17, ответить на следующие вопросы.

1. Если система состоит из одного кадмия при 323°

(точка плавления), то можно ли при помощи диаграммы узнать, сколько процентов кадмия в твердом и сколько в жидком состоянии?

2. Система, состоявшая на 40% из Bi и на 60% из Cd, была охлаждена до 140°¹, причем $\frac{1}{4}$ ее осталась в жидком состоянии и $\frac{3}{4}$ образовали твердый эвтектический сплав.

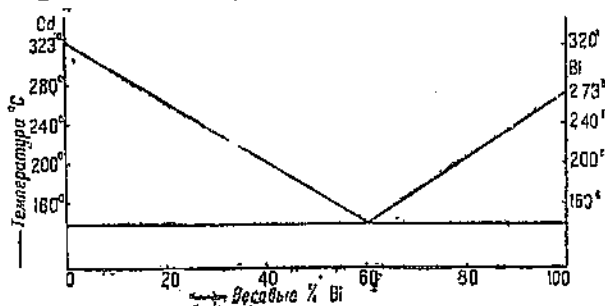


Рис. 17.

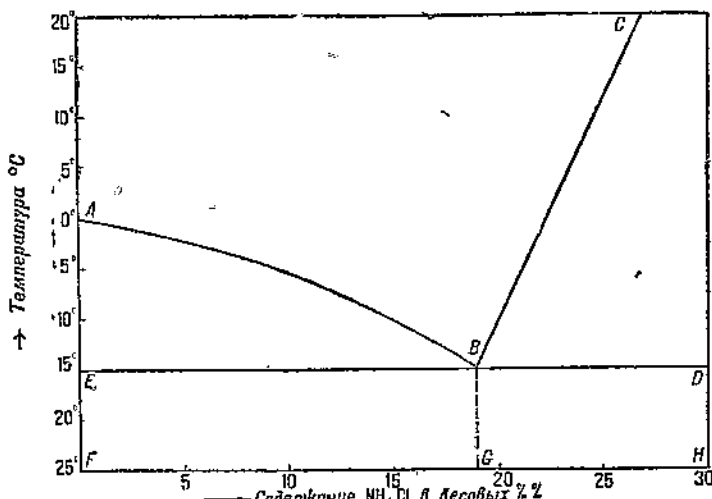


Рис. 18.

Можно ли отметить эти количественные отношения на графике?

5. При помощи диаграммы состояния системы KCl — LiCl (рис. 9, стр. 101) определить, сколько хлористого калия надо прибавить к 1,5 кг хлористого лития, чтобы понизить температуру плавления последнего до 500°.

6. При помощи диаграммы равновесия системы H₂O — NH₄Cl (рис. 18) разрешить следующие вопросы:

¹ Эвтектическая температура.

1. Сколько граммов хлористого аммония содержалось в 750 см³ воды, если первые кристаллы льда образовались при понижении температуры: а) до -10° ; б) до -16° ?¹

2. Как можно назвать кривые АВ и ВС?

3. Что произойдет с кусочком льда, если его бросить при -5° в 15%-ный раствор хлористого аммония?

4. Растворится ли кристалл NH_4Cl , если его бросить в 25%-ный раствор хлористого аммония, температура которого 12° ?

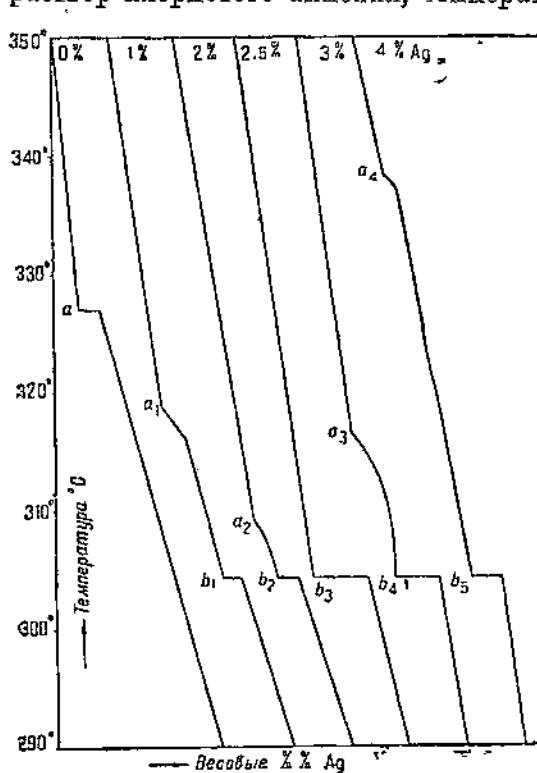


Рис. 19.

7. По кривым охлаждения Pb—Ag (рис. 19) построить диаграмму состояния этой системы.

8. На основании диаграммы состояния системы Pb—As, изображенной на рис. 20, начертить типичные кривые охлаждения для систем, содержащих:

0; 20; 40; 60; 80; 96; 98;
100% Pb.

9. На основании диаграммы состояния системы Au—Ti (см. рис. 21) начертить типичные кривые охлаждения для систем, содержащих:

0; 10; 20; 28; 50; 80
и 100% Au.

10. При помощи диаграммы состояния Au—Si (рис. 22) указать, что будет происходить с твердым сплавом, содержащим 400 г Au и 600 г Si, если его нагреть до 300, 370, 600 и 800° .

При какой температуре система расплавится полностью?

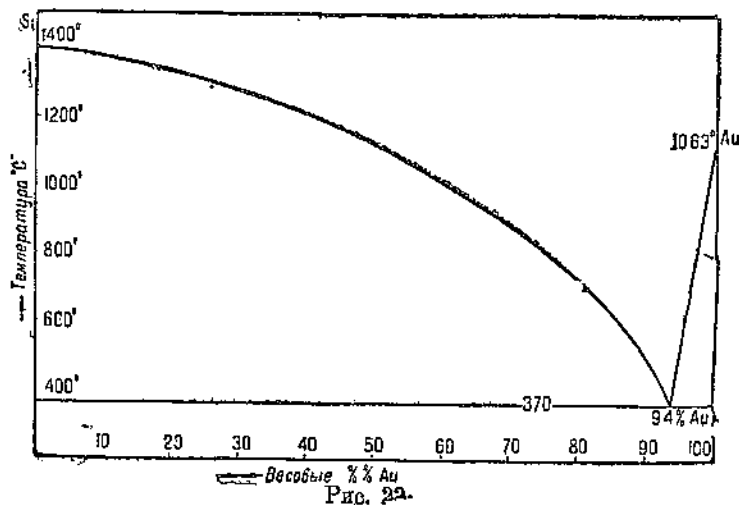
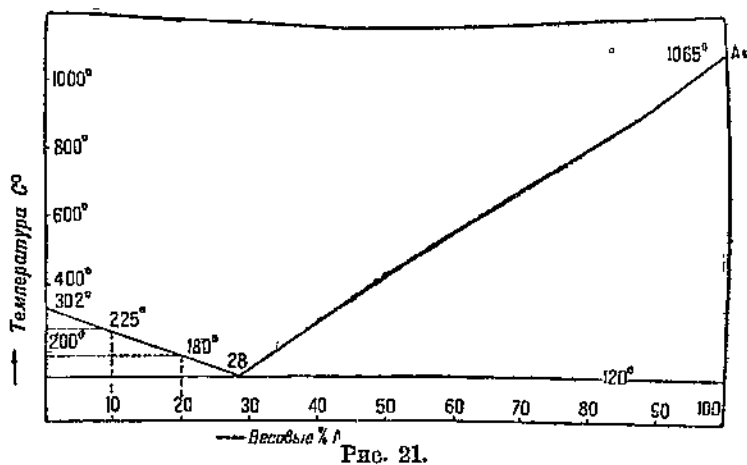
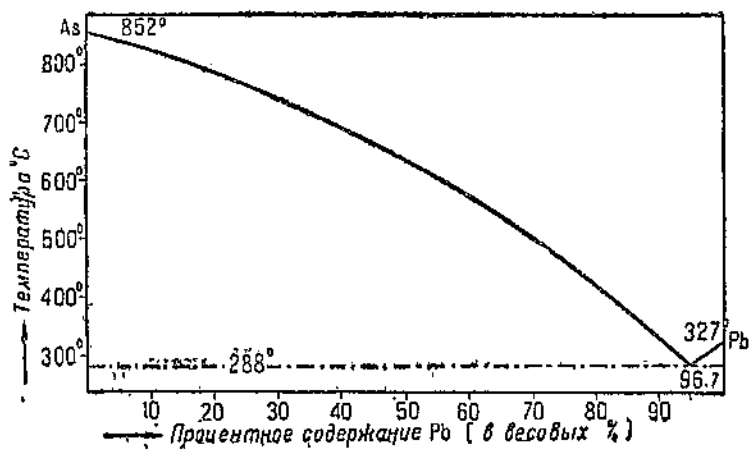
11. При помощи фазовой диаграммы системы Ca—Mg, изображенной на рис. 23, определить для систем, обозначенных точками а, б, с, d, e, f, g, h, i, j, k, l, m, n, число фаз и состав каждой из них.

12. Перечертить фазовую диаграмму системы Mg—Zn (рис. 24) и обозначить на ней точками следующие состояния системы:

точкой а — эвтектическую смесь Zn и MgZn_2 в равновесии с жидким сплавом;

точкой б — эвтектическую смесь MgZn_2 и Mg в равновесии с сплавом;

¹ Эвтектическая температура.



точкой *c* — химическое соединение $MgZn_2$ в твердом виде;
 точкой *d* — твердый магний в равновесии с плавом, содержащим 60% Mg;
 точкой *e* — соединение $(MgZn_2)$ в равновесии с плавом, содержащим 80% Mg.

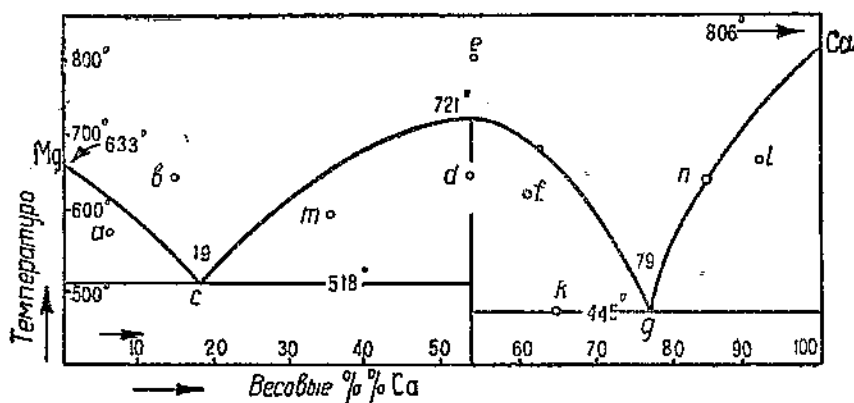


Рис. 23.

Пользуясь данными диаграммы, показать, что соединение магния с цинком соответствует указанной выше формуле.

13. При помощи фазовой диаграммы системы Ca — Mg (рис. 23) определить, при какой температуре начнут плавиться и при какой расплавятся полностью системы, содержащие 5, 19, 40, 58, 79 и 90% кальция.

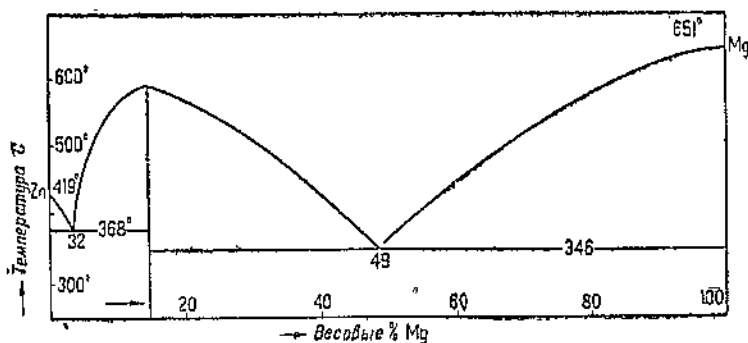


Рис. 24.

14. При помощи фазовой диаграммы, изображенной на рис. 23, определить, сколько килограммов и какого компонента можно выделить из 46 кг жидкого плава, содержащего 95% Ca и до какой температуры эту систему нужно охладить.

15. При помощи диаграммы состояния системы *p*-толуидин — фенол (рис. 13, стр. 105) определить, в каком физическом состоя-

нии будут системы, состоящие из *p*-толуидина и фенола, если при 50° приготовить смесь, содержащую:

- | | | |
|-------|--------------------|---------------------|
| 1) 10 | молярных процентов | <i>p</i> -толуидина |
| 2) 25 | " | " |
| 3) 50 | " | " |
| 4) 70 | " | " |
| 5) 90 | " | " |

а затем все их охладить до 25°.

До какой температуры нужно довести каждую из этих систем, чтобы 1, 3 и 5 полностью расплавились, а 2 и 4 — отвердели?

16. При помощи той же диаграммы (см. задачу 15) определить, сколько фаз присутствуют в системе, когда в ней при температурах, равных 8, 20, 30° начинается выпадение твердого вещества.

Показать, что в согласии с правилом фаз в точках А, В и С система инвариантна.

17. При помощи диаграммы, изображенной на рис. 13, определить, при какой температуре полностью расплавится система, состоящая из 10 молей *p*-толуидина и 90 молей фенола. Сколько молей *p*-толуидина надо прибавить к такой системе, чтобы она полностью расплавилась 1) при 2°, 2) при 15°?

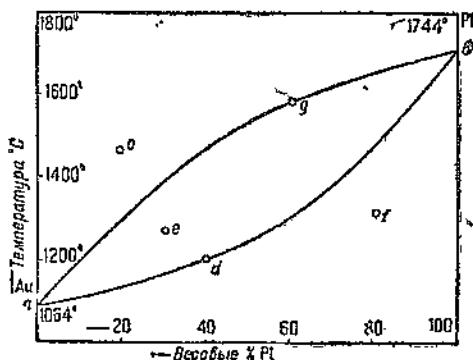


Рис. 25.

18. На основании диаграммы состояния Au—Pt (рис. 25) нарисовать типичные кривые охлаждения для систем, содержащих

0; 20; 40; 60; 80 и 100% Pt.

19. При помощи диаграммы состояния, изображенной на рис. 25, определить, в каком физическом состоянии находятся системы, обозначенные точками *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*.

20. По диаграмме состояния системы Au—Pt (рис. 25) определить, какая часть плава, содержащего 40% Pt отвердеет, если его охладить до 1200°.

21. При помощи диаграммы Pb—In (рис. 26) определить, сколько граммов жидкой фазы образуется, если 600 г сплава, содержащего 65% свинца, нагреть до 200°?

22. Для построения диаграммы вода—фенол воспользоваться следующими данными:

1. Два жидких слоя — вода, насыщенная фенолом (концентрация C_1), и фенол, насыщенный водой (концентрация C_2). Концентрации даны в граммах фенола на 100 г смеси.

$t =$	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	68,8°
$C_1 =$	8,40	8,71	8,92	9,34	9,78	10,62	12,08	13,88	17,10	22,26	35,90
$C_2 =$	72,24	71,39	69,95	68,28	66,81	65,02	62,83	60,18	56,10	49,84	35,90

2. Твердый фенол и раствор

t	$5,5^\circ$	$19,5^\circ$	32°
c	83,36	92,97	97,18

3. Лед и раствор

t	$-0,01^\circ$	$-0,619^\circ$
c	1,2	5,82

4. Первая инвариантная точка — лед, два раствора, пар — около $-0,9^\circ$.

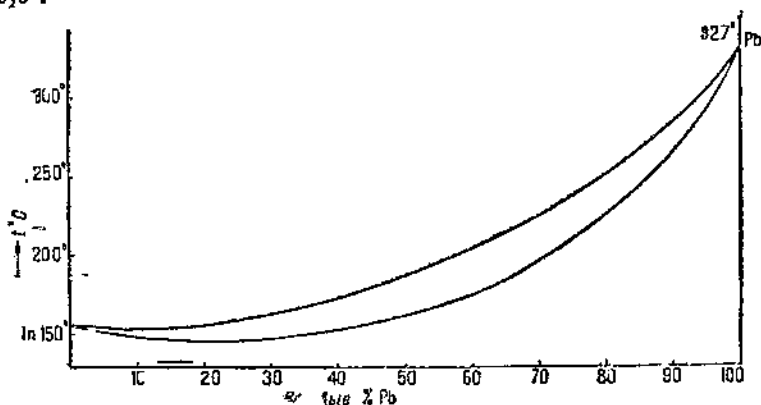


Рис. 25

Вторая инвариантная точка — фенол, два раствора, пар — около $+1,5^\circ$.

Пояснить полученную диаграмму, сделав соответствующие обозначения отдельных ее частей.

23. Температура смеси из 30 г фенола и 70 г воды равно 30° . Каковы количества и состав фаз?

24. Изобразить на диаграмме фенол — вода следующие состояния системы при 25° .

точкой a — однородный раствор, содержащий 80% фенола;

точкой b — два несмешивающихся слоя, содержащих — один 8,7, другой 71,4% фенола;

точкой c — однородный раствор, содержащий 5% фенола.

Что будет происходить с каждой из указанных систем, если к ним добавлять постепенно фенол?

25. Сколько фенола и воды нужно прибавить к системе, содержащей 80% фенола (температура 25°), чтобы вызвать образование готовой фазы?

26. Растворы, содержащие — один 20%, а другой 60% фенола, имеют температуру 70° . До какой температуры нужно охладить каждый из них, чтобы вызвать расслоение?

¹ Для решения задач 23 — 26 воспользоваться диаграммой, вычерченной на основании данных, приведенных в задаче 22.

3. УПРУГОСТЬ ПАРА И ПЕРЕГОНКА ЖИДКИХ СМЕСЕЙ

Состав жидкой смеси и ее паров может быть выражен различно. Если смесь состоит из двух компонентов А и В, причем число молей первого компонента n_A , а второго n_B , то состав такой смеси может быть охарактеризован или отношением:

$$r = \frac{n_A}{n_B},$$

или при помощи так называемых молярных дробей.

Молярной дробью называется отношение числа молей данного компонента к общему числу молей всех компонентов системы.

Таким образом молярная дробь компонента А, обозначаемая x_A , равна:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}, \quad (3_1)$$

а второго компонента В:

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (3_2)$$

Молярные дроби показывают, какую часть моля каждого компонента надо взять, чтобы получить 1 моль смеси данного состава.

Так как сумма молярных дробей равна единице, то $x_B = 1 - x_A$ и выражение (3₁) принимает вид:

$$1 - x_A = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (4)$$

Разделив (3₁) на (4), находим:

$$\frac{x_A}{1 - x_A} = \frac{n_A}{n_B}, \quad (5)$$

т. е. отношение молярных дробей равно отношению числа молей компонентов, образующих данную смесь.

Умножив молярные дроби на 100, получаем состав смеси, выраженный в молярных процентах:

$$\text{мол. проц. А} = \frac{n_A \cdot 100}{n_A + n_B} \quad (6_1)$$

$$\text{мол. проц. В} = \frac{n_B \cdot 100}{n_A + n_B} \quad (6_2)$$

Выражение состава смеси в весовых процентах в физической химии употребляется редко.

Упругость пара над всякой жидкой смесью равна сумме парциальных давлений ее составных частей:

$$P = p_A + p_B, \quad (7)$$

где P — упругость пара смеси, p_A — парциальное давление компонента А и p_B — парциальное давление компонента В.

Если жидкости не растворяются друг в друге, то при любом составе смеси парциальные давления каждого из компонентов в смеси равны их упругостям пара в чистом состоянии (P_A и P_B) при той же температуре. Уравнение (7) в этом случае принимает вид:

$$P = P_A + P_B \quad (8)$$

Состав пара и дистиллята смеси нерастворимых друг в друге жидкостей при данной температуре не зависит от состава смеси и может быть найден из соотношения:

$$\frac{n'_A}{n'_B} = \frac{P_A}{P_B}, \quad (9)$$

где n'_A и n'_B — число молей компонента А и В в парах (а следовательно и в дистилляте). Штрихи, помещенные сверху у n'_A и n'_B , показывают, что эти обозначения относятся к парам (дистилляту); соответствующие обозначения без штрихов относятся везде к жидкой фазе.

На основании выражений (5) ¹ и (9) можно написать:

$$\frac{x'_A}{1 - x'_A} = \frac{P_A}{P_B}. \quad (10)$$

Если жидкости растворимы друг в друге, то парциальные давления паров каждой из них в смеси всегда ниже упругости их пара в чистом состоянии при той же температуре:

$$p_A < P_A \text{ и } p_B < P_B.$$

В случае разбавленных растворов парциальное давление данного компонента в смеси может быть вычислено при помощи закона Рауля (гл. VIII, стр. 207).

Применение этого закона к растворам любых концентраций возможно только в очень ограниченном числе случаев, когда растворение жидкостей друг в друге не сопровождается заметным тепловым эффектом и изменением объема.

¹ Так как выражение (5) относится в данном случае к парам, то x'_A , n'_A и n'_B должны быть написаны со штрихами.

Для таких растворов:

$$p_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} P_A = x_A P_A \quad (11_1)$$

и

$$p_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} P_B = (1 - x_A) P_B \quad (11_2)$$

Общая упругость пара смеси равна:

$$P = x_A P_A + (1 - x_A) P_B,$$

откуда

$$P = x_A (P_A - P_B) + P_B \quad (12)$$

Разделив (11₁) на (11₂) и учтя выражение (5), получаем соотношение, связывающее состав пара с составом жидкости:

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{n_A}{n_B} \cdot \frac{P_A}{P_B} \quad (13)$$

Заменив $\frac{p_A}{p_B}$ через $\frac{n'_A}{n'_B}$ (так как отношение парциальных давлений равно отношению числа молей в парах), получаем:

$$\frac{n'_A}{n'_B} = \frac{n_A}{n_B} \cdot \frac{P_A}{P_B} \quad (14)$$

или короче:

$$r_n = r_{nc} \frac{P_A}{P_B}, \quad (15)$$

где r_n и r_{nc} — отношение числа молей компонентов в парах и в жидкой фазе.

В разобранным простейшем случае, как легко видеть из соотношения (12), упругость пара смеси является линейной функцией ее состава.

В большинстве же случаев зависимость упругости пара смеси двух неограниченно растворимых одна в другой жидкостей от ее состава изображается кривой, которая часто имеет максимум или минимум.

Для таких смесей связь между составом пара и жидкости может быть иногда выражена эмпирическим уравнением:

$$r_n = k \cdot r_{nc}^a, \quad (16)$$

где k и a — константы, находимые для каждой пары жидкостей экспериментальным путем. При решении задач, касающихся такого типа смесей, обычно применяют графический метод, пользуясь диаграммами состояний. Смесь жидкостей, неограниченно растворимых друг в друге, может быть дестилляцией полностью разделена на составные части только в том случае, если упругость ее

пара связана с ее составом или уравнением прямой (12), или кривой, не имеющей экстремума.

Подробнее см.: Эггерт, стр. 284—292. Эйкен, § 151, стр. 258—260. Пар-тингтон-Раковский, § 107—110, стр. 221—231. Бродский, том I стр. 152—161.

Пример I. Прилагая правило фаз к жидким смесям, показать, что:

1) Упругость пара смеси двух нерастворимых друг в друге жидкостей и упругость пара системы, состоящей из насыщенных растворов двух частично растворимых друг в друге жидкостей, не зависят от количественного состава смеси и определяются только температурой и природой компонентов.

2) Упругость пара смеси двух неограниченно растворимых друг в друге жидкостей и ненасыщенного раствора частично растворимых жидкостей зависит не только от природы компонентов и температуры, но и от количественного состава смеси.

Решение. В первом случае имеем три фазы: одну парообразную и две жидкие (две нерастворимых друг в друге жидкости или два насыщенных не смешивающихся друг с другом раствора).

Число компонентов равно 2. Следовательно, число степеней свободы:

$$F = K + 2 - Ph = 2 + 2 - 3 = 1,$$

т. е. при постоянной температуре упругость пара не будет зависеть от абсолютных и относительных количеств обеих фаз.

Во втором случае системы состоят также из двух компонентов, но образуют всего две фазы — пар и раствор.

Следовательно $F = 2$.

Таким образом в этом случае, только указав температуру и относительный состав смеси, мы получим систему с определенной упругостью пара.

Пример II. При перегонке нитробензола с водяным паром смесь закипает под давлением 760 мм при 99°, так как при этой температуре упругость пара нитробензола равна 27 мм, а воды 733 мм. Определить, в каком весовом соотношении будут переходить в дистиллят нитробензол и вода.

Решение. Так как нитробензол и вода практически не смешиваются друг с другом, то к этому случаю применимо уравнение (9):

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{n'_A}{n'_B}.$$

Заменяв n'_A и n'_B соответственно через g_A/M_A и g_B/M_B , получаем:

$$\frac{P_A}{P_B} = \frac{g_A M_B}{g_B M_A},$$

где g_A и g_B — вес паров компонентов А и В в единице объема, M_A и M_B их молекулярные веса.

Откуда:

$$\frac{g_A}{g_B} = \frac{P_A M_A}{P_B M_B}.$$

Подставив вместо P_A 27 мм, вместо P_B 733 мм и, заменив M_A через 123 (молекулярный вес нитробензола), а M_B через 18 (молекулярный вес воды), находим, что отношение веса нитробензола к весу воды в дистилляте равно:

$$\frac{123 \cdot 27}{18 \cdot 733} = 0,25.$$

Таким образом вес нитробензола равен $\frac{1}{4}$ веса воды в дистилляте или $\frac{1}{5}$ веса всего дистиллята, в то время как число молей нитробензола в дистилляте представляет всего $\frac{1}{27}$ часть числа молей воды в нем ($\frac{27}{733} \approx \frac{1}{27}$).

Этот пример иллюстрирует то положение, что перегонка с водяным паром может с успехом применяться и по отношению к веществам с небольшой упругостью пара, если только молекулярный вес их достаточно велик.

Пример III. Вода и хлорбензол практически не смешиваются друг с другом. Упругости пара этих двух веществ в миллиметрах ртутного столба при 90 и 91° приведены в таблице:

t	$P_{\text{сн,сн}}$	$P_{\text{ц,о}}$
90°	208,35	525,45
91°	215,8	545,8

Можно принять, что в интервале между 90 и 91° упругость пара каждого из этих веществ растет пропорционально температуре.

Определить, какова точка кипения смеси при давлении 740,2 мм и сколько процентов по весу будет содержаться хлорбензола в дистилляте.

Решение. Находим общую упругость пара смеси при 90 и 91°. При 90°: $P = 208,35 + 525,45 = 733,80$, а при 91°: $P = 215,8 + 545,8 = 761,6$. Из полученных данных видно, что точка кипения смеси под давлением 740,2 мм будет лежать между 90 и 91°. Вычисляем эту температуру. Повышение температуры на 1° увеличивает общую упругость паров смеси на 27,8 мм ($761,6 - 733,8 = 27,8$). Упругость пара смеси при 90° на 6,4 мм ниже указанного внешнего давления ($740,2 - 733,8 = 6,4$ мм). Для того чтобы упругость пара смеси поднялась на 6,4 мм и тем самым сравнялась с внешним давлением, смесь надо нагреть выше 90° на Δt . Искомая величина легко отыскивается:

$$\frac{\Delta t}{1^\circ} = \frac{6,4}{27,8},$$

откуда:

$$\Delta t = \frac{6,4}{27,8} = 0,23^\circ.$$

Таким образом смесь закипит при $90,23^\circ$. Чтобы определить весовой состав дистиллята, находим парциальные давления хлорбензола (P_A) и воды (P_B) при $90,23^\circ$.

Повышение температуры на 1° повысило упругость пара хлорбензола на $7,45$ мм ($215,80 - 208,35$). Следовательно при $90,23^\circ$ парциальное давление хлорбензола будет равно $210,1$ мм ($208,35 + 7,45 \cdot 0,23$). Парциальное давление паров воды при $90,23^\circ$ очевидно равно $530,1$ мм ($740,2 - 210,1$). Так как молекулярный вес хлорбензола $112,5$, а воды 18 , то их весовые количества в дистилляте будут относиться как:

$$\frac{112,5 \cdot 210,1}{18 \cdot 530,1} = 2,477,$$

т. е. на каждый 1 кг воды будет приходиться $2,477$ кг хлорбензола. Процентное содержание хлорбензола в дистилляте будет равно:

$$\frac{2,477 \cdot 100}{2,477 + 1} = 71,2\%.$$

Пример IV. Хлорбензол и бромбензол неограниченно растворимы друг в друге. Зависимость упругости пара этой смеси при $136,7^\circ$ от ее состава выражается прямой линией.

Упругость пара чистого хлорбензола при этой температуре равна 863 мм, а бромбензола— 453 мм.

Определить:

1) какого состава смесь кипит при температуре $136,7^\circ$ под давлением 760 мм;

2) отношение числа молей хлорбензола к числу молей бромбензола в парах (x_A) над смесью, содержащей: а) 1% (молярный) C_6H_5Cl и в) 10% (молярный) C_6H_5Br ;

3) в каком направлении будет меняться состав смеси при изотермической перегонке?

Решение.

1. Воспользовавшись формулой (12)

$$P = x_A (P_A - P_B) + P_B$$

и заменив P , P_A и P_B соответственно через 760 , 863 и 453 мм, получаем:

$$760 = x_A (863 - 453) + 453,$$

откуда

$$x_A = \frac{760 - 453}{863 - 453} = \frac{307}{410} = 0,749.$$

$$(1 - x_A) = 0,251.$$

Следовательно смесь, кипящая при давлении 760 мм и $136,7^\circ$, содержит $74,9$ молярных процента хлорбензола и $25,1$ молярных процента бромбензола.

2. Для решения второго вопроса вычислим парциальные давления паров C_6H_5Cl и C_6H_5Br над смесью, состоящей из 1% (молярного) C_6H_5Cl и 99% C_6H_5Br .

Так как согласно (11₁) и (11₂)

$$p_A = x_A P_A \text{ и } p_B = (1 - x_A) P_B,$$

то парциальное давление паров C_6H_5Cl :

$$p_A = 0,01 \cdot 863,$$

а парциальное давление паров C_6H_5Br :

$$p_B = 0,99 \cdot 453.$$

Отношение числа молей C_6H_5Cl к числу молей C_6H_5Br в парах $\left(r_n = \frac{n_A}{n_B}\right)$ равно отношению их парциальных давлений. Следовательно:

$$r_n = \frac{p_A}{p_B} = \frac{0,01 \cdot 863}{0,99 \cdot 453} = 0,019.$$

Аналогичным приемом находим отношение числа молей C_6H_5Cl к числу молей C_6H_5Br при ином составе жидкой фазы (99 мол. проц. C_6H_5Cl и 1% мол. проц. C_6H_5Br):

$$r_n = \frac{0,99 \cdot 863}{0,01 \cdot 453} = 188.$$

3. На основании формулы (14) и (5) можно написать:

$$\frac{x'_A}{1 - x'_A} = \frac{x_A}{1 - x_A} \frac{P_A}{P_B}.$$

Подставив вместо P_A 863 мм и вместо P_B 453 мм, получаем:

$$\frac{x'_A}{1 - x'_A} = \frac{863}{453} \frac{x_A}{1 - x_A} = 1,904 \frac{x_A}{1 - x_A},$$

т. е. отношение числа молекул компонента (C_6H_5Cl) к числу молекул C_6H_5Br в парах в 1,904 раза больше, чем соответствующее отношение в жидкой фазе, вследствие чего при любом составе смеси в дистилляте в конце-концов соберется чистый C_6H_5Cl , а в перегонном сосуде останется чистый C_6H_5Br .

Пример V. Зависимость точки кипения смеси хлороформа и ацетона от ее состава выражается кривой, имеющей максимум (рис. 27). На том же рисунке указан и состав пара над смесями различного молярного состава.

Пользуясь диаграммой:

- 1) определить состав смеси, кипящей при 62°;
- 2) найти точку кипения и состав нераздельно кипящей (азеотропной) смеси;

3) определить, какой компонент и в каком количестве может быть при помощи дистилляции выделен в чистом виде из смеси, состоящей: а) из 10 молей хлороформа и 40 молей ацетона; б) из 40 молей хлороформа и 10 молей ацетона.

Решение.

1. Из предлагаемой диаграммы видно, что существуют 2 смеси различного состава, кипящие при 62° : первая из них содержит 40 мол. проц. хлороформа и 60 мол. проц. ацетона, вторая 80 мол. проц. хлороформа и 20 мол. проц. ацетона.

2. Точка кипения азеотропной смеси (под давлением 760 мм) $63,3^\circ$. Состав ее около 58 мол. проц. хлороформа и 42 мол. проц. ацетона.

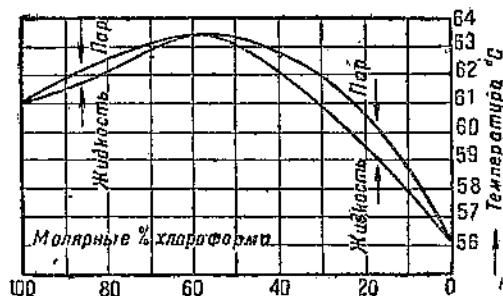


Рис. 27.

3. а) Смесь, состоящая из 10 молей хлороформа и 40 молей ацетона, содержит, очевидно, 20 мол. проц. CHCl_3 и 80 мол. проц. $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$. По диаграмме легко найти точку кипения такой смеси и состав пара. Точка кипения смеси равна $59,3^\circ$, а пары ее содержат около 13 мол. проц. хлороформа, т. е. они беднее хлороформом и богаче ацетоном, чем жидкая фаза.

Очевидно, при фракционированной перегонке ацетон будет собираться в дистилляте, а в перегонном сосуде будет возрастать относительное содержание хлороформа; в конечном итоге в приемнике соберется чистый ацетон, а в перегонном сосуде останется азеотропная смесь обеих жидкостей. Азеотропная смесь содержит, как найдено выше, 58 мол. проц. хлороформа и 42 мол. проц. ацетона. Так как весь хлороформ войдет целиком в азеотропную смесь, то имевшиеся в исходной смеси 10 молей хлороформа будут составлять 58 мол. проц. смеси, а остальные 42 мол. проц. падают на долю ацетона и равны $7,24$ моля ($\frac{42 \cdot 10}{58} = 7,24$ моля).

В чистом виде следовательно можно выделить из смеси 32,76 моля ацетона ($40 - 7,24 = 32,76$).

б) Состав второй смеси, выраженный в молярных процентах: 80% хлороформа и 20% ацетона. Состав пара, выделяемый этой смесью: 87% хлороформа и 13% ацетона. Смесь по сравнению с азеотропной содержит избыток хлороформа. Рассуждая, как указано выше, находим, что 10 молей ацетона составляют 42 мол. проц. азеотропной смеси; остальные 58 мол. проц. ее, т. е. 13,8 моля ($\frac{10 \cdot 58}{42}$), падают на долю хлороформа. Таким образом отогнано будет 26,2 моля хлороформа ($40 - 13,8$).

Пример VI. Связь между составом жидкой и паровозобойной фазы для смеси бензола и четыреххлористого углерода может быть выражена эмпирическим уравнением (16).

$$r_n = kr_{n0}^a$$

Значения k и a , найденные экспериментально, соответственно равны 1,161 и 0,947.

Определить состав азеотропной смеси.

Решение. Так как состав азеотропной смеси таков же, как и ее паров, то:

$$r_n = r_{a0}$$

Заменив в уравнении (16) r_n через r_{a0} и подставив вместо k и a их значения, получаем:

$$r_{a0} = 1,161 \cdot r_{a0}^{0,947}$$

После логарифмирования это выражение принимает вид:

$$\lg r_{a0} = 0,005 + 0,947 \lg r_{a0}$$

откуда:

$$0,053 \lg r_{a0} = 0,065; \lg r_{a0} = 1,2264; r_{a0} = 16,85$$

Таким образом состав азеотропной смеси таков: на 16,85 моля бензола приходится 1 моль четыреххлористого углерода. Следовательно на 17,85 моля смеси приходится 16,85 моля бензола, что составляет 94,4%

Задачи для решения

Серия XVII

1. При перегонке бромбензола с водяным паром кипение наступает под давлением 760 мм при 95,25°, так как бромбензол в воде практически нерастворим, а парциальные давления воды и бромбензола при указанной температуре соответственно равны 639 и 121 мм. Вычислить, сколько килограммов бромбензола переходит в дистиллят совместно с 1 кг воды.

2. При 95° упругость пара воды равна 633,78 мм, а упругость пара нафталина при этой температуре 15,5 мм. Эти два вещества практически нерастворимы одно в другом. Вычислить, сколько граммов нафталина приходится в дистилляте на каждые 100 г воды.

3. Пользуясь приведенными ниже данными, вычислить, сколько процентов по весу хлорбензола находится в парах над смесью хлорбензола и воды при 90, 91 и 92°. Хлорбензол и вода практически друг в друге нерастворимы.

t	Парциальное давление C_6H_5Cl	Парциальное давление H_2O
90°	208,35 мм	525,45 мм
91°	215,8 "	545,8 "
92°	223,45 "	566,75 "

4. Смесь камфоры и воды кипит под давлением 760 мм при 99°. Сколько дистиллята следует собрать, чтобы получить 10 г камфоры? Молекулярный вес ее равен 152. Упругость паров воды при 99° равна 733 мм. Камфору считать в воде практически нерастворимой.

5. Хлорникрин и вода практически друг в друге нерастворимы. Изменение упругости пара хлорникрина с температурой выражается формулой:

$$\lg p = 8,2424 - \frac{2045,1}{T},$$

где T — абсолютная температура. Упругость паров воды в миллиметрах при различных температурах приведена в таблице:

t	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
p	17,54	31,84	55,32	92,51	149,38	233,7	355,1	525,76	760,0

Построив график зависимости упругости паров смеси воды и хлорникрина от температуры, определить по нему точку кипения этой смеси и вычислить, сколько литров хлорникрина перегоняется с 10 л воды. Плотность хлорникрина 1,66 г/мл.

6. Зависимость упругости пара смеси бензола и этилхлорида ($\text{C}_6\text{H}_6 - \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) от ее состава выражается прямой линией. При 50° упругость пара бензола 268,0 мм, а упругость пара этилхлорида 236,2 мм. Каков состав жидкости в молярных процентах, если парциальные давления обоих компонентов равны?

7. Четыреххлористый углерод и сероуглерод неограниченно растворимы один в другом. Зависимость между составом жидкой и газообразной фазы для смесей этих двух жидкостей выражается соотношением (16). Воспользовавшись приведенными в таблице данными, вычислить состав пара (в молярных процентах) для каждой смеси при точке ее кипения и сравнить с экспериментально найденным.

Молярные проценты CCl_4 в жидкой фазе	$\frac{P_{\text{CCl}_4}}{P_{\text{CS}_2}}$	Точка кипения смеси в °C под давлением 760 мм	Молярные проценты CCl_4 в газообразной фазе (найденные опытным путем)
20	0,3649	49,9	9,4
40	0,3726	53,2	19,6
50	0,3771	55,8	25,8
60	0,3825	59,0	33,8
80	0,3947	66,5	57,6

8. Упругость пара бензола при 34,8° равна 145,4 мм, а упругость пара хлорбензола при той же самой температуре 20,8 мм. Парциальное давление паров этих жидкостей над их смесью пропорционально молярным дробям, выражающим состав жидкой фазы, т. е. может быть подсчитано по уравнениям (11₁) и (11₂).

Вычислить:

- 1) парциальное давление бензола в смеси, содержащей 100 г хлорбензола и 900 г бензола;
- 2) парциальное давление хлорбензола в смеси, содержащей 100 г бензола и 900 г хлорбензола;
- 3) парциальные давления каждого из компонентов в смеси, состоящей из 500 г хлорбензола и 500 г бензола.

9. Зависимость упругости пара смеси бензола и этилендибромида от ее состава выражается прямой линией. При 50° упругость пара бензола равна 269,0 мм, а этилендибромида 43 мм. Чему равна молярная дробь бензола в парах, если в жидкости она равна 0,5? Каков должен быть состав смеси, чтобы молярная дробь бензола в парах была равна 0,5?

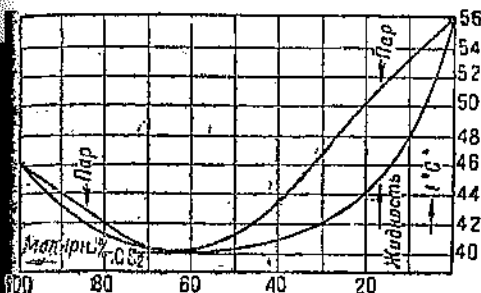


Рис. 28.

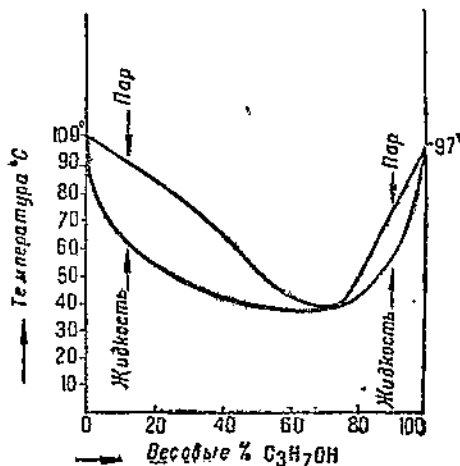


Рис. 29.

10. Показать, что система, состоящая из азеотропной смеси в равновесии с ее парами, моновариантна.

11. Зависимость точки кипения смеси сероуглерода и ацетона от ее состава выражается кривой, имеющей минимум (рис. 28). На том же рисунке указан и состав пара над смесями различного молярного состава.

Пользуясь диаграммой:

- 1) определить состав смеси, кипящей при 44° ;
- 2) найти точку кипения и состав азеотропной смеси;
- 3) определить, какой компонент и в каком количестве может быть при помощи дистилляции выделен в чистом виде из смеси, состоящей из: а) 13 молей сероуглерода и 27 молей ацетона, б) 23 молей сероуглерода и 7 молей ацетона.

12. Зависимость точки кипения смеси пропилового спирта и воды при атмосферном давлении от состава этой смеси изображена на рис. 29. Верхняя кривая соответствует составу пара, нижняя — составу жидкости. Пользуясь этой диаграммой:

- 1) найти состав и температуру кипения азеотропной смеси;
- 2) найти состав жидкости, кипящей при 80° ;
- 3) определить, какой компонент и в каком количестве должен быть прибавлен к смеси, состоящей из 100 г воды и 400 г пропилового спирта, чтобы образовалась нераздельно кипящая смесь.

13. Связь между составом жидкой и парообразной фазы для смеси этилового спирта и этилового эфира может быть выражена уравнением (16):

$$r_n = k_1 \frac{\sigma}{\sigma_{010}}$$

где $a = 0,5$, а $k = 0,917$.

Найти состав смеси с минимумом точки кипения.

14. Связь между составом жидкой и парообразной фазы для смеси бензола и сероуглерода может быть представлена выражением:

$$r_n = 0,302 \frac{r_{010}^{0,9}}{r_{010}}$$

В этом выражении r_n и r_{010} обозначают в отличие от выражения (16) отношения весовых, а не молярных количеств в парах и в жидкой фазе. Это соотношение соблюдается достаточно хорошо между 48 и 77°. Смеси, содержащие 95, 50 и 20% по весу бензола, кипят соответственно при 76,2, 55,7 и 49,2°.

Найти состав дистиллята каждой из них при условии, что количество дистиллята очень извелько по сравнению с количеством кипящей жидкости. Доказать, что существует смесь с максимумом упругости пара и найти состав этой смеси.

15. Отношение веса кислорода к весу азота в парах и в жидкой фазе при точке кипения жидкого воздуха под нормальным давлением может быть выражено формулой:

$$r_n = 0,2397 \frac{r_{010}^{1,00737}}{r_{010}}$$

следует обратить внимание, что здесь r_n и r_{010} представляют собой отношение весовых, а не молярных количеств кислорода и азота. Найти состав первой порции газа, собранного из жидкого воздуха (23% O_2). Вычислить, каков процентный состав жидкости, если при 90° К пар над ней состоит на 89,8% из кислорода.

4. ЗАКОН РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Отношение концентраций вещества, распределяющегося между двумя фазами при данной температуре, есть величина постоянная, не зависящая от абсолютных и относительных количеств всех веществ, участвующих в равновесии:

$$\frac{C_1}{C_2} = K, \quad (17)$$

где C_1 — концентрация распределяющегося вещества при равновесии в первой фазе; C_2 — концентрация распределяющегося вещества при равновесии во второй фазе; K — константа.

В такой простейшей форме закон распределения применим только в том случае, если распределяющееся вещество следует законам идеального газового состояния и молекулярный вес его в обеих фазах один и тот же. Если же переход из одной фазы в другую сопровождается изменением молекулярного веса распре-

Рассеяющегося вещества, то закон распределения принимает более сложную, но и более общую форму:

$$\frac{C_1}{C_2^n} = L, \quad (18)$$

где C_1 и C_2 общие (аналитические) концентрации распределяющегося вещества в первой и во второй фазах, а $n = \frac{M'}{M''}$, где M' — средний молекулярный вес распределяющегося вещества в первой фазе, а M'' — во второй; n может быть каким угодно целым или дробным положительным числом, так как в обеих фазах могут находиться различно ассоциированные или нормальные молекулы данного вещества в равновесии с продуктами их распада.

А. ПРИЛОЖЕНИЕ ЗАКОНА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ К СИСТЕМЕ ГАЗ — ЖИДКОСТЬ. ЗАКОН ГЕНРИ-ДАЛЬТОНА

Согласно закону распределения (17):

$$\frac{\text{концентрация газа в жидкой фазе}}{\text{концентрация газа над жидкой фазой}} = \frac{C_1}{C_2} = S, \quad (19)$$

где S — константа, заменяющая K в уравнении (17).

Так как концентрация газа над жидкой фазой (C_2) прямо пропорциональна парциальному давлению газа (p) то: $C_2 = K'p$, где K' — коэффициент пропорциональности. Заменив в равенстве (19) C_2 его значением, получим:

$$\frac{C_1}{K'p} = S; \quad C_1 = SK'p;$$

или, обозначив SK' новой константой a :

$$C_1 = ap, \quad (20)$$

Последнее соотношение (20) является математическим выражением закона Генри, который обычно формулируется так:

Масса газа, растворенная в единице объема жидкости (т. е. концентрация газа в растворе), прямо пропорциональна парциальному давлению газа над жидкостью при состоянии равновесия.

Часто закон Генри формулируется так:

Объем газа, растворяющийся в данном объеме жидкости и измеренный под давлением газа, оставшегося нерастворенным, не зависит от равновесного давления газа¹.

¹ Эти две формулировки закона Генри несколько не противоречат друг другу, как это на первый взгляд может показаться. На самом деле, если давление газа возрастает в n раз, то по закону Бойля-Мариотта масса газа, вмещающаяся в данном объеме, увеличится во столько же раз. Таким образом при увеличившемся давлении растворится тот же объем газа, а масса его возрастет пропорционально давлению.

В случае смеси газов каждый из них растворяется согласно уравнению (20) независимо от присутствия остальных газов, т. е. каждая составная часть газовой смеси растворяется пропорционально ее коэффициенту растворимости и парциальному давлению при состоянии равновесия (закон Генри-Дальтона).

Согласно Оствальду величина S (уравнение 19) называется растворимостью газа при данной температуре. Она может быть определена как объем газа (измеренный при данной температуре и под равновесным давлением), который растворен в единице объема жидкости.

Коэффициент растворимости (или просто растворимость) по Оствальду следует отличать от коэффициента абсорбции (поглощения) Бунзена (α), под которым понимается объем газа, измеренный при 0° и при давлении 760 мм, и абсорбируемый (растворяемый) единицей объема жидкости при данной температуре, когда давление газа над ней равно 760 мм.

Зависимость между коэффициентом растворимости и коэффициентом абсорбции дается соотношением:

$$\frac{S}{\alpha} = \frac{T}{273}$$

откуда:

$$S = \frac{\alpha T}{273}. \quad (21)$$

Очевидно, что при 0° ($T = 273^\circ$) $S = \alpha$.

Подробнее см: Эйкен, § 139—140, стр. 237—239. Партиянтон-Раковский, § 94, стр. 191—193. Бродский, том I, стр. 117—120.

Пример I. Растворимость углекислого газа в воде при 0° равна 1,7. Вычислить вес углекислого газа, который растворится при указанной температуре в 10 л воды под давлением 20 ат.

Решение. Согласно формуле Клапейрона концентрация газа над водой (в граммах на литр) будет равна:

$$C_2 = \frac{g}{v} = \frac{pM}{RT} = \frac{20 \cdot 44}{0,082 \cdot 273} \text{ г/л.}$$

Концентрация же газа в воде связана с концентрацией в газовой фазе уравнением (19), на основании которого можно написать:

$$C_1 = SC_2 = \frac{1,7 \cdot 20 \cdot 44}{0,082 \cdot 273} \text{ г/л.}$$

Это число граммов, содержащихся в 1 л воды; в десяти же литрах будет:

$$\frac{10 \cdot 1,7 \cdot 20 \cdot 44}{0,082 \cdot 273} = 868,2 \text{ г.}$$

Пример II. Сухой газ при 15° занимал над ртутью в барометрической трубке объем 16 см³, причем ртуть находилась на высоте 232 мм, в то время как барометрическое давление было 755 мм.

В ба
объе
Вычи
раств
12,8
Р
равн
виях

П
стали
воды
равно

С.
бину

газа,
Ч.

колич

газа,
жидк
Тс

Ка
завав

Пр
дуюш
кисл
в про
возду
ного
и ра
кисл
газа :

9

В барометрическую трубку было введено 2 см³ воды, после чего объем газа стал равным 14,5 см³, а высота ртути в трубке 285 мм. Вычислить бунзеновский коэффициент абсорбции (α) и коэффициент растворимости Оствальда (S). Упругость паров воды при 15° равна 12,8 мм.

Решение. Давление, под которым находится газ до абсорбции, равно 523 мм, а температура 15°; объем его при нормальных условиях (v_0) очевидно равен:

$$v_0 = \frac{16 \cdot 523 \cdot 273}{288 \cdot 760} = 10,44 \text{ см}^3.$$

После абсорбции температура осталась та же, но давление стало 507,2 мм [755 — 285 — 12,8 = 507,2 (где 12,8 — упругость пара воды)]. Объем газа после абсорбции при нормальных условиях равен:

$$v_0 = \frac{14,5 \cdot 507,2 \cdot 273}{288 \cdot 760} = 9,175 \text{ см}^3.$$

Следовательно 1 см³ воды при 15° при давлении 507,2 мм абсорбирует:

$$\frac{10,44 - 9,175}{2} = \frac{1,265}{2} = 0,6325 \text{ см}^3$$

газа, объем которого измерен при нормальных условиях.

Чтобы найти коэффициент растворимости по Бунзену, найденное количество нужно умножить на $\frac{760}{507,2}$, так как α равно объему газа, измеренному при 0° и абсорбированному единицей объема жидкости при условии, что давление газа равно 760 мм.

Таким образом:

$$\alpha = \frac{0,6325 \cdot 760}{507,2} = 0,9475.$$

Коэффициент растворимости по Оствальду можно найти, воспользовавшись соотношением (21):

$$S = \frac{0,9475 \cdot 288}{273} = 0,9905.$$

Пример III. Если процентный состав атмосферного воздуха следующий: 20,96% кислорода, 78,1% азота, 0,9% аргона, 0,04% углекислого газа, то каков будет состав растворенного воздуха при 0° в процентах. Предполагается, что вода, в которой растворяется воздух, находится в открытом сосуде и вследствие неограниченного количества воздуха состав его постоянен, так что начальное и равновесное давления одинаковы. Коэффициент растворимости кислорода в воде при 0° равен 0,04980, азота 0,02388, углекислого газа 1,7, аргона 0,0578.

Решение. Парциальные давления газов, входящих в состав воздуха, пропорциональны объемным процентам каждого из них. Следовательно в 1 л воды будет содержаться:

кислорода	$0,01980 \cdot 0,2096 = 0,01043$ л
азота	$0,02388 \cdot 0,781 = 0,01865$ „
аргона	$0,0578 \cdot 0,009 = 0,00052$ „
углекислого газа	$1,7 \cdot 0,001 = 0,00068$ „

Всего . . . 0,03028 л

Находим процентный состав растворенного воздуха:

$$\text{кислорода} = \frac{0,01043 \cdot 100}{0,03028} = 34,45\%;$$

$$\text{азота} = \frac{0,01865 \cdot 100}{0,03028} = 61,60\%;$$

$$\text{аргона} = \frac{0,00052 \cdot 100}{0,03028} = 1,71\%;$$

$$\text{углекислого газа} = \frac{0,00068 \cdot 100}{0,03028} = 2,24\%.$$

Пример IV. 1 л воды, свободной от кислорода, взбалтывается при 0° в закрытом сосуде с 1 л кислорода. Начальное давление кислорода равно 760 мм. Какой объем кислорода, измеренный при 0° и 760 мм, растворится, и каково будет давление кислорода над водой, когда растворение закончится? Как изменятся результаты, если вместо 1 л воды взять 10 л? Растворимость кислорода $S \approx 0,05$.

Решение. Обозначим равновесное давление в первом случае (когда берется 1 л воды) p' , а во втором случае (когда берется 10 л воды) p'' .

Число литров кислорода, измеренных при 0° и 760 мм, которые растворятся в первом случае:

$$x' = \frac{0,05 p'}{760}, \quad (a)$$

а во втором:

$$x'' = \frac{0,05 p'' \cdot 10}{760} = \frac{0,5 p''}{760}. \quad (b)$$

Останется кислорода в первом случае:

1 л под давлением p' или $\frac{p'}{760}$ л под давлением 760 мм.

Останется кислорода во втором случае:

1 л под давлением p'' или $\frac{p''}{760}$ л под давлением 760 мм.

Сумма объемов кислорода, растворившегося и оставшегося нерастворенным, в обоих случаях должна равняться 1 л:

$$\frac{0,05 p'}{760} + \frac{p'}{760} = 1;$$

$$\frac{0,5 p''}{760} + \frac{p''}{760} = 1,$$

откуда: $p' = 723,8$ мм и $p'' = 506,6$ мм.

Подставляя значения p' и p'' соответственно в (а) и (б), находим объемы растворившегося кислорода, измеренные в обоих случаях при 0° и 760 мм:

$$x' = \frac{0,05 \cdot 723,8}{760} = 0,0476 \text{ л};$$

$$x'' = \frac{0,5 \cdot 506,6}{760} = 0,3334 \text{ л}.$$

Пример V. В сосуде емкостью 10 л находится углекислый газ при 0° и давлении 720 мм. Сколько необходимо литров воды, свободной от CO_2 , чтобы парциальное давление CO_2 в сосуде понизилось до 500 мм. Коэффициент растворимости CO_2 при 0° равен 1,713.

Решение. Обозначим искомый объем через x . Так как равновесное давление CO_2 равно 500 мм, то растворится:

$$1,713 \cdot x \text{ л } \text{CO}_2, \text{ измеренных при } 0^\circ \text{ и } 500 \text{ мм},$$

или:

$$\frac{1,713 \cdot x \cdot 500}{720} \text{ л } \text{CO}_2, \text{ измеренных при } 0^\circ \text{ и } 720 \text{ мм}.$$

Останется

$$(10 - x) \text{ л } \text{CO}_2 \text{ под давлением } 500 \text{ мм},$$

или

$$\frac{(10 - x) \cdot 500}{720} \text{ л под давлением } 720 \text{ мм}.$$

Сумма объемов растворившегося CO_2 и оставшегося нерастворенным должна быть равна 10 л, поскольку тот и другой объемы рассчитаны под давлением 720 мм:

$$\frac{1,713 \cdot x \cdot 500}{720} + \frac{(10 - x) \cdot 500}{720} = 10 \text{ л};$$

откуда: $x = 6,172$ л.

Пример VI. Вычислить, сколько молей воды гидратируют 1 моль тростникового сахара в 16,67%-ном растворе, если 1 л такого раствора при 15° поглощает 15,61 см³ водорода, в то время как 1 л воды растворяет 18,83 см³ водорода при той же температуре. Плотность 16,67%-ного раствора сахара равна 1,0705 г/см³.

Решение. В растворе сахара содержится 83,33% воды. Так как 1 л раствора весит 1070,5 г, то, следовательно, воды в нем: $1070,5 \cdot 0,8333 = 892$ г. Раствор, как указано, поглощает 15,61 см³ водорода, а так как 1 л воды растворяет 18,83 см³, то для растворения такого количества (15,61 см³) водорода необходимо следующее количество воды:

$$\frac{15,61 \cdot 1000}{18,83} = 828,8 \text{ г.}$$

Таким образом 63,2 г воды (892 — 828,8), или $\frac{63,2}{18}$ молей воды, в растворе пошло на гидратирование сахара.

Сахара в растворе: 178,5 г (1070,5 — 892), или $\frac{178,5}{342}$ молей.

Следовательно с 1 молем сахара связано приблизительно 5,3 моля воды:

$$\frac{63,2 \cdot 342}{18 \cdot 178,5} = 5,3.$$

Задачи для решения

Серия XVIII

1. Воспользовавшись прилагаемой таблицей, показать, что растворение CO₂ в воде происходит согласно закону Генри.

Растворимость двуокиси углерода в воде при 100°:

Равновесное давление в ат	Концентрация в воде в мол./л	Равновесное давление в ат	Концентрация в воде в мол./л
79,1	0,386	158,0	0,707
92,1	0,435	171,0	0,773
105,1	0,477	183,3	0,843
118,4	0,544	197,5	0,887
131,6	0,588	210,7	0,951
144,7	0,642	223,8	0,981

2. 27,22 см³ 98%-ной серной кислоты при 18,5° и давлении 714,6 мм поглощают 0,58 см³ азота, измеренных при тех же условиях. Вычислить коэффициент растворимости (S) и коэффициент абсорбции (α) при 18,5°.

3. При 15° в давлении 750 мм 45 см³ воды, свободной от CO₂, поглощают 60,87 см³ углекислого газа, измеренного при температуре и давлении опыта. Вычислить коэффициент растворимости по Оствальду (S) и коэффициент абсорбции Бунзена (α).

4. Коэффициент растворимости в воде при 0° для кислорода равен 0,0489, а для водорода 0,0215. Каков процентный состав (по объему) растворенного газа, если 1 л воды при 0° взбалтывается с тройным объемом гремучего газа под начальным давлением в 1 ат?

Каковы конечные парциальные давления кислорода и водорода над жидкостью в состоянии равновесия?

5. Растворимость (S) окиси углерода в воде при 16° равна 0,025. Сколько граммов CO растворится при указанной температуре под давлением в 5 ат в 2 л воды?

6. Приняв, что светильный газ имеет следующий состав по объему: 52% водорода, 32% метана, 10% окиси углерода, 3% двуокиси углерода и 3% азота, найти состав светильного газа, после того как 1 л его при 15° взбалтывался до насыщения с 2 л воды.

При 15° коэффициент растворимости (S) водорода равен 0,01883, метана 0,03690, окиси углерода 0,02543, двуокиси углерода 1,019 и азота 0,01656.

7. Вычислить молярную концентрацию кислорода в воде, насыщенную кислородом воздуха при 7° . Коэффициент растворимости кислорода при этой температуре равен 0,020. Атмосферное давление принято равным 760 мм, а содержание кислорода в воздухе 21% по объему.

8. Показать, что закон Генри не противоречит правилу фаз.

9. Сколько литров воды надо взять, чтобы в ней при 14° растворился 1 г сероводорода, парциальное давление которого равно 120 мм? Коэффициент растворимости сероводорода при 14° равен 3.

10. Если принять, что состав воздуха 21% кислорода и 79% азота по объему, то каков будет процентный состав газа, выделенного кипятичем из воды, которая была насыщена воздухом при 15° . Коэффициент абсорбции Бунзена для кислорода при 15° равен 0,03415, а для азота при той же температуре 0,01682.

11. Концентрация газообразного хлора над раствором его в четыреххлористом углероде, выраженная в миллимолях на литр, приведена в таблице:

концентрация газообразного хлора (C_2)	0,1109	0,2666	0,5365	0,8800
„ растворенного хлора в $CCl_4(C_1)$	3,903	22,46	44,14	75,90

Какое заключение можно сделать о состоянии, в котором находится хлор, растворенный в CCl_4 ?

12. 0,5 л закиси азота взбалтываются при 13° с 1 л воды в закрытом сосуде. Начальное давление закиси азота равно 750 мм. Какой объем закиси азота, измеренный при 0° и 760 мм, растворится и каково будет парциальное давление закиси азота над водой, когда растворение закончится? Как изменятся результаты если вместо 1 л воды взять 5 л? (бунзеновский коэффициент абсорбции для закиси азота при 13° равен 0,79).

13. В сосуде емкостью 12 л находится хлор при 15° и давлении 740 мм. Какое количество CCl_4 необходимо, чтобы парциальное давление хлора понизилось в 10 раз? Коэффициент растворимости (S) хлора в CCl_4 при 15° можно принять равным 80.

14. При 0° 1 л 0,25 N раствора подкислого калия поглощает 46,49 см³ кислорода. Коэффициент растворимости кислорода при 0° в воде равен 0,0492. Плотность 0,25 N раствора KJ равна 1,027 г/см³.

Вычислить, сколько молей воды гидратируют 1 моль KJ при этих условиях.

Распределение растворенного вещества между двумя несмешивающимися растворителями происходит согласно общему закону распределения. В простейшем случае, если молекулярный вес растворенного вещества в обоих растворителях одинаков и концентрации растворенного вещества в той и другой фазах невелики, то распределение происходит согласно формуле (17):

$$\frac{C_1}{C_2} = K,$$

где в данном случае C_1 и C_2 обозначают концентрации растворенного вещества в первом и во втором растворителях при равновесии.

Если растворенное вещество диссоциирует, причем степень диссоциации его в первом растворителе α_1 , а во втором α_2 , то закон распределения принимает вид:

$$\frac{C_1(1-\alpha_1)}{C_2(1-\alpha_2)} = K, \quad (22)$$

где C_1 и C_2 общие (аналитические) концентрации, а $C_1(1-\alpha_1)$ и $C_2(1-\alpha_2)$ — концентрации недиссоциированной части растворенного вещества в первом и во втором растворителях.

Очевидно, что если диссоциация имеет место только в первом растворителе, то закон распределения должен быть написан так:

$$\frac{C_1(1-\alpha_1)}{C_2} = K. \quad (23)$$

Если в первом растворителе вещество образует двойные молекулы, а во втором растворяется, распадаясь на простые молекулы, то согласно (18) закон распределения принимает вид:

$$\frac{C_1}{C_2^2} = K. \quad (24)$$

Закон распределения имеет большое значение для решения вопросов, связанных с экстрагированием вещества из раствора.

Обозначим через:

a — начальное количество вещества, которое подвергается экстрагированию, V — объем раствора, в котором находится экстрагируемое вещество, v — объем вещества, при помощи которого производится экстрагирование (например эфира, сероуглерода), употребляемый на каждое отдельное экстрагирование, n — общее число экстрагирований, $x_1, x_2, \dots, x_n$ — количество вещества, остающегося в первоначальном растворе после 1-го, 2-го, ..., n -го экстрагирования, K — коэффициент распределения экстрагируемого вещества.

Пусть после первого экстрагирования в исходном растворе остается x_1 граммов растворенного вещества в объеме V , а экстра-

гируется $(a - x_1)$ г, причем это экстрагированное количество заключается в объеме v . По закону распределения имеем:

$$\frac{\frac{x_1}{V}}{\frac{a - x_1}{v}} = K, \text{ откуда: } x_1 = a \frac{KV}{KV + v} \text{ г.} \quad (a)$$

Рассуждая таким же образом, находим, что после 2-го экстрагирования:

$$\frac{\frac{x_2}{V}}{\frac{a - x_2}{v}} = K, \text{ откуда: } x_2 = x_1 \frac{KV}{KV + v} \text{ г.}$$

Заменив x_1 его значением, находим:

$$x_2 = a \left(\frac{KV}{KV + v} \right)^2 \text{ г.} \quad (b)$$

Сравнив выражения (a) и (b), легко заметить, что они отличаются только показателем степени дроби, причем показатель степени равен числу экстрагирований.

Очевидно, что после n экстрагирований в исходном растворе останется x_n граммов:

$$x_n = a \left(\frac{KV}{KV + v} \right)^n \text{ г.} \quad (25)$$

Подробнее см. Бродский, том II, стр. 221 — 228.

Пример I. 0,02 *N* водный раствор пикриновой кислоты находится в равновесии с 0,07 *N* раствором ее в бензоле. Вычислить коэффициент распределения пикриновой кислоты между бензолом и водой, если в бензольном растворе кислота эта имеет нормальный молекулярный вес, а в воде частично диссоциирована, причем ее константа диссоциации равна 0,164.

Решение. Для того чтобы найти коэффициент распределения пикриновой кислоты между бензолом и водой, надо концентрацию кислоты в бензоле разделить на концентрацию недиссоциированной ее части в воде, равную 0,02 $(1 - \alpha)$. Следовательно:

$$K = \frac{0,07}{0,02(1 - \alpha)}. \quad (a)$$

Степень диссоциации пикриновой кислоты в 0,02 *N* водном растворе находим на основании закона действующих масс по уравнению:

$$0,164 = \frac{\alpha^2 \cdot 0,02}{(1 - \alpha)};$$

откуда: $0,02\alpha^2 + 0,164\alpha - 0,164 = 0$ и $\alpha = 0,9$.

Подставив значение α в (a), находим, что K равно 35.

Пример II. При распределении янтарной кислоты между эфиром и водой концентрации кислоты в эфирном и водном слоях были соответственно C_1 и C_2 :

C_1	C_2
г/10 см ³	г/10 см ³
0,022	0,121
0,018	0,070
0,0046	0,024

При распределении той же янтарной кислоты между бензолом и водой ее концентрации были соответственно равны C'_1 и C'_2 :

C'_1	C'_2
г/10 см ³	г/10 см ³
0,242	0,0150
0,412	0,0195
0,970	0,0289

Янтарная кислота в воде имеет нормальный молекулярный вес. Каков ее молекулярный вес в эфире и в бензоле?

Решение. Находим отношения $\frac{C_1}{C_2}$ и $\frac{C'_1}{C'_2}$:

C_1/C_2	C'_1/C'_2
0,182	16,14
0,186	21,18
0,192	33,57

Из рассмотрения найденных значений очевидно, что при распределении янтарной кислоты между эфиром и водой отношение C_1/C_2 может считаться практически постоянным. Следовательно янтарная кислота имеет в эфире нормальный молекулярный вес. В случае же распределения янтарной кислоты между бензолом и водой явное непостоянство отношения C'_1/C'_2 указывает на то, что молекулярный вес янтарной кислоты в этих двух растворителях различный и закон распределения должен быть применен в своей общей формуле (18):

$$\frac{C_1}{C_2^n} = K.$$

Чтобы найти n , прологарифмируем выражение (18) для имеющихся результатов трех опытов, отметив концентрации соответствующими значками:

$$\lg C'_1 - n \lg C'_2 = \lg K \quad (1)$$

$$\lg C''_1 - n \lg C''_2 = \lg K \quad (2)$$

$$\lg C'''_1 - n \lg C'''_2 = \lg K \quad (3)$$

Вычтя один раз первое уравнение из второго, а затем второе из третьего и подставив соответствующие числовые значения, находим:

$$n' = \frac{\lg C_1'' - \lg C_1'}{\lg C_2'' - \lg C_2'} = \frac{\lg 0,412 - \lg 0,242}{\lg 0,0195 - \lg 0,015} = 2,18,$$

$$n'' = \frac{\lg C_1''' - \lg C_1''}{\lg C_2''' - \lg C_2''} = \frac{\lg 0,970 - \lg 0,412}{\lg 0,0289 - \lg 0,0195} = 2,03.$$

Откуда среднее значение n равно 2,1.

Следовательно молекулярный вес янтарной кислоты в бензоле в два раза больше нормального, что указывает на ассоциацию ее молекул попарно при растворении в этом растворителе.

Пример III. При распределении салициловой кислоты между бензолом и водой при 25° были получены следующие данные (причем C_1 — концентрация в мол/л в водном слое, а C_2 — концентрация в мол/л в бензольном слое).

C_1	C_2	C_1/C_2
0,0363	0,0184	1,97
0,0668	0,0504	1,32
0,0940	0,0977	0,96
0,126	0,146	0,86
0,210	0,329	0,64
0,283	0,533	0,53
0,558	1,650	0,34
0,756	2,810	0,27
0,912	4,340	0,21

Очевидно, что отношение C_1/C_2 не остается постоянным, и в данном случае следует применить закон распределения в общем виде: $C_1/C_2^n = K$.

Найти графическим путем значения n и K , построив зависимость $\lg C_1$ от $\lg C_2$.

Решение. Прологарифмировав выражение $C_1/C_2^n = K$, получаем: $\lg C_1 - n \lg C_2 = \lg K$ или $\lg C_1 = n \lg C_2 + \lg K$. Это соотношение представляет собою уравнение прямой, в котором n равно тангенсу угла наклона этой прямой к оси $\lg C_2$, а $\lg K$ равно отрезку, который отсекает прямая на оси $\lg C_1$. Находим значения $\lg C_1$ и $\lg C_2$:

$\lg C_1$: — 1,4401; — 1,1752; — 1,0269; — 0,8996; — 0,6778; — 0,5482;

— 0,2534; — 0,1215; — 0,0400;

$\lg C_2$: — 1,7352; — 1,2976; — 1,0101; — 0,8356; — 0,4828; — 0,2733;

0,2175; 0,4487; 0,6375.

Наносим их на ось координат и строим прямую.

Как легко видеть по рис. 30, n равно 0,60, а K равно 0,40, следовательно закон распределения для данной системы выражается уравнением $\frac{C_1}{C_2^{0,60}} = 0,40$.

Пример IV. При 25° раствор йода в воде, содержащий 0,0516 г/л, находится в равновесии с раствором йода в четыреххлористом углероде, содержащем 4,412 г йода на 1 л. Растворимость йода в воде при 25° равна 0,340 г/л. Какова растворимость йода в четыреххлористом углероде, если молекулярный вес йода в этих двух растворителях одинаков?

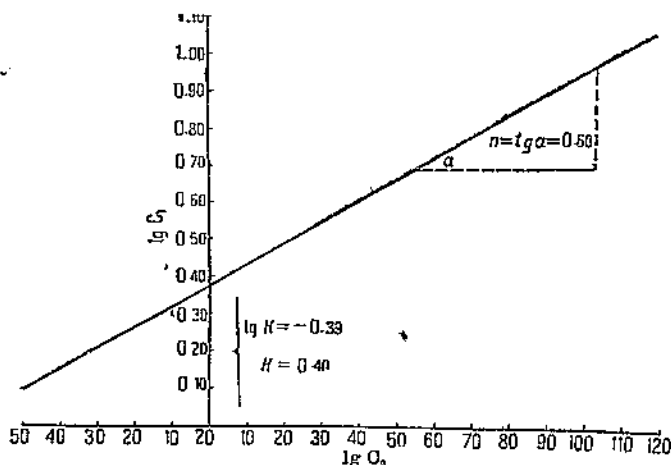


Рис. 30.

Решение. На основании закона распределения $\frac{C_1}{C_2} = \frac{C'_1}{C'_2}$, а так как растворимости (L_1 и L_2) не что иное, как предельные концентрации, то $\frac{C_1}{C_2} = \frac{L_1}{L_2}$, при условии, что растворимости в обоих растворителях невелики¹. Заменяв C_1 через 0,0516 г/л, C_2 через 4,412 и приравняв L_1 0,340 г/л, находим L_2 — растворимость йода в четыреххлористом углероде:

$$L_2 = \frac{0,340 \cdot 4,412}{0,0516} = 29,07 \text{ г/л.}$$

Пример V. Коэффициент распределения йода между водой и сероуглеродом равен 0,0017. Водный раствор йода, содержащий 1 г йода в 1 л, взбалтывается с сероуглеродом. До какой величины уменьшится количество йода в водном растворе, если:

¹ Вообще говоря $\frac{C_1}{C_2} \neq \frac{L_1}{L_2}$, и приведенный пример должен рассматриваться как иллюстрация одного из редких случаев.

- 1) 1 л водного раствора взболтать с 50 см³ сероуглерода?
- 2) 1 л водного раствора взбалтывать последовательно ¹ с пятью отдельными порциями сероуглерода, по 10 см³ каждая?

Решение. При помощи соотношения (25) задача легко решается.

1. В первом случае было произведено всего одно экстрагирование. Следовательно выражение (25) нужно написать в следующей форме:

$$x = a \left(\frac{KV}{KV + v} \right) z.$$

Подставив вместо a 1 г, вместо K 0,0017 и заменив V и v их значениями, равными соответственно 1 л и 0,05 л, находим:

$$x = 1 \cdot \frac{0,0017 \cdot 1}{0,0017 \cdot 1 + 0,05} = 0,033 \text{ г.}$$

Это количество осталось в водном растворе, а экстрагировано следовательно 0,967 г.

2. Во втором случае при наличии пяти экстрагирований формула (25) принимает вид:

$$x_5 = a \left(\frac{KV}{KV + v} \right)^5,$$

причем $v = 0,01$ л, значения же всех остальных величин остаются прежними. Следовательно:

$$x_5 = 1 \cdot \left(\frac{0,0017 \cdot 1}{0,0017 \cdot 1 + 0,01} \right)^5 = 0,000065 \text{ г.}$$

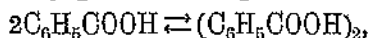
экстрагировано же 0,999935 г.

Сравнивая полученные результаты, мы видим, что при затрате одного и того же количества сероуглерода, в первом случае было экстрагировано около 96,7%, а во втором — по существу все полностью.

На практике в данном случае, конечно, вполне достаточно произвести два экстрагирования, беря каждый раз по 25 см³ сероуглерода, так как после второго экстрагирования будет уже извлечено 99,6% пода.

Пример VI. Коэффициент распределения бензойной кислоты между водой и бензолом при 10° равен 0,700, причем в воде она находится в виде простых молекул, частично диссоциированных на ионы, в бензоле же в виде двойных, частично распавшихся на простые.

Вычислить константу равновесия реакции:



выразив концентрации в г/л, если известно, что раствор, содержащий 0,0429 г $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ в 200 см³ воды, находится в равновесии

¹ Само собою разумеется, что после взбалтывания с первой порцией — она отделяется при помощи делительной воронки, затем прибавляется вторая порция и т. д.

с раствором, заключающим 0,1449 г C_6H_5COOH в 200 $см^3$ бензола. Степень диссоциации бензойной кислоты в водном слое равна 0,169.

Решение. Константа равновесия указанной реакции имеет вид:

$$K_c = \frac{C_1^2}{C_2}$$

Для вычисления ее надо знать концентрацию простых (C_1) и двойных молекул (C_2), находящихся друг с другом в равновесии в бензольном растворе. По условию задачи концентрации нужно выражать в г/л. Общая концентрация C_6H_5COOH в бензоле равна 0,7245 г/л ($0,1449 \cdot 5$). Так как только простые молекулы находятся и в водном и в бензольном слоях, то коэффициент распределения указывает на отношение концентраций именно простых молекул в этих двух слоях. Следовательно:

$$\frac{0,2145 (1 - 0,169)}{C_1} = 0,700,$$

где 0,2145 ($1 - 0,169$) — концентрация простых (недиссоциированных) молекул C_6H_5COOH в воде¹, а C_1 — искомая концентрация простых молекул C_6H_5COOH в бензольном слое.

Подсчитав, находим, что C_1 равно 0,2546 г/л. Концентрацию двойных молекул в бензоле отыскиваем, вычитая C_1 из общей концентрации C_6H_5COOH в бензоле:

$$C_2 = 0,7245 - 0,2546 = 0,4699 \text{ г/л.}$$

Искомая константа равновесия равна:

$$K_c = \frac{(0,2546)^2}{0,4699} = 0,138.$$

Задачи для решения

Серия XIX

1. При 15° водный раствор янтарной кислоты, содержащий 1,21 г в 100 $см^3$, находится в равновесии с эфирным раствором, содержащим 0,22 г в 100 $см^3$. Какова концентрация эфирного раствора (в г/100 $см^3$), который находится в равновесии с водным раствором, содержащим 0,484 г в 100 $см^3$? Янтарная кислота имеет нормальный молекулярный вес и в воде и в эфире.

2. Найти зависимость между числовыми значениями коэффициента распределения, если распределение происходит по общему закону $\frac{C_1}{C_2} = K$ и концентрация один раз выражена в граммах на

¹ 0,2145 г/л — общая концентрация бензойной кислоты в водном слое ($0,0429 \cdot 5$), а ($1 - 0,169$) — число, показывающее, какая часть C_6H_5COOH находится в воде в недиссоциированном состоянии.

литр, а другой раз в молях на литр. Показать, что в простейшем случае, когда распределение происходит согласно формуле $\frac{C_1}{C_2} = K$, при любых способах выражения концентрации числовое значение K одно и то же.

3. При распределении уксусной кислоты между четыреххлористым углеродом и водой были получены следующие данные (C_1 — концентрация в слое CCl_4 и C_2 — концентрация в водном слое в мол/л).

C_1	C_2
0,292	4,87
0,363	5,42
0,725	7,98
1,07	9,69
1,41	10,70

Уксусная кислота в водном растворе имеет нормальный молекулярный вес. На основании приведенных данных показать, что при указанных концентрациях уксусная кислота растворяется в четыреххлористом углероде с образованием двойных молекул.

4. К распределению йода между амиловым спиртом и водой применим закон распределения в его простейшей форме $\frac{C_1}{C_2} = K$, причем K при 25° равно 230. Вычислить, какова будет концентрация йода в воде (выраженная в мол/л), если 500 см^3 амилового спирта, содержащего 10 г йода в 1 л, взболтать с 2 л воды?

5. Приведенные ниже данные были получены при изучении распределения фенола между водой и бензолом:

C_1 (концентрация в H_2O в мол/л)	0,051	0,123	0,327	0,75
C_2 (концентрация в C_6H_6 в мол/л)	0,077	0,159	0,253	0,39

Вычислить K по уравнению: $K = \frac{C_1}{C_2}$ и пояснить полученные результаты.

6. При распределении уксусной кислоты между бензолом и водой получены следующие данные:

C_1 концентрация в бензоле в мол/л	0,043	0,071	0,094	0,149
C_2 концентрация в воде в мол/л	0,245	0,314	0,375	0,500

Построив зависимость $\lg C_1$ от $\lg C_2$, найти графическим путем значения n и K и пояснить полученный результат, имея в виду, что уксусная кислота в воде растворяется с нормальным молекулярным весом.

7. Показать, что закон распределения при равенстве молекулярных весов распределяющегося вещества в обоих растворителях выражается прямой, проходящей через начало координат, если на оси ординат откладывать значение C_1 , а на оси абсцисс C_2 . Как в этом случае найти графически значение K ?

8. Янтарная кислота и в воде и в эфире имеет нормальный молекулярный вес. Ниже приведены концентрации растворов янтарной кислоты в водном слое (C_1), находящихся в равновесии с растворами янтарной кислоты в эфире (концентрация C_2). Концентрации даны в граммах на 100 см³ раствора.

C_1	0,6850	2,1674	8,8049
C_2	0,1257	0,8968	1,6151

Отложив на оси абсцисс $C_1 + C_2$, а на оси ординат C_1 и C_2 , вычертить так называемые сопряженные кривые распределения. Сопряженными эти кривые называются потому, что ординаты их находятся в определенной зависимости друг от друга. В данном случае отношение ординат сопряженных кривых равно коэффициенту распределения. Как в этом случае найти значение K ? Чему равно его численное значение для указанной системы?

9. Фенол имеет нормальный молекулярный вес и в воде и в амповом спирте. При 25° раствор, содержащий 10,53 г фенола в 1 л ампового спирта, находится в равновесии с водным раствором, содержащим 0,658 г фенола на 1 л. Какое весовое количество фенола будет экстрагировано из 500 см³ водного раствора, концентрация которого равна 0,4 моля фенола на 1 л, путем двукратного извлечения фенола амповым спиртом? (Для каждой экстракции берется 100 см³ ампового спирта.)

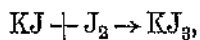
10. Коэффициент распределения йода между четыреххлористым углеродом и водой при 25° равен 85,5. В обоих растворителях под имеет одинаковый молекулярный вес. Какой объем четыреххлористого углерода необходим, чтобы путем однократного экстрагирования извлечь из 500 см³ водного раствора: 1) 99,9%, 2) 99,0% и 3) 90,0% всего заключавшегося в нем йода?

11. Какое количество йода останется в 1 л водного раствора, который был насыщен при 18°, после выбалтывания с 100 см³ CS₂? Растворимость йода при 18° в воде: 1 г растворяется в 3616 см³. Коэффициент распределения йода между сероуглеродом и водой равен 590. Молекулярный вес йода в обоих растворителях одинаков.

12. Исследованием соотношения $\alpha_n = a \left(\frac{KV}{KV + v} \right)^n$ указать наиболее выгодные условия для экстрагирования. Показать, что теоретически полного извлечения растворенного вещества путем экстрагирования достичь нельзя. Что считается на практике полным извлечением?

13. Коэффициент распределения йода между сероуглеродом и водой равен 410, причем распределение происходит согласно выражению: $\frac{C_1}{C_2} = K$. Раствор иодистого калия, содержащий 8 г соли на 1 л, выбалтывался с йодом и сероуглеродом до тех пор, пока не установилось равновесие. После этого концентрация йода в обоих слоях была определена титрованием Na₂S₂O₃, причем оказалось, что водный слой содержал йода 2,15 г/л, а сероуглерод-

ный—35,42 г/л. Имея в виду, что в водном слое КJ реагирует с иодом по уравнению:



вычислить константу диссоциации KJ_3 :

$$K = \frac{C_{\text{KJ}} \cdot C_{\text{J}_2}}{C_{\text{KJ}_3}},$$

выразив концентрации в *мол/л*.

Примечание. Концентрация иода в водном слое, полученная титрованием, представляет собою сумму свободного и связанного с КJ иода. Принимается, что КJ и KJ_3 в сероуглероде нерастворимы.

то раз
предст
ровани

Значен
абсолют
значен
Кирхго

Но
удобно
точной
затруд
темпер
пользо
лами,
трудно
Для
так на
цели с
двойно

а также

необхо
ные чл

и соотн

1 См.
10 за

ГЛАВА VI

ТЕПЛОВАЯ ТЕОРЕМА НЕРНСТА

1. КОНДЕНСИРОВАННЫЕ СИСТЕМЫ

Тепловая теорема Нернста состоит в том, что для реакции, протекающей в конденсированной системе,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dW}{dT} = 0. \quad (1)$$

Эта теорема позволяет найти величину максимальной работы реакции, если известны: 1) тепловой эффект данной реакции и 2) теплоемкости участвующих в реакции веществ и их зависимость от температуры, вплоть до области абсолютного нуля.

Расчет величины максимальной работы реакции, протекающей в конденсированной системе, согласно теореме Нернста, может быть произведен по формуле:

$$A = W_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum n C_p dT, \quad (2)$$

где A — величина максимальной работы реакции; W_0 — величина теплового эффекта реакции при $p = \text{const}$ при абсолютном нуле; T — абсолютная температура, для которой находится значение максимальной работы реакции; $\sum n C_p$ — алгебраическая сумма теплоемкостей (при постоянном давлении) веществ, участвующих в реакции, причем теплоемкости исходных веществ берутся с положительным знаком, получающихся в результате реакции — с отрицательным; если вещество участвует в реакции не одной молекулой или атомом, а несколькими, то его молекулярная или соответственно атомная теплоемкость умножается на стехиометрический коэффициент.

Для практического решения вопроса в каждом отдельном случае необходимо найти величину входящего в формулу двойного интеграла.

Если выразить алгебраическую сумму теплоемкостей, участвующих в реакции веществ в виде потенциального ряда типа

$$\sum n C_p = bT + cT^2 + \dots, \quad (3)$$

то разрешение входящего в формулу (2) двойного интеграла не представляет затруднений, и в этом случае в результате интегрирования мы имеем:

$$A = W_0 - \frac{b}{2} T^2 - \frac{c}{6} T^3 \dots \quad (4)$$

Значение входящего в формулу (4) теплового эффекта реакции при абсолютном нуле (W_0) мы при этом условии также легко находим из значения теплового эффекта при любой температуре по формуле Кирхгофа (см. гл. II, стр. 44), которая в данном случае принимает вид:

$$W_0 = W_T - \frac{b}{2} T^2 - \frac{c}{3} T^3 \dots \quad (5)$$

Но такой способ решения является в большинстве случаев неудобным, так как требует значительного числа коэффициентов для точной передачи хода теплоемкости, найти которые часто бывает затруднительно. Очень точно ход теплоемкости в зависимости от температуры передается формулами Дебая и Эйнштейна¹. Но пользование для вычисления максимальной работы этими формулами, ввиду их сложности, связано с большими вычислительными трудностями и выходит из рамок настоящего сборника.

Для решения поставленной задачи наиболее удобно пользоваться так называемыми таблицами Митинг. Для работы с этими таблицами следует иметь в виду следующее: входящий в формулу (2) двойной интеграл

$$T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum n C_p dT,$$

а также интеграл

$$\int_0^T \sum n C_p dT,$$

необходимый для вычисления W_0 , могут быть разложены на отдельные члены, соответствующие различным реагирующим веществам:

$$F_1 = T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{p_1} dT;$$

$$F_2 = T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C_{p_2} dT \text{ и т. д.}$$

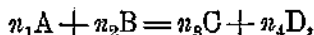
и соответственно:

$$E_1 = \int_0^T C_{p_1} dT;$$

$$E_2 = \int_0^T C_{p_2} dT \text{ и т. д.}$$

¹ См. Эйнкен, стр. 129 — 135.

Таким образом если например имеет место реакция:



то для нее можно написать:

$$W = W_0 + \sum nE,$$

где

$$\sum nE = n_1E_A + n_2E_B - n_3E_C - n_4E_D$$

и

$$A = A_0 - \sum nF,^1$$

где

$$\sum nF = n_1F_A + n_2F_B - n_3F_C - n_4F_D.$$

Миттинг определила и свела в таблицы численные значения F и E для большого числа веществ, теплоемкости которых известны вплоть до очень низких температур. Эти значения были вычислены ею графически: для каждого вещества по опытным данным была

вычерчена кривая для C_p , а затем значение интеграла $E = \int_0^T C_p dT$

было определено планиметром, как площадь фигуры под кривой; таким же графическим путем было вычислено значение для F .

Следует отметить, что значение E и F в таблицах Миттинг даны как среднее на граммом; для того чтобы получить значение для моля, надо приведенную в таблице величину умножить на число атомов в молекуле данного вещества. Например в таблице для $PbCl_2$ приведенные значения для E и F отнесены к $1/3 PbCl_2$ (92,7), следовательно для расчета на моль надо числа таблицы умножить на 3. Практическое пользование таблицами разобрано в примере III.

Подробнее см.: Эггерт, стр. 375 — 379. Элкен, стр. 317 — 327. Партингтон-Ракковский, стр. 269 — 280. Бродский, т. II, стр. 158 — 175.

Пример I. Атомная теплота превращения моноклинической серы в ромбическую при 0° равна 77,9 кал. Найти: а) выражение для величины максимальной работы превращения одной модификации в другую, как функцию температуры, если разность атомных теплоемкостей обеих модификаций может быть дана следующим выражением: $C_m - C_p = 7,37 \cdot 10^{-4} T$; б) температуру превращения моноклинической серы в ромбическую.

Решение. Для решения поставленной задачи сначала определяем величину W_0 . Согласно формуле (б) в данном случае имеем:

$$W_0 = W_T - \frac{b}{2} T^2,$$

где

$$b = 7,37 \cdot 10^{-4},$$

откуда

$$W_0 = 77,9 - \frac{7,37 \cdot 10^{-4}}{2} 273^2 = 77,9 - 27,51 = 50,4 \text{ кал.}$$

¹ Вместо W_0 можно написать A_0 ввиду равенства этих двух величин.

Теперь по формуле (4) находим выражение для величины максимальной работы. В данном случае:

$$A = W_0 - \frac{b}{2} T^2,$$

или, подставляя числовые значения:

$$A = 50,4 - 3,69 \cdot 10^{-4} T^2. \quad (a)$$

б) Так как при температуре превращения обе модификации находятся в равновесии, а при равновесии максимальная работа равна нулю, то поставленная задача сводится к нахождению температуры, при которой в выражении (a) $A = 0$. Решая его, имеем:

$$T = \sqrt{\frac{50,4}{3,69} \cdot 10^4} = 369,6^\circ.$$

(Экспериментально найдено $T = 368,4^\circ$.)

Пример II. Величина молекулярной теплоемкости льда определяется уравнением $C = 3,0 + 0,0223 T$. Молекулярная теплота плавления льда при 0° $\rho_{\text{лв}} = 1440 \text{ кал/мол}$. Температурный коэффициент теплоты плавления, т. е. возрастание теплоты плавления при повышении температуры на 1° $\frac{d\rho_{\text{лв}}}{dT} = 9 \text{ кал/град}$. Найти максимальную работу реакции $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_{\text{лед}} = \text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ при $t = 18^\circ$, если известно, что теплоемкость кристаллизационной воды $C' = 6,6 \text{ кал/мол} \cdot \text{град}$ при 0° , а теплота гидратации безводного CuSO_4 с помощью жидкой воды $W_1 = 6460 \text{ кал/мол}$ при 18° .

Решение. Находим сперва тепловой эффект искомой реакции гидратации твердым льдом W , который определится, как разность между теплотой гидратации с помощью жидкой воды W_1 и теплотой плавления $\rho_{\text{лв}}$; так как значение для W_1 дано при 18° , то определяем для этой температуры значение $\rho_{\text{лв}}$. По данным задачи:

$$\rho_{\text{лв}} = 1440 + 9 \cdot 18 = 1602 \text{ кал},$$

откуда

$$W = W_1 - \rho_{\text{лв}} = 6460 - 1602 = 4858 \text{ кал}.$$

Теперь, для того чтобы можно было рассчитать значение A и W_0 по формулам (4) и (5), мы должны представить алгебраическую сумму теплоемкостей участвующих в реакции веществ в виде:

$$\sum n C_p = b T;$$

по условию задачи

$$\sum n C_p = C_{\text{CuSO}_4} + C_{\text{льда}} - C_{\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}$$

или

$$\sum n C_p = C_{\text{льда}} - C',$$

где

$$C' = C_{\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} - C_{\text{CuSO}_4}$$

так называемая теплоемкость кристаллизационной воды.

Согласно данным задачи теплоемкость кристаллизационной воды $C' = 6,6 \text{ кал/мол} \cdot \text{град.}$ при $t = 9^\circ$ или $T = 282^\circ \text{ К.}$ Вычисляем для этой же температуры теплоемкость льда. Для нее согласно условию имеем:

$$C_{\text{льда}} = 3,0 + 0,0223 T,$$

следовательно для $T = 282^\circ \text{ К}$

$$C_{\text{льда}} = 3,0 + 0,0223 \cdot 282 = 9,29.$$

Пользуясь найденными значениями теплоемкостей для $T = 282^\circ \text{ К}$, мы можем написать

$$\sum n C_p = C_{\text{льда}} - C' = 9,29 - 6,60 = 2,69$$

или

$$bT = 2,69 \text{ и } b = \frac{2,69}{282} = 0,00954.$$

Определив значение коэффициента b , мы по формуле (5) найдем значение теплового эффекта данной реакции при 0° К , зная, что его значение при $t = 18^\circ$ (291° К) равно 4858 кал/мол. В данном случае формула (5) принимает вид:

$$W = W_0 + \frac{b}{2} T^2,$$

откуда

$$W_0 = 4858 - \frac{0,00954}{2} 291^2 = 4454 \text{ кал/мол.}$$

Найдя значение W_0 , мы по формуле (4), которую в применении к данной задаче может написать следующим образом:

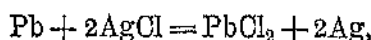
$$A = W_0 - \frac{b}{2} T^2;$$

находим значение A при $t = 18^\circ$ (291° К).

Подставляя данные, имеем:

$$A = 4454 - \frac{0,00954}{2} 291^2 = 4050 \text{ кал/мол.}$$

Пример III. Пользуясь таблицами Миттинг, вычислить максимальную работу реакции при $T = 290^\circ \text{ К}$:



если тепловой эффект этой реакции (при $T = 290^\circ \text{ К}$) $W = 24\,820 \text{ кал.}$

Данные, взятые из таблиц Миттинг:

	Pb (207,2)		$\frac{1}{2} \text{AgCl} (71,7)$		$\frac{1}{3} \text{PbCl}_2 (92,7)$		Ag (107,9)	
T	$E = W - W_0$	$F = -(A - A_0)$	E	F	E	F	E	F
20	18,2	7,55	6,75	2,82	7,10	3,18	1,84	0,607
50	147	106	77,5	46,8	73,4	45,7	47,0	19,6
100	429	465	206	249	283	240	243	154
200	1028	1588	845	923	823	965	785	752
250	1339	2377	1146	1494	1116	1446	1077	1164
280	1529	2722	1333	1821	1296	1763	1257	1449
290	1593	2875	1396	1935	1356	1873	1316	1547
400	2304	4686	2120	3353	2039	3213	1985	2644

По данным таблицы находим значение $\sum_n E$ при $T = 290^\circ \text{K}$

$$\sum_n E = E_{\text{Pb}} + 2 \cdot 2E_{\frac{1}{2}\text{AgCl}} - 3E_{\frac{1}{3}\text{PbCl}_2} - 2E_{\text{Ag}};$$

$\sum_n E = 1593 + 4 \cdot 1396 - 3 \cdot 1356 - 2 \cdot 1316 = 477 \text{ кал.}$ Тепловой эффект при $T = 0^\circ \text{K}$:

$$W_0 = W - \sum_n E = 24820 - 477 = 24343 \text{ кал.}$$

Аналогично находим значение $\sum_n F$ при $T = 290^\circ \text{K}$:

$$\sum_n F = F_{\text{Pb}} + 2 \cdot 2F_{\frac{1}{2}\text{AgCl}} - 3F_{\frac{1}{3}\text{PbCl}_2} - 2F_{\text{Ag}};$$

$\sum_n F = 2875 + 4 \cdot 1935 - 3 \cdot 1873 - 2 \cdot 1547 = 1902 \text{ кал,}$ откуда значение максимальной работы при $T = 290^\circ \text{K}$:

$$A = A_0 - \sum_n F,$$

где

$$A_0 = W_0.$$

$$A = 24343 - 1902 = 22441 \text{ кал.}$$

Задачи для решения

Серия XX

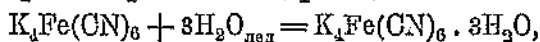
1. Воспользовавшись выражениями для температурной зависимости величины максимальной работы и величины теплоты превращения моноклинической серы в ромбическую, указанными в примере I, представить эту зависимость графически (вычертить так называемые A и W кривые) и определить графически температуру превращения одной модификации в другую.

2. Найти величину максимальной работы при превращении переохлажденной воды в лед при $t_1 = -5^\circ$ и при $t_2 = -20^\circ$, если известно, что скрытая теплота плавления льда при 0° $\rho = 80 \text{ кал/г,}$ разность теплоемкостей воды и льда при 0° $\sum m_p = 0,498 \text{ кал/г. град.}$ Температура плавления льда 0° .

Указание: представить разность теплоемкостей воды и льда функцией вида

$$\sum m_p = bT + cT^2,$$

3. С помощью данных примера II найти общее выражение для максимальной работы реакции гидратации



рассчитав таковую на 1 моль H_2O , если известно, что теплоемкость кристаллизационной воды в этом соединении $C' = 11,75 \text{ кал/мол} \cdot \text{град.}$ при $t = 9^\circ$, а теплота гидратации этой соли жидкой водой $W_1 = 1100 \text{ кал}$ (если ее рассчитать на 1 моль воды) при $t = 18^\circ$

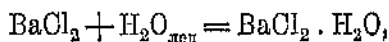
4. Тепловой эффект реакции $Ag + \frac{1}{2} J_2 = AgJ$ при $T = 290^\circ \text{ K}$ равен 15100 кал. Пользуясь нижеприведенной выдержкой из таблиц Миттинг, найти значение для максимальной работы этой реакции при $T = 290^\circ \text{ K}$ и при $T = 200^\circ \text{ K.}$

	Ag (107,88)		J (126,93)		$\frac{1}{2} AgJ (117,4)$	
T°	E	F	E	F	E	F
20	1,84	0,61	11	5	14	8
50	47	19,6	124	78	99	79
100	243	154	390	379	366	342
200	785	752	973	1368	926	1243
290	1316	1547	1543	2530	1485	2328

5. Теплота реакции $Zn + S_{\text{ромб.}} = ZnS$ равна 41800 кал при $T = 290^\circ \text{ K.}$ Пользуясь нижеприводимой выдержкой из таблиц Миттинг, построить график зависимости максимальной работы этой реакции от температуры и определить графически, при какой температуре значение максимальной работы этой реакции равно 40000 кал.

	Zn (65,4)		$S_{\text{ромб.}} (32,1)$		$\frac{1}{2} ZnS (48,7)$	
T°	E	F	E	F	E	F
10	0,1	0,03	0,32	0,098	0,1	0,037
50	43,7	17,9	44,5	28,2	33,8	15,5
100	235	144	168	144	150	105
200	762	719	556	593	513	489
290	1297	1490	1012	1197	945	1021
300	1357	1537	1067	1274	998	1090
330	1849	2432	1529	1955	1456	1701

6. Найти величину максимальной работы при $t = 41^\circ$ для реакции гидратации:



если известно, что теплоемкость кристаллизационной воды в этом соединении $C' = 10,67 \text{ кал/мол} \cdot \text{град.}$ при 9° , а теплота гидратации с помощью жидкой воды $W_1 = 3611 \text{ кал/мол}$ при 17° . Остальные необходимые данные взять из примера II.

2. ГАЗОВЫЕ СИСТЕМЫ

Применение тепловой теоремы Нернста для расчета констант равновесия газовых систем приводит к очень сложным выражениям и позволяет путем весьма кропотливых вычислений разрешить задачу только в случае немногих реакций, для которых известны теплоемкости всех необходимых веществ при очень низких температурах. Поэтому практически для этой цели часто пользуются следующей формулой Нернста, выведенной им весьма упрощенным способом:

$$\lg K_p = -\frac{W_0}{4,571 T} + \sum n 1,75 \lg T + \frac{\sum n \beta}{4,571} T + \sum n C, \quad (6)$$

где W_0 — значение теплового эффекта реакции при постоянном давлении при $T = 0^\circ \text{K}$; $\sum n$ — алгебраическая сумма числа молей веществ в газообразном состоянии, участвующих в реакции, причем для подсчета величины $\sum n$ количества молей веществ, стоящих в левой части уравнения, берутся со знаком $+$, а стоящих в правой со знаком $-$.

При применении этой формулы зависимость теплоемкостей участвующих в реакции веществ от температуры должна быть представлена выраженном виде

$$C_p = 3,5 + 2\beta T. \quad (7)$$

Значение $\sum n \beta$ находится аналогично сказанному выше, как алгебраическая сумма коэффициентов β в выражении для теплоемкости. $\sum n C$ представляет собою аналогичную же алгебраическую сумму так называемых условных химических констант участвующих в реакции веществ, значение которых берут из таблиц (см. таблицу 3 на стр. 300.)¹.

Если вещество участвует в реакции не одной молекулой, а несколькими, то его условная химическая постоянная, так же как и коэффициент β , при подсчете $\sum n \beta$ умножается на соответствующий стехиометрический коэффициент.

Для большинства веществ значения этих условных химических постоянных равны примерно 3.

Пользуясь указанным выражением для теплоемкости, необходимо предварительно рассчитать по закону Кирхгофа (см. гл. II, стр. 44) из значения теплового эффекта при данной температуре значение этой величины при $T = 0^\circ \text{K}$.

В большинстве случаев значение β невелико, и формула (6) может быть преобразована в более простую:

$$\lg K_p = -\frac{W}{4,571 T} + \sum n 1,75 \lg T + \sum n C, \quad (8)$$

где W представляет собою тепловой эффект реакции при комнатной температуре.

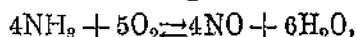
¹ Условные химические постоянные могут быть вычисляемы при помощи ряда эмпирических формул, см. Эбкен, стр. 198.

Формула (8) имеет большое практическое значение; она дает вполне удовлетворительно согласующиеся с опытом величины в том случае, если ею пользоваться для вычисления констант равновесия реакции, при которых $\sum n = 0$, и приемлемые результаты для тех реакций, при которых $\sum n = \pm 1$.

В том случае, если мы применяем формулу (8) к гетерогенной реакции, то аналогично разобранным в гл. IV (см. стр. 64) при вычислении константы равновесия следует принимать во внимание только вещества в газообразном состоянии, все же величины, относящиеся к веществам, присутствующим и в конденсированной фазе, из формулы выпадают.

Подробнее см. Эггерт, стр. 380—393. Эйкен, стр. 328—343. Паррингтон-Раковский, стр. 286—295. Бродский, т. II стр. 175—184.

Пример I. Найти константу равновесия при 500°K и 1000°K для реакции окисления аммиака, протекающей согласно уравнению:



исходя из значений тепловых эффектов при $t = 17^\circ$ следующих реакций:

$$2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2 + 43\,200 \text{ кал}; \quad (\text{a})$$

$$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} + 115\,860 \text{ кал}, \quad (\text{b})$$

$$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3 + 22\,800 \text{ кал}; \quad (\text{c})$$

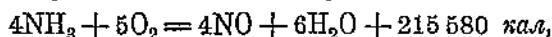
и из следующих значений молекулярных теплоемкостей газов:

$$C_p^{\text{O}_2} = C_p^{\text{NO}} = 6,885 + 9 \cdot 10^{-4}t;$$

$$C_p^{\text{NH}_3} = 8,62 + 0,0035t + 5,1 \cdot 10^{-5}t^2;$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 8,05 + 1 \cdot 10^{-3}t + 8 \cdot 10^{-10}t^3.$$

Решение. Находим прежде всего значение теплового эффекта интересующей нас реакции; для этого пользуемся законом Гесса (см. гл. II, стр. 38). Умножая все члены уравнения (b) на 3 и вычитая из него уравнения (a) и (c), все члены которых необходимо предварительно умножить на 2, получаем:



причем величина теплового эффекта этой реакции, так же как и исходных, при наших расчетах относится к 17° .

Чтобы иметь возможность воспользоваться формулой (6) для расчета константы равновесия, необходимо привести выражения для теплоемкостей реагирующих веществ к виду:

$$C_p = 3,5 + 2\beta T.$$

Для этого пересчета выбираем температуру 800°K (527°), близкую к средней для искомых значений температур (1000° и 500°), следовательно

$$\beta = \frac{C_{p_{800}} - 3,5}{2 \cdot 800},$$

откуда имеем

$$\text{для NO и O}_2 \beta_1 = \frac{6,885 + 9 \cdot 10^{-4} \cdot 527 - 3,5}{1600} = 0,0024,$$

$$\text{для NH}_3 \beta_2 = \frac{8,62 + 0,0035 \cdot 527 + 5,1 \cdot 10^{-6} \cdot 527^2 - 3,5}{1600} = 0,00525;$$

$$\text{для H}_2\text{O} \beta_3 = \frac{8,05 + 527 \cdot 10^{-3} + 8 \cdot 10^{-10} \cdot 527^3 - 3,5}{1600} = 0,00325;$$

следовательно приведенные выражения для теплоемкостей будут иметь вид:

$$C_p^{\text{NO}} = C_p^{\text{O}_2} = 3,5 + 2 \cdot 0,0024 T;$$

$$C_p^{\text{NH}_3} = 3,5 + 2 \cdot 0,00525 T;$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 3,5 + 2 \cdot 0,00325 T.$$

Согласно закону Кирхгофа имеем

$$\bar{W}_0 = W_T - \int_0^T \sum n C_p dT;$$

в данном случае

$$\sum n C_p = 4 C_p^{\text{NH}_3} + 5 C_p^{\text{O}_2} - 4 C_p^{\text{NO}} - 6 C_p^{\text{H}_2\text{O}},$$

или, подставляя числовые данные,

$$\sum n C_p = -3,5 + 0,0078 T,$$

откуда округленно

$$\sum n C_p = -3,5 + 0,008 T.$$

Следовательно

$$W_0 = W_T - \int_0^T (-3,5 + 0,008 T) dT,$$

или

$$W_0 = W_T + 3,5 T - 0,004 T^2.$$

После подстановки числовых данных имеем:

$$W_0 = 215\,580 + 3,5 \cdot 290 - 0,004 \cdot 290^2 = 216\,260 \text{ кал.}$$

Наконец для вычисления K_p предварительно находим.

$$\sum n = 4 + 5 - 4 - 6 = -1;$$

$$\begin{aligned} \sum n \beta &= 4 \cdot 0,00525 + 5 \cdot 0,0024 - 4 \cdot 0,0024 - 6 \cdot 0,00325 = \\ &= 0,0039 \approx 0,004 \end{aligned}$$

$\sum n C = 4 \cdot 3,3 + 5 \cdot 2,8 - 4 \cdot 3,5 - 6 \cdot 3,6 = -8,4$ (значения C берем из таблицы 3 в конце книги) и согласно формуле (6) для $T = 500^\circ \text{K}$:

$$\lg K_{p_{\infty}} = -\frac{216\,260}{4,571 \cdot 500} - 1,75 \lg 500 + \frac{0,004 \cdot 500}{4,571} - 8,4$$

и

$$\lg K_{p_{\infty}} = -107,8.$$

Для $T=1000^\circ \text{ К}$ совершенно аналогично получаем:

$$\lg K_{p_{1000}} = -60.$$

Пример II. Определить для реакции $\text{CaO} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + 42\,400$ кал температуру, при которой упругость диссоциации CaCO_3 равна 1 ат.

Решение. Воспользуемся упрощенной формулой (8). Для поставленной задачи имеем:

$$\lg K_p = 0$$

и

$$\sum n = 1,$$

так как суммируется лишь число молекул в газообразном состоянии, и аналогично:

$$\sum nC = C_{\text{CO}_2} = 3,2.$$

Следовательно мы можем написать:

$$-\frac{42\,400}{4,571 T} + 1,75 \lg T + 3,2 = 0,$$

отсюда

$$T = \frac{42\,400}{4,571 (1,75 \lg T + 3,2)}.$$

Разрешение этого трансцендентного уравнения возможно при помощи следующего приема, основанного на том, что правая часть, где T входит под знаком $\lg$, мало зависит от T .

Имея это в виду, придаем T , стоящему под знаком $\lg$, любое значение, например 1000° , и решаем уравнение

$$T_1 = \frac{42\,400}{4,571 (5,25 + 3,2)} = 1096^\circ \text{ К}.$$

Полученное значение для T_1 снова вставляем в формулу и определяем T_2 :

$$T_2 = \frac{42\,400}{4,571 (5,32 + 3,2)} = 1089^\circ \text{ К}.$$

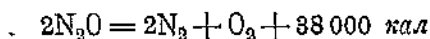
Если мы теперь вставим под знак $\lg$ в нашей формуле вместо T 1089° К , то, определяя T , получим снова 1089° К . Следовательно уравнение наше разрешено.

Примечание: Если бы мы взяли вместо 1000° первый раз иное число, то мы пришли бы к искомому результату не через 2, а более подстановок.

1. Пользуясь полной формулой, подсчитать степень диссоциации CO_2 на CO и O_2 при 1375°K и при $p=1 \text{ ат}$, если теплота образования CO из элементов $29\,800 \text{ кал/мол}$, теплота образования CO_2 из элементов $97\,800 \text{ кал/мол}$ при 17° . Молекулярные теплоемкости участвующих в реакции веществ имеют следующие значения при $T=573^\circ \text{K}$:

$$C_p^{\text{O}_2} = C_p^{\text{CO}} = 7,16, \quad C_p^{\text{CO}_2} = 10,52.$$

2. Найти парциальное давление N_2O в воздухе при $T=2000^\circ \text{K}$ из следующих данных. Искомая реакция происходит согласно уравнению:



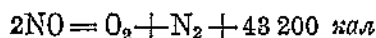
(при $t=17^\circ$). Молекулярные теплоемкости (при $t=200^\circ$)_а имеют следующие значения:

$$C_p^{\text{N}_2} = C_p^{\text{O}_2} = 7,0; \quad C_p^{\text{N}_2\text{O}} = 10,76.$$

Применить упрощенную формулу Нернста для решения следующих задач.

3. Теплота образования водяного газа $10\,420 \text{ кал}$. Подсчитать состав водяного газа, образованного из равных объемов CO и H_2O при $T=1000^\circ \text{K}$.

4. Для реакции:



найти температуру, при которой выход NO из воздуха составит 2% .

5. Для реакции:



определить степень диссоциации HCl при температуре 300 и 1000°K .

6. Для реакции $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} + 115\,100 \text{ кал}$ найти выражение зависимости степени диссоциации водяного пара от температуры, в случае если: 1) $p=1 \text{ ат}$ и 2) $p=2 \text{ ат}$.

7. Пользуясь формулой, найденной в предыдущей задаче, подсчитать процент диссоциации водяного пара при следующих температурах и $p=1 \text{ ат}$ и сравнить высчитанные результаты с экспериментальными, приведенными в таблице:

$T^\circ \text{K}$	1300	1500	1705	2257
100 α	0,0027	0,0197	0,102	1,77

8. Для реакции $\text{SrO} + \text{CO}_2 = \text{SrCO}_3 + 55\,770 \text{ кал}$ определить температуру, при которой упругость диссоциации SrCO_3 равна 1 ат .

9. Для реакции $\text{MnO} + \text{CO}_2 = \text{MnCO}_3 + 23\,500 \text{ кал}$ определить температуру, при которой упругость диссоциации MnCO_3 равна 1 ат .

10. Следующие значения K_p (в ат) для равновесия при образовании SO_3 были получены экспериментально:

$T^\circ\text{K}$	852	1000	1170
K_p	$5,3 \cdot 10^{-3}$	0,29	7,84

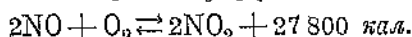
Высчитать температуры для заданных значений K_p , зная, что упомянутое равновесие отвечает реакции:



11. Экспериментально найдено, что степень диссоциации NO_2 на NO и O_2 имеет следующие значения при $p = 1 \text{ ат}$:

$T^\circ\text{K}$	763	663	596
α	0,55	0,35	0,0526

На основании этих данных найти значения константы равновесия при указанных выше температурах и сравнить эти результаты с вычисленными по формуле Нернста, зная, что диссоциация происходит согласно следующему уравнению:



12. Упругость диссоциации IrO_2 равна 1 ат при 1100° . Показать, что значение теплоты диссоциации около 52 000 кал/мол.

13. Упругость диссоциации $\text{NiCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ равна 223 мм при $t = 339^\circ$. Показать, что теплота диссоциации около 24 000 кал/мол.

14. Для реакции $\text{H}_2 + \text{S}_{\text{тв.}} = \text{H}_2\text{S} + 5\,000 \text{ кал}$ найти общий вид выражения для расчета K_p .

ГЛАВА VII

КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

1. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ГОМОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

А. КИНЕТИКА НЕОБРАТИМЫХ И ОБРАТИМЫХ РЕАКЦИЙ

Среди реакций, протекающих в гомогенных системах, различают реакции, практически доходящие до конца, — „необратимые“, т. е. такие, у которых равновесие сильно смещено в одну сторону, и реакции, не идущие до конца, — „обратимые“, стремящиеся к состоянию химического равновесия, в котором все участвующие вещества находятся в сравнимых количествах.

Необратимые реакции с точки зрения их кинетики подразделяются на реакции первого, второго, третьего и т. д. порядка, или, по другой терминологии, на реакции мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные. Процессы, в которых превращению подвергается только один вид молекул, причем стехиометрический коэффициент в уравнении равен единице, — носят название реакций первого порядка (мономолекулярных). Процессы, происходящие путем взаимодействия двух разнородных или однородных молекул, называются реакциями второго порядка (бимолекулярными). Наконец, процессы, в которых принимают участие три молекулы одного или разных видов, называются реакциями третьего порядка (тримолекулярными). Реакции, порядок которых выше третьего, встречаются крайне редко.

Сплошь и рядом химическая реакция представляет собою сложный процесс, состоящий из нескольких более простых, причем эти отдельные стадии протекают с различными скоростями, определяющими в конечном счете скорость суммарного процесса.

В простейшем случае, когда сложный процесс состоит из ряда последовательных реакций, из которых одна протекает значительно медленнее остальных, скорость и порядок всего процесса в целом практически совпадают со скоростью и порядком его наиболее медленной стадии.

О скорости химического процесса можно судить по изменению с течением времени концентрации любого из начальных или конечных продуктов реакций.

Средняя скорость ($\bar{v}$) химической реакции за данный промежуток времени находится по формуле (1):

$$\bar{v} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}, \quad (1)$$

где C_1 — концентрация одного из участвующих в реакции веществ соответствующая моменту времени t_1 , а C_2 — концентрация этого же вещества к моменту t_2 .

Скорость реакции обычно уменьшается от определенной начальной величины до нуля. Истинная скорость реакции (v) в данный момент определяется производной концентрации по времени:

$$v = \frac{dC}{dt}, \quad (2)$$

причем скорость образования продуктов реакции будет иметь положительный знак, а скорость исчезновения исходных веществ — отрицательный, так как с течением времени концентрация первых увеличивается, а вторых уменьшается.

На основании закона действующих масс скорость реакции в каждый данный момент пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам соответствующих веществ.

В случае мономолекулярной реакции:

$$-\frac{d(C_A - C_x)}{dt} = K_1(C_A - C_x) \quad (3)$$

и

$$\frac{dC_x}{dt} = K_1(C_A - C_x), \quad (4)$$

где C_A — начальная концентрация исходного вещества; C_x — уменьшение концентрации исходного вещества, происшедшее с начала реакции до данного момента, стехиометрически равное концентрации продукта реакции к тому же моменту; $(C_A - C_x)$ — наличная концентрация исходного вещества к данному моменту; K_1 — константа скорости мономолекулярной реакции — величина при данной температуре постоянная ¹.

Интегрирование уравнений (3) или (4) в пределах от $t_0 = 0$ до t , после замены натуральных логарифмов десятичными, дает:

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_A}{C_A - C_x}. \quad (5)$$

В этом выражении: t — время, в течение которого концентрация исходного вещества от величины C_A упала до $(C_A - C_x)$.

Интегрирование уравнений (3) или (4) в пределах от t_1 до t_2 приводит к выражению:

$$K_1 = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \cdot \lg \frac{C_A - C_{x_1}}{C_A - C_{x_2}}, \quad (6)$$

которое оказывается иногда более удобным для вычислений, чем (5).

¹ Константа скорости реакции любого порядка численно равна скорости реакции, когда концентрации всех исходных веществ равны единице.

Скорость бимолекулярной реакции, согласно закону действующих масс:

$$\frac{dC_x}{dt} = K_2(C_A - C_x)(C_B - C_x), \quad (7)$$

где C_A — начальная концентрация одного исходного вещества, C_B — начальная концентрация другого исходного вещества; C_x — уменьшение концентрации начальных веществ, происшедшее с начала реакции до данного момента; $(C_A - C_x)$ и $(C_B - C_x)$ — наличные концентрации исходных веществ к данному моменту; K_2 — константа скорости бимолекулярной реакции.

Интегрируя уравнение (7) в пределах от $t_0 = 0$ до t и заменяя натуральные логарифмы десятичными, получаем:

$$K_2 = \frac{2,303}{t} \cdot \frac{1}{C_A - C_B} \cdot \lg \frac{(C_A - C_x) C_B}{(C_B - C_x) C_A}. \quad (8)$$

Как показывают выражения (5) и (6), константа скорости мономолекулярной реакции не зависит от того, в каких единицах выражены концентрации, константа же скорости бимолекулярной реакции при увеличении единицы измерения концентрации в несколько раз во столько же раз увеличивается.

В том случае, когда оба вещества, участвующие в бимолекулярной реакции, взяты в эквивалентных количествах, т. е. $C_A = C_B$, уравнение (7) принимает вид:

$$\frac{dC_x}{dt} = K_2(C_A - C_x)^2. \quad (7_1)$$

Интегрирование этого выражения приводит к уравнению:

$$K_2 = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{C_A - C_x} - \frac{1}{C_A} \right), \quad (9)$$

которому обычно придают следующую форму:

$$K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_x}{C_A(C_A - C_x)}. \quad (9_1)$$

Для тримолекулярных реакций при том же самом предположении ($C_A = C_B = C_C$):

$$\frac{dC_x}{dt} = K_3(C_A - C_x)^3 \quad (10)$$

и

$$K_3 = \frac{1}{2t} \left[\frac{1}{(C_A - C_x)^2} - \frac{1}{C_A^2} \right], \quad (11)$$

где K_3 — константа скорости реакции 3-го порядка.

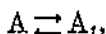
Можно показать, что в общем случае для реакции n -го порядка,

при условии, если все вещества, вступающие в реакцию, взяты в эквивалентных количествах,

$$K_n = \frac{1}{(n-1)t} \left[\frac{1}{(C_A - C_x)^{n-1}} - \frac{1}{C_A^{n-1}} \right]. \quad (12)$$

Что касается обратимых реакций, то математическая обработка их значительно сложнее, чем необратимых.

Для мономолекулярной обратимой реакции, протекающей по схеме:



действительная скорость реакции в данный момент равна разности скоростей прямой и обратной реакций:

$$\frac{dC_x}{dt} = K_1(C_A - C_x) - K'_1(C_{A_1} + C_x), \quad (13)$$

где K_1 — константа скорости прямой, а K'_1 — константа скорости обратной реакции, C_A и C_{A_1} — начальные концентрации веществ A и A_1 , C_x — изменение их концентрации, происшедшее с начала реакции до данного момента.

Интегрирование этого уравнения, после замены натуральных логарифмов десятичными, приводит к соотношению:

$$K_1 + K'_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{E}{E - C_x}, \quad (14)$$

где

$$E = \frac{K_1 C_A - K'_1 C_{A_1}}{K_1 + K'_1}. \quad (15)$$

В состоянии равновесия

$$K = \frac{K'_1}{K_1} = \frac{C_A - C_\infty}{C_{A_1} + C_\infty}, \quad (16)$$

где K — константа равновесия, C_∞ — изменение концентрации реагирующих веществ с начала реакции до установления равновесия, а $C_A - C_\infty$ и $C_{A_1} + C_\infty$ — их концентрации при равновесии.

Если в начальный момент реакции было одно вещество, то выражение для E упрощается. В этом случае

$$E = C_A \frac{K_1}{K_1 + K'_1}. \quad (15_1)$$

Из уравнений (14) и (16) можно вычислить K_1 , K'_1 и константу равновесия K .

Подробнее см. Раковский, Химическая кинетика и катализ, § 1—6. Эгерт, стр. 540—559. Бродский, том I, стр. 236—248.

Пример I. Вычислить, сколько времени необходимо, чтобы мономолекулярная необратимая реакция дошла до конца. Определить

также, во сколько раз потребуется больше времени, чтобы прореагировало 99,9% исходного вещества (что можно принять практически за конец реакции) по сравнению с тем временем, которое необходимо на первую половину реакции.

Решение. Репив уравнение (5):

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{C_A}{C_A - C_x}$$

относительно t и приняв $C_A - C_x = 0$ (реакция дошла до конца), находим:

$$t = \frac{2,303}{K_1} \lg \frac{C_A}{0} = \infty.$$

Таким образом реакция теоретически заканчивается через бесконечно большой промежуток времени; практически же считается, что реакция закончилась полностью, когда тем или иным набранным аналитическим методом нельзя уже установить в системе наличия исходного вещества.

Приступая к разрешению второго вопроса, заметим, что когда реакция прошла на 99,9%, то $C_A - C_x = 0,001 C_A$; когда же в реакцию вступило 50% исходного вещества, то $C_A - C_x = 0,5 C_A$. Подставив эти данные в уравнение (5), находим:

$$K_1 = \frac{2,303}{t_1} \lg \frac{C_A}{0,5 C_A} = \frac{2,303}{t_1} \lg 2;$$

$$K_1 = \frac{2,303}{t_2} \lg \frac{C_A}{0,001 C_A} = \frac{2,303}{t_2} \lg 1000,$$

где t_1 и t_2 — время, в течение которого реакция проходит соответственно на 50 и на 99,9%.

Так как левые части этих выражений равны, то:

$$\frac{2,303}{t_1} \lg 2 = \frac{2,303}{t_2} \lg 1000,$$

откуда:

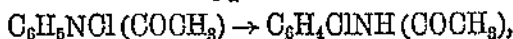
$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{\lg 1000}{\lg 2} = \frac{3}{0,3010} \approx 10,$$

т. е. время, необходимое, чтобы реакция практически дошла до конца (99,9%) в 10 раз больше того, которое требуется на первую половину реакции.

Примечание. Если за конец реакции принять тот момент, когда прореагирует иной процент, например 99,0% (а не 99,9%, как это делаем выше), то результат получится конечно другой. В этом случае:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{\lg 100}{\lg 2} = \frac{2}{0,3010} \approx 6,7.$$

Пример II. Реакция превращения ацетхлоранилида в *p*-хлор-ацетанилид, протекающая по уравнению:



является реакцией первого порядка.

Кинетика этой реакции изучалась следующим образом. Сосуд, в котором происходила реакция, находился при постоянной температуре. Время от времени из него отбирались пробы одинакового объема и выливались в раствор с подистым калием. Находившийся в пробе ацетхлоранилид реагировал с КJ, выделяя иод, который оттитровывался гипосульфитом; *p*-хлорацетанилид с иодистым калием не реагирует.

На основании приведенных в таблице данных вычислить среднее значение константы скорости этой реакции.

t — время взятия пробы (в часах), отсчитанное от момента начала реакции . .	0	1	2	3	4	6
n — число $\text{см}^3 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованных на титрование выделившегося иода	49,3	35,6	25,75	18,5	13,8	7,3

Решение. Подсчитываем константу скорости реакции по формуле (5):

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_A}{C_A - C_x}.$$

При пользовании выражением (5) вместо концентраций можно подставлять любые величины, пропорциональные им. Из условия данного примера следует, что концентрация исходного вещества (ацетхлоранилида) пропорциональна числу кубических сантиметров $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованных на оттитровывание проб.

Подставляя вместо C_A 49,3 см^3 , а вместо $C_A - C_x$ для соответствующих моментов времени: 35,6; 25,75; 18,5 см^3 и т. д., отыскиваем 5 частных значений для константы скорости реакции:

$$K_1^I = \frac{2,303}{1} \lg \frac{49,3}{35,6} = 0,3255;$$

$$K_1^{II} = \frac{2,303}{2} \lg \frac{49,3}{25,75} = 0,3245;$$

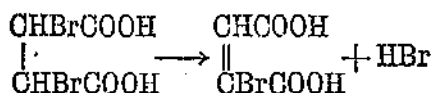
$$K_1^{III} = \frac{2,303}{3} \lg \frac{49,3}{18,5} = 0,3266;$$

$$K_1^{IV} = \frac{2,303}{4} \lg \frac{49,3}{13,8} = 0,3181;$$

$$K_1^V = \frac{2,303}{6} \lg \frac{49,3}{7,3} = 0,3183.$$

Среднее значение константы скорости этой реакции $K_1^{ср.} = 0,3226$. Постоянство константы вполне удовлетворительное, так как наибольшее отклонение от среднего $\approx 1,4\%$.

Пример III. При нагревании раствора дибромянтарной кислоты она разлагается на броммалеиновую и бромистоводородную согласно уравнению:



При 50° в начальный момент реакции на пробу определенного объема идет 10,095 см³ раствора щелочи известной концентрации. После 214 мин. на пробу того же объема идет 10,37 см³, а через 380 мин. — 10,57 см³ раствора щелочи. Время везде указано от начала опыта.

Вычислить константу скорости этой мономолекулярной реакции и определить, через сколько времени разложится $\frac{1}{3}$ начального количества дибромянтарной кислоты.

Решение. Обозначим количество кубических сантиметров щелочи, израсходованных на пробу до реакции через n_0 , а спустя t минут через n_t .

Начальная концентрация дибромянтарной кислоты C_A пропорциональна числу кубических сантиметров щелочи, израсходованных на оттитровывание пробы до реакции, т. е. n_0 (10,095 см³). Чтобы найти, какое число кубических сантиметров щелочи пропорционально концентрации дибромянтарной кислоты через 214 и 380 мин. после начала реакции, обратим внимание на уравнение реакции. Из него следует, что при распадении одного моля двухосновной дибромянтарной кислоты образуется один моль также двухосновной броммалеиновой кислоты и один моль одноосновной кислоты — бромистоводородной. Таким образом увеличение кислотности реагирующей системы ($n_t - n_0$) определяется количеством HBr, образовавшейся за данный промежуток времени. Интересующее нас уменьшение концентрации дибромянтарной кислоты (C_x) за тот же промежуток времени пропорционально числу в 2-раза большему, т. е. 2 ($n_t - n_0$), а начальная концентрация дибромянтарной кислоты к данному моменту ($C_A - C_x$) пропорциональна:

$$n_0 - 2(n_t - n_0) = 3n_0 - 2n_t.$$

Подставив в (5) вместо ($C_A - C_x$) полученное выражение и заменив C_A через n_0 , получаем:

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{n_0}{3n_0 - 2n_t}.$$

При $t = 214$, $n_t = 10,37$, а при $t = 380$, $n_t = 10,57$; $n_0 = 10,095$. На основании этих данных находим значение K_1 :

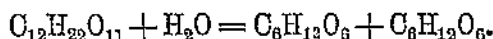
$$K_1' = \frac{2,303}{214} \lg \frac{10,095}{3 \cdot 10,095 - 2 \cdot 10,37} = 0,000261;$$

$$K_1'' = \frac{2,303}{380} \lg \frac{10,095}{3 \cdot 10,095 - 2 \cdot 10,57} = 0,000260.$$

Приняв среднее значение константы скорости равным 0,000260, находим время (t_x), по истечении которого разложится $\frac{1}{3}$ дибромянтарной кислоты. Так как в этот момент $C_x = \frac{1}{3}C_A$ и $(C_A - C_x) = \frac{2}{3}C_A$, то

$$t_x = \frac{2,303}{K_1} \lg \frac{C_A}{C_A - C_x} = \frac{2,303}{K_1} \lg \frac{C_A}{\frac{2}{3}C_A} = \frac{2,303}{0,000260} \lg \frac{3}{2} = 1559 \text{ мин.}$$

Пример IV. Тростниковый сахар (биоза) в присутствии Н⁺-ионов гидролизуется водой, распадаясь на две молекулы (глюкозу и фруктозу) по уравнению:



Раствор тростникового сахара вращает плоскость поляризации вправо, а смесь глюкозы и фруктозы—влево. Угол вращения в обоих случаях пропорционален концентрации растворенных веществ. В одном из опытов, протекавшем при 25° в присутствии $\frac{1}{2} N HCl$ и большого избытка воды, изменение угла вращения плоскости поляризации раствора тростникового сахара было следующее:

t — время в мин. . .	0	176	∞
α — угол вращения	25,16°	5,46°	— 8,38°

Пользуясь этими данными:

- 1) вычислить константу скорости реакции;
- 2) найти, сколько процентов сахара инвертируется в течение 236 мин.;
- 3) определить, каков будет угол вращения к этому моменту времени.

Решение: 1) Обозначим угол вращения в начальный момент α_0 , угол вращения после окончания инверсии α_∞ , а угол вращения, наблюдаемый в данный момент, α_t (рис. 31). Так как от начального момента до конечного угол вращения изменится на величину $\alpha_0 - \alpha_\infty$ (обозначен дугой на рисунке), то эта величина пропорциональна начальной концентрации сахара (C_A), концентрация же сахара в данный момент ($C_A - C_x$) пропорциональна изменению угла вращения от данного момента (α_t) до конца инверсии (α_∞), т. е. $\alpha_t - \alpha_\infty$ (отмечен двойной дугой на рисунке).

Имея в виду, что реакция инверсии сахара в присутствии большого избытка воды является реакцией псевдомономолекулярной, находим константу скорости по уравнению (5):

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_A}{C_A - C_x},$$

заменив в котором C_A и $C_A - C_x$ пропорциональными величинами $\alpha_0 - \alpha_\infty$ и $\alpha_t - \alpha_\infty$, находим:

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_t - \alpha_\infty}.$$

По условию задачи $t = 176$; $\alpha = 25,16^\circ$; $\alpha_\infty = -8,38^\circ$ и $\alpha_t = 5,46^\circ$. Следовательно:

$$K_1 = \frac{2,303}{176} \lg \frac{25,16 - (-8,38)}{5,46 - (-8,38)} = \frac{2,303}{176} \lg \frac{33,54}{13,84} = 0,005028.$$

2) Подставив в (5) вместо K_1 и t соответственно 0,005028 и 236, находим значение $\lg \frac{C_A}{C_A - C_x}$:

$$\lg \frac{C_A}{C_A - C_x} = \frac{0,005028 \cdot 236}{2,303} = 0,5152;$$

откуда

$$\frac{C_A}{C_A - C_x} = 3,275 \text{ и } C_x = 0,6948 C_A.$$

Следовательно за 236 мин. прореагирует 69,48% начального количества сахара.

3) Наконец, отыскиваем угол вращения, соответствующий $t = 236$ мин.

Когда все начальное количество сахара проинвертирует, то изменение угла вращения составит $25,16^\circ - (-8,38^\circ) = 33,54^\circ$.

Так как при $t = 236$ мин. остается не подвергнувшимся гидролизу 30,52% сахара, то изменение угла вращения, вызванное превращением этого оставшегося количества, будет соответственно меньше. Обозначим его через z :

$$\frac{z}{33,54} = \frac{30,52}{100}; \quad z = \frac{33,54 \cdot 30,52}{100} = 10,23^\circ.$$

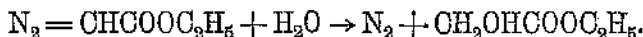
Так как $z = \alpha_t - (-8,38^\circ)$, то:

$$\alpha_t = z - 8,38^\circ = 10,23^\circ - 8,38^\circ = +1,85^\circ,$$

т. е. реагирующая смесь спустя 236 мин. после начала реакции будет иметь правое вращение, равное $1,85^\circ$.

Пример V. Расщепление этилового эфира диазоуксусной кислоты водою каталитически ускоряется H^+ -ионами.

Реакция течет по уравнению:



Продуктами реакции являются азот и этиловый эфир гликолевой кислоты. В присутствии большого избытка воды реакция будет протекать как реакция 1-го порядка (псевдомономолекулярная). Течение реакции изучалось путем измерения через определенные промежутки времени объема выделившегося азота. Пользуясь приведенными ниже данными, показать, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора.

Катализатор — уксусная кислота
Концентрация ионов водорода
0,000563 H^+ -ионов в 1 л

Время в мин.	Объем выделившегося азота в см ³
8	6
22	14,3
92	32,4
∞	37,27

Катализатор — азотная кислота
Концентрация ионов водорода
0,000909 H^+ -ионов в 1 л

Время в мин.	Объем выделившегося азота в см ³
4	4,65
16	15,25
82	33,45
∞	35,45

Решение. Так как разбираемая реакция псевдомономолекулярная, то для вычислений воспользуемся уравнением (5). Объем азота, выделившийся к концу реакции (37,27 и 35,45 см³), очевидно, пропорционален начальной концентрации эфира (C_A), а объем азота, выделившийся к каждому данному моменту, пропорционален уменьшению концентрации эфира (C_x), происшедшему за истекший промежуток времени.

Подставив соответствующие данные первого опыта в уравнение (5), получаем:

$$K_1' = \frac{2,303}{8} \lg \frac{37,27}{37,27 - 6} = 0,0219;$$

$$K_1'' = \frac{2,303}{22} \lg \frac{37,27}{37,27 - 14,8} = 0,0220;$$

$$K_1''' = \frac{2,303}{92} \lg \frac{37,27}{37,27 - 32,4} = 0,0221;$$

$$K_1^{cp} = 0,0220.$$

Во втором случае после соответствующих подстановок получаем

$$\bar{K}_1' = \frac{2,303}{4} \lg \frac{35,45}{35,45 - 4,65} = 0,0351;$$

$$\bar{K}_1'' = \frac{2,303}{16} \lg \frac{35,45}{35,45 - 15,25} = 0,0352;$$

$$\bar{K}_1''' = \frac{2,303}{82} \lg \frac{35,45}{35,45 - 33,45} = 0,0351;$$

$$\bar{K}_1^{cp} = 0,0351.$$

Отношение концентраций ионов водорода:

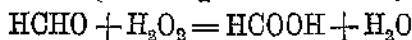
$$\frac{0,000909}{0,000568} = 1,614,$$

а отношение соответствующих констант скорости реакции:

$$\frac{0,0351}{0,0220} = 1,595.$$

Эти два отношения различаются друг от друга немного более, чем на 1%. Следовательно скорость данной реакции при прочих равных условиях прямо пропорциональна концентрации водородных ионов. Этот вывод, как показал опыт, имеет общее значение: в пределах небольших концентраций скорость гомогенной реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора.

Пример VI. Формальдегид, реагируя с перекисью водорода, дает муравьиную кислоту. Реакция протекает по уравнению:



и является реакцией второго порядка. Если смешать равные объемы молярных растворов $\text{Н}_2\text{О}_2$ и НСНО , то через 2 часа, при

температуре 60° , концентрация муравьиной кислоты становится равной $0,215 \frac{\text{мол}}{\text{л}}$. Вычислить константу скорости реакции и определить, через сколько времени прореагирует 90% исходных веществ. Сколько времени потребуется, чтобы реакция дошла до той же стадии, если исходные растворы H_2O_2 и HCHO разбавить в 10 раз, а затем смешать.

Решение. Так как формальдегид и перекись водорода берутся в эквивалентных количествах, то для подсчета константы пользуемся уравнением (9₁):

$$K_2 = \frac{1}{t} \frac{C_x}{C_A(C_A - C_x)},$$

где C_A — начальная концентрация любого из исходных веществ, поскольку $C_A = C_B$.

Вследствие того, что при смешении равных объемов H_2O_2 и HCHO концентрация каждого из этих веществ уменьшается вдвое, $C_A = 0,5 \frac{\text{мол}}{\text{л}}$. Согласно условию задачи $C_x = 0,215 \frac{\text{мол}}{\text{л}}$, а $t = 2$ часам.

Следовательно:

$$K_2 = \frac{1}{2} \cdot \frac{0,215}{0,5(0,5 - 0,215)} = 0,7544.$$

Так как начальная концентрация равна $0,5 \frac{\text{мол}}{\text{л}}$, то очевидно, что когда реакция пройдет на 90% , $C_x = 0,5 \cdot 0,9 = 0,45 \frac{\text{мол}}{\text{л}}$. Решив уравнение (9₁) относительно t , находим:

$$t = \frac{1}{K_2 C_A (C_A - C_x)} \quad (a)$$

Заменив K_2 через 0,7544, C_A — через 0,5 и приняв, что $C_x = 0,45 \frac{\text{мол}}{\text{л}}$, находим:

$$t = \frac{1}{0,7544} \cdot \frac{0,45}{0,5 \cdot 0,05} = 23,85 \text{ часа.}$$

Если исходные вещества разбавить в 10 раз, то после смешения начальная концентрация каждого из них будет $0,05 \frac{\text{мол}}{\text{л}}$, а C_x будет равно $0,045 \frac{\text{мол}}{\text{л}}$. Подставив эти данные в выражение (a), находим:

$$t = \frac{1}{0,7544} \cdot \frac{0,045}{0,05 \cdot 0,005} = 238,5 \text{ часа.}$$

Таким образом скорость реакции второго порядка зависит от разбавления, и, при прочих равных условиях, обратно пропорциональна ему.

Пример VII. Константа скорости реакции омыления этилового эфира уксусной кислоты едким натром при 10° равна 2,38, если концентрацию выражать в молях на литр, а время в минутах. Вычислить, сколько времени потребуется на омыление 50% этилацетата, если смешать при 10° 1 л $1/20$ N раствора этилового эфира уксусной кислоты с:

- 1) 1 л $1/20$ N NaOH;
- 2) 1 л $1/10$ N NaOH;
- 3) 1 л $1/25$ N NaOH.

Решение. Так как в первом случае концентрации эфира и щелочи равны, то для решения воспользуемся уравнением (9):

$$K_2 = \frac{1}{t} \frac{C_x}{C_A(C_A - C_x)},$$

откуда

$$t = \frac{1}{K_2 C_A} \frac{C_x}{(C_A - C_x)}.$$

Так как объем смеси равен 2 л, то $C_A = 1/40$ N, а $C_x = 1/80$ N. Подставив эти величины в только что полученное выражение для t и заменив K_2 его значением, равным 2,38, находим:

$$t_1 = \frac{1}{2,38} \cdot \frac{1/80}{1/40 (1/40 - 1/80)} = \frac{1}{2,38} \cdot \frac{1/80}{1/40 \cdot 1/80} = 16,8 \text{ мин.}$$

Для решения второго и третьего вопросов, поскольку в этих случаях реагирующие вещества взяты не в эквивалентных количествах, следует воспользоваться соотношением (8), решив которое относительно t , получаем:

$$t = \frac{2,303}{K_2} \frac{1}{C_A - C_B} \lg \frac{(C_A - C_x) C_B}{(C_B - C_x) C_A}. \quad (a)$$

Обозначив через C_A начальную концентрацию эфира, а через C_B начальную концентрацию щелочи, во втором случае имеем $C_A = 1/40$ N, $C_B = 1/20$ N, $C_x = 1/80$ N. Подставив эти данные в выражение (a), находим значение t :

$$t_2 = \frac{2,303}{2,38} \cdot \frac{1}{1/40 - 1/20} \lg \frac{(1/40 - 1/80) \cdot 1/20}{(1/20 - 1/80) \cdot 1/40} = 6,81 \text{ мин.}$$

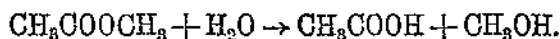
Так как в последнем случае $C_B = 1/50$ N, а остальные данные те же, что и во втором случае, то:

$$t_3 = \frac{2,303}{2,38} \cdot \frac{1}{1/40 - 1/50} \lg \frac{(1/40 - 1/80) \cdot 1/50}{(1/50 - 1/80) \cdot 1/40} = 24,2 \text{ мин.}$$

Пример VIII. Составить уравнение для константы скорости каталитического гидролиза метилацетата в присутствии уксусной кислоты. Начальная концентрация уксусной кислоты C_A , начальная концентрация эфира C_B . Увеличение концентрации уксусной кислоты за счет гидролиза к моменту времени t равно C_x . При вы-

воде уравнения скорости этой реакции принять, что реакция идет в присутствии большого избытка воды и что увеличение концентрации уксусной кислоты не изменяет заметным образом степени ее диссоциации.

Решение. Реакция гидролиза метилацетата протекает по уравнению:



Так как реакция происходит в присутствии большого избытка воды, то крайне незначительное изменение концентрации H_2O во время реакции практически не будет оказывать никакого влияния на скорость гидролиза. Реакция омыления каталитически ускоряется H^+ -ионами, и скорость ее прямо пропорциональна их концентрации. В условии задачи сделано допущение, что с увеличением концентрации уксусной кислоты вследствие сильного разбавления не меняется степень ее диссоциации. Поэтому концентрацию H^+ -ионов мы вправе заменить пропорциональной ей величиной — концентрацией уксусной кислоты. Второй переменной величиной, определяющей скорость реакции, является концентрация эфира. Таким образом скорость реакции гидролиза должна быть пропорциональна в каждый данный момент произведению двух величин: концентрации эфира и концентрации уксусной кислоты. Следовательно мы можем написать:

$$\frac{dC_x}{dt} = K(C_A - C_x)(C_B + C_x), \quad (a)$$

где $(C_A - C_x)$ — концентрация эфира, а $(C_B + C_x)$ — концентрация уксусной кислоты в данный момент.

Откуда:

$$\frac{dC_x}{(C_A - C_x)(C_B + C_x)} = K dt. \quad (b)$$

Представим дробь $\frac{1}{(C_A - C_x)(C_B + C_x)}$ в виде суммы двух простых дробей:

$$\frac{1}{(C_A - C_x)(C_B + C_x)} = \frac{A}{C_A - C_x} + \frac{B}{C_B + C_x}; \quad (c)$$

$$\frac{1}{(C_A - C_x)(C_B + C_x)} = \frac{A(C_B + C_x) + B(C_A - C_x)}{(C_A - C_x)(C_B + C_x)}; \quad (c_1)$$

следовательно:

$$A(C_B + C_x) + B(C_A - C_x) = 1. \quad (d)$$

В начальный момент реакции, при $t=0$, $C_x=0$, и уравнение (d) принимает вид:

$$AC_B + BC_A = 1. \quad (e)$$

Дифференцируя выражение (d), получаем:

$$\frac{d[A(C_B + C_x)]}{dC_x} + \frac{d[B(C_A - C_x)]}{dC_x} = 0,$$

$$A - B = 0 \text{ или } A = B.$$

Решая систему уравнений (e) и (f), находим:

$$AC_B + AC_A = 1 \text{ и } A = \frac{1}{C_A + C_B},$$

а так как по (f) $A = B$, то:

$$A = B = \frac{1}{C_A + C_B} \quad (g)$$

Подставив полученное значение A и B в (c), имеем:

$$\frac{1}{(C_A - C_x)(C_B + C_x)} = \frac{1}{(C_A + C_B)(C_A - C_x)} +$$

$$+ \frac{1}{(C_A + C_B)(C_B + C_x)}$$

На основании (b) и (l):

$$\frac{dC_x}{(C_A + C_B)(C_A - C_x)} + \frac{dC_x}{(C_A + C_B)(C_B + C_x)} = Kdt.$$

Интегрируя, получаем:

$$- \frac{1}{(C_A + C_B)} \ln(C_A - C_x) +$$

$$+ \frac{1}{(C_A + C_B)} \ln(C_B + C_x) = Kt + \text{const}; \quad (m)$$

при $t = 0$ и $C_x = 0$ и, следовательно:

$$- \frac{1}{C_A + C_B} \ln C_A + \frac{1}{C_A + C_B} \ln C_B = \text{const}. \quad (n)$$

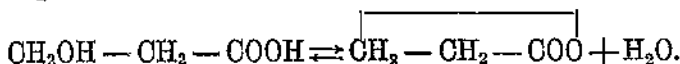
Подставив значение const в (m), перенеся все члены кроме Kt на правой части в левую и произведя некоторые упрощения, находим:

$$\frac{1}{C_A + C_B} \ln \frac{(C_B + C_x) C_A}{(C_A - C_x) C_B} = Kt,$$

откуда константа скорости данной реакции:

$$K = \frac{1}{t(C_A + C_B)} \ln \frac{(C_B + C_x) C_A}{(C_A - C_x) C_B}.$$

Пример IX. Превращение γ -оксимасляной кислоты в γ -оксибутиролактон происходит в водном растворе по уравнению:



На основании приведенных ниже данных вычислить константу равновесия этой реакции, а также константы скоростей прямой и обратной реакций.

Для нейтрализации начальной пробы раствора чистой кислоты расходовалось $18,23 \text{ см}^3 \text{ Ba(OH)}_2$.

По прошествии t мин. количество прореагировавшей в данном объеме кислоты (C_x) было равно:

t	36	50	65	80	100	∞	
C_x	3,70	4,98	6,07	7,14	7,98	13,29	'

Решение. Константа равновесия этой реакции может быть подсчитана по уравнению (16):

$$K = \frac{K'_1}{K_1} = \frac{C_k}{C_n},$$

где C_k — концентрация кислоты, а C_n — концентрация лактона при равновесии, так как реакция протекает в водной среде и концентрация воды может считаться постоянной. C_n пропорционально 13,29 см^3 , потому что количество лактона соответствует количеству прореагировавшей кислоты, а C_k пропорционально 4,94 см^3 ($18,23 - 13,29$).

Заменяв C_k и C_n пропорциональными им величинами, находим:

$$K = \frac{4,94}{13,29} = 0,3717 \approx 0,372.$$

Имея в виду сделанную выше оговорку относительно постоянства концентрации воды, данную реакцию можно считать обратимой мономолекулярной реакцией и приложить к ней уравнение (14). Так как начальная концентрация лактона равна 0, то

$$E = C_A \frac{K_1}{K_1 + K'_1}. \quad (15_1)$$

Разделив числитель и знаменатель правой части этого выражения на K'_1 и заметив, что $\frac{K'_1}{K_1} = K$, находим:

$$E = \frac{C_A \frac{1}{K}}{\frac{1}{K} + 1} = \frac{C_A}{1 + K}.$$

Подставив найденное значение E в (14), находим:

$$K_1 + K'_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{E}{E - C_x} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{\frac{C_A}{K+1}}{\frac{C_A}{K+1} - C_x}$$

откуда

$$K_1 + K'_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_A}{C_A - (K+1)C_x}.$$

Для $t = 36$ мин. находим:

$$K_1 + K'_1 = \frac{2,303}{36} \lg \frac{18,23}{18,23 - 1,372 \cdot 3,70} = 0,0091.$$

Проведав аналогичные расчеты для других моментов времени, находим следующие значения $K_1 + K'_1$:

$$0,0071; 0,0093; 0,0096; 0,0092.$$

Среднее значение равно 0,009. Так как:

$$\frac{K'_1}{K_1} = K = 0,372, \text{ а } K_1 + K'_1 = 0,009,$$

то выразив из первого равенства K'_1 через K_1 и подставив во второе, находим:

$$K_1 + 0,372 \cdot K_1 = 0,009;$$

откуда

$$K_1 = \frac{0,009}{1,372} = 0,0066,$$

$$\text{а } K'_1 = 0,009 - K_1 = 0,009 - 0,0066 = 0,0024.$$

Задачи для решения

Серия XXII

1. Разложение перекиси водорода в водном растворе представляет собою реакцию первого порядка. Кинетика этой реакции исследовалась путем титрования проб одинакового объема марганцовокислым калием.

На основании данных, приведенных в таблице, вычислить среднее значение константы скорости этой реакции:

t — время взятия проб в мину-			
тах от начала опыта	0	10	20
n — число см ³ KMnO ₄ израсхо-			
ванных на титрование H ₂ O ₂			
в пробе	22,8	18,8	8,25

2. Если известно, что в одной мономолекулярной реакции в течение двух часов прореагировала половина исходного вещества, вычислить, сколько времени потребуется, чтобы, протекая в тех же условиях, реакция эта прошла на 10, 25, 75, 90, 99, 99,9 и 99,99%. Полученные результаты представить в виде следующей таблицы

% прореагировавшего вещества	Время t (в часах), в течение которого продолжалась реакция	t/t_{50}
------------------------------	--	------------

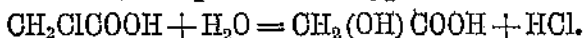
В крайнем столбце справа помещено отношение t/t_{50} , где t_{50} — время, необходимое, чтобы реакция прошла на 50%, а t — время, в течение которого протекает данная стадия реакции. Для большей наглядности данные, помещаемые в среднюю колонку в зависимости от величины промежутка времени можно выразить в различных единицах (в минутах, часах и сутках).

Сохраняют ли результаты, приведенные под рубрикой t/t_{60} , свое значение для любой реакции 1-го порядка или они применимы только к данному частному случаю?

3. Активность тория X (активный продукт распада тория), изолированного от исходного препарата тория, уменьшается вдвое по истечении четырех дней. Выразив время в часах, вычислить константу скорости радиоактивного распада тория X и определить, через сколько времени его активность уменьшится в 6 раз.

4. Константа радиоактивного распада эманации радия равна $\frac{1}{463000}$ (t в сек.). Через сколько времени активность эманации будет составлять 20% первоначальной?

5. Монохлоруксусная кислота при действии воды переходит в гликолевую. Реакция протекает по уравнению:



При большом избытке воды реакция является псевдомолекулярной. Кинетика этой реакции изучалась следующим образом. Раствор монохлоруксусной кислоты, заключавший 4 г кислоты в 1 л, был помещен в ряд трубок по 15 см³ в каждой. Трубки были запаяны и погружены в кипящую воду. Через определенные промежутки времени одну трубку за другой вынимали, быстро охлаждали, чтобы замедлить (затормозить) реакцию и затем титровали смесь, находящуюся в трубке, раствором щелочи.

На основании полученных данных, приведенных в таблице, вычислить константу скорости и определить, через сколько времени от начала реакции все три кислоты присутствовали в эквивалентных количествах.

Время в мин.	Число см ³ щелочи, перасходо- ванной на титрование содер- жимого трубки
0	12,9
600	15,8
780	16,4
2070	20,5

6. При гидролизе пропилацетата в присутствии HCl как катализатора были получены следующие данные:

Время в мин. от начала реакции	60	350
Процент разложившегося эфира	18,17	69,12

Имея в виду, что реакция идет в присутствии большого избытка воды, вычислить время, в течение которого разложилась половина начального количества эфира. Будет ли образующаяся в результате гидролиза уксусная кислота действовать как катализатор?

7. 20%-ый раствор тростникового сахара, имевший правое вращение в 34,50°, инвертируется в присутствии 0,5 N молочной кислоты при 25°. Вращение раствора по истечении 1435 мин. достигает +31,10°, после 11360 мин. оно равно +13,98° и наконец после полной инверсии равно -10,77°.

Раствор тростникового сахара вращает плоскость поляризации вправо, а смесь продуктов инверсии влево. Угол вращения в обоих случаях пропорционален концентрации растворенных

веществ. Имея в виду, что реакция протекает по уравнению первого порядка, вычислить константу скорости инверсии и определить, сколько времени потребуется, чтобы инверсия подверглась 90% сахара.

8. Воспользовавшись величиной константы, найденной в предыдущей задаче, и считая, что она сохраняет свое значение и для более разбавленного раствора сахара в присутствии молочной кислоты той же самой концентрации, вычислить, сколько граммов сахара будет инвертировано за 50 час. и сколько останется неизмененного сахара спустя 500 час в 1 л 15%-ного раствора тростникового сахара при 25°.

9. Начальный угол вращения плоскости поляризации 20%-ного раствора тростникового сахара при 25° равен +24,09°. Конечное вращение —10,74°. Средняя константа скорости инверсии была найдена равной $1,116 \cdot 10^{-2}$. Найти процент проинвертированного сахара и угол вращения спустя 100 мин. после начала реакции.

10. Раствор тростникового сахара при 40° в присутствии 0,002 N соляной кислоты вращает плоскость поляризации вправо на 22,28°. Спустя 90 мин. угол становится равным +19,77°, через 150 мин. +18,27° и спустя 210 мин. +16,83°. Когда весь сахар будет инвертирован, то угол вращения делается отрицательным, равным —5,37°.

Вычислить константу скорости реакции инверсии, имея в виду, что реакция эта течет по уравнению первого порядка. Найти величину угла вращения через 3 часа после начала реакции.

11. Воспользовавшись данными предыдущей задачи, вычислить, через сколько времени угол вращения достигнет 0°, если реакция будет идти в тех же условиях, как указано в задаче 10, но в присутствии уксусной кислоты, концентрация которой будет 0,01 N, а $\alpha = 1,30\%$.

12. Раствор тростникового сахара вращает плоскость поляризации вправо. Смесь продуктов инверсии — фруктозы и глюкозы — обладает левым вращением. Угол вращения в обоих случаях пропорционален концентрации раствора. Начальный угол вращения равен +22,1°; конечный равен —5,50°. Через 1 час после начала реакции угол вращения равен —1,80°.

Вычислить угол вращения, производимый неинвертированным сахаром, и угол вращения, производимый смесью продуктов инверсии через 1 час после начала реакции. Чему равна сумма этих углов?

13. Превращение диэтоналкоголя в ацетон, протекающее согласно уравнению:



сопровождается значительным увеличением объема. Реакция каталитически ускоряется OH'-ионами, причем константа скорости пропорциональна их концентрации. Для того чтобы можно было наблюдать увеличение объема реагирующей системы, реакцию ведут в dilatометре. Следующая таблица дает отсчеты по dilatометру, полученные со смесью, состоящей из 20 см³ 0,1 N NaOH и 1,0526 г диэтоналкоголя. Время дано от начала реакции:

t в мин.	0	10	20	30	40	50	60	∞
отсчет по dilatометру . . .	0	60,8	97,7	119,9	133,4	141,4	146,1	153,8

Вычислить, сколько прореагирует диацетоналкоголя в течение первого получаса в присутствии 0,1N NaOH и в присутствии 0,1N NH₄OH. Кажущаяся степень диссоциации 0,1N NaOH равна 84%, а степень диссоциации 0,1N NH₄OH — 1,8%.

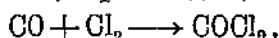
Указание. Легко сообразить, что количество диацетоналкоголя имеющегося в данный момент, прямо пропорционально разнице между объемом системы в конце реакции и объемом ее в данный момент.

14. Превращение гидрооксивалериановой кислоты в валеролактон является реакцией первого порядка. Катализатором служат H⁺-ионы, причем скорость реакции прямо пропорциональна их концентрации. Беря пробы и оттитровывая гидрооксивалериановую кислоту, можно следить за ходом реакции.

На основании данных, приведенных ниже, вычислить, сколько времени потребуется, чтобы при температуре, равной 25°, в присутствии 0,050 N HCl 25% кислоты превратилось в лактон.

Время в мин.	Число см ³ щелочи, израсходованных на оттитровывание пробы	Примечание
0	19,04	Реакция идет в присутствии 0,025 N HCl при 25°
48	17,60	
76	16,90	
124	15,80	
204	14,41	
284	13,37	
∞	10,71	

15. Образование фосгена, происходящее согласно уравнению:



является реакцией бимолекулярной.

Воспользовавшись данными таблицы, вычислить константу скорости этой реакции при 27° и найти, какова будет концентрация исходных веществ через 2 часа после начала реакции:

время в мин.	0	12	18	24	30	36	42
концентрация CO или Cl ₂ в мол/л							
(C _{CO} = C _{Cl₂})	0,01873	0,01794	0,01764	0,01734	0,01704	0,01674	0,01644

16. Омыление этилацетата едким натром является реакцией бимолекулярной. Для нейтрализации пробы в 100 см³ реагирующей смеси в различные моменты после начала реакции расходовалось следующее число см³ 0,043 N раствора соляной кислоты:

t — время в мин.	0	4,89	10,37	28,18	∞
n — число см ³ 0,043 N HCl	61,95	50,59	42,40	29,36	14,92

Температура равна 10°. Вычислить константу скорости этой реакции при указанной температуре, выразив концентрации в мол/л, а время в минутах.

17. 0,01 N раствор уксусноэтилового эфира омыляется 0,002 N раствором NaOH в 28 мин. на 10%. Через сколько минут он будет омылен до такой же степени 0,005 N раствором КОН? Принять, что диссоциация обеих щелочей в таких разбавленных растворах полная (α_{каж.} = 1).

18. Имея в виду, что константа скорости реакции омыления уксусноэтилового эфира едким натром равна 3,19 (время выражено в минутах, концентрация в граммэквивалентах на литр), вычислить, сколько времени потребуется, чтобы 0,005 *N* раствор уксусноэтилового эфира омылить на 25% при помощи 0,01 *N* раствора NaOH; во сколько раз на это потребуется больше времени, если исходные вещества будут разбавлены вдвое?

19. Константы скорости омыления уксусноэтилового эфира при 9,4° гидратами окисей Na, K, Ca, Sr, Ba равны соответственно: 2,370; 2,298; 2,235; 2,204; 2,144,—причем время выражено в минутах, а концентрации в граммэквивалентах на литр. Найти время, которое затрачивается на омыление половины эфира едким натром и едким барием в растворе, начальная концентрация которого равна $\frac{1}{20}$ *N* по отношению к щелочи и $\frac{1}{60}$ *N* по отношению к эфиру. Имея в виду, что скорость реакции омыления пропорциональна концентрации OH⁻-ионов и что кажущаяся степень диссоциации NaOH в $\frac{1}{20}$ *N* растворе равна 92%, найти кажущуюся степень диссоциации для остальных щелочей в растворах той же концентрации ($\frac{1}{20}$ *N*).

20. Константа скорости бимолекулярной реакции образования муравьиной кислоты действием перекиси водорода на формальдегид при 60° равна 0,7544, если концентрация выражать в молях на литр, а время в часах. Сколько граммов муравьиной кислоты образуется через 1 час после начала реакции, если смешать 1 л 1 молярного раствора HCOH с 3 л 1 молярного раствора H₂O₂?

21. На основании данных, приведенных ниже, показать, что гидролиз метилацетата в разбавленном растворе уксусной кислоты протекает согласно уравнению, выведенному в примере VIII этого отдела:

<i>t</i> — время в мин.	7200	14400	21600	28800	34500
<i>C</i> — концентрация кислоты в растворе в условных единицах	1565	1747	1912	2057	2153

Начальная концентрация уксусной кислоты равнялась 1338, а метилового эфира 1370 в тех же условных единицах.

22. Окисление FeCl₂ при помощи KClO₃ в присутствии HCl является реакцией третьего порядка. Если время выражать в минутах, а концентрации в мол/л, то константа скорости этой реакции равна приблизительно единице. Вычислить, какова будет концентрация FeCl₂ через 1½ часа после начала реакции, если начальные концентрации всех реагирующих веществ равны 0,2 мол/л.

23. Показать, что при очень большом избытке одного из компонентов по сравнению с другим, уравнение реакции второго порядка переходит в уравнение мономолекулярной реакции (так называемые псевдомономолекулярные реакции).

24. Взаимное превращение роданистого аммония (NH₄CNS) в тиомочевину [(NH₂)₂CS] представляет собою обратимую мономолекулярную реакцию. Воспользовавшись приведенными ниже дан-

ными, найти константу равновесия и константу скорости прямой и обратной реакции.

t — время в мин.	0	19	38	48	60
α — количество прореагировавшего роданистого аммония	2,0	6,9	10,4	12,3	12,5

По достижении состояния равновесия 21,2% роданистого аммония превращается в тиомочевину.

25. Приведенные ниже цифры относятся к углу вращения водного раствора гидрата лактозы, который в присутствии воды превращается в лактон согласно уравнению:

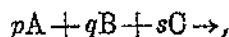


t — время в мин.	0	15	60	120	180	240	300	∞
α — угол вращения в градусах	8,93	8,77	8,23	7,67	7,18	6,83	6,53	5,85

Показать, что превращение гидрата лактозы в лактон в присутствии избытка воды представляет собою обратимую мономолекулярную реакцию.

В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА РЕАКЦИИ

Порядок реакции в большинстве случаев не соответствует стехиометрическому уравнению процесса. Действительный порядок реакции обычно оказывается ниже того, которого можно было бы ожидать по стехиометрическому уравнению; только в отдельных случаях он соответствует ему и очень редко превышает. При определении порядка реакции часто является весьма полезным прием, предложенный Оствальдом, который заключается в следующем. Допустим, что реакция протекает по схеме:



где p , q и s — число молекул веществ A , B и C , вступающих в реакцию. Тогда, на основании закона действующих масс, скорость реакции:

$$-\frac{dC}{dt} = K C^p C_B^q C_C^s.$$

Сначала проводят реакцию, беря вещества B и C в большом избытке. При этом условии их концентрации можно считать постоянными. Скорость реакции в этом случае будет равна:

$$-\frac{dC_A}{dt} = K' C_A^p,$$

где

$$K' = K \cdot C_B^q C_C^s.$$

Поставив опыт вторично, вводят в реакцию большой избыток веществ А и С, а в третьем опыте—избыток А и В. Тогда скорость во втором опыте:

$$-\frac{dC_B}{dt} = K'' C_B^q, \text{ где } K'' = K C_A^p C_C^s,$$

а в третьем:

$$-\frac{dC_C}{dt} = K''' C_C^s \text{ где, } K''' = K C_A^p C_B^q.$$

Таким образом порядок реакции всякий раз искусственно понижается. Применяя затем к каждому отдельному опыту один из трех описанных ниже способов определения порядка реакции, находят значения p , q и s . Сумма этих величин равна порядку реакции в общем случае, когда концентрации всех веществ, вступающих в реакцию, являются величинами приблизительно одного порядка. Из изложенного следует, что прием, предложенный Оствальдом, во многих случаях облегчает нахождение порядка реакции, но не дает возможности это определение провести полностью. Для этой цели служат следующие 3 способа, которые можно употреблять как самостоятельно, так и в комбинации с тем, что описанным приемом Оствальда.

I. Способ подсчета констант заключается в том, что последовательно принимая изучаемый химический процесс за реакцию 1-го, 2-го и т. д. порядка, находят соответствующие константы скорости K_1 , K_2 и т. д. Отдельные значения константы скорости, вычисленные из экспериментальных данных, будут только тогда достаточно близки друг к другу, если предположительно выбранный порядок реакции соответствует действительному.

II. Дифференциальный способ Вант-Гоффа. Этот способ заключается в следующем. Определяют скорость реакции для двух различных начальных концентраций (C'_A и C''_A) первого компонента. Начальные концентрации остальных веществ, вступающих в реакцию в обоих случаях, берутся одни и те же. Тогда мы можем написать:

$$-\frac{dC'_A}{dt} = K(C'_A)^p \text{ и } -\frac{dC''_A}{dt} = K(C''_A)^p,$$

где p — число молекул первого компонента, вступающих в реакцию. В величину K в этих выражениях входят сомножителями концентрации остальных компонентов¹, поскольку они в обоих случаях одинаковы.

Разделив первое уравнение на второе, получаем:

$$\frac{\frac{dC'_A}{dt}}{\frac{dC''_A}{dt}} = \frac{(C'_A)^p}{(C''_A)^p}.$$

¹ Взятые, конечно, в соответствующих степенях.

Прологарифмировав, находим p :

$$p = \frac{\lg \frac{dC'_A}{dt} - \lg \frac{dC''_A}{dt}}{\lg C'_A - \lg C''_A}. \quad (16)$$

Для подсчета p производные

$$\frac{dC'_A}{dt} \quad \text{и} \quad \frac{dC''_A}{dt}$$

с достаточной для практических целей точностью обычно можно заменить выражениями

$$\frac{\Delta C'_A}{\Delta t'} \quad \text{и} \quad \frac{\Delta C''_A}{\Delta t''},$$

где $\Delta C'_A$, $\Delta C''_A$, $\Delta t'$ и $\Delta t''$ — уже конечные приращения концентрации и времени, находимые опытным путем.

Тогда

$$p = \frac{\lg \frac{\Delta C'_A}{\Delta t'} - \lg \frac{\Delta C''_A}{\Delta t''}}{\lg C'_A - \lg C''_A}. \quad (17)$$

Определив p для первого компонента, аналогичным путем отыскивают показатели степени для концентраций других компонентов (q , s и т. д.). Порядок реакции равен сумме найденных значений.

Описанный способ неприменим в том случае, если течение начального периода реакции осложнено какими-нибудь обстоятельствами.

III. Способ Оствальда-Нойеса. При пользовании этим способом все исходные вещества берутся в эквивалентных количествах, причем проводят два опыта с различными начальными концентрациями (C'_A и C''_A) и определяют время, необходимое для того, чтобы и в первом и во втором случаях концентрация реагирующих веществ уменьшилась до одной и той же доли начальной величины, например $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ и т. д. Обозначим эту дробь через r ; тогда

$$\frac{C'_A - C'_x}{C'_A} = \frac{C''_A - C''_x}{C''_A} = r,$$

откуда

$$C'_A - C'_x = rC'_A \quad \text{и} \quad C''_A - C''_x = rC''_A.$$

Согласно уравнению (12) мы можем написать для двух указанных случаев:

$$K_n = \frac{1}{(n-1)t_1} \left[\frac{1}{(C'_A - C'_x)^{n-1}} - \frac{1}{(C'_A)^{n-1}} \right],$$

$$K_n = \frac{1}{(n-1)t_2} \left[\frac{1}{(C''_A - C''_x)^{n-1}} - \frac{1}{(C''_A)^{n-1}} \right].$$

Напомним, что n в этих выражениях численно равно порядку реакции. Заменяя $C'_A - C'_x$ через rC'_A и $C''_A - C''_x$ через rC''_A , получаем:

$$K_n = \frac{1}{(n-1)t_1} \left[\frac{1}{(rC'_A)^{n-1}} - \frac{1}{(C'_A)^{n-1}} \right],$$

$$K_n = \frac{1}{(n-1)t_2} \left[\frac{1}{(rC''_A)^{n-1}} - \frac{1}{(C''_A)^{n-1}} \right],$$

откуда

$$K_n = \frac{1}{(n-1)t_1} \left[\frac{1-r^{n-1}}{(rC'_A)^{n-1}} \right] \quad (a)$$

$$K_n = \frac{1}{(n-1)t_2} \left[\frac{1-r^{n-1}}{(rC''_A)^{n-1}} \right]. \quad (b)$$

Так как K_n в выражениях (a) и (b) одно и то же, то, приравняв правые части и произведя простейшие преобразования, получаем:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{(C'_A)^{n-1}}{(C''_A)^{n-1}}. \quad (18)$$

В случае реакции первого порядка соотношение (18) принимает вид:

$$\frac{t_2}{t_1} = 1. \quad (18')$$

Для реакции второго и третьего порядка—соответственно:

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{C'_A}{C''_A}; \quad (18'')$$

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{(C'_A)^2}{(C''_A)^2}. \quad (18''')$$

Таким образом, время, в течение которого реакция доходит до определенной стадии (протекает, например, на 50%)—в случае реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации, в случае реакции второго порядка обратно пропорционально

начальной концентрации, а в случае реакции третьего порядка обратно пропорционально квадрату начальной концентрации.

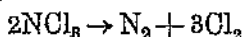
Прологарифмировав выражение (18), находим:

$$n = \frac{\lg \frac{t_2}{t_1}}{\lg \frac{C_A}{C_A'}} + 1. \quad (19)$$

Недостатком этого способа является то обстоятельство, что в реакцию, как уже указывалось, необходимо вводить эквивалентные количества исходных веществ, так как уравнение (12) применимо только в этом случае. Очень удобен этот способ для исследований реакций, в которых взаимодействуют только молекулы одного вещества ($A + A$ или $A + A + A$), так как в этих случаях уравнение (12) всегда применимо.

Подробнее см. Раковский, Химическая кинетика и катализ, § 7. Бродский, том I, стр. 248—250.

Пример 1. Скорость реакции разложения хлористого азота, протекающей по уравнению:



изучалась следующим образом. Хлористый азот помещался в нижнюю часть сосуда AB (см. рис. 32). Над NCl_3 находилась вода. Хлор, образующийся при распаде NCl_3 , растворялся в воде. Азот выделялся над водой и, вытеснял соответствующий объем ее в боковую трубку. Через определенные промежутки времени отсчитывалось положение уровня воды в боковой трубке, на основании чего определялся и объем азота, выделившегося за данный интервал времени. Пользуясь данными, приведенными в таблице, определить порядок реакции методом подсчета констант.

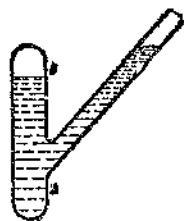


Рис. 32.

Время в час.	Объем, занимаемый азотом в см^3
4	10
6	13
22	26
∞	28,5

Решение. На основании ранее изложенного мы уже знаем, что определить порядок реакции по стехиометрическому уравнению нельзя, но можно предполагать, что разбираемая реакция будет или бимолекулярной или мономолекулярной и гораздо меньше шансов за то, что порядок ее окажется выше 2-го. Подсчитаем сначала константу скорости, принимая, что кинетика процесса соответствует стехиометрическому уравнению. В данном случае в реакцию должны вступать две молекулы одного и того же вещества,

поэтому $C_A = C_B$. Следовательно для подсчета мы должны воспользоваться выражением (9₁):

$$K_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{C_x}{C_A(C_A - C_x)}.$$

Так как уменьшение концентрации NCl_3 за данный отрезок времени пропорционально объему выделившегося за то же время азота, то вместо C_x можно подставить прямо данные, приведенные в таблице. Исходная концентрация NCl_3 очевидно пропорциональна всему объему азота, выделившемуся к концу реакции, т. е. 28,5 см³.

Подставив соответствующие величины в уравнение (9₁), находим:

$$K_2' = \frac{1}{4} \cdot \frac{10}{28,5 (28,5 - 10)} = 0,00474;$$

$$K_2'' = \frac{1}{6} \cdot \frac{13}{28,5 (28,5 - 13)} = 0,00491;$$

$$K_2''' = \frac{1}{22} \cdot \frac{26}{28,5 (28,5 - 26)} = 0,01659.$$

На основании полученных данных следует заключить, что разложение NCl_3 не является по видимому реакцией бимолекулярной. Так как большей частью при несовпадении порядка реакции со стехиометрическим уравнением действительный порядок оказывается ниже предполагавшегося по стехиометрическому уравнению, то принимаем реакцию за мономолекулярную и вновь подсчитываем константу скорости уже по уравнению (5):

$$K_1 = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_A}{C_A - C_x};$$

$$K_1' = \frac{2,303}{4} \lg \frac{28,5}{28,5 - 10} = 0,1080;$$

$$K_1'' = \frac{2,303}{6} \lg \frac{28,5}{28,5 - 13} = 0,1016;$$

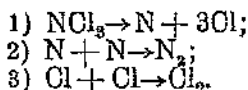
$$K_1''' = \frac{2,303}{22} \lg \frac{28,5}{28,5 - 26} = 0,1106;$$

$$K_{\text{сред.}} = 0,1067.$$

В этом случае константа оказывается достаточно устойчивой, и наибольшее отклонение от среднего не превышает 5%, что для кинетических измерений должно считаться вполне удовлетворительным результатом. Таким образом разложение хлористого азота является реакцией первого порядка. Действительно было устано-

¹ Так как в данном случае исследуется только постоянство константы, то концентрацию можно выражать в любых единицах и через любые пропорциональные ей величины.

влено, что процесс этот распадается на три последовательные стадии:



Первая стадия протекает с измеримой скоростью. Скорости же второй и третьей стадии по сравнению с первой очень велики, и поэтому как скорость, так и порядок всего процесса в целом определяются первой стадией реакции.

Пример II. При исследовании по методу Вант-Гоффа кинетики реакции между HgCl_2 и HCOONa , протекающей по уравнению:



были получены следующие результаты:

№ опыта	Время в час.	Концентрация в мол/л	
		HgCl_2	HCOONa
I	{	0	0,1034
		3	0,0679
II	{	0	0,0503
		3	0,0326
III	{	0	0,1028
		1	—
IV	{	0	0,1028
		2,2	—

Решение. В первых двух опытах оставалась постоянной начальная концентрация HCOONa , начальная же концентрация сулемы менялась. На основании данных этих двух опытов, применяя способ Вант-Гоффа, можно найти число молекул HgCl_2 , вступающих в реакцию. Воспользовавшись уравнением (17):

$$p = \frac{\lg \frac{\Delta C'_A}{\Delta t'} - \lg \frac{\Delta C''_A}{\Delta t''}}{\lg C'_A - \lg C''_A}$$

и приняв $\Delta C'_A = 0,1034 - 0,0679 = 0,0355$,

$$\Delta C''_A = 0,0503 - 0,0326 = 0,0177, \Delta t' = \Delta t'' = 3,$$

$$C'_A = 0,1034 \text{ и } C''_A = 0,0503,$$

находим:

$$p = \frac{\lg \frac{0,0355}{3} - \lg \frac{0,0177}{3}}{\lg 0,1034 - \lg 0,0503} = 0,966 \approx 1.$$

Следовательно HgCl_2 вступает в реакцию одной молекулой и скорость реакции пропорциональна первой степени концентрации сулемы.

Данные III и IV опытов позволяют найти число молекул муравьинокислого натрия (q), вступающих в реакцию, так как начальная концентрация HgCl_2 в этих опытах одна и та же.

$$\text{Принимая } \Delta C'_A = 1,0227 - 0,9579 = 0,0648,$$

$$\Delta C''_A = 0,3790 - 0,3279 = 0,0511,$$

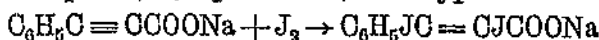
$$\Delta t' = 1, \Delta t'' = 2,2, C'_A = 1,0227, C''_A = 0,3790$$

и подставив эти данные в уравнение (17), находим:

$$q = \frac{\lg \frac{0,0648}{1} - \lg \frac{0,0511}{2,2}}{\lg 1,0227 - \lg 0,3790} = 1,034 \approx 1.$$

Таким образом p и q равны единице и порядок реакции $n = p + q = 2$. Следовательно процесс протекает по уравнению $\frac{dC_x}{dt} = -K_2 C_{\text{H}_2\text{C}_2} \cdot C_{\text{HCOONa}}$, т. е. является реакцией бимолекулярной, в то время как стехиометрическое уравнение соответствует реакции 3-го порядка.

Пример III. В реакцию вводятся эквивалентные количества иода и натриевой соли фенилпропиоловой кислоты $[C_6H_5C \equiv CCOONa]$. За течением реакции, протекающей по уравнению:



можно следить, отбирая время от времени пробы из реагирующей смеси и оттитровывая под раствором гипосульфита.

Для определения порядка реакции было проведено два опыта, результаты которых приведены ниже.

№ опыта	Время в час.	Число см ³ раствора гипосульфита, израсходованных на титрование пробы в 25 см ³
I	0	24,96
	29	8,32
	0	21,00
II	34,5	7,00

Решение. Поскольку реакция происходила между эквивалентными концентрациями исходных веществ и к концу обоих опытов, как легко заметить, концентрация иода уменьшилась ровно в 3 раза, — порядок этой реакции проще всего определить по методу Оствальда-Нойеса. Подставив в уравнение (19)

$$n = \frac{\lg \frac{t_2}{t_1}}{\lg \frac{C'_A}{C''_A}} + 1$$

вместо t_1 , t_2 , C'_A и C''_A их значения, находим:

$$n = \frac{\lg \frac{34,5}{29}}{\lg \frac{24,96}{21,00}} + 1 = \frac{0,0754}{0,0751} + 1 \approx 2.$$

Таким образом, реакция между иодом и натриевой солью фенилпропионовой кислоты оказывается бимолекулярной. Для проверки подсчитаем константу скорости этой реакции по уравнению (9₁)

$$K_2 = \frac{1}{t} \frac{C_{\infty}}{C_A(C_A - C_{\infty})}.$$

Для первого опыта:

$$K_2' = \frac{1}{29} \cdot \frac{16,64}{24,96 \cdot 8,32} = 0,002763.$$

Для второго:

$$K_2'' = \frac{1}{34,5} \cdot \frac{14}{21,00 \cdot 7,00} = 0,002761.$$

Полученные результаты подтверждают порядок реакции, так как совпадение значений константы полное.

Пример IV. Реакция между этиловым спиртом и бромом протекает по уравнению:



При исследовании кинетики этой реакции спирт был взят в большом избытке, причем были получены следующие результаты:

№ опыта Время в мин. Концентрация брома
в молях · 10³

I	{	0	4,24
		4	3,14
		6	2,49
		10	2,24
		15	1,78
II	{	0	8,14
		4	6,10
		10	4,45
		15	3,73

Отыскав время, в течение которого вступает в реакцию $\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{3}$ начального количества брома, определить порядок реакции по методу Оствальда-Нойеса. Подтвердить найденный порядок реакции по методу Вант-Гоффа.

Решение. Вычертив зависимость концентрации брома в реагирующей смеси от времени, протекающего с начала реакции, получаем 2 кривые, изображенные на рис. 33.

При помощи этих кривых находим, что концентрация брома будет равна $\frac{1}{2}$ первоначальной в первом опыте ($C = 2,12 \cdot 10^{-3}$) через 11,1 часа и во втором ($C = 4,07 \cdot 10^{-3}$) через 12,5 часа. Когда в реакцию вступит $\frac{1}{3}$ начального количества брома, то концен-

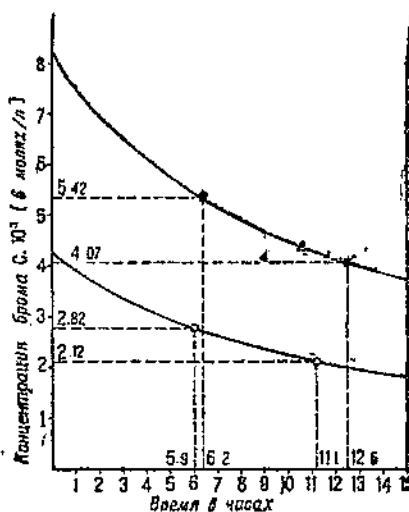


Рис. 33.

трация его в первом опыте будет равна $2,82 \cdot 10^{-3}$, а во втором — $5,42 \cdot 10^{-3}$. Это произойдет, как показывает график, через 6,9 и соответственно через 6,2 часа.

Подставив эти данные в уравнение (19), находим:

$$n' = \frac{\lg \frac{12,5}{11,1}}{\lg \frac{0,00424}{0,00814}} + 1 = 0,82;$$

$$n'' = \frac{\lg \frac{6,2}{5,9}}{\lg \frac{0,00424}{0,00814}} + 1 = 0,92; \quad n_{\text{оп.}} = 0,87.$$

Проверим полученный результат по методу Вант-Гоффа:

$$n = \frac{\lg \frac{\Delta C'_A}{\Delta t'} - \lg \frac{\Delta C''_A}{\Delta t''}}{\lg C'_A - \lg C''_A}.$$

Приняв:

$$C'_A = 4,24 \cdot 10^{-3},$$

$$C''_A = 8,14 \cdot 10^{-3},$$

$$\Delta C'_A = 0,00424 - 0,00314 = 0,00110, \Delta t' = \Delta t'' = 4,$$

$$\Delta C''_A = 0,00814 - 0,00610 = 0,00204,$$

получаем:

$$\frac{\Delta C'_A}{\Delta t'} = 0,0028$$

и

$$\frac{\Delta C''_A}{\Delta t''} = 0,00051.$$

Подставив эти величины в выражение (17), находим:

$$n = \frac{\lg 0,0028 - \lg 0,00051}{\lg 0,00424 - \lg 0,00814} = 0,95$$

Результат, полученный по методу Вант-Гоффа, подтверждает полученный выше результат по другому методу. При избытке спирта реакция между ним и бромом, повидимому, является псевдомономолекулярной; то, что значение n несколько отличается от единицы, объясняется очевидно наличием каких-нибудь побочных реакций.

1. На основании следующих данных определить порядок реакции разложения перекиси водорода в водном растворе:

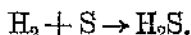
t — время в мин.	0	10	20
n — число см^3 раствора KMnO_4 , израсходованных на титро- вание пробы определенного объема	22,8	13,8	8,25

2. При изучении процесса самопроизвольного распада эманации радия были получены следующие данные:

Время в часах	Объем эманации в см^3	Время в часах	Объем эманации в см^3
0	0,102	250	0,016
70	0,082	360	0,007
110	0,044	450	0,003
140	0,033	600	0,002
165	0,025	750	0,000
200	0,019		

Показать, что распадение эманации радия происходит по мономолекулярному закону.

3. Пары серы, соединяясь с газообразным водородом, образуют сероводород по уравнению:

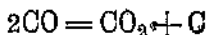


Опыт велся при 810° в нескольких специальных сосудах одновременно. Время от времени один из сосудов извлекался из термостата и быстро охлаждался до комнатной температуры, вследствие чего реакция практически останавливалась. Образовавшийся сероводород поглощался раствором щелочи, после чего измерялось парциальное давление водорода. Полученные результаты приведены в таблице:

Время в мин.	Давление водорода в ат
0	0,9557
1440	0,6508
2160	0,5412
4320	0,2947

Имея в виду, что сера бралась в избытке и что часть ее во время реакции присутствовала в жидком состоянии, определить и обосновать порядок реакции.

4. Найти порядок реакции:



при 810° , если в одном случае давление за 30 мин. уменьшилось с 786,8 до 693 мм, а в другом за тот же промежуток времени с 535,3 до 468,1 мм.

5. Раствор N_2O_5 в CCl_4 при 40° разлагается, выделяя кислород со следующей скоростью: /

время в мин.	20	40	60	80	100	∞
число $см^3$ кислорода	11,4	19,9	23,9	27,2	29,5	34,78

Определить порядок реакции.

6. Эквивалентные количества иода и натриевой соли фенилпропиоловой кислоты ($C_6H_5C \equiv C - COONa$) реагируют между собой. Через известные промежутки времени берутся пробы по 25 см^3 и титруются $0,1\text{ N}$ раствором $Na_2S_2O_3$. Полученные результаты приведены ниже:

t — время в час.	0	20	24	28	42
n — число $см^3$ $0,1\text{ N}$ $Na_2S_2O_3$. . .	24,96	10,89	9,25	8,45	6,86

Определить порядок реакции и полученный результат сравнить с ответом примера III. Вычислить константу скорости, выразив концентрация в граммэквивалентах на литр, а время в часах.

7. Перекись водорода в присутствии коллоидальной платины разлагается с выделением кислорода. В одном из опытов получились следующие результаты:

время в мин.	10	30	∞
объем выделившегося кислорода в $см^3$. . .	3,3	8,1	15,6

Определить порядок реакции и найти время, в течение которого разложится $1/3$ начального количества H_2O_2 .

8. Персульфат калия и иодистый калий реагируют с выделением иода по уравнению:

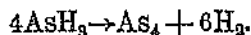


Из реагирующей смеси время от времени отбирались пробы по 25 см^3 каждая и титровались $1/100\text{ N}$ раствором $Na_2S_2O_3$. Число $см^3$ гипосульфита, израсходованных на отдельные пробы, приводятся ниже:

время взятия пробы в мин.	9	16	32	50
число израсходованных $см^3$ $1/100\text{ N}$ $Na_2S_2O_3$	4,52	7,80	14,19	20,05

Определить порядок реакции.

9. Реакция разложения мышьяковистого водорода на твердый мышьяк и водород выражается уравнением:



Кинетика этого процесса может быть изучена при помощи измерения в определенные моменты времени давления реагирующей системы при постоянном объеме.

При 810° один из опытов дал следующие результаты

время в час.	0	5,5	6,5	8
давление в мм рт. ст. . . .	733,3	805,8	818,1	835,3

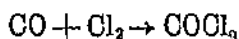
При всех вычислениях давление твердого мышьяка во внимание не принимается.

Каков порядок этой реакции на основании экспериментальных данных и какого бы порядка она должна быть, если бы ее течение

соответствовало стехиометрическому уравнению? Пояснить полученный результат, имея в виду, что диссоциация мышьяковистого водорода проходит, по видимому, через следующие стадии:

- 1) $\text{AsH}_3 \rightarrow \text{As} + 3\text{H}$;
- 2) $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$;
- 3) $4\text{As} \rightarrow \text{As}_4$.

10. По мере течения реакции между эквивалентными количествами окиси углерода и хлора, согласно уравнению:



при 27°, в присутствии катализатора, наблюдалось следующее уменьшение общего давления системы:

время в мин.	0	5	10	15	21
давление в мм рт. ст.	724	675	622	584	551

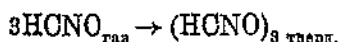
Определить порядок реакции.

11. Раствор диазобензолхлорида разлагается при 20° с выделением азота.

На основании следующих данных определить порядок реакции:

время в мин.	116	192	355	481	1282	∞
число выделившихся см³ азота.	9,7	16,2	26,3	33,7	51,4	60

12. Пользуясь дифференциальным методом Вант-Гоффа, определить порядок реакции:



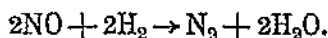
Давление HONO в одном из опытов (в сосуде постоянного объема) упало в течение 23 час. с 188,84 до 153,48 мм, а в другом опыте, который проводился в этом же сосуде и при той же температуре, с 79,07 до 76,81 мм в течение 20 час.

13. Время разложения PH_3 и N_2O на 50% при различных исходных давлениях приводится ниже.

Начальное давление PH_3 $P_{\text{нач.}}$ в мм	Время полураспада τ в сек.	Начальное давление N_2O $P_{\text{нач.}}$ в мм	Время полураспада τ в сек.
180	84	79	470
52,5	83	37,5	360

Пользуясь зависимостью, существующей между временем полураспада и начальной концентрацией, определить порядок обеих реакций.

14. Восстановление окиси азота водородом протекает по следующему стехиометрическому уравнению:



Если исходные газы взяты в эквивалентных количествах под давлением 340,5 мм, то давление их уменьшается вдвое в течение 102 сек.; если же начальное давление было 288 мм, то оно умень-

шается вдвое по истечении 140 сек. Пользуясь зависимостью, существующей между временем полураспада и начальной концентрацией, определить порядок реакции ¹.

С. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ. ТЕПЛОТА АКТИВАЦИИ

С повышением температуры скорость химических реакций в большинстве случаев увеличивается. Исключения из этого правила крайне редки. Влияние температуры на скорость реакции оценивается при помощи температурного коэффициента скорости реакции $\frac{dV}{dt}$, который практически равен $\frac{dK}{dt}$, так как согласно закону действующих масс $V = KC_A^m \cdot C_B^n \dots$, изменение же концентрации с повышением температуры настолько незначительно, что им можно пренебречь. Вант-Гоффом было предложено несколько другое определение температурного коэффициента скорости реакции, а именно:

$$\gamma = \frac{K_{t+10^\circ}}{K_t}, \quad (20)$$

где γ — температурный коэффициент скорости реакции по Вант-Гоффу, K_t — константа скорости реакции при температуре t , а K_{t+10° — константа скорости той же реакции при температуре на 10° выше.

На основании большого числа экспериментальных данных Вант-Гофф установил следующее правило:

При повышении температуры на 10° скорость гомогенных реакций обычно увеличивается в 2—4 раза.

Таким образом средний температурный коэффициент скорости гомогенных реакций равен, грубо говоря, трем.

Правило Вант-Гоффа соблюдается в отдельных случаях далеко не строго и может применяться только для ориентировочных, приблизительных подсчетов. Следует заметить, что температурный коэффициент скорости данной реакции несколько меняется с температурой (см. пример II).

На основании определения, данного для γ (20), можно написать:

$$\frac{K_{t+20^\circ}}{K_t} = \gamma^2, \quad \frac{K_{t+30^\circ}}{K_t} = \gamma^3 \quad \text{и} \quad \frac{K_{t_2}}{K_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}} \quad (21)$$

Прологарифмировав последнее выражение, получаем:

$$\lg \frac{K_{t_2}}{K_{t_1}} = \frac{t_2-t_1}{10} \lg \gamma. \quad (22)$$

Если допустить, что $\gamma = 3$, то выражение (22) принимает вид:

$$\lg \frac{K_{t_2}}{K_{t_1}} = 0,04771 (t_2-t_1). \quad (22')$$

¹ Объяснение механизма этой реакции см. Лаури, Осгден, Раковский, стр. 235—246.

Аррениус дал более точное выражение для изменения константы скорости реакции с температурой:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{A}{RT^2}, \quad (23)$$

где K — константа скорости реакции; A — величина для данной реакции постоянная; R — универсальная газовая константа; T — абсолютная температура.

Принтегрировав уравнение (23) в пределах от T_1 до T_2 и перейдя от натуральных логарифмов к десятичным, получаем:

$$2,303 \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{A}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

или

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{A}{R \cdot 2,303} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}. \quad (24)$$

Если значения константы скорости K_{T_2} и K_{T_1} для двух температур (T_2 и T_1) известны, то по уравнению (24) можно найти значение A для данной реакции, при помощи которого затем вычислять константу скорости этой реакции при любой температуре¹.

Применимость уравнения (24) ограничена тем, что константа A не универсальна, а для каждой реакции имеет свое значение.

Аррениус высказал предположение, что в реагирующей системе наряду с нормальными молекулами имеются и так называемые активные, обладающие большей энергией, чем нормальные молекулы.

Переход нормальной молекулы в активную называется активацией и происходит в результате сообщения нормальной молекуле некоторой избыточной энергии. Сумма повышенных энергий активных молекул, отнесенная к одному молу, называется энергией или теплотой активации E . Величина A в уравнении (24) и представляет собою теплоту активации. Легко видеть из выражения (24), что A имеет размерность энергии.

Строго говоря:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{2T} + \frac{E}{RT^2} = \frac{E + \frac{1}{2}RT}{RT^2}.$$

Сравнивая эту формулу с формулой Аррениуса (23)

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{A}{RT^2},$$

находим, что $E = A - \frac{1}{2}RT$, т. е. что E меньше A на величину $\frac{1}{2}RT$. При 1000° К эта поправка достигает приблизительно 1000 кал., но так как E равно обычно нескольким десяткам тысяч калорий, то поправкой этой, особенно при низких температурах, часто можно пренебречь.

Подробнее см.: Раковский, Химическая кинетика и катализ, § 9, 17, 17а, 18, 19; Эггерт, стр. 559 — 567; Вродский, том I, стр. 253 — 257.

¹ Точнее говоря, в интервале от T_1 до T_2 , так как при точных опытах в широких пределах температур можно обнаруживать, что соотношение (23), а следовательно и (24) соблюдаются не вполне строго.

Пример I. При 10° реакция между $\frac{1}{40}$ N раствором этилацетата и $\frac{1}{80}$ N раствором NaOH протекает на 50% в течение 16,8 мин. Пользуясь правилом Вант-Гоффа и приняв температурный коэффициент данной реакции равным двум, определить, сколько времени потребуется на омыление 50% эфира при 25°, если все остальные условия останутся прежними.

Решение. Обозначим время, в течение которого омыляется 50% эфира при 10° через τ' , при 25° через τ'' , а константы скорости этих реакций при 10 и 25° — соответственно через K_{t_1} и K_{t_2} . Так как время, которое необходимо, чтобы прореагировала определенная доля данного вещества, обратно пропорционально константе скорости реакции, т. е.

$$\frac{K_{t_2}}{K_{t_1}} = \frac{\tau'}{\tau''},$$

то уравнение (22) можно написать в такой форме:

$$\lg \frac{\tau'}{\tau''} = \frac{t_2 - t_1}{10} \lg \gamma;$$

откуда

$$\lg \tau'' = \lg \tau' - \frac{t_2 - t_1}{10} \lg \gamma.$$

Подставив в это выражение соответствующие данные, находим

$$\lg \tau'' = \lg 16,8 - \frac{15}{10} \lg 2 = 0,7738, \text{ и } \tau'' = 5,9 \text{ мин.}$$

Пример II. На основании данных таблицы вычислить температурный коэффициент скорости инверсии сахара для каждого температурного интервала и средний коэффициент в пределах от 25 до 55°.

Температура t	25°	40°	50°	55°
Константа скорости K	9,67	73,4	263	491

Решение. Температурный коэффициент скорости инверсии сахара в интервале между 40 и 50° находится прямо по (20):

$$\gamma' = \frac{263}{73,4} = 3,65.$$

Для нахождения же γ в других интервалах надо воспользоваться соотношением (22). Решив его относительно $\lg \gamma$, находим:

$$\lg \gamma = \frac{10 \lg \frac{K_{t_2}}{K_{t_1}}}{t_2 - t_1}$$

Приняв $K_{t_2} = 73,4$, $K_{t_1} = 9,67$ и подставив 15° вместо $t_2 - t_1$, получим:

$$\lg \gamma'' = \frac{10 \lg \frac{73,4}{9,67}}{15} = 0,5858;$$

откуда

$$\gamma'' = 3,85.$$

Для интервала между 50 и 55°, после подстановки соответствующих данных, получаем:

$$\lg \gamma''' = \frac{10 \lg \frac{401}{298}}{5} = 0,5280;$$

откуда

$$\gamma''' = 3,36.$$

Таким образом даже на протяжении 30° температурный коэффициент скорости реакции не остается постоянным, а постепенно уменьшается от 3,85 до 3,36. Средний температурный коэффициент в пределах от 25 до 55° находим аналогичным образом:

$$\lg \bar{\gamma} = \frac{10 \lg \frac{401}{3,67}}{30} = 0,5686;$$

откуда

$$\bar{\gamma} = 3,70.$$

Если взять среднее из γ' , γ'' и γ''' , что конечно менее точно, получим:

$$\bar{\gamma} = 3,60.$$

Пример III. Константа скорости разложения NaOCl меняется с температурой следующим образом:

$t =$	25°	30°	35°	40°	45°	50°
$K =$	0,0093	0,0144	0,0222	0,0342	0,0530	0,0806.

Показать, что это изменение происходит согласно уравнению Аррениуса.

Решение. Решив уравнение (24):

$$\lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{A}{R \cdot 2,303} \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1}$$

относительно A , получаем:

$$A = \frac{R \cdot 2,303 \cdot T_2 \cdot T_1 \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}}{T_2 - T_1}.$$

Для вычисления A берем значения константы при 50 и 25°.

Подставив $T_1 = 298^\circ \text{K}$, $T_2 = 323^\circ \text{K}$, $T_2 - T_1 = 25^\circ$, $K_{T_2} = 0,0806$, $K_{T_1} = 0,0093$ и $R = 1,985$, находим:

$$A = \frac{1,985 \cdot 2,303 \cdot 298 \cdot 323 \lg \frac{0,0806}{0,0093}}{25} = 16\,510.$$

На основании того же уравнения (24), приняв

$T_1 = 298^\circ \text{K}$, $T_2 = 303^\circ \text{K}$, $K_{T_1} = K_{298}$, и $K_{T_2} = K_{303} = 0,0093$, получаем:

$$\lg K_{303} = \frac{16\,510 \cdot 5}{2,303 \cdot 1,985 \cdot 298 \cdot 303} + 3,9685 = 2,1685;$$

откуда

$$K_{303} = 0,0147.$$

Подобным же образом вычисляем константы скорости реакции для 35, 40 и 45°.

$$\lg K_{303} = \frac{16\,510 \cdot 10}{2,303 \cdot 1,985 \cdot 298 \cdot 303} + 3,9685 = 2,3618,$$

$$K_{303} = 0,0230;$$

$$\lg K_{313} = \frac{16\,510 \cdot 15}{2,303 \cdot 1,985 \cdot 298 \cdot 313} + 3,9685 = 2,5493,$$

$$K_{313} = 0,0354;$$

$$\lg K_{318} = \frac{16\,510 \cdot 20}{2,303 \cdot 1,985 \cdot 298 \cdot 318} + 3,9685 = 2,7306,$$

$$K_{318} = 0,0538.$$

Как легко убедиться, результаты, полученные личнслепшем, хорошо согласуются с экспериментальными данными, приведенными в условии примера. Действительно, в первом случае расхождение составляет 2,1%, во втором — 3,2%, в третьем — 3,5% и в четвертом — 1,5%.

Пример IV. Теплота активации может быть вычислена не только по формуле (24), но и при помощи соотношения, полученного из молекулярно-кинетических соображений. Этим последним путем было найдено, что теплота активации реакции разложения водорода равна 43 900 кал. На основании следующих данных при помощи уравнения Аррениуса найти значение теплоты активации и сравнить полученный результат с указанной выше величиной.

Температура абсолютная T	716° K	781° K
Константа скорости K	0,0067	0,1059

Решение. Решив уравнение (24) относительно A , получаем:

$$A = \frac{2,303 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1 \cdot \lg \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}}{T_2 - T_1}.$$

Приняв $K_{T_2} = 0,1059$, $K_{T_1} = 0,00670$, $T_2 = 781^\circ \text{ K}$, $T_1 = 716^\circ \text{ K}$ и $R = 1,985$, находим:

$$A = \frac{2,303 \cdot 1,985 \cdot 781 \cdot 716 \lg \frac{0,1059}{0,00670}}{65} = 47\,150.$$

Следовательно

$$E \approx A = 47\,150,$$

или, точнее, так как

$$E = A - \frac{1}{2} RT,$$

то, приняв

$$T = \frac{781 + 716}{2} = 749^\circ \text{ K},$$

находим:

$$E = 47\,150 - 744 = 46\,406 \text{ кал.}$$

Полученная величина хорошо согласуется с найденным совершенно другим путем значением 43 900 кал (расхождение $\approx 5,5\%$).

1. Воспользовавшись данными, помещенными ниже в таблице, вычислить для каждой реакции температурный коэффициент скорости реакции и на полученных результатах проверить приложимость правила Вант-Гоффа.

Реакция	Константа скорости реакции (время в мин.)	
	при более низкой температуре	при более высокой температуре
Диссоциация HI	$K_{333} = 0,000000942$	$K_{303} = 0,00000826$
Диссоциация N_2O_5	$K_{25} = 0,00203$	$K_{35} = 0,00808$
$CH_3COCH_2H_5 + NaOH$	$K_{9,4} = 2,807$	$K_{44,94} = 21,65$
$KClO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4$	$K_{10} = 1,00$	$K_{32} = 7,15$
$CH_3ClCOOH + H_2O$	$K_{80} = 0,0000223$	$K_{120} = 0,00237$
$CH_2OHCH_2Cl + KOH$	$K_{24,5} = 0,68$	$K_{48,6} = 5,28$
$C_2H_5ONa + CH_3I$	$K_0 = 0,0336$	$K_{20} = 2,125$
$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$	$K_{25} = 0,765$	$K_{65} = 35,5$
$COS + H_2O$	$K_{15} = 0,00031$	$K_{40} = 0,00815$

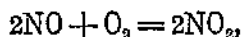
2. Пользуясь правилом Вант-Гоффа и приняв температурный коэффициент скорости реакции равным трем, вычислить, на сколько градусов надо повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 10, 20, 80, 40, 60, 70, 80, 90 и 100 раз. Полученные результаты представить в виде таблицы.

3. При помощи правила Вант-Гоффа вычислить, при какой температуре реакция закончится в продолжение 15 мин., если при 20° на это требуется 2 часа. Температурный коэффициент скорости реакции принять равным трем.

4. Температурный коэффициент скорости реакции разложения подистого водорода в области указанных ниже температур равен 2. Вычислить константу скорости этой реакции при 374°, если при 356° она равна 0,0000809. Полученный результат сравнить с экспериментально найденной величиной, равной 0,000280.

5. Константа скорости реакции разложения подистого водорода при 356° равна 0,0000809, а при 389° она равна 0,000588. Пользуясь формулой Аррениуса (24), вычислить константу скорости этой реакции при 374°. Сравнить полученный результат со значением, найденным в предыдущей задаче, и экспериментально определенной величиной $K = 0,000230$.

6. Константа скорости реакции третьего порядка, протекающей между окисью азота и кислородом по уравнению:



при 0° равна 0,00863, а при 86° = 0,00112. Вычислить по формуле Аррениуса константы скорости этой реакции при 25 и при 50° и

сравнить полученные результаты с экспериментально найденными значениями, равными соответственно 0,00250 и 0,00176¹.

7. В растворе содержится 0,1 моля этилацетата и 0,1 моля NaOH. При 10° в течение 15 мин. разлагается 10% эфира, а при 25° за тот же самый промежуток времени 20%. Вычислить, сколько эфира омылится при 55° в течение 5 мин.

8. Константа скорости омыления уксусноэтилового эфира едким натром при 9,4° равна 2,37, а при 14,4° равна 3,204. Вычислить при помощи формулы (24), при какой температуре константа скорости равна 4.

9. Воспользовавшись данными предыдущей задачи, найти константу скорости при 45° и сравнить полученный результат с экспериментально найденным значением, равным 21,65.

10. В приведенной ниже таблице даны значения константы скорости (K) реакции превращения дибромэтановой кислоты в монобромоксаянтарную при различных температурах (t).

t	K	t	K
15°	0,0967	89°	0,0156
40°	0,0863	101°	0,0318

Вычислить теплоту активации этой реакции и найти константу скорости при 25°.

2. КИНЕТИКА ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

Кинетика реакций, протекающих в гетерогенных системах, с теоретической стороны изучена очень недостаточно. Сравнительно более полно исследовано течение процессов растворения твердых тел, как происходящих без изменения химической природы растворяющегося вещества, например растворение бензойной кислоты в воде, так и сопровождающихся химической реакцией, как это имеет место хотя бы при растворении металла в кислоте.

Скорость растворения в основном определяется скоростью диффузии. Обычно изучение кинетики растворения твердых тел ведется при постоянном и равномерном перемешивании раствора. В этих условиях твердое тело окружено тонким слоем насыщенного раствора, за пределами которого концентрация всюду одинакова. Обозначим толщину этой пленки, окружающей твердое тело, через δ , концентрацию в ней — C_s , концентрацию в остальном растворе — C ; количество вещества, растворившегося за время Δt , через Δx ; величину поверхности раздела фаз через S . Тогда согласно закону диффузии:

$$\frac{t}{\Delta} = \frac{K_D S (C_s - C)}{\delta}, \quad (25)$$

¹ Реакция эта является одним из сравнительно редких примеров уменьшения скорости процесса с повышением температуры. Предположительное объяснение этого факта см. Этгерт, стр. 566.

² Толщина насыщенного слоя (δ), повидимому, меняется в зависимости от скорости перемешивания. Обычно она достигает нескольких десятков микронов.

где $\frac{\Delta x}{\Delta t}$ — количество вещества, растворившееся за единицу времени, а K_D — коэффициент диффузии¹. Разделив обе части равенства на V — объем жидкой фазы — и заметив, что $\frac{\Delta x}{V}$ не что иное, как прирост концентрации растворенного вещества (ΔC), получаем:

$$\frac{\Delta C}{\Delta t} = \frac{K_D S (C_s - C)}{V \cdot \delta}, \quad (26)$$

где $(C_s - C)$ — среднее значение за время Δt .

Перейдя к пределу, находим, что истинная скорость растворения в данный момент:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{K_D S (C_s - C)}{V \delta}, \quad (27)$$

где $(C_s - C)$ уже относится к данному моменту.

На основании выражения (27) можно сказать, что скорость растворения в данный момент пропорциональна тому количеству вещества, которое еще может раствориться в единице объема раствора, т. е. $(C_s - C)$.

Если поверхность соприкосновения фаз (S), объем жидкой фазы (V) и скорость перемешивания по мере растворения не меняются, то

$$\frac{K_D S}{V \delta} = \text{const} = K$$

и уравнение (27) принимает вид:

$$\frac{dC}{dt} = K (C_s - C). \quad (27')$$

Интегрирование уравнения (27') в пределах от 0 до t приводит к выражению:

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_s}{C_s - C}, \quad (28)$$

а в пределах от t_1 до t_2 к соотношению:

$$K = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \lg \frac{C_s - C_1}{C_s - C_2}, \quad (29)$$

где C_1 и C_2 — концентрации растворенного вещества, соответствующие моментам t_1 и t_2 . Таким образом при указанных условиях, как легко убедиться на основании уравнений (27'), (28) и (29), растворение протекает как мономолекулярная реакция.

Так как при растворении металла в кислоте скорость растворе-

¹ Коэффициент диффузии (K_D) численно равен количеству вещества, которое проходит в единицу времени через поперечное сечение в 1 см^2 при градиенте концентрации равном единице (т. е. если разница концентраций в двух слоях, отстоящих друг от друга на 1 см , равна единице).

ния пропорциональна наличной концентрации кислоты, то разность $(C_s - C)$ в выражениях (27), (27'), (28) и (29) следует заменить $(C_0 - C_x)$, где C_0 — начальная концентрация кислоты, а C_x — уменьшение концентрации, происшедшее от начального до данного момента. Очевидно, что эта поправка к выражениям (27) — (29) распространяется на все аналогичные случаи растворения, сопровождающиеся изменением химической природы вещества, переходящего в раствор.

Подробнее см. Раковский, § 23—26. Эггерт, стр. 571—577.

Пример I. Растворимость $PbCl_2$ в воде при 25° равна 38,66 миллимоля на 1 л. В течение 10,5 мин. при постоянной скорости вращения и постоянной поверхности в постоянном объеме, равном 1 л, растворилось 6,14 миллимоля, а за 1 час в тех же самых условиях — 24,58 миллимоля. Определив среднюю величину константы скорости растворения $PbCl_2$, найти время, необходимое, чтобы насыщение раствора хлористым свинцом достигло 90%.

Решение. Подсчитываем сначала K по уравнению (28):

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_s}{C_s - C}.$$

Подставив вместо t 10,5 мин. и заменив C_s через 38,66 и C через 6,14, находим:

$$K' = \frac{2,303}{10,5} \lg \frac{38,66}{38,66 - 6,14} = 0,01646.$$

Во втором случае $t = 60$, $C = 24,58$ и, следовательно:

$$K'' = \frac{2,303}{60} \lg \frac{38,66}{38,66 - 24,58} = 0,01691;$$

откуда

$$K_{\text{ср.}} = 0,01669.$$

Решив уравнение (28) относительно t , подставив вместо K 0,01669 и заменив C через 0,9 C_s , получаем:

$$t = \frac{2,303}{0,01669} \lg \frac{C_s}{C_s - 0,9 C_s} = \frac{2,303}{0,01669} \lg 10 = 137,9 \text{ мин.},$$

или 2 ч. 18 мин.

Пример II. Кусок мрамора, имеющий постоянную поверхность, растворяется в 1 л 1N HCl, причем в течение первой минуты скорость растворения равна 5 г в мин. Перемешивание раствора происходит с постоянной скоростью. Определить, какой объем CO_2 (измеренный при нормальных условиях) выделится в течение 20 мин., а также сколько времени потребуется, чтобы такой же объем газа выделился при погружении идентичного куска мрамора в 2 л той же самой кислоты.

Решение. Вычислим предварительно, насколько уменьшится концентрация кислоты после того, как в ней растворится 5 г мрамора.

мора. Молекулярный вес мрамора (CaCO_3) равен 100, а эквивалентный 50; следовательно, на растворение 5 г мрамора ($\frac{5}{50} = 0,1$ эквивалента) потребуется 0,1 эквивалента HCl .

Заменив в уравнении (28) C_s через C_0 и C через C_x , получим:

$$K = \frac{2,303}{t} \lg \frac{C_0}{C_0 - C_x}.$$

Приняв $C_0 = 1$, $C_x = 0,1$ и $t = 1$, находим:

$$K = \frac{2,303}{1} \lg \frac{1}{1 - 0,1} = 0,1054.$$

K можно найти, что будет практически менее точно, и при помощи дифференциального уравнения (27), придав ему вид:

$$\frac{dC}{dt} = K(C_0 - C_x),$$

где $K = \frac{K_p S}{V_0}$ и $C_0 - C_x$ поставлено вместо $(C_s - C)$. Находим K :

$$K = \frac{\frac{dC}{dt}}{C_0 - C_x}.$$

Средняя скорость $\left(\frac{\Delta C}{\Delta t}\right)$ за первую минуту равна 0,1 эквивалента в 1 мин. Эта средняя скорость близка к истинной $\left(\frac{dC}{dt}\right)$, соответствующей 30-й секунде с начала растворения; C_x по истечении 30 сек. можно принять равным 0,05. Тогда

$$K = \frac{0,1}{1 - 0,05} = 0,1052.$$

Воспользовавшись найденным значением K , определяем, какое количество кислоты будет израсходовано на растворение мрамора в течение 20 мин.:

$$0,1054 = \frac{2,303}{20} \lg \frac{1}{1 - C_x}$$

$$\lg(1 - C_x) = - \frac{0,1054 \cdot 20}{2,303};$$

$$C_x = 0,8787.$$

Так как кислоты израсходуется 0,8787 эквивалента, то столько же эквивалентов выделится и CO_2 . Один эквивалент CO_2 (22 г) при нормальных условиях занимает объем 11,2 л, а 0,8787 займут $11,2 \cdot 0,8787 = 9,84$ л. Во втором случае объем кислоты в 2 раза больше, поэтому при растворении такого же количества мрамора концентрация упадет только на $\frac{0,8787}{2} = 0,4393$. Величина K также

изменится. Действительно через K мы обозначили выражение: $\frac{K_D S}{V \cdot \delta}$; K_D , S и δ по сравнению с первым опытом не изменились, а V увеличилось вдвое. Обозначив новое значение K через K_1 , получаем:

$$K_1 = \frac{0,1054}{2} = 0,0527.$$

Находим t :

$$t = \frac{2,303}{0,0527} \lg \frac{1}{1 - 0,4893} = 10,98 \text{ мин.}$$

Пример III. Сплавленная бензойная кислота, имеющая поверхность, равную 18 см^2 , погружена в воду, перемешиваемую с постоянной скоростью. Через известные промежутки времени из раствора отбирались пробы в 20 см^3 и титрованием определялась концентрация бензойной кислоты (в миллимолях на литр). Допуская, что толщина поверхностной пленки (δ) в этих условиях оставалась постоянной, определить среднее значение константы: $\bar{K} = \frac{K_D \cdot S}{\delta}$ и толщину поверхностного слоя (в μ). Концентрация насыщенного раствора бензойной кислоты при температуре опыта равна $24,3$ миллимоля на литр. Коэффициент диффузии $K_D = 0,75$. Он показывает, сколько граммов бензойной кислоты продиффундирует через площадь в 1 см^2 в течение 1 суток, если разница концентраций между слоями, отстоящими на 1 см , равна 1.

Результаты титрований приведены в таблице.

Промежуток времени между взятием проб (в мин.)	Концентрация раствора до и после взятия пробы (в миллимолях на литр)	Объем жидкой фазы (в см^3)
12	0,75	1020
15	2,05	1000
13,3	3,75	680
	5,05	

Решение. Согласно уравнению (29)

$$\bar{K} = \frac{K_D S}{\delta} = \frac{V \cdot 2,303}{t_2 - t_1} \lg \frac{C_s - C_1}{C_s - C_2}.$$

Находим $\bar{K}$ по данным для первого интервала:

$$\bar{K} = \frac{1020 \cdot 2,303}{12} \lg \frac{24,3 - 0,75}{24,3 - 2,05} = 4,812.$$

Аналогично вычисляем $\bar{K}''$ и $\bar{K}'''$ для второго и третьего интервалов:

$$\bar{K}'' = \frac{1000 \cdot 2,303}{15} \lg \frac{24,3 - 2,05}{24,3 - 3,75} = 5,297;$$

$$\bar{K}''' = \frac{980 \cdot 2,303}{13,3} \lg \frac{24,3 - 3,75}{24,3 - 5,05} = 4,833; \bar{K}_{cp} = 4,981.$$

Находим δ из равенства:

$$\bar{K} = \frac{K_D S}{\delta}.$$

Так как при определении $\bar{K}$ время выражалось в минутах, а K_D дано в днях, то, уменьшая K_D в 1440 раз ($60 \cdot 24$) и вместо S подставляя его значение, равное 18 см^2 , получаем:

$$\delta = \frac{0,75 \cdot 18}{1440 \cdot 4,981} = 0,00188 \text{ см} \approx 19 \mu.$$

Задачи для решения

Серия XXV

1. Результаты исследования скорости растворения алебаstra (CaSO_4) в воде при 25° приведены в таблице.

№ опыта	Время в час	Концентрация (в % на 50 см ³ раствора)
I	0	0,0004
	0,083	0,0274
	0,167	0,0492
	0,200	0,0566
II	0	0,0270
	0,083	0,0480
	0,167	0,0632
	0,250	0,0736

Скорость перемешивания была постоянной (2285 оборотов в мин.). Объем жидкой фазы равен 1 л. Концентрация насыщенного раствора при 25° равна 0,1047 г в 50 см³ раствора. Поверхность алебаstra сохранялась неизменной. Найти значение константы

$K = \frac{K_D S}{V \delta}$ при указанных условиях.

2. Воспользовавшись данными предыдущей задачи, найти толщину поверхностного слоя вокруг CaSO_4 , имея в виду, что $K_D = 1,45$ (время дано в сутках), а поверхность алебаstra $S = 31,55 \text{ см}^2$.

3. Какой простейший вид можно придать выражению (27):

1) если объем системы очень велик и не изменяется во время опыта, а δ также сохраняет свое значение; 2) если S и δ постоянны.

4. Медный шар вращается в азотной кислоте и время от времени взвешивается. В течение первой секунды вес уменьшается с 4,3465 до 4,0463 г, в течение второй — с 4,0463 до 3,7673 г. Средняя поверхность за эти интервалы времени была соответственно равна 289,93 и 276,40 см².

Имея в виду, что объем кислоты очень велик и концентрация ее остается практически постоянной, найти, сколько граммов растворится в течение 6-й секунды, если средняя поверхность в это время будет равна 225,15 см².

5. Скорость растворения куска мрамора с постоянной поверхностью, погруженного в 1 N HCl, была равна 0,091 миллиэквивалента в секунду в тот момент, когда титр кислоты понизился на $\frac{1}{4}$ его первоначального значения. Сколько времени потребовалось, чтобы произошло такое падение концентрации?

за
сс
н
сс
в
ви

и

н
н
д
о
—
о
в

т

т

т

т

т

т

ГЛАВА VIII

РАЗБАВЛЕННЫЕ РАСТВОРЫ

1. ОСМОТИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ

Осмотическое давление разбавленных растворов подчиняется законам, совершенно аналогичным законам идеального газового состояния. Соотношения: (1), (3), (5), (8—12), (15), (19), приведенные в гл. I для веществ, находящихся в идеальном газовом состоянии, целиком приложимы и к разбавленным растворам, если в них заменить газовое давление осмотическим. Так, например, выражения (8) и (10) принимают вид:

$$\frac{\pi_1 v_1}{T_1} = \frac{\pi_2 v_2}{T_2} \quad (1)$$

и

$$\pi v = nRT. \quad (2)$$

Здесь π — осмотическое давление, T — абсолютная температура, n — число молей растворенного вещества, v — объем раствора, R — константа, численное значение которой то же самое, что и для газов (0,082 л-ат, 1,985 кал, $8,31 \cdot 10^7$ эргов на градус для одного моля). Разделив обе части уравнения (2) на v и заменив $\frac{n}{v}$ через c (концентрацию раствора), получим соотношение (3), очень удобное для вычисления осмотического давления в разбавленных растворах:

$$\pi = cRT. \quad (3)$$

Когда растворенное вещество диссоциирует или ассоциирует, то соотношения (2) и (3) принимают вид:

$$\pi v = i n R T \quad (4)$$

и

$$\pi = i c R T, \quad (5)$$

где

$$i = \frac{N_1}{N}.$$

Под N подразумевается общее число молекул, заключенное в данном весовом количестве вещества, а под N_1 — число отдельных частиц (пористых молекул, ассоциированных молекул, ионов), образовавшихся при растворении той же навески.

В случае диссоциации $i > 1$, при ассоциации $i < 1$. Связь между i и α (степенью диссоциации) дается выражениями (17) и (18), приведенными в гл. I.

По современным воззрениям различие, которое наблюдается у растворов электролитов и неэлектролитов в осмотическом давлении и, как следствие этого, в упругостях пара, точках кипения и замерзания, только в случае слабых электролитов может быть объяснено увеличением числа частиц вследствие диссоциации. У сильных же электролитов величина осмотического давления определяется как наличием числом частиц, так и теми электростатическими силами, с которыми действуют ионы растворенного вещества друг на друга и на молекулы растворителя. Предполагается, что сильные электролиты при всех концентрациях очень сильно, или даже полностью, диссоциированы и что при разбавлении свойства этих растворов изменяются главным образом не благодаря изменению степени диссоциации, а потому, что расстояния между ионами увеличиваются и их электростатическое воздействие друг на друга ослабевает.

Так как электростатические силы, действующие в растворах сильных электролитов, оказывают различное влияние на осмотическое давление, электропроводность, каталитическое действие раствора, то для сильных электролитов вводят вместо степеней диссоциации ряд новых понятий: коэффициент электропроводности (f_λ), осмотический коэффициент (f_π), коэффициент активности (f_a).

Под этими коэффициентами принимаются факторы, на которые нужно умножить соответственно электропроводность (λ_∞), осмотическое давление (π_0), общую концентрацию ионов (c_0) раствора, которыми он обладал бы при условии полной диссоциации и отсутствия электростатических взаимодействий внутри него, чтобы получить действительное осмотическое давление (π), электропроводность (λ) и активную концентрацию (c) данного раствора.

Математически это выразится следующими соотношениями:

$$\lambda = f_\lambda \cdot \lambda_\infty; \quad \pi = f_\pi \pi_0; \quad c = f_a c_0.$$

По отношению к сильным электролитам можно сохранить понятие кажущейся степени диссоциации $\alpha_{\text{каж.}}$, которая показывает, какой степени диссоциации должен бы обладать сильный электролит в растворе, чтобы обнаружить данную электропроводность, осмотическое давление или активность, если бы электростатические взаимодействия внутри раствора отсутствовали. Понятие кажущейся степени диссоциации имеет чисто фиктивный характер. Для подсчета кажущейся степени диссоциации пользуются уже указанными выше соотношениями (4), (5) и формулами (17), (18) гл. I. Если $\alpha_{\text{каж.}}$ вычислялось на основании данных по электропроводности или общехимической активности, то $\alpha_{\text{каж.}}$ численно равно соответственно f_λ или f_a .

Подробнее см.: Эггерт, стр. 270—274; 433—441; 475—480. Эйкен, § 118—121 и 128—129. Бродский, том I, стр. 138—145, 183—188.

Пример I. При 30° осмотическое давление раствора, содержащего 0,184 г мочевины в 100 см³ воды, равно 56 см рт. ст. Вычислить молекулярный вес мочевины в воде.

Решение. Заменяя в уравнении (13) (гл. I) p на π , получаем:

$$M = \frac{gRT}{\pi v}$$

Подставив вместо R 0,082 и приняв $g = 0,184$, $T = 303^\circ$, $\pi = \frac{56}{76}$ (в атмосферах) и $v = 0,1$ (в литрах), находим:

$$M = \frac{0,184 \cdot 0,082 \cdot 303 \cdot 76}{56 \cdot 0,1} = 62,03.$$

Табличное значение равно 60,05.

Пример II. Раствор, содержащий 0,8718 моля тростникового сахара в 1 л при 18°, изоосмотичен¹ с раствором хлористого натрия, содержащим 29,232 г соли в 1 л раствора. Определить кажущуюся степень диссоциации и осмотический коэффициент раствора хлористого натрия.

Решение. Осмотическое давление сахара можно подсчитать по формуле (3), а хлористого натрия, как вещества диссоциирующего в растворе, по формуле (5).

Заменяя концентрации этих веществ их числовыми значениями, получаем:

$$\text{для раствора сахара } \pi_1 = 0,8718 RT,$$

$$\text{для раствора NaCl } \pi_2 = i \frac{29,232}{58,46} RT,$$

где 58,46 — молекулярный вес хлористого натрия.

Так как по условию задачи эти два раствора изоосмотичны, то

$$0,8718 RT = i \frac{29,232}{58,46} RT.$$

Сократив на RT , получаем:

$$0,8718 = i \frac{29,232}{58,46}.$$

Вследствие того что NaCl распадается при диссоциации на 2 иона,

$$i = 1 + \alpha.$$

Следовательно:

$$\alpha = \frac{0,8718 \cdot 58,46}{29,232} - 1 = 0,742,$$

или 74,2%.

Теперь вычислим осмотическое давление раствора NaCl. Так как оно равно осмотическому давлению сахара, то искомая величина:

$$\pi_1 = 0,8718 \cdot 0,082 \cdot 291 = 20,8 \text{ ат.}$$

¹ Т. е. имеет равное осмотическое давление.

При условии полной диссоциации и отсутствия электростатических взаимодействий между ионами раствор хлористого натрия должен бы обладать при той же температуре осмотическим давлением:

$$\pi = 2 \cdot \frac{29,232}{58,46} \cdot 0,082 \cdot 291 = 23,86 \text{ ат.}$$

Следовательно, осмотический коэффициент данного раствора хлористого натрия:

$$f_0 = \frac{20,8}{23,86} = 0,8718.$$

Пример III. Осмотическое давление крови при нормальной температуре человеческого тела (37°) равно 8 ат. Вычислить, какова должна быть концентрация (в весовых процентах) физиологического раствора NaCl, применяемого для подкожного вливания, если раствор этот должен быть изоосмотичен с кровью. Кажущуюся степень диссоциации хлористого натрия принять равной 1.

Решение. Воспользовавшись уравнением (5) и приняв

$$i = 1 + \alpha = 2,$$

находим:

$$c = \frac{\pi}{iRT} = \frac{8}{2 \cdot 0,082 \cdot 310} = 0,1573 \text{ мол/л,}$$

что составляет 9,2 г, или около 0,9%.

Задачи для решения

Серия XXVI

1. При 7° осмотическое давление тростникового сахара равно 160 мм рт. ст. Каково будет давление, если раствор разбавить в 2 раза, а температуру его повысить до 27° ?

2. Сколько граммов глицерина следует растворить в 500 см³ воды, чтобы осмотическое давление этого раствора при 18° было равно 3 ат?

3. При $21,8^\circ$ осмотическое давление раствора тростникового сахара, содержащего 68,4 г его на 1 л, равно 4,81 ат. Определить числовое значение константы R в $\frac{\text{л-ат}}{\text{град}}$.

4. Осмотическое давление 1 моля бромистого калия, растворенного в 8 л воды, равно 5,56 ат при 25° . Вычислить осмотический коэффициент и кажущуюся степень диссоциации бромистого калия в растворе.

5. Какова должна быть концентрация раствора глюкозы, чтобы раствор этот был при 18° изоосмотичен с раствором, содержащим $0,5 \frac{\text{мол}}{\text{л}}$ хлористого кальция, если кажущаяся степень диссоциации последнего при указанной температуре равна 65,4%?

6. Гемоглобин, растворенный в воде, образует коллоидный раствор. Коллоидные частицы гемоглобина в противоположность ча-

стицам большинства коллоидных растворов представляют не комплексы молекул, а отдельные молекулы, обладающие огромным молекулярным весом. Осмотическое давление раствора гемоглобина в воде, содержащего 32 г/л, при 17° равно 44,69 см водяного столба. Найти молекулярный вес гемоглобина.

7. В 1 л морской воды, если пренебречь солями, находящимися в очень незначительных количествах, в среднем содержится (в граммах):

хлористого натрия	27,2
хлористого магния	3,4
сернокислого магния	2,3
сернокислого кальция	1,3
хлористого калия	0,6

Считая, что кажущаяся степень диссоциации всех этих солей равна единице, вычислить осмотическое давление морской воды при 18°.

2. УПРУГОСТЬ ПАРА РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ. ЗАКОН РАУЛЯ

Упругость пара данного вещества при растворении в нем другого вещества всегда понижается. В том случае, если концентрация растворенного вещества незначительна, то понижение упругости пара происходит согласно закону Рауля:

Относительное понижение упругости пара растворителя равно отношению числа молей растворенного вещества к сумме числа молей растворителя и растворенного вещества:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N + n} \quad (6_1)$$

или

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{n}{N + n}, \quad (6_2)$$

где p_0 — упругость пара чистого растворителя, p — упругость пара растворителя над раствором данной концентрации, $\Delta p = p_0 - p$, $\frac{\Delta p}{p_0}$ — относительное понижение упругости пара, n — число молей растворенного вещества и N — число молей растворителя ¹.

Из соотношения (6₂) путем составления производной пропорции находим:

$$\frac{\Delta p}{p_0 - \Delta p} = \frac{n}{N + n - n}$$

или

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N}. \quad (7)$$

¹ Под N всегда понимается число молей растворителя в парообразном состоянии, которое для ассоциирующих жидкостей отличается от числа молей в жидком состоянии.

Это выражение для некоторых расчетов удобнее, чем (6₁ и 6₂). Для очень разбавленных растворов n по сравнению с N весьма мало, а поэтому им в знаменателе можно пренебречь, и тогда соотношение (6₂) переходит в (8):

$$\frac{\Delta p}{p_0} \approx \frac{n}{N}. \quad (8)$$

В случае растворов нелетучих и малолетучих веществ, к которым обычно и применяется закон Рауля, p в приведенных выше формулах равно упругости пара раствора.

Заменяя в формулах (6₂), (7) и (8) n и N их значениями, соответственно равными $\frac{g}{m}$ и $\frac{G}{M}$, где g и G — навески растворенного вещества и растворителя, а m и M — их молекулярные веса, получим:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{\frac{g}{m}}{\frac{G}{M} + \frac{g}{m}} = \frac{gM}{gM + Gm}; \quad (9)$$

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{gM}{Gm}; \quad (10)$$

$$\frac{\Delta p}{p_0} \approx \frac{gM}{Gm}. \quad (11)$$

В случае диссоциации или ассоциации молекул растворенного вещества, n во всех формулах заменяется произведением in , и выражения (6₂), (7) и (8) принимают вид:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{in}{N + in}; \quad (12)$$

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{in}{N}; \quad (13)$$

$$\frac{\Delta p}{p_0} \approx \frac{in}{N}. \quad (14)$$

Значение i и связь его со степенью диссоциации указаны на стр. 203—204. Приведенные там указания по поводу сильных электролитов должны быть приняты во внимание и при пользовании законом Рауля.

Соотношение между осмотическим давлением раствора и понижением упругости пара растворителя принимает наиболее простую форму в случае очень сильно разбавленных растворов. Для осмотического давления мы имеем выражение (3):

$$\pi = cRT = \frac{n}{v} RT,$$

где n — число молей растворенного вещества, v — объем раствора,

который для сильно разбавленного раствора можно принять равным объему растворителя. По тем же соображениям:

$$v = \frac{G}{d},$$

где G — вес растворителя, d — его плотность. Заменяв G через NM , где N — число молей растворителя, а M — его молекулярный вес, получим:

$$v = \frac{NM}{d}.$$

Подставив это выражение в (3), имеем:

$$\pi = \frac{nd}{NV} \cdot RT.$$

Заменяв $\frac{n}{N}$ его значением из (8), находим окончательно:

$$\pi = \frac{\Delta p d R T}{p_0 M}. \quad (15)$$

Если d выражено в $г/см^3$, то значение R надо взять в $\frac{см^3 \cdot ат}{град}$ ($= 82,08$) и тогда π получится в атмосферах.

Подробнее см.: Эггерт, стр. 267—269 и 278—280; Эйкен, § 125; Паррингтон—Раковский, § 53; Бродский, том I, стр. 145—148.

Пример I. Вычислить упругость пара 3%-ного раствора анилина в этиловом эфире при 20° . Упругость пара чистого эфира при этой температуре равна 442,4 мм.

Решение. Решив уравнение (6₁):

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N + n}$$

относительно p , находим:

$$p = \frac{p_0 N}{N + n}.$$

Так как раствор 3%-ный, то следовательно он состоит из 3 г анилина и 97 г эфира, или из $\frac{3}{93,06} = n$ молей анилина и $\frac{97}{74} = N$ молей эфира (93,06 и 74 — молекулярные веса анилина и эфира). Подставив в правой части вместо N , n и p_0 их значения, получаем:

$$p = \frac{442,4 \cdot \frac{97}{74}}{\frac{97}{74} + \frac{3}{93,06}},$$

откуда $p = 431,8$ мм и $\Delta p = 10,6$ мм.

Пример II. Упругость пара чистого ацетона при 20° равна 179,6 мм. Упругость пара раствора камфоры в ацетоне, содержа-

щего 2,5 г камфоры на 100 г ацетона, при той же температуре равна 177,9 мм. Найти молекулярный вес камфоры.

Решение. Так как упругость пара раствора известна, то для решения задачи удобнее воспользоваться выражением (10):

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{gM}{Gm},$$

откуда:

$$m = \frac{gMp}{\Delta p G}.$$

Подставив числовые значения: $g = 2,5$ г, $M = 58$, $p = 177,9$ мм, $\Delta p = 1,7$ мм, $G = 100$ г, находим молекулярный вес камфоры:

$$m = \frac{2,5 \cdot 58 \cdot 177,9}{1,7 \cdot 100} = 151,7.$$

Табличное значение равно 152,13.

Пример III. Как велико атмосферное давление, если 0,1 N раствор хлористого натрия кипит при 99,5°. Кажущаяся степень диссоциации хлористого натрия в 0,1 N растворе равна 84,4%. Упругость насыщенного пара чистой воды при 99,5° равна 746,5 мм.

Решение. Так как раствор чрезвычайно разбавленный, то для расчета можно применить формулу (14):

$$\frac{\Delta p}{p_0} \approx \frac{in}{N},$$

откуда

$$p \approx \frac{p_0(N - in)}{N}.$$

Подставив вместо p_0 746,5 мм, вместо N $\frac{1000}{18}$, вместо n 0,1 и вместо i 1,844, находим, что p равно 743,9 мм.

Таким образом упругость 0,1 N раствора NaCl при 99,5° равна 743,9 мм, а так как указанная температура является точкой кипения его, то очевидно и атмосферное давление равно 743,9 мм.

Пример IV. При 0° упругость пара воды равна 4,580 мм, а упругость пара слабого раствора сахара 4,540 мм. Вычислить осмотическое давление этого раствора при 60°.

Решение. Воспользовавшись соотношением (15):

$$\pi = \frac{\Delta p \cdot d \cdot R \cdot T}{p_0 \cdot M}$$

и приняв

$$\Delta p = 0,04 \text{ мм (4,58 — 4,54), } d = 1, R = 82,03 \frac{\text{см}^3 \cdot \text{атм}}{\text{град}},$$

$$T = 333^\circ, p_0 = 4,58 \text{ мм, } M = 18,$$

получаем:

$$\pi = \frac{0,04 \cdot 1 \cdot 82,03 \cdot 333}{4,58 \cdot 18} = 13,25 \text{ ат.}$$

Пример V. Упругость пара воды в интервале температур от 75 до 105° приведена в таблице:

Температура . .	75°	80°	85°	90°	95°	100°	105°
Упругость пара в мм рт. ст. .	289,1	355,1	433,6	525,7	633,9	760	906,1

В пределах тех же температур вычертить кривую упругости пара 7,5%-ного раствора хлористого калия. При помощи кривой определить, при какой температуре раствор закипит, если атмосферное давление 770 мм. Кажущуюся степень диссоциации KCl в 7,5%-ном растворе в пределах указанных температур можно считать постоянной и равной 75,6%.

Решение. Из уравнения (12):

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{in}{N + in}$$

находим значение p :

$$p = p_0 \frac{N}{N + in}$$

Таким образом, чтобы найти упругость пара данного раствора при любой температуре, надо упругость пара воды при этой температуре (p_0) умножить на постоянный множитель $\frac{N}{N + in}$. Имея в виду, что в 100 г раствора содержится 7,5 г KCl и 92,5 г воды, подставляем вместо N $\frac{92,5}{18}$ и вместо in $1,756 \cdot \frac{7,5}{74,56}$ (74,56 — молекулярный вес KCl) и получаем:

$$\frac{N}{N + in} = \frac{\frac{92,5}{18}}{\frac{92,5}{18} + 1,756 \cdot \frac{7,5}{74,56}} = 0,9665.$$

Следовательно, связь между упругостью пара 7,5%-ного раствора KCl и упругостью пара воды при той же температуре выражается следующим уравнением:

$$p = 0,9665 p_0.$$

Умножая на найденный коэффициент данные, приведенные в таблице, получаем для упругости пара 7,5%-ного раствора KCl следующие значения:

t°	75°	80°	85°	90°	95°	100°	105°
p	279,5	343,2	419,1	508,3	612,7	733,5	875,6 мм

Приняв масштаб: 1 мм = 4 мм давления и 1 мм = $\frac{1}{4}$ градуса, откладываем на оси абсцисс температуры, а на оси ординат — упругость пара. Полученная кривая в уменьшенном виде изображена на рис. 34. По условию задачи требуется узнать температуру кипения раствора под давлением 770 мм, т. е. найти температуру, при которой упругость пара раствора равна 770 мм. Проведя через

ординату 770 прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с кривой упругости пара и опустив из точки пересечения перпендикуляр на ось абсцисс, находим, что $t = 101,25^\circ$.

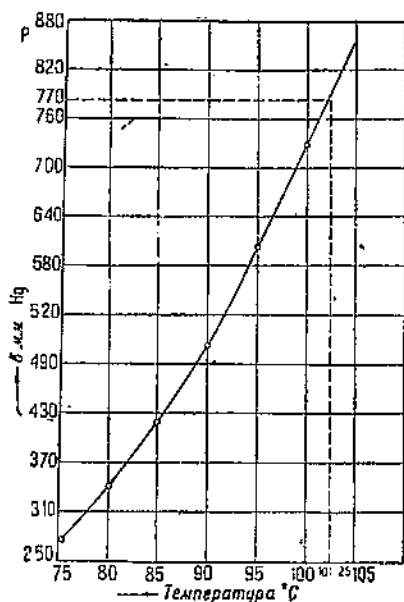


Рис. 34.

Задачи для решения

Серия XXVII

1. Упругость пара воды при 40° равна 55,32 мм. Вычислить при той же температуре упругость пара раствора, содержащего 9,206 г глицерина на 360 г воды.

2. При 25° упругость пара воды равна 23,76 мм. На сколько понизится указанная величина, если в 180 г воды растворить 6 г мочевины?

3. Упругость пара раствора, содержащего 6,69 г $\text{Ca}(\text{N}_3)_2$ в 100 г воды, равна 746,9 мм при 100° . Вычислить кажущуюся степень диссоциации соли.

4. 7,5%-ный раствор хлористого калия в воде кипит под нормальным атмосферным давлением (760 мм) при 101° . Найти коэффициент i Вант-Гоффа. Упругость пара воды при 101° равна 787,5 мм.

5. Вычислить при 100° упругость пара водных 1%-ных растворов: 1) мочевины, 2) тростникового сахара, 3) хлористого натрия, приняв, что первые два вещества имеют нормальный молекулярный вес, а кажущаяся степень диссоциации для NaCl равна 1.

6. Каково отношение упругостей пара двух растворов, содержащих соответственно 1 и 0,36 моля серной кислоты на 1000 г воды, если среднее значение коэффициента i для H_2SO_4 в пределах указанных концентраций равно 2,22?

7. Упругость пара эфира при 20° равна 442 мм, а упругость пара раствора, содержащего 6,1 г бензойной кислоты в 50 г эфира, 411 мм, при той же температуре. Найти молекулярный вес бензойной кислоты в эфире и вычислить относительную ошибку опыта (в процентах) по сравнению с табличной величиной.

8. Упругость пара ртути над амальгамой, содержащей 1,142 г олова, растворенного в 100 г ртути, равна 754,1 мм, а упругость пара над чистой ртутью при той же температуре 768,8 мм. Вычислить молекулярный вес олова, растворенного в ртути.

9. Упругость пара раствора, содержащего 2,21 г CaCl_2 на 100 г воды, при 20° равна 17,41 мм, а упругость пара воды при той же температуре 17,54 мм. Вычислить кажущийся молекулярный вес и кажущуюся степень диссоциации CaCl_2 .

10. Микрометод определения молекулярного веса по понижению упругости пара заключается в следующем. В капилляр помещают

каплю раствора вещества с известным молекулярным весом и рядом с ней, отделяя небольшим пузырьком воздуха, каплю раствора вещества, молекулярный вес которого определяется. Растворитель в обоих случаях должен быть один и тот же. Если упругость пара этих двух растворов различна, то длина обеих капель будет изменяться, что можно легко обнаружить, наблюдая их под микроскопом. Систематически изменяя концентрацию раствора, служащего для сравнения, добиваются практического равенства упругостей пара обоих растворов. При помощи описанного метода было найдено, что раствор, содержащий 1,5 г гликозола в 100 г воды, имеет такую же упругость пара, как 6,35%-ный раствор тростникового сахара. Молекулярный вес сахара 342 г. Определить молекулярный вес гликозола.

11. Какова должна быть концентрация (выраженная в весовых процентах) водного раствора глицерина, чтобы упругость пара этого раствора была равна упругости пара раствора, содержащего 8,49 г NaNO_3 в 1000 г воды? Кажущаяся степень диссоциации NaNO_3 в указанном растворе равна 64,9%.

12. Значительно раньше Рауля (1888 г.), Бабо (1846 г.) был установлен следующий закон: „Упругость пара раствора малолетучего вещества определенной концентрации при любой температуре составляет один и тот же процент от упругости пара растворителя, при той же температуре“. Вюльнером же (в 1856 г.) было найдено, что относительное понижение упругости пара растворителя, вызванное растворением в нем малолетучего вещества, прямо пропорционально весу растворенного вещества, приходящемуся на определенное количество растворителя.

Показать, что оба эти закона вытекают из закона Рауля.

13. Как велико атмосферное давление, если раствор, содержащий 8,11 г хлористого калия на 100 г воды, кипит при 100,4°? Упругость насыщенного пара воды при этой температуре 770,9. Кажущаяся степень диссоциации хлористого калия в растворе указанной концентрации 75,6%.

14. Осмотическое давление слабого раствора маннита при 10° равно 6,94 ат. Определить упругость пара этого раствора при той же температуре. Упругость пара чистой воды при 10° равна 9,209 мм. Плотность раствора принять равной единице.

15. Какова должна быть концентрация водных растворов тростникового сахара, глицерина, сернокислого натрия и медного купороса, чтобы их упругость пара была на 1% меньше упругости пара чистой воды при той же температуре. Принять, что кажущаяся степень диссоциации сернокислого натрия и медного купороса равна 1. Концентрации вычислить в граммах на 100 г воды.

16. Осмотическое давление слабого раствора глюкозы в воде при 10° равно 2,39 ат. Вычислить относительное понижение упругости пара этого раствора в процентах. Плотность раствора принять равной 1. Молекулярный вес глюкозы равен 180.

17. Вычислить, чему равно относительное понижение упругости пара (в процентах) раствора вещества с нормальным молекулярным весом, если концентрация раствора равна 1 моллю в литре.

18. Упругость пара эфира (p), выраженная в мм рт. ст., в интервале от 0 до 40° имеет следующие значения:

t	0°	10°	20°	30°	40°
p	184,9	291,8	442,4	647,9	921,2

В пределах указанных температур вычертить кривую упругости пара 5%-ного раствора анилина в эфире. При помощи полученной кривой определить, при какой температуре раствор будет кипеть под давлением 760 мм.

3. ТОЧКА КИПЕНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

Для разбавленных растворов нелетучих или малолетучих веществ Раулем было найдено, что превышение (ΔT) точки кипения раствора (T) над точкой кипения чистого растворителя (T_0) прямо пропорционально молекулярной концентрации растворенного вещества (C):

$$\Delta T = T - T_0 = E_s C, \quad (16)$$

где E_s — константа, так называемое „молекулярное повышение точки кипения“. Величина E_s зависит только от природы растворителя и выбранных единиц для выражения молекулярной концентрации, но не зависит от того, какое вещество растворено, если оно не ассоциирует и не диссоциирует в данном растворителе. Чтобы вскрыть физический смысл константы E_s , примем $C = 1$; тогда $E_s = \Delta T$. Следовательно E_s , молекулярное повышение точки кипения, равно экспериментально наблюдаемому повышению точки кипения раствора при концентрации его, равной единице.

При пользовании формулой (16) концентрация растворенного вещества обычно выражается в молях на 1000 г растворителя. Следовательно, если g граммов вещества с молекулярным весом m растворено в G граммах растворителя, то концентрация в молях на 1000 г:

$$C = \frac{1000 \cdot g}{G \cdot m}.$$

Заменив в выражении (16) C найденной величиной, получаем

$$\Delta T = \frac{E_s \cdot 1000 \cdot g}{Gm}. \quad (17)$$

Последним соотношением и пользуются в большинстве случаев при вычислениях¹.

¹ Иногда при пользовании формулой (16) концентрацию выражают в молях на 100 г, растворителя. Обозначив константу в этом случае E'_s вместо выражения (17), получим:

$$\Delta T = \frac{E'_s \cdot 100 \cdot g}{G \cdot m}.$$

Очевидно, что

$$E'_s = 10 E_s.$$

Если концентрация выражена, как обычно принято, в молях на литр раствора, то, обозначив плотность раствора через d , легко найти концентрацию в молях на 1000 г растворителя. Действительно, вес 1 л раствора, выраженный в граммах, равен 1000 d ; вес растворенного вещества равен g граммам; следовательно, вес растворителя G равен 1000 $d - g$. Подставив найденное значение G в выражение (17), получим:

$$\Delta T = \frac{E_s \cdot 1000 \cdot g}{(1000d - g)m} \quad (18)$$

Константа E_s для данного растворителя может быть найдена при помощи соотношения (17) путем наблюдения ΔT ряда растворов, для которых величины g , G и m известны. Из полученных значений для E_s берется среднее, которое и считается истинной величиной. E_s может быть также вычислено из найденного термодинамическим путем соотношения:

$$E_s = \frac{RT_0^2}{1000\lambda}, \quad (19)$$

где R — универсальная газовая константа, выраженная в калориях, T_0 — абсолютная температура кипения чистого растворителя, λ — скрытая теплота испарения растворителя, выраженная в кал/г.

Связь между осмотическим давлением (π) разбавленного раствора и повышением точки кипения (ΔT) дается соотношением¹:

$$\pi = d\lambda \frac{\Delta T}{T_0}, \quad (20)$$

где d — плотность раствора при температуре кипения (принимается равной плотности растворителя), T_0 — абсолютная температура кипения чистого растворителя, λ — его скрытая теплота испарения в кал/г.

Превышение точки кипения разбавленного раствора над точкой кипения чистого растворителя может быть также найдено по понижению упругости пара растворителя при помощи соотношения²:

$$\Delta T = \frac{\Delta p E_s 1000}{p_0 M}, \quad (21)$$

где все буквы в обычном значении; M — молекулярный вес растворителя.

В применении к растворам электролитов³ формулы (17) и (18) принимают следующий вид:

$$\Delta T = \frac{i E_s 1000 g}{G m} \quad (22)$$

и

$$\Delta T = \frac{i E_s 1000 g}{(1000d - g)m} \quad (23)$$

Подробнее см.: Эггерт, стр. 269 и 280—284; Эйкен, § 126; Парфитингтон-Рэковский, § 54; Бродский, том I, стр. 151—152.

¹ Вывод этого соотношения приведен в примере IV.

² См. пример V.

³ См. указания на стр. 203.

Пример I. Температура кипения чистого сероуглерода равна 46,200°. Раствор, содержащий 0,2096 г серы в 17,79 г сероуглерода, кипит при 46,307°, а раствор, содержащий 0,2170 г серы в 19,18 г сероуглерода, — при 46,304°.

Молекулярное повышение точки кипения сероуглерода (E_s) равно 2,37°. Сколько атомов содержится в молекуле серы, растворенной в CS_2 ?

Решение. Решаем уравнение (17) относительно m :

$$m = \frac{E_s 1000g}{G \Delta T}.$$

Приняв $E_s = 2,37^\circ$, $g = 0,2096$ г, $G = 17,79$ г, $\Delta T = 0,107^\circ$, находим:

$$m' = \frac{2,37 \cdot 1000 \cdot 0,2096}{17,79 \cdot 0,107} = 260,9.$$

Воспользовавшись данными второго опыта, получаем:

$$m'' = \frac{2,37 \cdot 1000 \cdot 0,2170}{19,18 \cdot 0,104} = 257,8.$$

Средний молекулярный вес серы, растворенной в сероуглероде, на основании этих двух опытов равен 259,8. Так как атомный вес серы равен 32, то очевидно молекула серы, растворенной в CS_2 , состоит из восьми атомов.

Пример II. Точка кипения раствора, содержащего 3,40 г хлористого бария на 100 г воды, равна 100,208°. Молекулярное повышение точки кипения воды равно 0,512°. Найти кажущуюся степень диссоциации хлористого бария.

Решение. Решив уравнение (22) относительно i , находим:

$$i = \frac{\Delta T G m}{E_s 1000g}.$$

Подставив вместо ΔT 0,208° и приняв $G = 100$, $m = 208,3$, $E_s = 0,512$ и $g = 3,40$, получим:

$$i = \frac{0,208 \cdot 100 \cdot 208,3}{0,512 \cdot 1000 \cdot 3,40} = 2,489.$$

Так как одна молекула хлористого бария диссоциирует на 3 иона, то $i = 1 + 2\alpha$; откуда:

$$\alpha = \frac{2,489 - 1}{2} = 0,745, \text{ или } 74,5\%.$$

Пример III. Температура кипения чистого бензола равна 80,000°, а раствора, содержащего 0,3020 г дифениламина в 30,14 г бензола, 80,155°. Скрытая теплота испарения бензола при точке его кипения равна 94,9 кал/г. Вычислить молекулярный вес дифениламина.

Решение. Предварительно вычисляем E_s для бензола по формуле (19):

$$E_s = \frac{RT_0^2}{1000\lambda}.$$

Подставив вместо R 1,985 кал/град, вместо T_0 353°K и вместо λ 94,9 кал/г и имея в виду, что в знаменателе 1000 г, получим:

$$E_s = \frac{1,985 \cdot 353^2}{1000 \cdot 94,9} = 2,61.$$

Зная E_s , находим m из уравнения (17):

$$m = \frac{E_s 1000g}{G \Delta T}.$$

Так как $j = 0,3020$, $G = 30,14$, $\Delta T = 0,155$, то

$$m = \frac{2,61 \cdot 1000 \cdot 0,3020}{30,14 \cdot 0,155} = 169,1.$$

Табличное значение равно 169,1.

Пример IV. Получив из выражений (3), (17) и (10):

$$\pi = cRT; \Delta T = \frac{E_s 1000g}{Gm}; \text{ и } E_s = \frac{RT_0^2}{1000\lambda}$$

соотношение (20), связывающее осмотическое давление с повышением точки кипения, вычислить осмотическое давление раствора сахара, точка кипения которого 100,120°. При этой температуре плотность воды равна 0,987 г/см³, а скрытая теплота ее испарения 539 кал/г.

Решение. Заменяя c в уравнении (3) его значением $\frac{g}{mv}$, где g — навеска растворенного вещества, m — его молекулярный вес и v — объем раствора, получаем:

$$\pi = \frac{g}{mv} RT. \quad (a)$$

В случае разбавленных растворов, к которым только строго и применимы все приведенные выше формулы, плотность раствора можно принять равной плотности чистого растворителя (d), а объем раствора — равным объему растворителя. Если вес растворителя G , то $v = \frac{G}{d}$. Заменяя v в (a) через $\frac{G}{d}$, получим:

$$\pi = \frac{gd}{mG} RT. \quad (b)$$

Затем, подставив значение E_s из (19) в (17), находим:

$$\Delta T = \frac{RT_0^2 g}{\lambda Gm}. \quad (c)$$

Разделив соотношение (b) на (c) и заметив, что $T = T_0$, после соответствующих сокращений получаем:

$$\frac{\pi}{\Delta T} = d \frac{\lambda}{T_0}.$$

Откуда

$$\pi = d\lambda \frac{\Delta T}{T_0^2}.$$

Приняв $d = 0,987$, $\lambda = 539$, $\Delta T = 0,120$ и $T_0 = 373$, находим:

$$\pi = 0,987 \cdot 539 \frac{0,120}{373^2} \cdot 41,29 = 7,07 \text{ ат.}$$

Примечание.

Так как d выражено в $г/см^3$, λ в $кал/г$, то π должно получиться в $кал/см^3$. Имея в виду, что $1 \text{ кал} = 41,29 \text{ см}^3\text{-ат}$, вводим этот множитель в правую часть уравнения и получаем π в ат.

Пример V. Получив соотношение, связывающее повышение точки кипения с понижением упругости пара (см. формулу 21), найти точку кипения раствора хлористого аммония, если упругость пара его при 100° равна $781,4 \text{ мм}$. E_s для воды равно $0,512^\circ$.

Решение. Разделив выражение (17):

$$\Delta T = \frac{E_s 1000g}{Gm}$$

на (11):

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{gM}{Gm}$$

и произведя сокращения, находим:

$$\frac{\Delta T p_0}{\Delta p} = \frac{E_s \cdot 1000}{M},$$

откуда и получаем соотношение (21):

$$\Delta T = \frac{\Delta p E_s \cdot 1000}{p_0 M}.$$

Приняв $\Delta p = 28,6 \text{ мм}$ ($760 - 781,4$), $E_s = 0,512^\circ$; $p_0 = 760$ и $M = 18$, получаем:

$$\Delta T = \frac{28,6 \cdot 0,512 \cdot 1000}{760 \cdot 18} = 1,07^\circ.$$

Следовательно раствор кипит при $101,07^\circ$.

Задачи для решения

Серия XXVIII

1. Точка кипения уксусной кислоты $118,000^\circ$, а раствора, содержащего $0,3027 \text{ г}$ антрацена в $28,95 \text{ г}$ уксусной кислоты, — $118,184^\circ$. Молекулярное повышение точки кипения (E_s) для уксусной кислоты равно $3,1$. Определить молекулярный вес антрацена и найти расхождение с табличным значением, выразив его в процентах.

2. В $10,6 \text{ г}$ раствора содержится $0,401 \text{ г}$ салициловой кислоты, растворенной в этиловом спирте. Раствор этот кипит на $0,337^\circ$ выше, чем чистый спирт. Молекулярное повышение точки кипения этилового спирта равно $1,19^\circ$. Определить молекулярный вес салициловой кислоты.

3. В приведенной ниже табличке даггы выраженные в граммах навески бензойной кислоты (g), растворенные в одном и том же количестве сероуглерода, равном 50,09 г; под ними помещены температуры кипения соответствующих растворов бензойной кислоты в сероуглероде:

g	0,9378	1,6429	2,5792
t	46,387°	46,519°	46,679°

Температура кипения чистого сероуглерода 46,2°. Молекулярное повышение точки его кипения равно 2,3°. Определить на основании приведенных данных молекулярный вес бензойной кислоты, растворенной в сероуглероде, и объяснить полученные результаты, имея в виду, что табличный молекулярный вес бензойной кислоты равен 122,05.

4. Вычислить молекулярный вес ацетанилида ($C_6H_5NH-COCH_3$), если раствор, содержащий 1,555 г его в 14,7 см³ жидкого SO_2 , кипит при 263,89°K, а чистый SO_2 кипит при 263°K. E_s для SO_2 равно 1,5°, а плотность его при 263°K равна 1,460 г/см³.

5. Найти температуру кипения раствора, содержащего 1,0525 г нафталина в 40,55 г хлороформа. Температура кипения чистого хлороформа 61,2°, а молекулярное повышение его точки кипения 3,66°.

6. При какой температуре будет кипеть 1%-ный раствор тростникового сахара в воде? Молекулярный вес сахара 342. E_s для воды 0,512°.

7. Если атмосферное давление таково, что чистая вода кипит при 99,805°, то при какой температуре будет кипеть раствор, содержащий 3,291 г хлористого калия в 100 г воды? Кажущаяся степень диссоциации KCl в указанном растворе 68%. E_s для воды 0,512°.

8. Водный раствор $Ba(NO_3)_2$, содержащий 11,07 г азотнокислого бария в 100 г воды, кипит при 100,466°. Вычислить кажущийся молекулярный вес $Ba(NO_3)_2$ и кажущуюся степень его диссоциации в растворе указанной концентрации. E_s для воды 0,512°.

9. Определить кажущуюся степень диссоциации подистого натрия в растворе, содержащем 0,5060 г NaI на 22,48 г этилового спирта. Раствор такой концентрации кипит при 78,434°. Чистый этиловый спирт кипит при 78,300°. Молекулярное повышение температуры кипения спирта 1,19°.

10. Определить кажущуюся степень диссоциации KNO_3 в водных растворах, пользуясь следующими данными:

g—количество растворенного вещества в	0,505	1,010	3,220
t—температура кипения раствора	100,051°	100,095°	100,797°

Количество растворителя во всех трех случаях 100 г. Температура кипения воды 100°. $E_s = 0,512°$.

11. Раствор 5 г азотнокислого серебра в 1000 г воды кипит при 100,031°, а раствор такого же количества $AgNO_3$ в 1000 г этилового спирта при 78,035°. Температура кипения чистой воды 100°, чистого спирта 78,000°. E_s для воды 0,512°, для спирта 1,19°.

Вычислить кажущуюся степень диссоциации AgNO_3 в обоих растворах.

12. Раствор, содержащий 9,472 г CdJ_2 в 44,69 г воды, кипит при $100,303^\circ$. Молекулярное повышение температуры кипения воды равно $0,512^\circ$, точка ее кипения 100° . Диссоциирует ли указанная соль в водном растворе?

13. Вычислить молекулярное повышение точки кипения уксусной кислоты и сравнить полученное значение с экспериментально найденным, равным $3,07^\circ$. Температура кипения уксусной кислоты 118° , а скрытая теплота испарения¹ при этой температуре $5,82 \text{ кал/мол}$.

14. Пользуясь приведенной ниже табличкой, найти молекулярное повышение точки кипения воды и сравнить полученное среднее значение с вычисленным по формуле (19). Точка кипения чистой воды 100° , ее скрытая теплота испарения при этой температуре 539 кал/г . Борная кислота (H_3BO_3) в воде имеет нормальный молекулярный вес.

g — число г борной кислоты .	0,6321	1,1620	1,6917
G — число г воды, в которой растворена борная кислота	20,72	20,72	20,72
t — точка кипения раствора .	$100,250^\circ$	$100,465^\circ$	$100,672^\circ$

15. Температура кипения хлороформа равна $61,200^\circ$. Его скрытая теплота испарения при этой температуре 61 кал/г . Вычислить на основании этих данных молекулярное повышение точки кипения хлороформа. Сравнить полученный результат со средним значением, найденным на основании следующих опытных данных:

g — число г нафталина, раство- ренных в $60,81$ г хлоро- форма	1,0171	2,9266	5,0695 *
t — точка кипения раствора .	$61,675^\circ$	$62,142^\circ$	$63,520^\circ$

16. Жидкий SO_2 кипит под атмосферным давлением при -10° . Скрытая теплота испарения его при этой температуре равна 6100 кал/мол . Вычислить точку кипения раствора, содержащего 1 моль SO_2 на 20 молей SO_2 .

17. Температура кипения слабого раствора хлористого натрия в воде превышает точку кипения чистой воды на $0,074^\circ$. Вычислить отношение $\frac{\Delta p}{p_0}$ в процентах для этого раствора.

18. Упругость пара раствора, содержащего 0,63 моля тростникового сахара в 1000 г воды, составляет $98,88\%$, упругости пара чистой воды при той же температуре.

Вычислить точку кипения и осмотическое давление этого раствора при 100° по формулам (20) и (21). Вычислить также его осмотическое давление при помощи законов идеального газового состояния.

¹ Обратить внимание, что скрытая теплота испарения дана в больших калориях на моль (кал/мол).

4. ТОЧКА ЗАМЕРЗАНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ

Раулем было установлено, что для разбавленных растворов как нелетучих, так и летучих веществ:

Понижение точки замерзания, при условии, что из раствора выкристаллизовывается только чистый растворитель¹, прямо пропорционально молекулярной концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T = E_G C, \quad (16_1)$$

где E_G — молекулярное понижение температуры замерзания, т. е. ΔT при $C = 1$.

Ввиду полной аналогии законов повышения точки кипения и понижения точки замерзания разбавленных растворов формулы (16₁—22₁) построены совершенно аналогично (16—22):

$$\Delta T = \frac{E_G 1000 g}{G m}; \quad (17_1)$$

$$\Delta T' = \frac{E_G 1000 g'}{(1000 d - g) m}; \quad (18_1)$$

$$E_G = \frac{R T_0^2}{1000 \rho}; \quad (19_1)$$

$$\pi = d p \frac{\Delta T}{T_0}; \quad (20_1)$$

$$\Delta T = \frac{\Delta p}{p_0} \frac{E_G 1000}{M} = \frac{\Delta p \cdot R T_0^2}{p_0^2 M}, \quad (21_1)$$

$$\Delta T' = \frac{i E_G 1000 g}{G m}. \quad (22_1)$$

Здесь T_0 — абсолютная температура замерзания чистого растворителя; ρ — его скрытая теплота плавления в кал/г; p_M — скрытая теплота плавления в кал/мол.

Остальные буквы в своем обычном значении.

Следует указать, что законы Рауля, полученные им экспериментально и разобранные в разделах 2, 3, 4 этой главы, затем были выведены термодинамически.

Подробнее см.: Эггерт, стр. 260 и 280—284; Эйкен, § 127; Партингтон—Раковский, § 56. Бродский, том I, стр. 151—152.

Пример I. К 15,401 г бензола, точка отвердевания которого равна 5,400°, прибавлено 3,747 г раствора фосфора в бензоле, насыщенного при 18°. Точка отвердевания этой смеси оказалась равной 5,155°.

Считая, что молекула фосфора, растворенного в бензоле, состоит

¹ Следовательно закон Рауля не применим к тем случаям, когда из раствора выделяются смешанные кристаллы.

² Для того чтобы получить π в ат, в правую часть выражения (20₁) надо ввести множитель 41,20 (см. пример IV на стр. 218).

из четырех атомов, вычислить растворимость фосфора в бензоле при 18°, выразив ее в весовых процентах (в г на 100 г раствора). Молекулярное понижение точки отвердевания бензола принять приближенно равным 5°.

Решение. Обозначим через g вес фосфора, находящегося в растворе. Общий вес смеси равен 19,148 г (15,401 + 3,747). Вес растворителя — бензола равен (19,148 — g); понижение температуры отвердевания $\Delta T = 0,245^\circ$. Молекулярный вес растворенного фосфора $31,027 \cdot 4 = 124,1$. E_G для бензола по условию равно 5°.

Подставив все эти величины в (17₁), получаем:

$$0,245 = \frac{5 \cdot 1000g}{(19,148 - g)124,1};$$

откуда $g = 0,1155$ г.

Это количество фосфора содержится в 3,747 г раствора, а в 100 г его очевидно:

$$\frac{0,1155 \cdot 100}{3,747} = 3,083 \text{ г.}$$

Пример II. Молекулярный вес фенола, растворенного в бромформе при концентрации раствора в 2,94% (по весу), превышает нормальное значение в 1,71 раза.

Найти точку отвердевания этого раствора, если температура отвердевания чистого бромформа 7,600°, а молекулярное понижение его точки отвердевания равно 14,1°.

Решение. Если молекулярный вес фенола в указанном растворе в 1,71 раза больше нормального, то $i = \frac{N_1}{N} = \frac{1}{1,71} = 0,5848$.

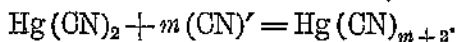
Если взять 100 г раствора, то в них будет 2,94 г фенола и 97,06 г бромформа.

Приняв: $E_G = 14,1$, $g = 2,94$ г, $G = 97,06$ г, m (молекулярный вес фенола) = 94,07 и учтя, что $i = 0,5848$, из соотношения (22₁) находим:

$$\Delta T = \frac{0,5848 \cdot 14,1 \cdot 1000 \cdot 2,94}{97,06 \cdot 94,07} = 2,655^\circ.$$

Следовательно искомая точка отвердевания раствора 4,945° (7,600 — 2,655°).

Пример III. Цианистая ртуть, введенная в раствор цианистого калия, образует комплексный анион $\text{Hg}(\text{CN})_{m+2}$ согласно уравнению:



Температура замерзания раствора, содержащего 0,1965 моля KCN в 1 л, равна —0,704°, а температура замерзания этого же самого раствора после прибавления 0,095 моля $\text{Hg}(\text{CN})_2$ равна —0,530°. Каково значение m ? E_G для воды равно 1,86°.

Решение. Из уравнения реакции следует, что в результате присоединения к одной молекуле $\text{Hg}(\text{CN})_2$ m ионов $(\text{CN})'$ получается только один анион $\text{Hg}(\text{CN})_{m+2}$, т. е. каждый моль $\text{Hg}(\text{CN})_2$ уменьшает число анионов в $(m+1)$ раз, а так как в нашем случае было растворено 0,095 моля $\text{Hg}(\text{CN})_2$, то, следовательно, число

молей аннона в растворе уменьшилось в $(m-1) \cdot 0,095$ раза. Это уменьшение и вызвало понижение точки замерзания, в данном случае — повышение на: $0,704 - 0,530 = 0,174^\circ$.

По уравнению (22,):

$$0,174 = \frac{(m-1) 1,86 \cdot 1000 \cdot 0,095}{1000};$$

откуда находим m :

$$m = \frac{0,174}{1,86 \cdot 0,095} + 1 = 1,985.$$

Так как m должно быть целым числом, то принимаем его равным двум. Следовательно реакция протекает по уравнению:



Задачи для решения

Серия XXIX

1. Температура отвердевания чистого бензола $5,500^\circ$, а раствора, содержащего 0,2242 г камфоры в 30,55 г бензола, $5,254^\circ$. Молекулярное понижение температуры отвердевания бензола $5,12^\circ$. Определить молекулярный вес камфоры.

2. Водный раствор этилового спирта, содержащий 8,74 г алкоголя на 1000 г воды, замерзает при $-0,354^\circ$. Найти молекулярный вес спирта в этом растворе. E_G для воды равно 1,86°.

3. Определить молекулярный вес перекиси водорода на основании следующих данных, полученных для водных растворов перекиси водорода:

Вес раствора в г	Вес растворенной перекиси водорода в г	Температура замерзания раствора
16,48	0,0207	$-0,069^\circ$
18,84	0,0509	$-0,151^\circ$
17,79	0,1834	$-0,571^\circ$
17,84	0,2634	$-0,805^\circ$

Молекулярное понижение точки замерзания воды равно $1,86^\circ$.

4. Микрометод определения молекулярного веса по Расту позволяет применять для нахождения молекулярного веса обычный прибор для определения точки плавления с капилляром и термометром, разделенным на десятые доли градуса или даже на целые градусы. В качестве растворителя применяется камфора, обладающая очень большим молекулярным понижением точки замерзания. Расход веществ, как видно из приведенного ниже примера, — ничтожный. Точность метода около 5%. В одном из опытов было найдено, что температура плавления смеси, содержащей 0,0152 г нафталина и 0,2568 г камфоры, равнялась $156,5^\circ$, а точка плавления чистой камфоры $180,0^\circ$. E_G для камфоры равно $49,8^\circ$. Найти молекулярный вес нафталина и вычислить относительную ошибку опыта в процентах.

5. Температура плавления олова равна $231,61^\circ$. Молекулярное понижение его точки отвердевания равно $34,61^\circ$. При растворении

1,5163 г меди в 440 г олова точка отвердевания последнего понижается до 229,692°. Вычислить молекулярный вес меди в растворе.

6. Для предотвращения замерзания в зимнее время различных очень слабых водных растворов, употребляемых, например для аналитических целей, к ним обычно прибавляют глицерин. Допустив, что закон Рауля применим к растворам такой концентрации, вычислить, сколько граммов глицерина должно быть прибавлено на 100 г воды, чтобы раствор не замерзал до -5° .

7. Для того чтобы иметь возможность применять иприт в жидком состоянии при температурах ниже точки его отвердевания, к нему прибавляют различные „растворители“. Экспериментально найдено, что при прибавлении к 100 жг иприта 10 жг хлорпикрина или 10 жг четыреххлористого углерода температура отвердевания иприта понижается до $+9,8^\circ$. Вычислить температуру отвердевания указанных смесей с точностью до $0,1^\circ$ и сравнить полученный результат с экспериментальными данными. Допустив, что закон Рауля верен для таких концентраций, вычислить, сколько килограммов хлорпикрина надо взять на 100 жг иприта, чтобы смесь оставалась жидкой при 0° . E_G для иприта равно $6,57^\circ$. Температура плавления чистого иприта равна $14,0^\circ$.

8. Какова концентрация (в весовых процентах) водного раствора тростникового сахара, если он замерзает при -1° ? E_G для воды равно $1,86^\circ$.

9. Раствор, содержащий 1,632 г трихлоруксусной кислоты в 100 г бензола, отвердевает на $0,350^\circ$ ниже, чем чистый бензол. Определить, имеет ли место диссоциация или ассоциация трихлоруксусной кислоты в бензольном растворе и в какой степени. Молекулярное понижение температуры отвердевания бензола равно $5,12^\circ$.

10. 4,0400 г бензойной кислоты, растворенные в 100 г уксусной кислоты, понижают точку замерзания последней на $1,215^\circ$. Если 4,7250 г бензойной кислоты растворить в 100 г бензола, то его температура отвердевания понижается на $0,983^\circ$. Вычислить молекулярный вес бензойной кислоты в обоих растворителях и пояснить полученные результаты. E_G для уксусной кислоты равно $3,9^\circ$, а для бензола $5,12^\circ$.

11. Какое заключение можно сделать относительно состояния метилового спирта в бензольном растворе на основании данных, приведенных ниже в таблице:

g—число г CH_3OH , растворенных в 15 г бензола	ΔT
0,0478	0,360°
0,0988	0,612°
0,2700	1,265°
0,4291	1,610°
0,6636	1,978°
1,0930	2,475°

Молекулярное понижение температуры отвердевания бензола принять равным 5° .

12. Раствор, содержащий 0,001 моля хлористого цинка в 1000 г воды, замерзает при $-0,0055^\circ$, а содержащий 0,0819 моля также

на 1000 г воды при $-0,3854^{\circ}$. Найти коэффициент i Вант-Гоффа. E_g для воды равно $1,86^{\circ}$.

13. Вычислить действительную или кажущуюся степень диссоциации следующих веществ в водном растворе указанных концентраций:

Вещество	Число г на 1000 г воды	Температура замораживания раствора
K_2SO_4	0,1743	$-0,0054^{\circ}$
$BaCl_2$	0,3293	$-0,0209^{\circ}$
NH_4OH	0,2394	$-0,0142^{\circ}$
HNO_3	6,6750	$-0,3735^{\circ}$
Na_2CO_3	0,2545	$-0,1285^{\circ}$

E_g для воды равно $1,86^{\circ}$.

14. Пользуясь следующими данными, определить кажущуюся степень диссоциации едкого кали в водных растворах различных концентраций.

Число молей KOH на 1000 г воды	Температура замораживания раствора
0,2003	$-0,6860^{\circ}$
0,02002	$-0,0389^{\circ}$
0,00770	$-0,0277^{\circ}$

Составив табличку, сопоставить кажущуюся степень диссоциации с концентрацией раствора. E_g для воды равно $1,86^{\circ}$.

15. Раствор, содержащий 0,5709 г CH_3COOH на 100 г воды, замораживает при $-0,181^{\circ}$. Молекулярное понижение температуры замораживания воды равно $1,86^{\circ}$. На основании этих данных показать, что уксусная кислота относится к слабым кислотам.

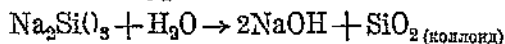
16. На основании следующих данных составить таблицу, сопоставляющую кажущуюся степень диссоциации и концентрацию HNO_3 в водном растворе.

Число г HNO_3 на 100 г воды	Температура замораживания раствора
0,1263	$-0,0712^{\circ}$
0,3174	$-0,1770^{\circ}$
0,6382	$-0,3493^{\circ}$

Молекулярное понижение точки замораживания воды равно $1,86^{\circ}$. Можно ли для указанных растворов, применяя закон Рауля, вычислить кажущуюся степень диссоциации HNO_3 по изменению точки кипения?

17. Раствор, содержащий 0,065 моля азотнокислого цинка в 1 л воды, замораживает при $-0,322^{\circ}$. Считая, что раствор занимает объем, также равный 1 л, вычислить кажущуюся концентрацию ионов цинка в растворе. E_g для воды равно $1,86^{\circ}$.

18. Температура замораживания раствора, содержащего 0,01052 моля Na_2SiO_3 в 1000 г воды, равна $-0,068^{\circ}$. Показать, что соль сильно гидролизована согласно уравнению:



19. Температура замораживания чистой воды равна 0° . Скрытая теплота плавления льда равна $79,65 \text{ кал/г}$. Вычислить молекуляр-

ное понижение точки замерзания воды и сравнить со средним значением, найденным на основании следующих опытных данных:

Вес в 1 хлоральгидрата [CCl ₃ CH(OH) ₂], раство- ренного в воде	Вес воды в :	Температура замерза- ния раствора
0,1663	50	—0,0778°
0,4172	25	—0,1875°
1,3464	40	—0,3760°

Молекулярный вес хлоральгидрата, растворенного в воде, соответствует его формуле.

20. Пользуясь данными, приведенными в таблице, вычислить молекулярное понижение точки отвердевания для бензола, уксусной кислоты, нитробензола и нафталина. Определить относительное расхождение (в процентах) полученных результатов с опытными данными.

Вещество	Температура отвердевания	Скрытая теп- лота плавления в кал/г	Эксперимен- тально найден- ное значение
Бензол	5,5°	30,6 кал/г	5,1°
Уксусн. кислота .	16,8°	46,3 "	3,9°
Нитробензол . . .	6,0°	22,3 "	7,5°
Нафталин	80,0°	35,68 "	6,9°

21. Прибавление 0,1407 г мезитилена (C₉H₁₂) к 11,375 г пальмитиновой кислоты (C₁₆H₃₂O₂) понижает точку плавления последней с 62,25 до 61,81°. Найти скрытую теплоту плавления пальмитиновой кислоты в кал/г. Молекулярный вес мезитилена в пальмитиновой кислоте соответствует его формуле.

22. Температура плавления фенола равна 40°. Раствор, содержащий 0,172 г ацетанилида (C₈H₉ON) в 12,54 г фенола; отвердевает при 39,25°. Принимая, что молекулярный вес ацетанилида, растворенного в бензоле, соответствует его формуле, вычислить E_в для фенола и скрытую теплоту плавления фенола в кал/г.

23. Скрытая теплота плавления HgCl₂ равна 16,9 кал/г. Раствор, содержащий 0,2976 г Hg₂Cl₂ в 50 г HgCl₂, плавится на 0,430° ниже, чем чистая двуххлористая ртуть. Вычислить молекулярный вес Hg₂Cl₂, растворенной в HgCl₂. Температура плавления HgCl₂ равна 264,5°.

24. Температура замерзания SnCl₄, равная — 30,45°, при насыщении его ацетиленом понизилась на 0,135°. Найти растворимость C₂H₂ (в граммах на 100 г) в четыреххлористом олове при указанной температуре. Скрытая теплота плавления SnCl₄ равна 8,42 кал/г.

25. 0,004278-молярный раствор тростникового сахара замерзает при — 0,008°. Вычислить осмотическое давление раствора по формуле (20₁); d принять равным 1 г/см³; ρ = 79,65 кал/г. Вычислить также осмотическое давление раствора при помощи законов идеального газового состояния. Сравнить полученные результаты.

26. Вычислить температуру замерзания раствора, содержащего 7,308 г NaCl на 250 г воды, если при 18° осмотическое давление этого раствора π = 20,8 ат; d принять равным 1 г/см³; ρ = 79,65 кал/г.

27. Температура замерзания разбавленного водного раствора тростникового сахара равна $-0,989^{\circ}$. Упругость пара чистой воды при этой температуре 4,255 мм, а скрытая теплота плавления льда 1438 кал/мол. Вычислить упругость пара раствора.

28. Упругость пара чистой воды при 20° равна 17,54 мм. При растворении 8,49 г NaNO_3 в 100 г воды упругость пара последней понижается на 0,520 мм. Вычислить температуру замерзания этого раствора. Скрытая теплота плавления льда 1438 кал/мол.

29. Вычислить температуру замерзания водного раствора, если упругость пара его составляет 99% упругости пара чистой воды при той же температуре. Скрытая теплота плавления льда 1438 кал/мол.

ГЛАВА IX ЭЛЕКТРОХИМИЯ

I. ЗАКОНЫ ФАРАДЕЯ

Весовое количество вещества, отложившееся на электродах при электролизе, прямо пропорционально количеству прошедшего электричества и химическому эквиваленту данного вещества:

$$g = \frac{ZIt}{F}, \quad (1)$$

где g — весовое количество отложившегося вещества, I — сила тока в амперах, t — время в секундах, Z — химический эквивалент данного вещества, F — так называемое число Фарадея, т. е. то количество электричества, которое должно пройти через электролит, чтобы отложить один граммэквивалент вещества; $F = 96500$ кулонов.

В том случае, если время в формуле (1) выражается в часах, число Фарадея должно быть выражено в ампер-часах:

$$F = \frac{96500}{3600} = 26,8 \text{ Ah.}$$

При практическом проведении электролиза часть тока может идти на побочные процессы; например, при электролизе водного раствора цинковой соли будет осаждаться на катоде не только цинк, а в некотором количестве и водород, следовательно количество осадившегося цинка в этом случае будет меньше, чем это соответствует всему количеству протекшего электричества. Поэтому на практике часто приходится вычислять величину „выхода по току“ — η .

$$\eta = \frac{\text{количество практически отложившегося при электролизе вещества}}{\text{количество вещества, соответствующее прошедшему количеству электричества}} \quad (2)$$

Подробнее см.: Эггерт, стр. 407—413, Грубе, стр. 3—7; Пагарышев, стр. 20—23; Бродский т. I, стр. 173—176.

Пример I. Ток, проходя через газовый кулонометр, выделяет за 4 мин. 50 см^3 водорода, измеренных при 17° и под давлением в 750 мм. Найти силу тока.

Решение. Вес выделившегося водорода определяется из формулы Клапейрона (см. гл. I, стр. 11)

$$g = \frac{Mpv}{RT} = \frac{2 \cdot 750 \cdot 0,05}{760 \cdot 0,082 \cdot 290} = 0,00415 \text{ г.}$$

Сила тока в цепи, согласно формуле (1)

$$I = \frac{gF}{Zt} = \frac{0,00415 \cdot 96500}{1 \cdot 240} = 1,67 \text{ А.}$$

Пример II. При получении едкого натра электролизом раствора NaCl было получено 600 см³ раствора, содержащего 40 г NaOH в 1 л. За то же время в кулонометре выделилось 30,4 г меди из раствора CuSO₄. Подсчитать выход по току.

Решение. Согласно количеству выделившейся в кулонометре меди количество протекшего через раствор электричества эквивалентно:

$$I_{\text{NaOH}} = \frac{Z_{\text{NaOH}} I_{\text{Cu}}}{Z_{\text{Cu}}} = \frac{40 \cdot 30,4}{31,8} \text{ г едкого натра.}$$

Количество же образовавшегося едкого натра $40 \cdot 0,6 = 24$ г. Следовательно выход по току:

$$\eta = \frac{24 \cdot 31,8}{30,4 \cdot 40} \cdot 100 = 62,8\%.$$

Задачи для решения

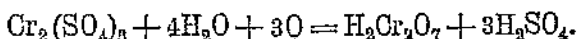
Серия XXX

1. Ток силой в 1,5 А проходит через раствор CuSO₄ в течение часа. Каков вес выделившейся меди?

2. Ток, проходя в течение 6 мин. через кулонометр, содержащий разбавленную серную кислоту, выделяет 40 см³ гремучего газа, измеренных при 15° и 748 мм давления. Какова сила тока?

3. Сколько времени надо пропускать ток через раствор соли серебра, чтобы покрыть пластинку поверхностью в 300 см² слоем серебра толщиной в 0,015 мм, если сила тока 0,5 А, а плотность серебра 10,5 г/см³?

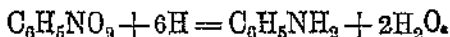
4. Получение хромовой кислоты в результате анодного окисления происходит по уравнению:



Сколько ампер-часов электричества необходимо (при выходе по току, равном 100% для окисления раствора сернокислого хрома, содержащего 1 моль его?

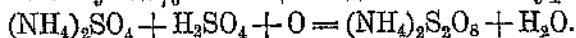
5. При рафинировке меди ток в 50 А выделяет за 5 час. 281 г меди. Каков выход по току?

6. Анилин получается восстановлением нитробензола на свинцовом катоде и кислой среде. Реакция идет согласно уравнению:



При получении 500 г анилина средний выход по току составил 90%. Сколько водорода выделилось в свободном состоянии? Приняв вольтаж при восстановлении равным 1 В, подсчитать также, сколько киловатт-часов энергии затрачивается на получение 500 г анилина.

7. При электролизе кислого раствора сульфата аммония при температуре 5° разность потенциалов между электродами равна 7 В. Выход по току 74% . Реакция идет согласно уравнению:



Подсчитать количество электричества, необходимое для получения 10 л раствора персульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ с концентрацией 10 г/л, а также затрату энергии на этот процесс в киловатт-часах.

8. Через серебряный кулонометр шел ток в течение 2 часов. Согласно показанию амперметра сила тока равнялась 1 А. Найти процентную погрешность, даваемую амперметром, если за указанное время в кулонометре выделилось 8,215 г серебра.

2. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЗАКОН РАЗБАВЛЕНИЯ ОСТВАЛЬДА

Удельная электропроводность проводника называется величина, обратная удельному сопротивлению, или электропроводность столбика вещества длиной в 1 см и площадью поперечного сечения в 1 см^2 :

$$\kappa = \frac{1}{\rho}, \quad (3)$$

где κ — удельная электропроводность, а ρ — удельное сопротивление. Удельная электропроводность имеет размерность $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Эквивалентной электропроводностью называют произведение из удельной электропроводности на разведение, выраженное в куб. сантиметрах¹:

$$\lambda = \kappa \cdot v \cdot 1000, \quad (4)$$

где λ — эквивалентная электропроводность, κ — удельная электропроводность, v — разведение, т. е. число литров раствора, содержащих 1 граммэквивалент вещества. Эквивалентная электропроводность имеет размерность $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$.

Между разбавлением и концентрацией раствора существует простое соотношение:

$$v = \frac{1}{c}, \quad (5)$$

где c — концентрация в граммэквивалентах на литр. Величина эквивалентной электропроводности по мере роста разбавления раствора возрастает, стремясь к некоторой предельной величине λ_{∞} , называемой эквивалентной электропроводностью при бесконечном разведении.

Согласно теории Аррениуса отношение $\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$ служит мерой степени электролитической диссоциации:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}, \quad (6)$$

¹ Эквивалентную электропроводность раствора можно определять так же, как электропроводность его в том случае, когда 1 граммэквивалент вещества при данном разведении находится между двумя электродами, расположенными на расстоянии 1 см друг от друга.

где α — степень диссоциации данного электролита. По современным представлениям это положение справедливо лишь для слабых электролитов (см. гл. VIII, стр. 204); для сильных же электролитов, которые рассматриваются как нацело диссоциированные при всех разбавлениях, отношение $\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$ определяет так называемый коэффициент электропроводности

$$f_{\lambda} = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (7)$$

Не меняя принятой до настоящего времени в большинстве учебников номенклатуры, мы при пользовании формулой (6) применительно к сильным электролитам будем называть величину α , численно равную в данном случае f_{λ} , кажущейся степенью диссоциации.

Значение λ_{∞} для сильных электролитов определяют обычно графической экстраполяцией: по оси ординат откладывают значения λ а по оси абсцисс значения $\sqrt[3]{c}$ или $\lg c$, и экстраполируют до значения λ , соответствующего $c = 0$.

Для слабых электролитов найти значение λ_{∞} указанным выше путем представляется возможным, и оно находится по закону Колбрауца (см. ниже). Этим косвенным методом, разумеется, можно пользоваться и с целью нахождения значения λ_{∞} для сильных электролитов.

Если приложить закон действующих масс к раствору электролита, распадающемуся на два иона (бинарному электролиту), например $A \rightleftharpoons H' + A'$, то можно написать:

$$K = \frac{[H'] [A']}{[HA]} \quad (8)$$

В том случае если при разведении в v л степень диссоциации равна α

$$[H'] = \frac{\alpha}{v}; \quad [A'] = \frac{\alpha}{v} \quad \text{и} \quad [HA] = \frac{1 - \alpha}{v},$$

откуда

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)v} \quad (9)$$

где K — так называемая константа диссоциации данного электролита.

Выражение (9) известно под названием закона разбавления Оствальда. Заменяя в нем α через $\frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$, имеем:

$$K = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty}(\lambda_{\infty} - \lambda)v} \quad (10)$$

¹ Откладывать по оси абсцисс непосредственно концентрацию раствора, с точки зрения построения графика, является неудобным.

Закон разбавления Оствальда применим только к растворам слабых электролитов.

В случае растворов очень слабых электролитов значением α как слагаемого в знаменателе выражения (9) можно пренебречь, так как величина α очень мала по сравнению с единицей; тогда выражения (9) и (10) переходят в

$$K = \frac{\alpha^2}{v} (9') \quad \text{и} \quad K = \frac{\lambda^2}{\lambda_{\infty}^2 v} (10').$$

Во многих случаях такого рода приближенная формула может применяться с достаточной точностью.

Подробнее см.: Эггерт, стр. 424—462; Грубе, стр. 25—57; Изгарышев, стр. 32—39 и 54—58; Бродский; т. I, стр. 161—172 и 183—188 и т. II, стр. 125—141.

Пример 1. Сосудик Оствальда для измерения электропроводности наполнен 0,01 N раствором KCl при 18°. Сопротивление раствора, измеренное на мостике Кольрауша, составило 408 Ω . Чему равна так называемая емкость сопротивления сосудика, если удельная электропроводность данного раствора KCl $\kappa = 1,225 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При заполнении этого сосудика дистиллированной водой в магазине сопротивления было включено 50 000 Ω , отсчет же по мостiku, соответствующий сопротивлению сосудика, составил 71,43 см. Чему равна удельная электропроводность взятой воды?

Решение. Емкость сопротивления сосудика $\frac{l}{q} = \frac{\kappa}{\psi}$, где κ — удельная электропроводность взятого раствора, а ψ — значение для электропроводности, полученное во взятом сосудике.

Согласно данным задачи

$$\psi = \frac{1}{r} = \frac{1}{408} \Omega^{-1}$$

откуда

$$\frac{l}{q} = \frac{1,225 \cdot 10^{-3}}{\frac{1}{408}} = 1,225 \cdot 10^{-3} \cdot 408 = 0,5 \text{ см}^{-1}.$$

Измеренное в данном сосудике значение электропроводности воды составляет:

$$\psi' = \frac{1}{r} = \frac{28,57}{71,43 \cdot 50\,000},$$

ибо согласно отсчету по мостiku сопротивл.^{ение}

$$r = 50\,000 \cdot \frac{71,43}{28,57} \Omega$$

откуда $\psi' = 8 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$, а удельная электропроводность взятой воды

$$\kappa' = \psi' \frac{l}{q} = 8 \cdot 10^{-6} \cdot 0,5 = 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Пример II. При 18° удельная электропроводность 50%-ного раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ $\kappa = 4,38 \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Плотность этого раствора равна $1,0378 \text{ г/см}^3$. Каково значение эквивалентной электропроводности раствора λ , к чему равна кажущаяся степень его диссоциации? Для этого раствора $\lambda_\infty = 109,8 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$.

Решение. Определяем концентрацию раствора в граммэквивалентах на литр:

$$c = \frac{50 \cdot 1,0378}{74,16} = 0,6998$$

где 74,16 — эквивалентный вес $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Зная величину κ и c , находим значение λ .

Согласно формулам (4) и (5)

$$\lambda = \kappa \cdot 1000 = \frac{\kappa \cdot 1000}{c} = \frac{4,38 \cdot 10^{-2} \cdot 1000}{0,6998} = 62,59 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$$

откуда

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{62,59}{109,8} = 0,57, \text{ или } 57\%.$$

Пример III. Эквивалентные электропроводности KCl имеют следующие значения:

c в $\frac{\text{г-экв}}{\text{л}}$	0,5	0,1	0,05	0,01	0,005	0,002	0,001	0,0005	0,0002	0,0001
λ в $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$	102,4	112	115,8	122,4	124,4	126,3	127,3	128,1	128,8	129,1

Найти графическим путем значение λ_∞ для этого раствора. (Взять кривую зависимости λ от $c^{1/2}$).

Решение. Откладываем по оси ординат значения λ , приняв $1 \text{ см} = 10$ единицам электропроводности, а по оси абсцисс соответствующие значения $\sqrt{c}$, приняв 6 см на масштабе равным одной десятой единицы $\sqrt{c}$ (рис. 35). Экстраполируя кривую до пересечения ее с осью ординат (см. пунктирное продолжение кривой), имеем $\lambda_\infty = 130,1 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$.

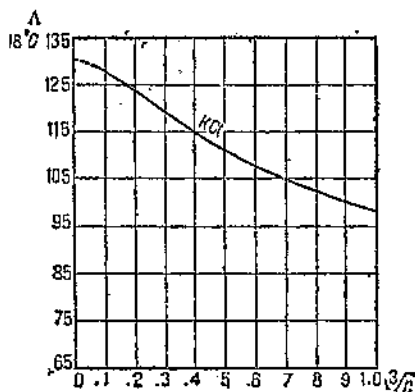


Рис. 35.

Пример IV. Удельная электропроводность раствора NH_4OH при концентрации $c_1 = 0,0109N$ имеет величину $\kappa_1 = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а при $c_2 = 0,0219N$ $\kappa_2 = 1,73 \cdot 10^{-4} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Найти соответствующие указанным концентрациям раствора значения эквивалентных электропроводностей, степеней диссоциации и концентраций ионов гидроксила. Определить также значения константы диссоциации данного электролита.

Для NH_4OH $\lambda_\infty = 271 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$.

Согласно формулам (4) и (5) имеем

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 1000}{c},$$

откуда

$$\lambda_1 = \frac{1,22 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{0,0109} = 11,2 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2 \text{ и } \lambda_2 = \frac{1,73 \cdot 10^{-4} \cdot 1000}{0,0219} = 7,9 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Значение степени диссоциации определяется из формулы (6):

$$\alpha_1 = \frac{11,2}{271} = 0,0413 \text{ и } \alpha_2 = \frac{7,9}{271} = 0,0291.$$

Концентрация ионов OH' будет равна произведению концентрации NH_4OH на степень диссоциации.

Следовательно

$$[\text{OH}']_1 = \alpha_1 [\text{NH}_4\text{OH}]_1 = 0,0413 \cdot 0,0109 = 4,5 \cdot 10^{-4}$$

и

$$[\text{OH}']_2 = 0,0291 \cdot 0,0219 = 6,37 \cdot 10^{-4} \text{ N.}$$

Для константы диссоциации имеем согласно формуле (9) следующие значения:

$$K_1 = \frac{\alpha_1^2 c}{1 - \alpha_1} = \frac{(4,13 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,0109}{0,9587} = 1,94 \cdot 10^{-5}$$

и

$$K_2 = \frac{(2,91 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,0219}{0,9709} = 1,91 \cdot 10^{-5}.$$

Пример V. Пользуясь результатами предыдущего примера, определить, при какой концентрации степень диссоциации водного раствора аммиака равна 1%, и чему равна в этом растворе концентрация ионов OH' .

Решение. Согласно примеру IV константа диссоциации аммиака в водном растворе

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = 1,93 \cdot 10^{-5}.$$

Откуда, имея в виду, что степень диссоциации по условию задачи равна 0,01

$$c = \frac{K(1 - \alpha)}{\alpha^2} = \frac{1,93 \cdot 10^{-5} \cdot 0,99}{0,01^2} = 0,191 \text{ N,}$$

а концентрация OH' -ионов в данном растворе

$$[\text{OH}'] = \alpha c = 0,191 \cdot 0,01 = 1,91 \cdot 10^{-3} \text{ N.}$$

Пример VI. Константа диссоциации бензойной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) $K_1 = 6 \cdot 10^{-5}$, а константа диссоциации пропионовой кислоты

(C_2H_5COOH) $K_2 = 1,4 \cdot 10^{-5}$. Каково отношение концентраций H^+ -ионов в эквимолекулярных растворах бензойной и пропионовой кислот?

Решение. Для каждого из растворов согласно формуле (8) можно написать:

$$K = \frac{[H]^2}{c_{\text{кисл.}}}$$

где $c_{\text{кисл.}}$ представляет собой концентрацию недиссоциированных молекул кислоты, которую ввиду слабой диссоциации обеих кислот можно считать практически равной общей концентрации данной кислоты. Следовательно:

$$K_1 = \frac{[H]_1^2}{c} \quad \text{и} \quad K_2 = \frac{[H]_2^2}{c}$$

Так как, по условию задачи растворы эквимолекулярны, то $c'_{\text{кисл.}} = c''_{\text{кисл.}} = c$. Откуда

$$\frac{[H]_1}{[H]_2} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}} = \sqrt{\frac{6 \cdot 10^{-5}}{1,4 \cdot 10^{-5}}} = 2,07.$$

Следовательно в растворе бензойной кислоты концентрация ионов водорода в 2,07 раза больше, чем в эквимолекулярном растворе пропионовой кислоты.

Пример VII. Константа диссоциации уксусной кислоты $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$. К 1 л нормального раствора этой кислоты присыпают 8,2 г безводного уксуснокислого натрия. Чему будет равна концентрация H^+ -ионов и pH раствора?

Решение. Для диссоциации уксусной кислоты можно написать следующее равенство:

$$K = \frac{[H][CH_3COO']}{[CH_3COOH]}$$

Принимая во внимание, что уксусная кислота очень слабо диссоциирована, а уксуснокислый натрий диссоциирован практически нацело, можно в написанном выше выражении для константы диссоциации положить $[CH_3COO']$ равной концентрации добавленной соли, а $[CH_3COOH]$ равной общей концентрации кислоты.

По условию задачи

$$[CH_3COONa] = \frac{8,2}{82} = 0,1$$

(82 — молекулярный вес безводного CH_3COONa).

Следовательно

$$[H] = K \frac{[\text{кислота}]}{[\text{соль}]} = 1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-4},$$

а

$$pH = -\lg [H] = -\lg 1,8 \cdot 10^{-4} = 3,74.$$

Пример VIII. Определить константу диссоциации уксусной кислоты, если известно, что концентрация ионов водорода в смеси,

содержащей 0,05 *N* молочную кислоту $[C_2H_4(OH)COOH]$ и 0,38 *N* уксусную кислоту, равна таковой в 0,1 *N* растворе молочной кислоты. Константа диссоциации молочной кислоты $1,4 \cdot 10^{-4}$.

Решение. Концентрацию ионов водорода в 0,1 *N* растворе молочной кислоты определяем из формулы (8), которую можно для данного случая переписать следующим образом:

$$K = \frac{[H]^2}{[HL]},$$

где HL в целях сокращения изображает $C_2H_4(OH)COOH$. Считая приближенно концентрацию недиссоциированной кислоты равной общей концентрации молочной кислоты, получаем:

$$[H]^2 = 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot 0,1 \text{ и } [H] = 3,74 \cdot 10^{-3}.$$

Такова по условию задачи концентрация ионов водорода в смеси обеих кислот указанных выше концентраций.

Определяем по той же формуле концентрацию анионов молочной кислоты в смеси:

$$K = \frac{[H][L]}{[HL]}; \quad [L] = \frac{K[HL]}{[H]} = \frac{1,4 \cdot 10^{-4} \cdot 0,05}{3,74 \cdot 10^{-3}} = 1,87 \cdot 10^{-3}.$$

Так как сумма концентраций анионов молочной и уксусной кислот должна равняться концентрации ионов водорода, то концентрация аниона уксусной кислоты, сокращенно обозначенная через $[A]$, определится из разности:

$$[A] = [H] - [L]; \quad [A] = 3,74 \cdot 10^{-3} - 1,87 \cdot 10^{-3} = 1,87 \cdot 10^{-3},$$

откуда по той же, что и выше, формуле получаем:

$$K_{CH_3COOH} = \frac{[H][A]}{[HA]}; \quad K_{CH_3COOH} = \frac{3,74 \cdot 10^{-3} \cdot 1,87 \cdot 10^{-3}}{0,38} = 1,84 \cdot 10^{-5}.$$

Пример IX. Требуется приготовить 1 л смеси, содержащей по 0,1 моля уксусной (CH_3COOH ; $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$) и гликолевой ($[CH_2(OH)COOH$; $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-4}$) кислот, так чтобы концентрация ионов водорода не изменилась при смешивании по сравнению с исходными растворами. Из каких концентраций кислот надо исходить и какие объемы раствора каждый из данных кислот надо взять?

Решение. Определяем концентрацию ионов водорода в искомой смеси кислот.

Пусть концентрация H^+ -ионов будет x , концентрация анионов уксусной кислоты y ; тогда концентрация анионов гликолевой кислоты $x - y$, так как концентрация H^+ -ионов должна равняться сумме концентраций обоих анионов. Подставляя значения концентрации ионов в выражения констант диссоциации обеих кислот (8), имеем

$$\frac{xy}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ и } x \frac{(x-y)}{0,1} = 1,5 \cdot 10^{-4}.$$

Решая данную систему уравнений, получаем:

$$x^2 = 1,68 \cdot 10^{-5}, \text{ или } x = 4,1 \cdot 10^{-3}.$$

Концентрацию исходного раствора гликолевой кислоты, имеющего по условию $[H^+] = 4,1 \cdot 10^{-3}$, определяем из равенства

$$\frac{[H^+]^2}{c_1} = 1,5 \cdot 10^{-4},$$

откуда

$$c_1 = \frac{1,68 \cdot 10^{-5}}{1,5 \cdot 10^{-4}} = 0,112 N.$$

Аналогично находим концентрацию исходного раствора уксусной кислоты:

$$c_2 = \frac{1,68 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-5}} = 0,933 N.$$

Для того чтобы получить 1 л 0,1 N по отношению к обеим кислотам раствора, надо взять следующий объем 0,933 N раствора уксусной кислоты:

$$v_1 = \frac{0,1}{0,933} = 0,107 \text{ л.}$$

Необходимый объем 0,112 N раствора гликолевой кислоты определится аналогичным образом:

$$v_2 = \frac{0,1}{0,112} = 0,893 \text{ л.}$$

Задачи для решения

Серия XXXI

1. В сосудик для измерения электропроводности помещены круглые платиновые электроды диаметром в 1,84 см; расстояние между электродами 1,72 см. Сосудик заполнен 0,05 N раствором NaNO_3 . При напряжении в 0,5 V через данный раствор идет ток силой в 1,85 mA. Найти величину удельной и эквивалентной электропроводности раствора.

2. В упомянутый в предыдущей задаче сосудик налит раствор 0,02 N хлористого калия, удельная электропроводность которого $\kappa = 2,397 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Сопротивление раствора оказалось равным 515,6 Ω . Найти значения эквивалентной электропроводности для раствора NaNO_3 , воспользовавшись данными предыдущей задачи.

3. Удельная электропроводность 5%-ного (по весу) раствора BaCl_2 $\kappa = 3,89 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Плотность раствора 1,0445 г/см³. Каково значение эквивалентной электропроводности, и чему равна кажущаяся степень диссоциации, если эквивалентная электропроводность данного раствора при бесконечном разведении

$$\lambda_{\infty} = 123 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2?$$

4. При 18° эквивалентная электропроводность подистоводородной кислоты при бесконечном разведении $\lambda_\infty = 384 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$, а удельная электропроводность $0,405 \text{ N}$ раствора данной кислоты $\kappa = 0,1332 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Каково значение кажущейся концентрации ионов водорода в растворе?

5. Удельная электропроводность раствора KCl при умеренных значениях концентрации практически пропорциональна концентрации KCl в растворе. Удельная электропроводность 10%-ного раствора KCl при 18° $\kappa_1 = 0,1359 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а для 15% $\kappa_2 = 0,2020 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Каков процентный состав раствора KCl, имеющего удельную электропроводность $\kappa_3 = 0,1640 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$?

6. 70%-ный по весу раствор H_2SO_4 имеет при 18° плотность $d = 1,6146 \text{ г/см}^3$ и удельную электропроводность $\kappa = 0,2157 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Найти значения эквивалентной (λ) и молекулярной (μ) электропроводности раствора.

7. Удельная электропроводность $0,509 \text{ N}$ раствора KCl при 18° $\kappa = 4,54 \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Температурный коэффициент удельной электропроводности в интервале $18-22^\circ$ $\alpha = 0,0208$. Каково значение эквивалентной электропроводности данного раствора при 20° ?

8. Удельная электропроводность $0,5 \text{ N}$ раствора KF при 18° $\kappa = 4,13 \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Эквивалентная электропроводность данного раствора при бесконечном разведении $\lambda_\infty = 111,35 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Найти кажущуюся концентрацию ионов фтора в растворе.

9. При 18° для раствора LiNO_3 эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении $\lambda_\infty = 94,46 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$, а эквивалентная электропроводность для $0,2 \text{ N}$ раствора $\lambda = 75,01 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Найти кажущуюся концентрацию ионов Li в растворе.

10. Пользуясь указанными в примере III значениями эквивалентной электропроводности растворов KCl, найти значение λ_∞ по строив график зависимости λ от $\lg c$.

11. Эквивалентная электропроводность растворов AgNO_3 имеет следующие значения:

$c \text{ в } \frac{1-2126}{x}$	1	0,5	0,1	00,1	0,005	0,0005	0,0002	0,0001
$\lambda \text{ в } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$	67,6	77,5	94,33	107,81	110,04	113,89	114,56	115,01.

Найти графически значение эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении, воспользовавшись кривой:

а) $\lambda - c^{\frac{1}{3}}$, б) $\lambda - \lg c$.

12. Эквивалентная электропроводность (λ) при 25° для раствора уксусной кислоты при разведении $v = 32 \text{ л}$ равна $9,2 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении $\lambda_\infty = 389 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Найти константу диссоциации.

13. Константа диссоциации уксусной кислоты $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Найти степень диссоциации и концентрацию ионов водорода для $0,25 \text{ N}$ раствора CH_3COOH . Найти те же величины для данного

раствора при одновременном содержании в нем CH_3COONa в концентрации также 0,25 N . Диссоциацию последнего считать полной.

14. При 25° для масляной кислоты $\text{C}_5\text{H}_7\text{COOH}$ при разведении $v=64$ л удельная электропроводность $\kappa=1,812 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении $\lambda_\infty=380 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Найти степень диссоциации, концентрацию ионов водорода и константу диссоциации.

15. При 25° удельная электропроводность (κ) раствора этиламина $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\text{OH}$ при разведении $v=16$ л равна $1,312 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; а эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении $\lambda_\infty=232,6 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Найти степень диссоциации, концентрацию ионов гидроксила и константу диссоциации.

16. (См. предыдущую). При какой концентрации этиламина концентрация ионов гидроксила в растворе $[\text{OH}^-]=0,01 N$?

17. Константа диссоциации бензойной кислоты $K=6 \cdot 10^{-5}$. При каком разведении концентрация ионов водорода в растворе бензойной кислоты $[\text{H}^+]=0,005 N$?

18. При 25° константа диссоциации молочной кислоты ($\text{C}_2\text{H}_4\text{OHCooH}$) $K_1=1,4 \cdot 10^{-4}$, а константа диссоциации монохлоруксусной кислоты (CH_2ClCOOH) $K_2=1,55 \cdot 10^{-3}$. Какова должна быть концентрация: а) молочной кислоты, б) монохлоруксусной кислоты, чтобы концентрация ионов водорода в растворе была 0,01 N ?

19. Константа диссоциации масляной кислоты $\text{C}_5\text{H}_7\text{COOH}$ при 25° $K=1,5 \cdot 10^{-5}$. Какова степень диссоциации 0,1 N раствора?

20. При 18° эквивалентная электропроводность борной кислоты имеет следующие значения:

v в л	11,1	22,2	33,3
λ в $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$	0,0474	0,067	0,0825

Найти значения степени диссоциации и константы диссоциации при каждом разведении, если значение эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении при диссоциации на H^+ -и H_2BO_3^- -ионы $\lambda_\infty=346 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$.

21. При 25° эквивалентная электропроводность раствора малоновой кислоты $[\text{C}_3\text{H}_4(\text{COOH})_2]$ имеет следующие значения при различных разведениях:

v в л	32	64	128
λ в $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$	77,1	103,6	137

Эквивалентная электропроводность (λ_∞) при бесконечном разведении и при диссоциации на ионы H^+ и $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_4^-$ равна $382 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Найти степень диссоциации и константу диссоциации для каждого разведения. Какое заключение можно сделать на основании этих цифр о характере диссоциации малоновой кислоты при таких разведениях?

22. (См. предыдущую). Эквивалентная электропроводность малоновой кислоты для последующих разведений имеет следующие значения:

v в л	256	512	1024	2048
λ в $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$	176,8	222,6	269,9	313,9

Найти на основании этих данных значения константы диссоциации. Какое заключение можно сделать по этим данным о характере диссоциации малоновой кислоты при таких разведениях?

23. Константа диссоциации синильной кислоты (HCN) $K = 7,2 \cdot 10^{-10}$ при 25° . Сколько граммов KCN (в растворе считать нацело диссоциированным) надо прибавить к литру $0,05N$ HCN , чтобы концентрация ионов водорода стала равной $10^{-6} N$?

24. Какова концентрация ионов водорода в растворе, содержащем в 1 л 1 моль уксусной кислоты и 1 моль циануксусной кислоты (CH_2CNCOOH), если константы диссоциации этих кислот имеют следующие значения:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}, \quad K_{\text{CH}_2\text{CNCOOH}} = 3,7 \cdot 10^{-3}.$$

25. При 25° константа диссоциации монохлоруксусной кислоты $K = 1,55 \cdot 10^{-3}$, а ее эквивалентная электропроводность при разведении $v = 32$ и $\lambda = 77,2 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Каково значение эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении?

26. При 25° эквивалентная электропроводность растворов фумаровой и малеиновой кислот $[\text{C}_2\text{H}_2(\text{COOH})_2]$ при разведении $v = 32$ соответственно равна 60,1 и 170 $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$, а значения эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении для этих кислот соответственно 385,6 $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$ и 391,8 $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Сравнить значения их констант диссоциации.

27. К децинормальному раствору уксусной кислоты, константа диссоциации которой $K_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$, приливают равный объем раствора гликолевой кислоты (CH_2OHCOOH ; $K_2 = 1,5 \cdot 10^{-5}$) такой концентрации, что концентрация ионов водорода остается прежней. Чему равна концентрация приливаемой гликолевой кислоты?

28. Требуется приготовить 1 л смеси, содержащей по 0,7 моля уксусной ($K_1 = 1,8 \cdot 10^{-5}$) и масляной ($K_2 = 1,48 \cdot 10^{-5}$) кислот, так чтобы концентрация ионов водорода не изменилась при смешении по сравнению с исходными растворами. Из каких концентраций кислот надо исходить и какие объемы раствора каждой из данных кислот надо взять?

29. Подсчитать, во сколько раз изменится степень диссоциации уксусной кислоты, если прибавить к литру ее нормального раствора 1 моль циануксусной кислоты. Константы диссоциации имеют следующие значения:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,8 \cdot 10^{-5} \quad \text{и} \quad K_{\text{CH}_2\text{CNCOOH}} = 3,7 \cdot 10^{-3}.$$

Найти ту же величину, если к нормальному раствору CH_2CNCOOH прибавлен 1 моль CH_3COOH .

30. 0,001 N раствор уксуснокислого натрия имеет эквивалентную электропроводность $\lambda = 75,2 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении для него $\lambda_\infty = 78,1 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Какой концентрации уксусная кислота может быть добавлена к нему без изменения концентрации ионов? Константа диссоциации уксусной кислоты $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$.

3. ЧИСЛА ПЕРЕНОСА И ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ

Числом переноса аниона называется отношение скорости движения аниона к сумме скоростей аниона и катиона:

$$n = \frac{u_A}{u_A + u_K}, \quad (11)$$

где u_A — скорость движения аниона, а u_K — скорость движения катиона. Аналогично для числа переноса катиона ($1 - n$) имеем:

$$1 - n = \frac{u_K}{u_A + u_K}. \quad (11_1)$$

Число переноса показывает, какая часть электричества, проходящего через раствор, переносится данным ионом.

Различная скорость ионов обуславливает то обстоятельство, что изменение концентрации электролита у анода и у катода при электролизе происходит неодинаково. Из теории известно, что при электролизе убыль вещества у анода относится к убыли вещества у катода, как скорость катиона относится к скорости аниона:

$$\frac{\text{убыль у анода}}{\text{убыль у катода}} = \frac{u_K}{u_A}. \quad (12)$$

Подвижностью ионов l_A и l_K называется скорость ионов, выраженная в единицах электропроводности ($\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$). Между абсолютной скоростью ионов и подвижностью имеет место соотношение:

$$l_A = u_A F \quad (13_1)$$

и

$$l_K = u_K F, \quad (13_2)$$

где l_A и l_K — подвижности, u_A и u_K — так называемые абсолютные скорости движения ионов, т. е. пути (в сантиметрах), проходимые данными ионами в 1 сек. в электрическом поле, напряжение которого равно 1 V на 1 см, а F — число Фарадея, равное 96 500 кулонам. Согласно закону Кольрауша эквивалентная электропроводность раствора электролита при бесконечном разведении (λ_∞) равна сумме подвижностей входящих в данный электролит ионов:

$$\lambda_\infty = l_A + l_K. \quad (14)$$

Подробнее см.: Этгерт, стр. 414—424; Грубе, стр. 11—25; Изгарышев, стр. 29—32 и 39—49. Вродский, т. I, стр. 176—183.

Пример 1. При электролизе раствора AgNO_3 на катоде выделилось 0,5831 г серебра. Убыль AgNO_3 в катодном пространстве при расчете на серебро составила 0,3079 г. Найти числа переноса для AgNO_3 .

Решение. Согласно формуле (12) имеем:

$$\frac{u_A}{u_K} = \frac{\text{убыль у катода}}{\text{убыль у анода}},$$

или

$$\frac{u_A}{u_K + u_A} = \frac{\text{убыль у катода}}{\text{убыль у анода} + \text{убыль у катода}}.$$

Но сумма убыли вещества у анода и катода равняется общему количеству вещества, выделившемуся при электролизе на электродах; в данном примере при расчете на серебро оно составляет 0,5831 г; а согласно (11)

$$\frac{u_A}{u_A + u_K} = n,$$

откуда число переноса NO_3 :

$$n = \frac{\text{убыль у катода}}{\text{общая убыль}},$$

или

$$n = \frac{0,3079}{0,5831} = 0,528.$$

Следовательно число переноса для Ag:

$$1 - n = 0,472.$$

Пример II. Раствор, содержащий 0,1605% NaOH, подвергается электролизу между платиновыми электродами. После электролиза 55,25 г раствора вблизи катода содержат 0,09473 г NaOH, в то время как концентрация среднего слоя электролита осталась неизменной. За время электролиза в серебряном кулонометре, соединенном последовательно с прибором для измерения чисел переноса, выделилось такое количество серебра, которое эквивалентно 0,029 г NaOH. Найти числа переноса для Na^+ и OH' -ионов.

Решение. Так как в данном случае в процессе электролиза у катода выделяется едкий натр в количестве, эквивалентном протекшему электричеству, то обусловленная током и переносом убыль вещества у катода определится следующим образом: начальная концентрация NaOH в катодном слое плюс количество NaOH, эквивалентное протекшему электричеству, минус конечная концентрация NaOH в катодном слое, т. е.:

$$55,25 \cdot 0,001605 + 0,029 - 0,09473 = 0,02294 \text{ г},$$

откуда число переноса OH' определяем аналогично примеру I:

$$n = \frac{0,02294}{0,029} = 0,791,$$

а число переноса Na :

$$1 - n = 0,209.$$

Пример III. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении для трихлорацетата натрия CCl_3COONa

$$\lambda'_{\infty} = 82 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Число переноса аниона для этого электролита $n' = 0,4$. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении для хлористого калия $\lambda_{\infty}'' = 140,8 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$; число же переноса катиона для него $1 - n'' = 0,50$. Найти значение λ_{∞} для трихлорацетата калия (CCl_3COOK).

Решение. Согласно формулам (11) и (13₁) имеем:

$$n = \frac{u_A}{u_A + u_K} = \frac{l_A}{l_A + l_K},$$

но $l_A + l_K = \lambda_{\infty}$, следовательно $l_A = n\lambda_{\infty}$; откуда подвижность трихлорацет-иона $\text{CCl}_3\text{COO}'$

$$l_A' = 0,4 \cdot 82 = 32,8 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Аналогично из значения λ_{∞}'' и числа переноса катиона определяем подвижность иона K^+ :

$$l_K'' = \lambda_{\infty}'' (1 - n'') = 140,8 \cdot 0,5 = 70,4 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Найдя подвижность обоих ионов, образующих трихлорацетат калия, определяем λ_{∞} по закону Кольрауша:

$$\lambda_{\infty} = l_K'' + l_A' = 32,8 + 70,4 = 103,2 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Пример IV. Удельная электропроводность чистой воды $\kappa = 4 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 18° . Подвижность иона водорода $l_H = 315 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$, подвижность иона гидроксила $l_{OH} = 174 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Найти концентрацию ионов водорода в чистой воде, константу ее диссоциации и ионное произведение для воды.

Решение. Вода может рассматриваться как слабый электролит, диссоциирующий по уравнению:



Степень диссоциации его можно найти из обычного отношения:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}.$$

Эквивалентная электропроводность воды определится из уравнения (4):

$$\lambda = \kappa \cdot v \cdot 1000,$$

где v , как обычно, число литров, в котором находится 1 грамм-эквивалент; в случае воды 1 грамм-эквивалент ее занимает объем в 18 см^3 ; следовательно $v = 0,018 \text{ л}$, откуда

$$\lambda = 4 \cdot 10^{-8} \cdot 0,018 \cdot 10^3 = 7,2 \cdot 10^{-7} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

λ_{∞} для воды, равная сумме подвижностей ионов, определяется из уравнения (14):

$$\lambda_{\infty} = l_A + l_K;$$

$$\lambda_{\infty} = 174 + 315 = 489 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2,$$

откуда

$$\alpha = \frac{7,2 \cdot 10^{-7}}{489} = 1,472 \cdot 10^{-9}.$$

Значение константы диссоциации определяем из закона разбавления: $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$, или, ввиду малой величины α ,

$$K = \frac{\alpha^2}{v} = \frac{(1,472 \cdot 10^{-9})^2}{0,018} = 1,203 \cdot 10^{-16}.$$

Так как в случае воды концентрация недиссоциированных молекул воды практически постоянна, то согласно выражению (2) можно написать:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad \text{и} \quad [H^+][OH^-] = P_{H_2O},$$

где P_{H_2O} — некоторая постоянная — так называемое ионное произведение воды.

Из написанного следует, что $P_{H_2O} = K[H_2O]$, где $[H_2O]$ — концентрация недиссоциированных молекул воды, практически совпадающая с общей концентрацией воды, равной:

$$c_{H_2O} = \frac{1}{v} = \frac{1}{0,018} = 55,55 \text{ г-экв/л.}$$

Следовательно

$$P_{H_2O} = 1,203 \cdot 10^{-16} \cdot 55,55 = 6,68 \cdot 10^{-15},$$

а концентрация ионов водорода в чистой воде

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{P_{H_2O}} = 8,2 \cdot 10^{-8}.$$

Задачи для решения

Серия XXXII

1. Раствор, содержащий 1,139 мг серебра в 1 см³, подвергается электролизу между серебряными электродами. После электролиза жидкость вблизи анода содержит 39,66 мг серебра в 20,09 см³ раствора. За время электролиза в присоединенном последовательно кулонометре отложилось 32,1 мг серебра. Найти числа переноса для Ag⁺ и NO₃⁻-ионов.

2. Раствор CdCl₂, содержащий 0,2016% хлор-ионов, подвергнут электролизу между Cd-анодом и Pt-катодом. После электролиза 33,59 см³ анодной жидкости содержали 0,0802 г Cl⁻. За время электролиза в серебряном кулонометре выделилось 0,06662 г серебра. Найти числа переноса Cl⁻ и $\frac{1}{2}$ Cd²⁺-ионов.

3. Удельная электропроводность чистой воды при 18° равна $4 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Приняв, что подвижность H⁺-иона при этой температуре равна $315 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$, OH⁻-иона $174 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$ и остальных

анионов и катионов примерно $50 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$, подсчитать, во сколько раз возрастет электропроводность при прибавлении к воде: а) кислоты, б) щелочи, в) соли, при условии, что концентрация вводимых веществ будет $1 \cdot 10^{-5} N$. Электролиты при данной концентрации считать диссоциированными нацело.

4. Эквивалентная электропроводность KCl при бесконечном разбавлении равна $130,1 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Число переноса K^+ -иона для данного электролита равно 0,497. Найти абсолютную скорость K^+ -иона в см/сек при напряжении поля, равном 1 V/см .

5. Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении слабого электролита не может быть непосредственно определена, так как даже при наибольших разведениях, доступных для опытных измерений, значение эквивалентной электропроводности не достигает близкой к своему пределу величины. Значение λ_∞ в этом случае находят косвенным образом, пользуясь законом Кольрауша и значением λ_∞ для соответствующей соли слабого основания или кислоты. Даны: подвижность Na^+ -иона, $l_{\text{Na}^+} = 44,4 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$, подвижность H^+ -иона, $l_{\text{H}^+} = 315 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Значение эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении для соли NaA , $\lambda_\infty = 78,1 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Найти значение λ_∞ для кислоты HA и подсчитать степень ее диссоциации при концентрации $c = 10^{-3} N$, если значение удельной электропроводности этой кислоты при данной концентрации $\kappa = 4,1 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

6. Удельная электропроводность $0,135 N$ пропионовой кислоты при 18° $\kappa = 4,79 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а $0,001 N$ раствора пропионата натрия $\kappa_1 = 7,54 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Подвижность Na^+ -иона $l_{\text{Na}^+} = 44,4 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$, H^+ -иона $l_{\text{H}^+} = 315 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Приняв, что соль при указанном разведении диссоциирована нацело, найти константу диссоциации пропионовой кислоты.

7. Найти значение эквивалентной электропроводности при бесконечном разбавлении для NH_4OH , если для раствора NH_4Cl $\lambda_\infty = 129,5 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$, а число переноса аниона в последнем $n = 0,506$. Подвижность OH^- -иона $l_{\text{OH}^-} = 174 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$.

8. Абсолютная скорость иона K^+ при 25° $u_{\text{K}^+} = 7,751 \cdot 10^{-4} \text{ см/сек}$, а иона J^- $u_{\text{J}^-} = 7,929 \cdot 10^{-4} \text{ см/сек}$, при напряжении поля, равном 1 V/см . Эквивалентная электропроводность раствора KJ при разведении (v), равном 256 л, равна $147,1 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$ при 25° . Какова кажущаяся степень диссоциации соли в данном растворе?

9. Через $0,1 N$ раствор азотнокислого серебра пропущен ток между платиновыми электродами при 18° . После прохождения $0,001$ Фарадея титр анодного слоя стал меньше на $0,0675$ г при расчете на хлористое серебро по сравнению с титром до электролиза. Найти число переноса для иона NO_3^- в этом растворе.

10. Раствор соляной кислоты подвергнут электролизу между кадмиевым анодом и платиновым катодом. После электролиза

332,08 г катодного слоя содержали 0,05759 г хлор-ионов, а средний слой, состав которого в течение электролиза не изменился, содержал 0,0179% хлор-ионов. За время электролиза в последовательно присоединенном к цепи кулонометре выделилось 0,0332 г серебра. Найти числа переноса для ионов, образующих соляную кислоту.

11. При 18° абсолютные скорости катиона и аниона валериановой кислоты ($C_5H_{11}COOH$) соответственно равны $3,242 \cdot 10^{-3}$ см/сек и $2,662 \cdot 10^{-4}$ см/сек при напряжении поля, равном 1 В/см. Температурные коэффициенты скорости этих ионов соответственно равны 0,0154 и 0,0244. Найти значение эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении для валериановой кислоты при 25°.

12. При 18° подвижность иона OH^- $\lambda_{OH^-} = 174 \Omega^{-1} \cdot см^2$, а подвижность иона K^+ $\lambda_{K^+} = 64,60 \Omega^{-1} \cdot см^2$. Температурный коэффициент подвижности для OH^- -иона равен 0,0180, а для K^+ -иона 0,0217. Найти величину эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении для KOH при 25° и подсчитать для этой температуры число переноса для иона K^+ в KOH.

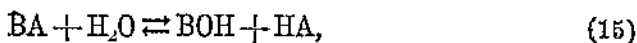
13. При 25° эквивалентная электропроводность при разведении в 32 л для солянокислого тетраэтилларсина $[As(C_2H_5)_4Cl]$ равна $\lambda = 85,5 \Omega^{-1} \cdot см^2$, а степень диссоциации 0,855. Число переноса катиона в этом соединении равно 0,298. Найти подвижности обоих ионов.

14. Числа переноса для раствора $ZnCl_2$ имеют следующие значения: $n = 0,6$ и $1 - n = 0,4$. Через раствор хлористого цинка пропусклся ток силой $I = \frac{1}{6}$ А в течение 50 мин. Найти убыль $ZnCl_2$ в граммах: а) в катодном слое, б) в анодном слое.

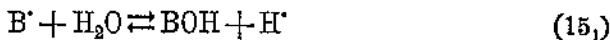
15. Из следующих данных для эквивалентных электропроводностей при бесконечном разведении растворов различных веществ при 18° найти таковую для $KClO_3$ и рассчитать величины подвижностей входящих в его состав ионов: $\lambda_{\infty}^{NaClO_3} = 98,5 \Omega^{-1} \cdot см^2$, $\lambda_{\infty}^{KCl} = 130,1 \Omega^{-1} \cdot см^2$, $\lambda_{\infty}^{NaCl} = 109 \Omega^{-1} \cdot см^2$; число переноса аниона ClO_3^- равно 0,462.

4. ГИДРОЛИЗ

Соль слабого основания BOH и сильной кислоты HA (или аналогично, соль сильного основания и слабой кислоты) в водном растворе подвергается гидролизу согласно уравнению:



или в ионной форме:



Если обозначить степень гидролиза, т. е. долю первоначально взятых молекул соли, распадающихся по уравнению (15), через x , то величина $1 - x$ будет обозначать часть молекул, оставшуюся негидролизованной. Обозначив затем общую концентрацию взятой

если через $\bar{c}$, мы получим для концентрации образовавшихся кислоты и основания выражения $[HA] = xc$ и $[BOH] = xc$, а для оставшейся негидролизованной соли $[BA] = (1-x)c$. Приняв затем во внимание, что соль и кислота, как сильные электролиты, диссоциированы нацело, а слабое основание практически совершенно недиссоциировано, мы можем написать:

$$[BOH] = [H'] = xc \quad (16_1) \quad \text{и} \quad [B'] = (1-x)c, \quad (16_2)$$

Концентрацию ионов гидроксила в растворе мы можем высчитать, если примем во внимание, что при данной температуре в водном растворе произведение концентраций H' - и OH' -ионов постоянно:

$$[H'] [OH'] = P_{H_2O}, \quad (17)$$

где P_{H_2O} — так называемое полное произведение воды (см. пример IV на стр. 243); откуда в данном растворе

$$[OH'] = \frac{P_{H_2O}}{[H']} = \frac{P_{H_2O}}{xc}. \quad (18)$$

Согласно закону действующих масс, применительно к процессу диссоциации слабого основания, можно написать:

$$K_{осн.} = \frac{[B'] [OH']}{[BOH]} = \frac{(1-x)c \cdot P_{H_2O}}{x^2 c^2} = \frac{(1-x) P_{H_2O}}{x^2 c}, \quad (19)$$

где $K_{осн.}$ — так называемая константа диссоциации основания.

Применяя аналогичным образом закон действующих масс к процессу гидролиза, протекающему по уравнению (15₁), получаем:

$$K_{гидр.} = \frac{[BOH] [H']}{[B']} = \frac{[\text{свободное основание}] [\text{свободн. кислота}]}{[\text{негидролизов. соль}]} = \frac{x^2 c}{1-x}. \quad (20)$$

Из сравнения выражения (19) с выражением (20) мы можем написать:

$$K_{гидр.} = \frac{P_{H_2O}}{K_{осн.}}. \quad (21)$$

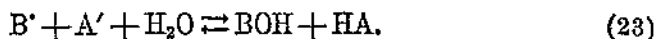
Для гидролиза соли слабой кислоты и сильного основания аналогично получаем:

$$K_{гидр.} = \frac{P_{H_2O}}{K_{кисл.}}. \quad (21_1)$$

Когда степень гидролиза x невелика, а это будет в том случае, если $K_{осн.}$ или $K_{кисл.}$ значительно больше, чем P_{H_2O} , мы можем упростить выражение (20), написав: $K_{гидр.} = x^2 c$, откуда:

$$x = \sqrt{\frac{K_{гидр.}}{c}}. \quad (22)$$

В случае гидролиза соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, учитывая, что соль как сильный электролит диссоциирована нацело, а слабое основание и слабая кислота в присутствии избытка соли практически недиссоциированы, уравнение (15) напишется следующим образом:



Согласно нашим обозначениям, выражения для концентраций участвующих в реакции веществ примут вид:

$$[B'] = [A'] = (1 - x)c, [BOH] = [HA] = xc;$$

константа гидролиза в этом случае будет:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{[BOH][HA]}{[B'][A']} = \frac{[\text{своб. осн.}][\text{свободн. кисл.}]}{[\text{негидролизов. соль}]^2} = \frac{x^2 c^2}{(1-x)^2 c^2} = \frac{x^2}{(1-x)^2}. \quad (24)$$

Написав выражения для констант диссоциации соответствующего основания и кислоты

$$K_{\text{осн.}} = \frac{[B'] [OH']}{[BOH]} = \frac{(1-x)c[OH']}{xc} = \frac{(1-x)[OH']}{x} \quad (25_1)$$

и

$$K_{\text{кисл.}} = \frac{[H'] [A']}{[HA]} = \frac{[H'](1-x)c}{xc} = \frac{[H'](1-x)}{x} \quad (25_2)$$

и приняв во внимание, что $[H'] [OH'] = P_{H_2O}$, мы получаем:

$$K_{\text{осн.}} \cdot K_{\text{кисл.}} = \frac{(1-x)^2 P_{H_2O}}{x^2} \text{ или } \frac{x^2}{(1-x)^2} = \frac{P_{H_2O}}{K_{\text{осн.}} K_{\text{кисл.}}} \quad (26)$$

Сравнивая выражение (26) с полученным выражением для константы гидролиза (24), мы можем написать:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{P_{H_2O}}{K_{\text{осн.}} K_{\text{кисл.}}} \quad (27)$$

Из уравнения (26) видно между прочим, что в случае гидролиза соли слабого основания и слабой кислоты степень гидролиза не зависит от концентрации раствора соли.

Подробнее см.: Эггерт, стр. 486—493. Бродский, т. II, стр. 141—144.

Пример 1. Константа диссоциации HON $K'_{HON} = 1 \cdot 10^{-5}$. Ионное произведение для воды $P_{H_2O} = 1,2 \cdot 10^{-14}$ при 25° . Определить константу гидролиза для раствора KON . Найти степень гидролиза и концентрацию ионов гидроксидов в $0,001 N$ растворе KON .

Решение. Согласно формуле (21), имеем:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{P_{H_2O}}{K_{HON}} \text{ или } K_{\text{гидр.}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-5}} = 1,2 \cdot 10^{-9}.$$

Степень гидролиза x находим из уравнения (20):

$$\frac{x^2 c}{1-x} = K_{\text{гидр.}},$$

откуда

$$x = \frac{-K + \sqrt{K^2 + 4Kc}}{2c}$$

или

$$\begin{aligned} x &= \frac{-1,2 \cdot 10^{-7} + \sqrt{1,44 \cdot 10^{-10} + 4,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,001}}{2 \cdot 0,001} = \\ &= \frac{-1,2 \cdot 10^{-7} + 2,194 \cdot 10^{-4}}{0,002} = 0,1037. \end{aligned}$$

Концентрация ионов гидроксидов в растворе

$$[\text{OH}'] = xc = 0,1037 \cdot 0,001 = 1,037 \cdot 10^{-4} \text{ N.}$$

Пример II. В водном растворе константа диссоциации анилина ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2\text{OH}$) $K_{\text{осн.}} = 4,8 \cdot 10^{-10}$, константа диссоциации уксусной кислоты (CH_3COOH) $K_{\text{кисл.}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Какова степень гидролиза 0,01N и 0,05N раствора ацетата анилина и какую реакцию (кислую или щелочную) имеют названные растворы? Ионное произведение воды

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,2 \cdot 10^{-14}.$$

Решение. Степень гидролиза раствора ацетата анилина, как соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, определяется из уравнения (24):

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{x^2}{(1-x)^2},$$

а константа гидролиза из уравнения (27):

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн.}} K_{\text{кисл.}}}$$

Находим константу гидролиза:

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}} = 1,39,$$

откуда определяем степень гидролиза x :

$$\frac{x^2}{(1-x)^2} = 1,39;$$

извлекая из обеих частей уравнения квадратный корень, имеем

$$\frac{x}{1-x} = 1,179,$$

откуда $x = 0,541$,

Степень гидролиза будет равной в растворах обеих концентраций, ибо она не зависит, для соли слабого основания и слабой кислоты, от концентрации соли.

Для определения характера реакции раствора вычисляем концентрацию ионов гидроксила (можно с равным правом и ионов водорода). Согласно формуле (25), имеем

$$[\text{OH}'] = \frac{K_{\text{осн.}} x}{1 - x}$$

или

$$[\text{OH}'] = \frac{4,8 \cdot 10^{-10} \cdot 0,541}{0,459} = 5,66 \cdot 10^{-10} \text{ N},$$

следовательно ионов гидроксила в каждом из данных растворов меньше, чем в чистой воде, т. е. растворы имеют кислую реакцию.

Пример III. При 25° эквивалентная электропроводность раствора солянокислого анилина $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}]$ при разведении $v = 256$ л $\lambda = 130,5 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$; при том же самом разведении, но в присутствии достаточного количества анилина для устранения гидролиза, эквивалентная электропроводность $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ $\lambda_2 = 107,1 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Пренебрегая, в присутствии хлористоводородной соли, электропроводностью чистого анилина, найти степень гидролиза $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ при данном разведении, приняв во внимание, что эквивалентная электропроводность HCl при разведении $v = 256$ л $\lambda_3 = 410 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Из значения степени гидролиза при данном разведении высчитать также константу гидролиза и константу диссоциации анилина. Ионное произведение воды при 25°

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,2 \cdot 10^{-14}.$$

Решение. Обозначая степень гидролиза через x и считая, что эквивалентная электропроводность частично подвергнувшегося гидролизу солянокислого анилина складывается из электропроводности, не подвергавшейся гидролизу соли, и электропроводности, получившейся в результате гидролиза HCl , мы можем написать:

$$107,1(1 - x) + 410x = 130,5,$$

откуда $x = 7,73\%$.

Константа гидролиза определяется из уравнения (20):

$$K_{\text{гидр.}} = \frac{x^2 c}{1 - x} = \frac{(0,0773)^2 \cdot \frac{1}{256}}{0,9227} = 2,5 \cdot 10^{-5}.$$

Определяя затем константу диссоциации анилина, получаем:

$$K_{\text{осн.}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{гидр.}}} = \frac{1,2 \cdot 10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-5}} = 4,8 \cdot 10^{-10}.$$

1. Соль слабого основания и сильной кислоты гидролизována при концентрации $c = 0,01N$ на 61,8%. Какова константа гидролиза и чему будет равна степень гидролиза этой соли при концентрации $c = 0,001M$?

2. Эквивалентная электропроводность H_2CO_3 при разведении в 55 $\lambda = 1,45 \Omega^{-1} \cdot cm^2$ при 25°. Найти константу диссоциации H_2CO_3 по уравнению $H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$. Определить константу гидролиза $NaHCO_3$ по уравнению $NaHCO_3 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + H_2CO_3$ и степень гидролиза этой соли при концентрации $c = 0,1N$. Эквивалентные электропроводности при бесконечном разведении для $NaHCO_3$, $NaCl$ и HCl имеют соответственно следующие значения: $84,9 \Omega^{-1} \cdot cm^2$, $110,3 \Omega^{-1} \cdot cm^2$ и $381,9 \Omega^{-1} \cdot cm^2$. Ионное произведение воды $P_{H_2O} = 1,2 \cdot 10^{-14}$ при 25°.

3. Определить константу гидролиза KCN , исходя из следующих данных:

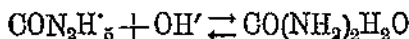
концентрация KCN	$0,285N$	$0,095N$	$0,024N$
степень гидролиза	$0,72\%$	$1,12\%$	$2,34\%$

4. Константа диссоциации анилина при 25° $K_{\text{осп.}} = 5 \cdot 10^{-10}$, ионное произведение для воды $P_{H_2O} = 1,2 \cdot 10^{-14}$. Определить степень гидролиза $0,002N$ раствора солянокислого анилина и концентрацию ионов водорода в растворе.

5. Найти степень гидролиза и концентрацию ионов гидроксила в $0,1N$ растворе CH_3COONa при 25°, если для этой температуры константа диссоциации уксусной кислоты $K_{\text{исл.}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$, а ионное произведение воды $P_{H_2O} = 1,2 \cdot 10^{-14}$.

6. Константы диссоциации аммиака и уксусной кислоты имеют примерно одинаковое значение, равное $K_{\text{осп.}} = K_{\text{исл.}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$; ионное произведение для воды $P_{H_2O} = 1,2 \cdot 10^{-14}$. Найти константу гидролиза для уксусноаммиачной соли, определить степень гидролиза, концентрацию ионов водорода и реакцию раствора.

7. Константа гидролиза солянокислой мочевины $CO(NH_2)_2HCl$ $K_{\text{гидр.}} = 0,786$. Найти константу диссоциации $CO(NH_2)_2H_2O$ по уравнению:



и определить степень гидролиза $0,1N$ раствора солянокислой мочевины.

8. При 25° фенолят натрия C_6H_5ONa при концентрации $c = 0,03N$ гидролизован на 5,6%. Определить константу гидролиза и константу диссоциации фенола как кислоты. Ионное произведение воды $P_{H_2O} = 1,2 \cdot 10^{-14}$.

9. Какова концентрация H^+ -ионов в $1N$ растворе хлористого аммония при 25°? Константа диссоциации аммиака при этой тем-

пературе $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$, а полное произведение для воды $P_{H_2O} = 1,2 \cdot 10^{-14}$.

10. Какова концентрация OH^- -ионов в 0,1 *N* растворе муравьино-кислого натра ($HCOONa$) при 25°? Константа диссоциации муравьиной кислоты при этой температуре $K_{\text{кисл.}} = 2,1 \cdot 10^{-4}$. Ионное произведение воды $P_{H_2O} = 1,2 \cdot 10^{-14}$.

11. При гидролизе 0,1 *N* раствора KCN при 18° концентрация получающихся ионов гидроксила в 3,3 раза больше, чем при гидролизе 0,01 *N* раствора того же KCN. Определить константу гидролиза и найти константу диссоциации HCN, если для этой температуры ионное произведение воды $P_{H_2O} = 0,8 \cdot 10^{-14}$.

Б. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ

Из закона действующих масс следует, что для насыщенного раствора слабо растворимой соли A_mB_n , диссоциирующей в растворе по уравнению $A_mB_n \rightleftharpoons mA' + nB'$, можно написать:

$$[A']^m [B']^n = K [A_mB_n] = L, \quad (28)$$

где $[A']$ — концентрация ионов A' , $[B']$ — концентрация ионов B' и $[A_mB_n]$ — концентрация недиссоциированных молекул A_mB_n , представляющая собою в присутствии избытка нерастворившейся соли постоянную величину, а L — так называемое произведение растворимости — величина (при $t = \text{const}$) постоянная.

В случае электролита, распадающегося на 2 иона (бинарного), уравнение (28) имеет более простой вид:

$$[A'] [B'] = L. \quad (29)$$

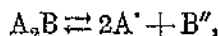
Если раствор содержит только данную соль или вообще, если он не содержит других солей, имеющих с данной общие ионы, то $[A'] = [B']$, и уравнение (29) можно переписать в следующем виде:

$$[A']^2 = L. \quad (30)$$

В том случае, если мы имеем дело с электролитом, практически диссоциированным нацело,

$$[A'] = \sqrt{L} = S, \quad (31)$$

где S представляет собою растворимость при этих условиях (например в чистой воде) данной соли, выраженную в молях на литр. Для электролита, распадающегося на 3 иона, например:



аналогично вышеприведенному можно написать:

$$L = [A']^2 [B''], \quad (32)$$

а в случае отсутствия в растворе других солей, содержащих общие ионы, когда

$$[B''] = \frac{[A']}{2}, \quad L = \frac{[A']^3}{2} = 4 [B'']^3, \quad (33)$$

откуда для растворимости данной соли⁹ при этих условиях мы получаем:

$$S = \frac{[A']}{2} = [B''] = \sqrt[3]{\frac{L}{4}}. \quad (34)$$

Подробнее см.: Эггерт, стр. 462—482. Бродский, т. II, стр. 144—146.

Пример I. Растворимость Ag_2CO_3 в чистой воде при 25° $S = 1 \cdot 10^{-4}$ мол/л. Найти значение произведения растворимости для этой соли и определить растворимость ее в 0,1 N растворе Na_2CO_3 .

Решение. Согласно формуле (32)

$$L_{\text{Ag}_2\text{CO}_3} = [\text{Ag}']^2 [\text{CO}_3''].$$

Определяем произведение растворимости из величины растворимости этой соли в чистой воде. По условию

$$S = [\text{Ag}_2\text{CO}_3] = 1 \cdot 10^{-4},$$

так как растворенная соль может быть рассматриваема как нацело диссоциированная, то

$$[\text{Ag}'] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ и } [\text{CO}_3''] = 1 \cdot 10^{-4},$$

откуда

$$L = (2 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 1 \cdot 10^{-4} = 4 \cdot 10^{-12}.$$

В растворе соды $[\text{CO}_3'']$ практически равна концентрации соды. Следовательно концентрация ионов Ag' в этом растворе:

$$[\text{Ag}']^2 = \frac{L}{[\text{CO}_3'']} = \frac{4 \cdot 10^{-12}}{0,1}$$

и

$$[\text{Ag}'] = \sqrt{4 \cdot 10^{-11}} = 6,32 \cdot 10^{-6},$$

откуда концентрация AgCO_3 , или растворимость этой соли в 0,1 N растворе соды:

$$[\text{Ag}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{Ag}']}{2} = 3,16 \cdot 10^{-6} \text{ мол/л.}$$

Пример II. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgCl $\kappa_1 = 2,4 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а воды, взятой для растворения $\kappa_2 = 1,16 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Значение эквивалентной электропроводности AgCl при бесконечном разведении $\lambda_\infty = 121,6 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Найти растворимость AgCl в чистой воде, произведение растворимости и растворимость в 0,01 N растворе KCl , считая последний диссоциированным нацело.

Решение. Удельную электропроводность раствора, обусловленную наличием Ag^+ - и Cl^- -ионов, находим из разности κ_1 и κ_2 :
 $\kappa_3 = \kappa_1 - \kappa_2 = 2,4 \cdot 10^{-6} - 1,16 \cdot 10^{-6} = 1,24 \cdot 10^{-6} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Так как раствор AgCl имеет незначительную концентрацию Ag^+ - и Cl^- -ионов, и может рассматриваться как надело диссоциированный, то вычисляемое из удельной электропроводности значение эквивалентной электропроводности совпадает со значением λ_{∞} .

Пользуясь этим, находим значение концентрации насыщенного раствора:

$$\lambda = \lambda_{\infty} = \frac{\kappa_3 \cdot 1000}{c},$$

откуда

$$c = \frac{\kappa_3 \cdot 1000}{\lambda_{\infty}} = \frac{1,24 \cdot 10^{-6} \cdot 1000}{121,6} = 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ г-мол/л.}$$

Концентрация насыщенного раствора дает нам растворимость AgCl в чистой воде, следовательно растворимость

$$S = 1,02 \cdot 10^{-5} \text{ г-мол/л.}$$

Произведение растворимости

$$L = [\text{Ag}^+] [\text{Cl}^-] = (1,02 \cdot 10^{-5})^2 = 1,04 \cdot 10^{-10},$$

так как для раствора AgCl в чистой воде

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = S.$$

Для раствора AgCl в 0,01 *N* растворе KCl $[\text{Cl}^-]$ практически равна 0,01 *N*, откуда:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{L}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,04 \cdot 10^{-10}}{0,01} = 1,04 \cdot 10^{-8} \text{ г-ионов/л.}$$

Эта величина совпадает со значением растворимости всей соли, т. е. растворимость AgCl в 0,01 *N* растворе KCl

$$S = 1,04 \cdot 10^{-8} \text{ мсг/л} = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ г/л}$$

Пример III. Константа диссоциации аммиака $K = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Произведение растворимости гидрата окиси магния $L = 1,22 \cdot 10^{-11}$. Сколько граммов твердого NH_4Cl надо прибавить к смеси 50 см³ 1 *N* раствора NH_4OH и 50 см³ 1 *N* раствора MgCl_2 , чтобы выпавший из этой смеси осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$ снова растворился? Принять, что при прибавлении NH_4Cl объем раствора не меняется и что диссоциации солей в растворе полная.

Решение. Для раствора, содержащего выпавший осадок $\text{Mg}(\text{OH})_2$, согласно данным задачи мы можем написать:

$$[\text{Mg}^{++}] [\text{OH}']^2 = L = 1,22 \cdot 10^{-11}.$$

Осадок не будет выпадать в том случае, если произведение $[\text{Mg}^{++}] [\text{OH}']^2$ в растворе не достигнет этой величины.

Так как концентрация ионов магния в растворе нам известна, то мы можем определить предельное значение концентрации ионов гидроксила:

$$[\text{OH}'] = \sqrt{\frac{L}{[\text{Mg}^{++}]} = \sqrt{\frac{1,22 \cdot 10^{-11}}{0,5}}$$

(ибо при смешении 50 см³ 1 N MgCl₂ с 50 см³ 1 N NH₄OH концентрация Mg⁺⁺ и NH₄OH становится равной 0,5). Значит, прибавлением хлористого аммония, т. е. введением в раствор ионов NH₄⁺, мы должны снизить [OH'] в растворе NH₄OH до указанного предела.

Для равновесия при диссоциации NH₄OH напишем уравнение:

$$K = \frac{[\text{OH}'] [\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_4\text{OH}]}$$

В присутствии хлористого аммония [NH₄⁺] практически равна концентрации введенной соли, а концентрация недиссоциированного аммиака — общей концентрации аммиака. Пользуясь этим, определяем [NH₄⁺]:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{K[\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{OH}']} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5}{\sqrt{\frac{1,22 \cdot 10^{-11}}{0,5}}} \text{ г-экв/л},$$

а количество граммов на 100 см³ раствора

$$g_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{[\text{NH}_4\text{Cl}] \cdot M \cdot 100}{1000} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,5 \cdot 53,5 \cdot 100}{\sqrt{\frac{1,22 \cdot 10^{-11}}{0,5}} \cdot 1000} = 9,75 \text{ г.}$$

Пример IV. Растворимость бензойной кислоты (C₆H₅COOH) в воде при 25° S = 3,4 г/л. Константа диссоциации бензойной кислоты K = 6 · 10⁻⁵. Какова растворимость этой кислоты в 0,01 N растворе: а) соляной кислоты, б) бензойнокислого натрия, если оба эти вещества считать в растворе диссоциированными нацело?

Решение. Определяем растворимость бензойной кислоты в граммэквивалентах на литр:

$$S = \frac{3,4}{122} = 0,02787 \text{ г-экв/л.}$$

Затем находим концентрацию ионов водорода в растворе:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K \cdot c} = \sqrt{6 \cdot 10^{-5} \cdot 0,02787} = 1,29 \cdot 10^{-3}.$$

Следовательно в растворе находится 2,787 · 10⁻² — 1,29 · 10⁻³ = 2,658 · 10⁻² г-экв недиссоциированной кислоты.

Для определения растворимости в 0,01 N HCl находим сперва произведение растворимости для бензойной кислоты:

$$L = [\text{H}^+] [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}'] = (1,29 \cdot 10^{-3})^2 = 1,67 \cdot 10^{-6}.$$

При наличии в растворе $0,01 N$ HCl концентрация ионов водорода практически равна $[H^+] = 0,01$ следовательно:

$$[C_6H_5COO'] = \frac{L}{[H^+]} = \frac{1,67 \cdot 10^{-6}}{0,01} = 1,67 \cdot 10^{-4}.$$

Таким образом при наличии $0,01 N$ HCl в растворе находится $1,67 \cdot 10^{-4}$ г-экс кислоты в диссоциированном состоянии и $2,658 \cdot 10^{-2}$ г-экс в недиссоциированном состоянии, т. е. растворимость:

$$S_1 = 1,67 \cdot 10^{-4} + 2,658 \cdot 10^{-2} = 2,675 \cdot 10^{-2} \text{ г-экс/л} = 2,675 \cdot 10^{-2} \cdot 122 = 3,265 \text{ г/л бензойной кислоты.}$$

Для $0,01 N$ раствора C_6H_5COONa растворимость бензойной кислоты будет та же, что и для $0,01 N$ HCl .

Пример V. При 25° растворимость $AgCl$ в воде $S_1 = 1,5 \cdot 10^{-5}$ мол/л, а растворимость $AgBr$ $S_2 = 7 \cdot 10^{-7}$ мол/л. Подсчитать концентрацию ионов Ag^+ , Cl^- и Br^- в растворе, насыщенном обеими солями.

Решение. Находим сперва произведения растворимости для обеих солей:

$$L_1 = [Ag^+] [Cl^-] = (1,5 \cdot 10^{-5})^2 = 2,25 \cdot 10^{-10}$$

и

$$L_2 = [Ag^+] [Br^-] = (7 \cdot 10^{-7})^2 = 4,9 \cdot 10^{-13}.$$

Для раствора, насыщенного обеими солями, можно написать:

$$[Ag^+] [Cl^-] = 2,25 \cdot 10^{-10}. \quad (a)$$

и

$$[Ag^+] ([Ag^+] - [Cl^-]) = 4,9 \cdot 10^{-13}, \quad (b)$$

ибо

$$[Br^-] = [Ag^+] - [Cl^-],$$

так как концентрация ионов серебра должна равняться сумме концентраций ионов хлора и брома.

Из уравнений (a) и (b) получаем:

$$[Ag^+]^2 = 2,25 \cdot 10^{-10} + 4,9 \cdot 10^{-13}$$

и

$$[Ag^+] = \sqrt{2,255 \cdot 10^{-10}} = 1,502 \cdot 10^{-5},$$

откуда

$$[Cl^-] = \frac{2,25 \cdot 10^{-10}}{1,502 \cdot 10^{-5}} = 1,498 \cdot 10^{-5}$$

и

$$[Br^-] = \frac{4,9 \cdot 10^{-13}}{1,502 \cdot 10^{-5}} = 3,26 \cdot 10^{-8}.$$

Пример VI. Растворимость $CaCO_3$ в чистой воде

$$S = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ мол/л.}$$

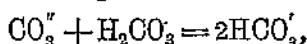
Какова его растворимость в воде, насыщенной CO_2 под давлением: а) $p_1 = 1/20$ ат, б) $p_2 = 1/2$ ат, которая содержит следовательно угольную кислоту, если концентрация угольной кислоты в молях на литр может быть подсчитана по формуле $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,04354 p_{\text{CO}_2}$, где p_{CO_2} — давление углекислого газа над раствором. Первая и вторая константы диссоциации угольной кислоты соответственно равны:

$$K_1 = 3,04 \cdot 10^{-7} \text{ и } K_2 = 1,3 \cdot 10^{-11}.$$

Решение. Для растворимости CaCO_3 мы можем написать:

$$[\text{Ca}^{++}] [\text{CO}_3^{--}] = L = S^2,$$

где S — растворимость CaCO_3 в чистой воде. При введении CO_2 концентрация Ca^{++} -ионов возрастает, вследствие уменьшения концентрации CO_3^{--} -ионов, из-за реакции:



ведущей к образованию бикарбоната. Константа равновесия этой реакции,

$$K = \frac{[\text{CO}_3^{--}] [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3']^2},$$

может быть найдена из значения констант диссоциации H_2CO_3 методом комбинации равновесия (см. глава IV, стр. 70).

Согласно условиям задачи мы можем написать: для реакции $\text{H}^+ + \text{HCO}_3' \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] [\text{HCO}_3']}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 3,04 \cdot 10^{-7},$$

и для реакции $\text{H}^+ + \text{CO}_3^{--} \rightleftharpoons \text{HCO}_3'$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] [\text{CO}_3^{--}]}{[\text{HCO}_3']} = 1,3 \cdot 10^{-11},$$

откуда, деля второе уравнение на первое:

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{[\text{CO}_3^{--}] [\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3']^2} = K.$$

Следовательно в растворе, содержащем H_2CO_3 , концентрация Ca^{++} определится следующим образом:

$$[\text{Ca}^{++}] = \frac{S^2}{[\text{CO}_3^{--}]} = \frac{S^2 [\text{H}_2\text{CO}_3]}{K [\text{HCO}_3']^2} = \frac{S^2 [\text{H}_2\text{CO}_3] K_1}{[\text{HCO}_3']^2 K_2}.$$

Согласно первому условию

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,04354 \cdot 1/20;$$

кроме того

$$[\text{HCO}_3'] = 2[\text{Ca}^{++}],$$

так как каждому Ca^{++} -иону соответствуют 2 иона HCO_3^- . Следовательно:

$$[\text{Ca}^{++}] = \frac{(1,8 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 0,04354 \cdot \frac{1}{20} \cdot 3,04 \cdot 10^{-7}}{1,8 \cdot 10^{-11} 4 [\text{Ca}^{++}]^2},$$

откуда

$$[\text{Ca}^{++}] = \sqrt[3]{\frac{(1,8 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 0,04354 \cdot 3,04 \cdot 10^{-7}}{20 \cdot 1,8 \cdot 10^{-11} \cdot 4}} = 5,99 \cdot 10^{-3} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}.$$

Для раствора, насыщенного CO_2 под давлением в $\frac{1}{2}$ ат, соответственно имеем:

$$[\text{Ca}^{++}] = \sqrt[3]{\frac{(1,8 \cdot 10^{-4})^2 \cdot 0,04354 \cdot 3,04 \cdot 10^{-7}}{2 \cdot 1,8 \cdot 10^{-11} \cdot 4}} = 1,29 \cdot 10^{-2} \frac{\text{г-ион}}{\text{л}}.$$

Задачи для решения

Серия XXXIV

1. Осадок BaSO_4 промыт 100 см^3 воды. Произведение растворимости для BaSO_4

$$L = 1 \cdot 10^{-10}.$$

Сколько растворилось BaSO_4 , если промывные воды считать насыщенными? Сколько BaSO_4 растворится, если промыть осадок 100 см^3 $0,01 \text{ N}$ H_2SO_4 ?

2. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgBr $\kappa_1 = 1,576 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а воды, взятой для растворения, $\kappa_2 = 1,519 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Найти растворимость AgBr в чистой воде и произведение растворимости, если известно, что эквивалентные электропроводности при бесконечном разведении для KBr , KNO_3 и AgNO_3 имеют следующие значения:

$$\lambda_{\infty}^{\text{KBr}} = 137,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2, \quad \lambda_{\infty}^{\text{KNO}_3} = 131,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2,$$

$$\lambda_{\infty}^{\text{AgNO}_3} = 121 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

3. Растворимость AgJ в чистой воде $S = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ мол/л}$. Определить растворимость в $0,001 \text{ N}$ растворе KJ .

4. При 100° 100 см^3 воды растворяют $0,12 \text{ г}$ AgCNO . Сколько граммов AgCNO растворится при этой температуре в 100 см^3 раствора, содержащего 1 г AgNO_3 ? Обе соли считать диссоциированными нацело.

5. При $16,3^\circ$ насыщенный раствор щавелевокислого бария (BaC_2O_4) имеет удельную электропроводность

$$\kappa_1 = 6,77 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1},$$

а вода, взятая для растворения,

$$\kappa_2 = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Подвижность иона $\frac{1}{2} \text{Ba}^{++}$

$$l_K = 50,6 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2,$$

а иона $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4^{--}$

$$l_A = 58,4 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Приняв, что растворенный BaC_2O_4 диссоциирован нацело, найти при $18,3^\circ$ его растворимость в чистой воде в молях на литр и произведение растворимости.

6. При 25° концентрация насыщенного раствора уксуснокислого серебра ($\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)

$$S = 0,0664 \text{ мол/л.}$$

При этой температуре эквивалентная электропроводность данного раствора

$$\lambda = 75,2 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2,$$

а эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении

$$\lambda_\infty = 101,5 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Каково произведение растворимости для $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$?

7. Растворимость сернокислого кальция при 20°

$$S = 2,038 \text{ г/л.}$$

Удельная электропроводность насыщенного раствора при 20°

$$\kappa_1 = 1,968 \cdot 10^{-3} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Подвижность иона $\frac{1}{2} \text{Ca}^{++}$ при 18°

$$l_K = 52 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2,$$

а температурный коэффициент подвижности $\alpha_1 = 0,00288$, подвижность иона $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{--}$ при 18°

$$l_A = 68,8 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2,$$

а ее температурный коэффициент $\alpha_2 = 0,0227$. Найти при 20° кажущуюся степень диссоциации для насыщенного раствора CaSO_4 и произведение растворимости.

8. Растворимость мочевой кислоты ($\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_2$) при 18°

$$S = 1,506 \cdot 10^{-4} \text{ мол/л.}$$

Эквивалентная электропроводность насыщенного раствора

$$\lambda = 32,24 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Подвижность аниона

$$l_A = 21 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2,$$

катиона

$$l_K = 315 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

Найти растворимость мочевой кислоты в 1 N HCl , кажущаяся степень диссоциации которой $\alpha = 0,78$. Молекулярный вес мочевой кислоты $M = 168,06$.

9. Константа диссоциации ортофталевой кислоты $[C_6H_4(COOH)_2]$ $K = 1,2 \cdot 10^{-5}$, а растворимость $S = 0,06 \text{ мол/л}$. Какова ее растворимость в $0,1 \text{ N HCl}$? Последнюю считать диссоциированной нацело.

Примечание. Ортофталевая кислота при этих условиях диссоциирует как одноосновная.

10. Углекислый магний, практически нерастворимый в воде, растворяется в воде, содержащей CO_2 , вследствие образования бикарбоната. В растворе, насыщенном CO_2 под атмосферным давлением, растворимость $MgCO_3$ при 25° $S = 0,325 \text{ мол/л}$.

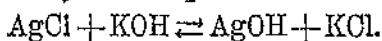
Константы диссоциации H_2CO_3 имеют соответственно следующие значения: $K_1 = 3,04 \cdot 10^{-7}$ и $K_2 = 1,295 \cdot 10^{-11}$.

Концентрация H_2CO_3 в растворе, насыщенном CO_2 , выраженная в молях на литр, определяется из уравнения $[H_2CO_3] = 4,92 \cdot 10^{-2} p_{CO_2}$, где p_{CO_2} выражено в атмосферах. Приняв, что кажущаяся степень диссоциации бикарбоната магния $\alpha = 0,61$, найти произведение растворимости для $MgCO_3$.

11. К раствору $MgCl_2$ было прибавлено некоторое количество NH_4OH . После выпадения осадка и наступления равновесия произведенный анализ дал следующее содержание веществ в растворе: $MgCl_2$ $0,0219 \text{ мол/л}$, NH_4Cl $0,0115 \text{ мол/л}$, NH_4OH $0,0394 \text{ мол/л}$. Константа диссоциации для NH_4OH равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. Приняв, что $Mg(OH)_2$, $MgCl_2$ и NH_4Cl диссоциированы нацело, а NH_4OH в присутствии NH_4Cl практически не диссоциирован, найти растворимость $Mg(OH)_2$ в воде и произведение растворимости.

12. Растворимость $AgOH$ в чистой воде $S_1 = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ мол/л}$, а растворимость $AgCl$ $S_2 = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ мол/л}$.

Осадок влажных $AgOH$ и $AgCl$ был обработан разбавленным раствором KOH до наступления равновесия согласно уравнению:



Произведенный анализ дал следующее содержание веществ в растворе: KCl $6,66 \cdot 10^{-4} \text{ мол/л}$ и KOH $7,07 \cdot 10^{-2} \text{ мол/л}$.

Приняв, что $AgCl$ в растворе диссоциировано нацело, а кажущиеся степени диссоциации KOH и KCl в растворе соответственно равны $\alpha_1 = 0,9$ и $\alpha_2 = 0,95$, определить произведение растворимости $AgOH$ и степень его диссоциации в насыщенном водном растворе.

6. ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИЕ СИЛЫ

А. ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ И Э. Д. С. ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ЦЕПИ.

Гальваническую цепь в общем случае можно изобразить схемой
электрод I | раствор I | раствор II | электрод II

Электродвижущая сила (э. д. с.) такой цепи составляется из следующих разностей потенциалов:

электрод	I раствор I
электрод	II раствор II
раствор	I раствор II

Разность потенциалов между электродом и раствором называется электродным потенциалом, а между двумя растворами — диффузионным потенциалом.

Электродвижущая сила гальванической цепи, как правило, определяется разностью между отдельными электродными потенциалами, диффузионный же потенциал играет роль поправки и, обычно незначительной.

Если диффузионный потенциал при помощи известных приемов элиминирован или равен нулю или, наконец, если он настолько мал, что им можно пренебречь, то

$$E = E' - E'', \quad (35)$$

где E — э. д. с. цепи, а E' и E'' — отдельные электродные потенциалы, взятые каждый со своим знаком.

В тех случаях, когда диффузионный потенциал приходится учитывать, то, в зависимости от условий, его надо вычесть или прибавить к разности потенциалов электродов, чтобы получить правильное значение э. д. с. цепи (см. ниже). Схему цепи принято располагать так, чтобы слева помещался электрод I, потенциал которого (E') выше потенциала второго электрода (E''). При таком расположении положительный ток во внешней цепи будет всегда идти от левого электрода (I) к правому (II).

Отдельные потенциалы на практике измеряют по отношению к принятому условно за нуль потенциалу стандартного электрода, в качестве которого обычно употребляют нормальный водородный или нормальный каломельный электрод. Связь между потенциалом электрода, измеренным по нормальному водородному электроду (E_0^H), и потенциалом того же самого электрода, измеренным по нормальному каломельному ($E_0^{\text{калом.}}$), дается выражением:

$$E_0^H = E_0^{\text{калом.}} + \xi, \quad (36)$$

где ξ — потенциал нормального каломельного электрода по отношению к нормальному водородному.

При 0° $\xi = +0,2720$ V, при 18° $\xi = +0,2830$ V и при 25° $\xi = +0,2879$ V. В дальнейшем всюду, за исключением случаев особо оговоренных, потенциалы указаны по отношению к нормальному водородному электроду, принятому за нуль.

Так как э. д. с. гальванической цепи равна разности электродных потенциалов, то величина ее не зависит от того, по отношению к какому стандартному электроду они оба измерены. Знак электродного потенциала определяется знаком металла; прилегающий к металлу слой жидкости заряжен противоположным знаком. Согласно осмотической теории электродвижущих сил Нернста, потенциал металла, погруженного в раствор, содержащий ионы этого металла, выражается следующим равенством:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C, \quad (37)$$

где E_0 — так называемый нормальный потенциал металла, т. е. разность потенциалов между металлом и раствором в том случае,

если концентрация ионов металла в растворе равна единице; R — универсальная газовая постоянная, выраженная в джоулях (8,316); T — абсолютная температура; F — число Фарадея, равное 96500 кулонам; n — валентность иона; C — концентрация ионов металла в растворе¹.

Переходя от натуральных логарифмов к десятичным и заменяя R и F их числовыми значениями, получаем:

$$E = E_0 + \frac{0,0002 \cdot T}{n} \lg C. \quad (23)$$

Практически полезно помнить, что при двух температурах, при которых главным образом производятся электрохимические измерения, при 18° и 25°, множитель перед логарифмом в этой формуле $\left(\frac{0,0002T}{n}\right)$ равен соответственно $\frac{0,058}{n}$ и $\frac{0,059}{n}$.

Выразив оба электродные потенциала гальванической цепи через их нормальные потенциалы и подставив найденное значение в равенство (35), получаем:

$$E = E'_0 + \frac{RT}{n'F} \ln C' - E''_0 - \frac{RT}{n''F} \ln C'', \quad (39)$$

где n' и n'' , C' и C'' — соответственно валентности ионов и их концентрации в растворе.

Если $n' = n''$, то:

$$E = E'_0 - E''_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C'}{C''}. \quad (40)$$

В. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЦЕПИ

В том случае, когда оба электрода состоят из одного и того же металла, то $E'_0 = E''_0$, и выражение (40) принимает вид:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C'}{C''}. \quad (41)$$

Такая гальваническая цепь, у которой оба электрода одинаковы, но погружены в растворы с различной концентрацией ионов (C' и C''), называется концентрационной цепью. Ее электродвижущая сила определяется равенством (41), но только при условии, что диффузионный потенциал может не приниматься в расчет².

¹ Если электродом служит не металл, а металлород, посылкающий в раствор отрицательно заряженные ионы, то формула (37) напишется следующим образом:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln C. \quad (37)$$

² В данном случае поправка на диффузионный потенциал может иметь большее значение, так как нередко э. д. с. концентрационной цепи невелика.

С. ДИФФУЗИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

Величина диффузионного потенциала (E_D), возникающего при соприкосновении растворов различной концентрации одного и того же бинарного электролита, дающего одновалентные ионы, определяется выражением (42):

$$E_D = \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \frac{RT}{F} \ln \frac{C'}{C''}, \quad (42)$$

где l_K — подвижность катиона и l_A — подвижность аниона, C' — концентрация более крепкого раствора ($C' > C''$). Если бинарный электролит дает 2 двувалентных иона, то правая часть выражения (42) должна быть разделена на 2.

Так как растворенное вещество диффундирует из более крепкого раствора в более слабый и первыми в этот последний проникают ионы с большей подвижностью, то знак диффузионного потенциала относится к заряду более слабого раствора и совпадает со знаком того иона, подвижность которого больше. При соприкосновении растворов различных бинарных электролитов, дающих одновалентные ионы и имеющих равные концентрации, диффузионный потенциал определяется выражением:

$$E_D = \frac{RT}{F} \ln \frac{l_K + l'_A}{l'_K + l_A}, \quad (43)$$

где l_K и l_A — подвижность ионов одного электролита, l'_K и l'_A — другого¹.

Д. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

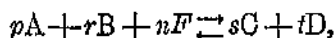
Опуская инертный электрод (например платиновый) в среду, в которой происходит окислительно-восстановительный процесс, например переход двухвалентного железа в трехвалентное и обратно:



можно обнаружить, что между электродом и средой возникает вполне определенный потенциал, который называется обычно окислительно-восстановительным потенциалом. Величина его определяется природой процесса и отношением концентраций веществ, участвующих в равновесии. Так например:

$$E_{\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}} = E_0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

или, пользуясь общей схемой реакции:



¹ Относительно определения знака в подобных простейших случаях см. примеч. X и XI этого раздела.

где nF — количество кулонов электричества, протекающего в цепи, при полном превращении, согласно стехиометрическому уравнению, исходных веществ в конечные, — получаем:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^s [D]^t}{[A]^r [B]^r}, \quad (44)$$

где $[A]^r$, $[B]^r$, $[C]^s$, $[D]^t$ — концентрации веществ, участвующих в равновесии, в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, а E_0 — нормальный потенциал данного окислительно-восстановительного процесса, т. е. тот потенциал, который наблюдается, если концентрации всех участвующих в равновесии веществ равны единице. Следует обратить внимание на то, что в числителе логарифмического выражения находятся концентрации веществ, представляющих более высокую степень окисления по сравнению с теми, которые находятся в знаменателе.

Е. ТЕРМОДИНАМИКА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ

Если гальваническая цепь работает обратимо, то получающаяся при этом работа является максимальной работой и служит мерой свободной энергии или химического сродства соответствующего процесса. Так как работа тока равна произведению количества протекшего электричества на разность потенциалов, то, зная э. д. с. гальванической цепи, легко подсчитать максимальную работу A соответствующего химического процесса по уравнению:

$$A = nFE, \quad (45)$$

где E — э. д. с. гальванической цепи, n — количество фарадеев, которое должно протечь через цепь, чтобы произошло полностью превращение, указанное химическим уравнением; F — как обычно, 96 500 кулонов.

Если E дано в вольтах и F в кулонах, то A получается в джоулях.

Заметив, что 1 джоуль = 0,2387 кал, и подставив в выражение (45) соответствующие числовые значения, получаем:

$$A = nE \cdot 23\,040 \text{ кал.} \quad (46)$$

Согласно уравнению Гиббса-Гельмгольца тепловой эффект процесса W и его максимальная работа A связаны следующим образом:

$$A - W = T \frac{dA}{dT}, \quad (47)$$

где $\frac{dA}{dT}$ — температурный коэффициент максимальной работы. Заменив A в (47) его значением (45) и произведя простейшие преобразования, получаем так называемую формулу Гельмгольца:

$$E = \frac{W}{nF} + T \frac{dE}{dT}, \quad (48)$$

которая связывает тепловой эффект реакции и величину э. д. с. соответствующей гальванической цепи.

Если E дано в вольтах, то W должно быть выражено в джоулях (вольт-кулонах). Для того случая, когда W , как обычно, дано в калориях, получаем:

$$E = \frac{W}{n \cdot 96500 \cdot 0,2387} + T \frac{dE}{dT} = \frac{W}{23040n} + T \frac{dE}{dT}. \quad (49)$$

В некоторых случаях член $T \frac{dE}{dT}$ бывает очень мал по сравнению с W , тогда им можно пренебречь, и уравнение (49) переходит в (50):

$$E = \frac{W}{nF}, \quad (50)$$

представляющее собою математическое выражение так называемого правила Томсона, которым с достаточной точностью можно пользоваться только в отдельных случаях, при указанной выше оговорке.

Подробнее см.: Изгарышев, Электрохимия, гл. III, § 1—3; Грубе, стр. 57—92; Эггерт, стр. 494—520; Бродский, том II, стр. 268—312.

Пример I. Электродвижущая сила элемента Даниэля, в котором концентрации ионов меди и цинка одинаковы, при 18° равна 1,1 V. Вычислить э. д. с. цепи Даниэля, в которой концентрация Cu^{++} равна 0,0005 N, а Zn^{++} 0,5 N. Диффузионным потенциалом пренебречь.

Решение. Находим искомую э. д. с. по формуле (40), так как валентности металлов, служащих электродами, одинаковы:

$$E = E'_0 - E''_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C'}{C''}.$$

Так как температура 18° , то дробь $\frac{2,303 RT}{F} = 0,058$; C' и C'' по условию равны соответственно 0,0005 и 0,5; $n = 2$.

Подставив эти данные, получаем:

$$E = E'_0 - E''_0 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{0,0005}{0,5}.$$

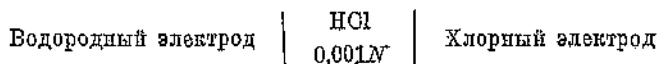
Имея в виду, что при равенстве концентраций растворов, т. е. когда $C' = C''$, формула (40) принимает вид:

$$E = E'_0 - E''_0,$$

и по условию э. д. с. цепи Даниэля в этом случае равна 1,1 V, получаем:

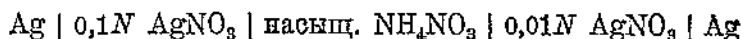
$$E = 1,1 + 0,029 \lg \frac{1}{1000} = 1,1 - 0,029 \cdot 3 = 1,013 \text{ V}.$$

Пример II. Вычислить при 25° электродвижущую силу цепи:



Кажущаяся степень диссоциации HCl в 0,001 N растворе равна 0,98. Нормальный потенциал водородного электрода равен 0. Нор-

Пример VI. Вычислить при 25° э. д. с. цепи: -



При этой температуре эквивалентная электропроводность 0,1N AgNO_3 равна $109,3 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$, а для 0,01N AgNO_3 она равна $125,3 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Принять коэффициент электропроводности равным кажущейся степени диссоциации. Вычисленный результат сравнить с экспериментально найденным значением, равным 0,0556 V.

Решение. Так как в качестве соединительной жидкости взят раствор NH_4NO_3 , ионы которого обладают практически равной подвижностью, то диффузионный потенциал в этой цепи можно принять равным нулю. По формуле (41) э. д. с. концентрационной цепи равна:

$$E = \frac{RT}{nF} \lg \frac{C'}{C''}$$

Для 25°

$$\frac{2,303 RT}{F} = 0,059; n = 1; C' = 0,1\alpha'; C'' = 0,01\alpha'',$$

где

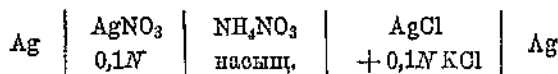
$$\alpha' = \frac{109,3}{\lambda_{\infty}} \text{ и } \alpha'' = \frac{125,3}{\lambda_{\infty}}$$

Подставив все эти данные в выражение (41), получаем:

$$E = 0,059 \lg \frac{109,3 \cdot 0,1}{125,3 \cdot 0,01} = 0,0555 \text{ V.}$$

Вычисленная величина расходится с экспериментально найденной меньше, чем на 0,2%.

Пример VII. Вычислить растворимость и произведение растворимости хлористого серебра при 25° на основании следующих данных. Электродвижущая сила цепи:



при 25° равна +0,450 V. Кажущаяся степень диссоциации 0,1N KCl при этой температуре равна 0,85, а 0,1N AgNO_3 равна 0,82.

Решение. Так как растворимость AgCl в воде, а тем более в KCl, очень незначительна, то можно принять, что для него $\alpha_{\text{каж.}} = 1$.

Обозначим через C' — концентрацию ионов Ag^+ в 0,1N растворе AgNO_3 , равную $0,082 (0,1 \cdot 0,82)$, а через C'' — искомую концентрацию ионов серебра в 0,1N растворе KCl, которая равна концентрации растворившегося AgCl . По формуле (41):

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C'}{C''}$$

После подстановки соответствующих значений получаем:

$$0,450 = 0,059 \lg \frac{0,082}{C''}.$$

Откуда находим, что $C'' = 1,94 \cdot 10^{-9} \frac{\text{г-иона}}{\text{л}}$.

Это — растворимость AgCl в $0,1N \text{ KCl}$. Растворимость же в чистой воде будет больше; чтобы ее найти, предварительно вычислим произведение растворимости AgCl (L_{AgCl}):

$$C_{\text{Ag}} = 1,94 \cdot 10^{-9}, C_{\text{Cl}} = 0,1 \cdot 0,85^1$$

и следовательно

$$L_{\text{AgCl}} = 1,94 \cdot 10^{-9} \cdot 0,085 = 1,65 \cdot 10^{-10}.$$

Когда AgCl растворяется в чистой воде:

$$C_{\text{Ag}} = C_{\text{Cl}} = S_{\text{AgCl}},$$

где S_{AgCl} — растворимость AgCl в воде.

$$L_{\text{AgCl}} = S_{\text{AgCl}}^2; S_{\text{AgCl}} = \sqrt{L_{\text{AgCl}}} = \sqrt{1,65 \cdot 10^{-10}} = 1,28 \cdot 10^{-5}.$$

Пример VIII. Для определения кислотности желудочного сока были измерены э. д. с. двух цепей:

0,1N каломельный электрод	KCl насыщ.	Желудочный сок	Водородный электрод
------------------------------	---------------	-------------------	------------------------

и

0,1N каломельный электрод	KCl насыщ.	Нормальный водо- родный электрод
------------------------------	---------------	-------------------------------------

причем э. д. с. первой из них оказалась равной $0,420 \text{ V}$, а второй $0,338 \text{ V}$; обе при 18° . Найти pH желудочного сока.

Решение. Сравнивая схемы двух данных цепей, легко догадаться, что э. д. с. цепи

Нормальный водо- родный электрод	KCl насыщ.	Желудоч- ный сок	Водородный электрод
-------------------------------------	---------------	---------------------	------------------------

должна быть равна $0,082 \text{ V}$ ($0,420 - 0,338$).

Так как соединительной жидкостью служит насыщенный раствор KCl , то диффузионным потенциалом можно пренебречь и приложить к э. д. с. данной цепи формулу (41):

$$E = \frac{0,058}{n} \lg \frac{C'}{C''}.$$

Приняв $n = 1$ и $C' = 1$, находим $-\lg C''$, который и равен иско-
мому pH.

$$\text{pH} = -\lg C'' = 1,42.$$

¹ Принимая во внимание только концентрацию Cl' , образовавшегося из KCl , так как концентрация Cl' из AgCl по сравнению с первой очень незначительна и ею можно пренебречь.

Пример IX. Электродвижущая сила цепи:

Водородный электрод	H_2SO_4 $2N$	KCl насыщ.	NaOH $0,1N$	Водородный электрод
------------------------	---------------------------------	------------------------	-------------------------	------------------------

при 25° равна $0,764$ V. При указанной температуре кажущаяся степень диссоциации H_2SO_4 равна $0,5$, а едкого натра $0,9$. Найти pH $0,1N$ раствора едкого натра, полное произведение $P_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-}$ и pH чистой воды.

Решение. Принимая во внимание характер соединительной жидкости, исключаящей диффузионный потенциал, применяем формулу (41):

$$E_{25^\circ} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C}{C'}$$

приняв $n = 1$, $C' = 0,5 \cdot 2 = 1$ и заменив E его значением, получаем

$$0,764 = -0,059 \lg C'',$$

откуда:

$$\text{pH}_{\text{NaOH}} = -\lg C'' = \frac{0,764}{0,059} = 12,95,$$

$$C'' = 1,12 \cdot 10^{-13}.$$

Таким образом в $0,1N$ NaOH концентрация H^+ -ионов равна $1,12 \cdot 10^{-13} \frac{2-\text{ион}}{л}$; активная же концентрация OH^- -ионов по условию

равна $0,1 \cdot 0,9 = 0,09 \frac{2-\text{ион}}{л}$, откуда ионное произведение для воды

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,12 \cdot 10^{-13} \cdot 9 \cdot 10^{-2} = 1 \cdot 10^{-14}.$$

В чистой воде $C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-}$; следовательно

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = (C_{\text{H}^+})^2 = 1 \cdot 10^{-14}; \quad C_{\text{H}^+} = 1 \cdot 10^{-7}$$

и pH чистой воды равно $-\lg 1 \cdot 10^{-7} = 7$.

Пример X. Найти величину диффузионного потенциала при 18° на границе двух растворов соляной кислоты, из которых один $0,1N$, а другой $0,01N$. Определить, какой раствор зарядится положительно, если эквивалентная электропроводность $0,1N$ раствора HCl равна $351 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$, а $0,01N$ раствора равна $370 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Подвижность $l_{\text{H}^+} = 315 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$, а $l_{\text{Cl}^-} = 65,5 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Приняв во внимание найденную величину диффузионного потенциала, вычислить э. д. с. цепи:

Водородный электрод	$0,1N$ раствор HCl	$0,01N$ раствор HCl	Водородный электрод
------------------------	--------------------------------	---------------------------------	------------------------

Решение. Так как кислота будет диффундировать из более крепкого раствора в более слабый и первыми проникать в него будут H^+ -ионы, подвижность которых значительно больше подвижности Cl^- -ионов, то положительно зарядится более слабый раствор.

Величину диффузионного потенциала подсчитываем по формуле (42):

$$E_D = \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \frac{RT}{F} \ln \frac{C'}{C''}$$

Приняв

$$l_K = 315; l_A = 65,5; 2,303 \frac{RT}{F} = 0,058; C' = 0,1 \frac{351}{380}$$

и

$$C'' = 0,01 \frac{370}{380}, \text{ где } 380 = \lambda \infty^1; \frac{351}{380} \text{ и } \frac{370}{380} = \alpha(f_A),$$

находим

$$E_D = \frac{315 - 65,5}{315 + 65,5} \cdot 0,058 \lg \frac{0,1 \cdot 351}{0,01 \cdot 370} = 0,0370.$$

Э. д. с. указанной выше концентрационной цепи, если не учитывать диффузионного потенциала, равна по формуле (41):

$$E_D = \frac{RT}{F_n} \ln \frac{C'}{C''} = 0,058 \lg \frac{0,1 \cdot 351}{0,01 \cdot 370} = 0,0565 \text{ V.}$$

Так как диффузионный потенциал направлен против электро-движущей силы концентрационной цепи, то действительная э. д. с. равна

$$0,0565 - 0,0370 = 0,0195 \text{ V.}$$

Пример XI. Вычислить при 18° значение диффузионного потенциала, возникающего на границе 0,001 N раствора HCl и 0,001 N раствора KCl. Каков будет знак раствора HCl, если подвижности H⁺, Cl⁻, K⁺-ионов соответственно равны: 315; 65,5 и 64,9 $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$? Кажущуюся степень диссоциации для обоих растворов принять равной единице.

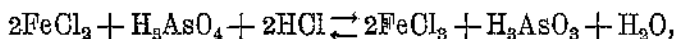
Решение. Так как электролиты соприкасаются различные, но одной и той же концентрации, то применяем формулу (43) и, приняв $l_K = 315$, $l'_K = 64,9$, $l_A = l'_A = 65,5$, находим, что при 18°:

$$E_D = \frac{2,303RT}{F} \lg \frac{l_K + l'_A}{l'_K + l_A} = 0,058 \lg \frac{315 + 65,5}{64,9 + 65,5} = 0,0270 \text{ V.}$$

Так как концентрация Cl⁻-ионов в обоих растворах одинакова, то в раствор KCl будет диффундировать H⁺-ион, а в раствор HCl будет диффундировать K⁺-ион.

Вследствие того, что подвижность H⁺-иона больше — раствор, из которого он уходит (т. е. раствор HCl) зарядится отрицательно.

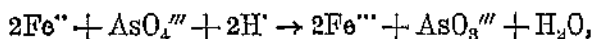
Пример XII. Подсчитать константу равновесия реакции:



если нормальный потенциал $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ равен 0,75 V, а $\text{AsO}_3^{3-} \rightarrow \text{AsO}_4^{4-}$ равен 0,61 V, и соляная кислота взята в большом избытке.

¹ Вычисляется по закону Кольрауша из подвижностей ионов.

Решение. Написав реакцию в ионной форме:



находим константу равновесия:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{++}]^2 [\text{AsO}_4'''] [\text{H}^+]^2}{[\text{Fe}^{+++}]^2 [\text{AsO}_3'''] [\text{H}_2\text{O}]}.$$

Так как можно принять $\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}]} = \text{const}$, то, введя эту постоянную величину в константу равновесия, получим:

$$K' = \frac{[\text{Fe}^{++}]^2 [\text{AsO}_4''']}{[\text{Fe}^{+++}]^2 [\text{AsO}_3''']}.$$

Значение этой константы можно найти следующим образом. В состоянии равновесия потенциалы $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}$ и $\text{AsO}_3''' \rightarrow \text{AsO}_4'''$ должны быть равны:

$$E_0^{\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}} + 0,058 \lg \frac{C_{\text{Fe}^{+++}}}{C_{\text{Fe}^{++}}} = E_0^{\text{AsO}_3''' \rightarrow \text{AsO}_4'''} + \frac{0,058}{2} \lg \frac{C_{\text{AsO}_4'''}}{C_{\text{AsO}_3'''}}.$$

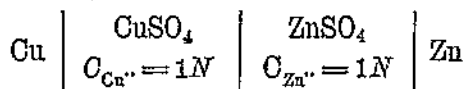
Подставив значения нормальных потенциалов, находим:

$$0,75 - 0,61 = 0,029 \lg \frac{(C_{\text{Fe}^{++}})^2 \cdot C_{\text{AsO}_4'''}}{(C_{\text{Fe}^{+++}})^2 C_{\text{AsO}_3'''}};$$

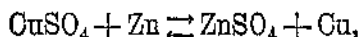
$$\lg K = \frac{0,14}{0,029};$$

$$\lg K \approx 5 \text{ и } K \approx 10^5.$$

Пример XIII. Электродвижущая сила элемента Даниэля



равна 1,1V при 18°. Вычислить максимальную работу обратимой реакции:



выразив ее в джоулях и в малых калориях.

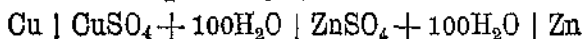
Решение. По формуле (45) находим:

$$A = 2 \cdot 96\,500 \cdot 1,1 = 212\,300 \text{ джоулей.}$$

Так как 1 джоуль = 0,2387 кал,

$$A = 0,2387 \cdot 212\,300 = 50\,670 \text{ кал.}$$

Пример XIV. Электродвижущая сила цепи:



при 0° равна 1,0960 V, а при 3° равна 1,0961 V. Вычислить теплоту реакции, происходящей в цепи.

Решение. Решив уравнение (48) относительно W , находим:

$$W = nF \left[E - T \frac{dE}{dT} \right];$$

так как

$$n = 2, F = 96\,500, E = 1,096, T = 273^\circ \text{ K}, \frac{dE}{dT} = \frac{0,0001}{3},$$

то, введя еще множитель 0,2387 для перевода джоулей в калории, получаем:

$$W = 0,2387 \cdot 2 \cdot 96\,500 \left(1,096 - 273 \frac{0,0001}{3} \right) = 50\,070 \text{ кал.}$$

По формуле же Томсона (50):

$$W = 0,2387 \cdot 1,096 \cdot 2 \cdot 96\,500 = 50\,490 \text{ кал.}$$

Сравнительно небольшое расхождение полученных результатов объясняется незначительным изменением э. д. с. цепи в зависимости от температуры.

Задачи для решения

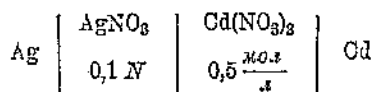
Серия XXXV

1. При 18° потенциал медного электрода, погруженного в 0,005 молярный раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, равен 0,266 V по отношению к нормальному водородному. Допуская, что кажущаяся степень диссоциации $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в указанном растворе равна единице, вычислить нормальный потенциал $\text{Cu} | \text{Cu}^{++}$ по отношению к нормальному водородному и нормальному каломельному электродам.

2. Потенциал свинца, погруженного в 0,01 молярный раствор азотнокислого свинца, по отношению к нормальному каломельному электроду равен $-0,469 \text{ V}$ при 25° . Имея в виду, что кажущаяся степень диссоциации $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в указанном растворе при 25° равна 62%, вычислить нормальный потенциал свинца по отношению к нормальному водородному электроду, принятому за нуль. Сверить полученный результат с табличными данными.

3. Нормальный потенциал серебра при 18° равен $+0,808 \text{ V}$. Вычислять потенциал серебра в растворе, концентрация которого равна 1 мол./л, а кажущаяся степень диссоциации 0,584.

4. Нормальный потенциал Cd равен $-0,40 \text{ V}$, а нормальный потенциал Ag равен $0,808 \text{ V}$, оба при 18° , по отношению к нормальному водородному электроду. Пренебрегая диффузионным потенциалом, вычислить э. д. с. цепи:



Кажущаяся степень диссоциации $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в растворе равна 0,48, а AgNO_3 0,81.

5. Вычислить нормальный потенциал $\text{Br}_{\text{жидкий}}$ Br' , если э. д. с. цепи:

Водородный электрод	Раствор HBr $0,02 N$	Бром жидкий (Pt)
------------------------	----------------------------------	---------------------

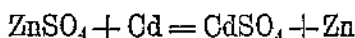
при 25° равна $1,287 \text{ V}$. Кажущуюся степень диссоциации для $0,02 N$ раствора HBr принять равной 1.

6. Вычислить при 25° э. д. с. цепи:

Cl_2 (Pt) $p=1 \text{ ат}$	Раствор HCl $0,1 N$	Нормальный каломель- ный электрод
---	---------------------------------	--------------------------------------

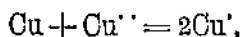
Нормальный потенциал хлора равен $+1,36 \text{ V}$ при 25° . Активную концентрацию ионов H^+ и Cl^- принять равной общей концентрации HCl .

7. Вычислить константу равновесия реакции:



при 25° . Нормальный потенциал Zn равен $-0,762 \text{ V}$, а Cd $-0,40 \text{ V}$.

8. Если металлическая медь взбалтывается с раствором окисной соли меди в отсутствии воздуха при 25° , то происходит реакция:



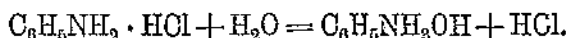
пока не наступит равновесие, при котором

$$\frac{C_{\text{Cu}^{++}}}{(C_{\text{Cu}^+})^2} = 2,02 \cdot 10^4.$$

Если нормальный потенциал $\text{Cu} | \text{Cu}^{++}$ равен $0,329 \text{ V}$, то каково значение нормального потенциала меди относительно Cu^+ ?

9. Цинковый электрод погружен в $0,1 N$ раствор ZnSO_4 . Вычислить, насколько изменится потенциал цинка, если раствор ZnSO_4 разбавить в 10 раз, предположив сначала, что кажущаяся степень диссоциации при разбавлении не изменилась, а затем утя, что $\alpha_{\text{каж.}}$ для $0,1 N$ раствора равно $0,40$, а для $0,01 N$ равно $0,64$.

10. Гидролиз хлористоводородного ангидрида происходит по уравнению:

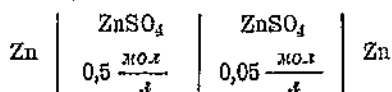


Электродвижущая сила цепи:

Нормальный каломель- ный электрод	NH_4NO_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ $C = 1/16 \text{ мол/л}$	Водородный электрод
--------------------------------------	--------------------------	--	------------------------

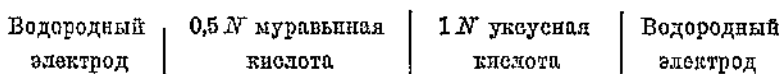
при 25° равна $0,4567 \text{ V}$. Имея в виду, что потенциал нормального каломельного электрода по отношению к водородному при 25° равен $+0,2879 \text{ V}$, вычислить степень диссоциации хлористоводородного ангидрида, считая, что образовавшаяся в результате гидролиза соляная кислота диссоциирована полностью ($\alpha_{\text{каж.}} = 1$), а основание вовсе не диссоциировано.

11. При 25° э. д. с. цепи:



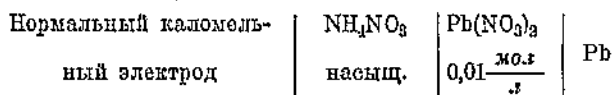
равна 0,018 В. Пренебрегая диффузионным потенциалом и имея в виду, что кажущаяся степень диссоциации в более слабом растворе равна 35%, вычислить кажущуюся степень диссоциации в более крепком растворе.

12. Какова э. д. с. цепи:

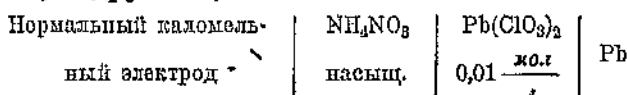


если не принимать во внимание диффузионный потенциал? Константа диссоциации муравьиной кислоты равна $1,27 \cdot 10^{-3}$, а уксусной $1,8 \cdot 10^{-5}$.

13. При 25° э. д. с. цепи:

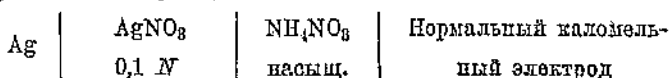


равна 0,469 В, а другой цепи:

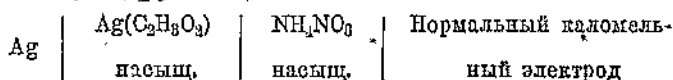


равна 0,463 В. Наличие насыщенного раствора NH_4NO_3 элиминирует диффузионный потенциал. Вычислить кажущуюся степень диссоциации $\text{Pb(NO}_3)_2$, если допустить, что для $\text{Pb(ClO}_3)_2$ $\alpha_{\text{каж.}} = 1$.

14. При 25° э. д. с. цепи:

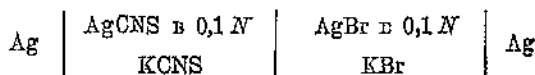


равна 0,449 В, а другой цепи:



равна 0,436 В. Имея в виду, что кажущаяся степень диссоциации 0,1 N AgNO_3 равна 82%, вычислить активную концентрацию ионов серебра в насыщенном растворе уксуснокислого серебра и кажущуюся степень диссоциации $\text{Ag(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ в насыщенном растворе. Растворимость уксуснокислого серебра при 25° равна 0,0664 мол/л.

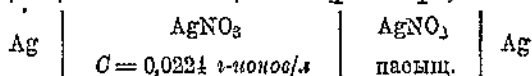
15. При 25° э. д. с. цепи:



равна 0,015 В. Растворимость AgBr в чистой воде равна $7,2 \cdot 10^{-7}$ мол/л. Пренебрегая диффузионным потенциалом и считая, что $\alpha_{\text{каж.}}$ для

всех солей равна единице, вычислить произведение растворимости и растворимость AgCNS при 25° .

16. Насыщенный раствор AgNO_3 содержит $0,0265 \text{ моль/л}$ при 25° . Вычислить произведение растворимости AgNO_3 и его кажущуюся степень диссоциации в насыщенном растворе, если э. д. с. цепи:



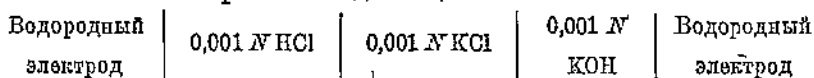
при 25° равна $0,011 \text{ V}$.

17. Вычислить при 18° значение диффузионного потенциала, возникающего между $0,01 \text{ N}$ и $0,001 \text{ N}$ растворами NaCl , допустив, что активная концентрация ионов в обоих растворах равна их аналитической концентрации. Определить, какой из растворов зарядится положительно. При 18° подвижность иона натрия равна $48,5 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$, а иона хлора $65,5 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$.

18. Каково должно быть отношение между концентрациями ионов двух растворов HCl различной крепости, чтобы диффузионный потенциал, возникший на их границе, был равен $0,1 \text{ V}$. Температура $t = 18^\circ$. Подвижности H^+ и Cl^- -ионов соответственно равны 315 и $65,5 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$.

19. Вычислить при 18° величину диффузионного потенциала, возникающего на границе $0,001 \text{ N}$ раствора KCl и $0,001 \text{ N}$ раствора KOH . Какой из этих растворов будет заряжен положительно? Подвижности K^+ , Cl^- и OH^- -ионов соответственно равны $64,9$; $65,5$ и $174 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Кажущуюся степень диссоциации для обеих солей принять равной 1 .

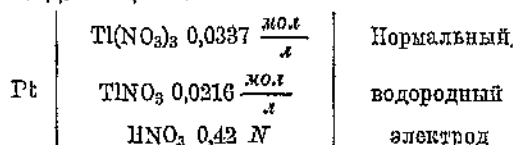
20. Вычислить при 18° э. д. с. цепи:



с учетом диффузионных потенциалов, возникающих на границах соприкасающихся растворов. Кажущуюся степень диссоциации принять равной единице для всех растворов. Ионное произведение для воды равно $1,2 \cdot 10^{-14}$. Для нахождения э. д. с. использовать результаты, полученные при решении предыдущей задачи и примера XI.

21. Когда концентрация ионов Fe^{+++} в растворе в 1 миллион раз меньше, чем концентрация Fe^{++} -ионов, то окислительно-восстановительный потенциал такой среды равен $0,4 \text{ V}$. Вычислить нормальный потенциал $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}$.

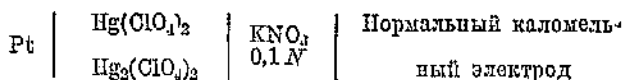
22. При 25° э. д. с. цепи:



равна $1,2008 \text{ V}$. Вычислить нормальный потенциал $\text{Ti}^+ \rightarrow \text{Ti}^{+++}$. Активные концентрации Ti^+ и Ti^{+++} принять пропорциональными концентрациям соответствующих нитратов и пренебречь диффузионным потенциалом. Азотная кислота прибавлена с целью предупредить гидролиз $\text{Ti(NO}_3)_3$.

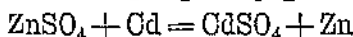
23. Чему равно отношение $\frac{C_{Tl^{++}}}{C_{Tl^{+}}}$, если потенциал среды, содержащей Tl^{+} -и Tl^{++} -ионы равен нулю. Для решения воспользоваться данными предыдущей задачи.

24. При 18° э. д. с. цепи:

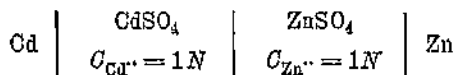


равна 0,5540 V, причем концентрация $Hg(ClO_4)_2$ равна 0,0160 *мол/л*, а концентрация $Hg_2(ClO_4)_2$ равна 0,0770 *мол/л*. Кажущаяся степень диссоциации обеих солей равна 0,73, а степень гидролиза 3%. Вычислить нормальный окислительно-восстановительный потенциал $Hg_2^{++} \rightleftharpoons 2Hg^+$.

25. Вычислить максимальную работу реакции:



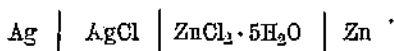
в малых калориях, если э. д. с. цепи:



при 25° равна 0,362 V.

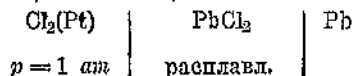
26. При 25° э. д. с. элемента выше, чем при 0° . Работает ли этот элемент с выделением или с поглощением тепла?

27. Электродвижущая сила цепи:



при 0° равна 1,0171 V; $\frac{dE}{dT} = 2,1 \cdot 10^{-4}$ V/град. Какая реакция имеет место в цепи? Вычислить теплоту этой реакции в малых калориях. Полученный результат сравнить с результатом, найденным по формуле Томсона.

28. Электродвижущая сила цепи:

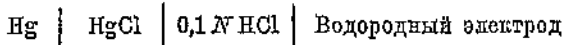


выражается формулой:

$$E = 1,263 - [0,000679(t - 498)],$$

где t — температура в градусах Цельсия, а E — э. д. с. в вольтах. Вычислить теплоту образования $PbCl_2$ при 498° .

29. Найти теплоту образования HCl из элементов при 18° в 0,1N растворе, если теплота образования каломели из элементов равна 31300 *кал*, а э. д. с. цепи:



выражается уравнением:

$$E = 0,0964 - 0,001881 T - 0,0029 T^2.$$

ГЛАВА X

СМЕШАННЫЕ ЗАДАЧИ

Серия XXXVI

1. Под нормальным давлением эфир кипит при 35° . Его молекулярная теплота испарения 6640 кал/мол . Какой объем займет литр воздуха, взятый под давлением в 720 мм , после того как он будет пропущен пузырьками через эфир при 30° (т. е. насыщен парами эфира), если давление останется без изменения? Сколько граммов эфира испарится при этом?

2. Вычислить вес кислорода, который растворен в 5 л воды при 0° , если равновесное давление кислорода равно 8 ат , а коэффициент его растворимости $0,0498$.

3. Какова концентрация водного раствора (в молях на 1000 г воды), если при $t = 100,42^\circ$ упругость его пара $p = 758,2 \text{ мм Hg}$? Молекулярная теплота испарения воды $\lambda_{\text{д}} = 9600 \text{ кал}$.

4. Под давлением в 760 мм эфир кипит при 35° . Раствор $10,94 \text{ г}$ анилина в 100 г эфира имеет упругость пара 333 мм при $15,3^\circ$. Скрытая теплота испарения эфира равна $89,73 \text{ кал/г}$. Вычислить молекулярный вес анилина в растворе.

5. Определить процентный состав и молекулярный вес вещества на основании следующих данных: $0,2 \text{ г}$ вещества дают $0,687 \text{ г CO}_2$ и $0,1125 \text{ г H}_2\text{O}$; $0,0925 \text{ г}$ вещества, растворенные в 10 г бензола, понижают его точку замерзания на $0,354^\circ$. E_a для бензола принять равным $4,9^\circ$.

6. Раствор уксусноэтилового эфира в бензоле, концентрация которого равна 50 г/л , взбалтывается при 12° с половинным по объему количеством дистиллированной воды до тех пор, пока равновесие не будет достигнуто. Вычислить разницу между температурой замерзания образовавшегося водного слоя и температурой замерзания чистой воды. Коэффициент распределения уксусноэтилового эфира между бензолом и водой при 12° равен $10,7$. Молекулярное понижение точки замерзания воды $1,86^\circ$.

7. Температура плавления серебра в воздухе $960,5^\circ$, а в вакууме 962° . Эту разницу можно объяснить тем, что в расплавленном серебре растворяется кислород воздуха и понижает его точку плавления. Азот в серебре нерастворим. Вычислить точку плавления серебра в воздухе из его точки плавления в вакууме, имея в виду, что 10 г расплавленного серебра, находясь в соприкосновении с кислородом, абсорбируют $21,35 \text{ см}^3$ кислорода (измеренных при нормальных условиях) при равновесном давлении $p = 760 \text{ мм}$. Скрытая теплота плавления серебра (при точке его плавления) равна $24,7 \text{ кал/г}$. 1 см^3 кислорода при нормальных условиях весит $0,001429 \text{ г}$.

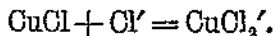
3. Значение упругости пара ртути в зависимости от температуры передается выражением

$$\lg p \text{ (мм)} = 9,907 - \frac{3276,6}{T} - 0,652 \lg T.$$

Найти прирост энтропии при испарении 1 моля ртути при ее температуре кипения (357°) под нормальным давлением.

9. Растворимость янтарной кислоты в воде при 0° $C_1 = 0,244 \text{ мол/л}$, а при $8,5^\circ$ — соответственно $C_2 = 0,357 \text{ мол/л}$. Найти значение теплоты растворения.

10. Хлористая медь CuCl практически нерастворима в воде. Растворимость хлористой меди в соляной кислоте обусловлена реакцией:



При 25° в $0,63 \text{ N HCl}$ растворяется $0,039 \text{ мол/л}$ хлористой меди. Чему будет равна растворимость этой соли в $0,33 \text{ N HCl}$ при 35° ? Сравнить полученное значение с найденными на опыте, которое равно $0,0279 \text{ мол/л}$. Тепловой эффект написанной выше реакции равен -6440 кал/мол .

11. Согласно правилу Трутона отношение молекулярной теплоты испарения к абсолютной температуре кипения для всех неассоциированных жидкостей есть величина постоянная, равная в среднем $20,6$. Имея в виду, что точка кипения хлороформа равна 61° , уксусноэтилового эфира 77° и воды 100° , вычислить для этих трех растворителей молекулярное повышение точки кипения и сравнить его с экспериментально найденным, равным для хлороформа $3,8^\circ$, уксусноэтилового эфира $2,88^\circ$ и для воды $0,516^\circ$. Сделать заключения о наличии или отсутствии у них ассоциации молекул.

12. Нафталин и дифениламин образуют эвтектику с точкой затвердевания $32,45^\circ$. Растворение $1,263 \text{ г}$ эвтектики в $18,43 \text{ г}$ нафталина понижает точку плавления последнего на $1,890^\circ$. Молекулярное понижение точки плавления нафталина $6,78^\circ$. Найти состав эвтектики, имея в виду, что точки плавления нафталина и дифениламина соответственно равны 80 и 54° . Передать в общих чертах (графически) характер диаграммы состояния системы нафталин — дифениламин.

13. Плотность при 0° раствора, содержащего $0,208$ моля $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в литре, $d = 1,01 \text{ г/см}^3$; его температура замерзания равна $-0,91^\circ$, а эквивалентная электропроводность $\lambda = 78,8 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$; при бесконечном разведении $\lambda_\infty = 129 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Найти величину кажущейся степени диссоциации данного раствора: а) из значения электропроводности, б) из значения понижения температуры замерзания. Молекулярная депрессия температуры замерзания воды равна $1,86^\circ$.

14. Плотность 5% -ного раствора хлористого натрия при 18° $d = 1,0345 \text{ г/см}^3$, а его удельная электропроводность $\kappa = 6,72 \cdot 10^{-2} \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Какова, согласно теории Аррениуса: а) его эквивалентная электропроводность, б) величина кажущейся степени диссоциации, если эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении $\lambda_\infty = 109 \text{ } \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$; в) упругость пара при 18° ,

если упругость пара чистой воды при этой температуре $p_0 = 15,33$ мм?

15. Температура замерзания раствора, содержащего 0,1 моля CaCl_2 в литре, равна $-0,482^\circ$, эквивалентная электропроводность этого раствора $82,79 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$, а при бесконечном разведении $\lambda_\infty = 115,8 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Найти величину кажущейся степени диссоциации: а) из значения электропроводности, б) из значения понижения температуры замерзания, если молекулярная депрессия температуры замерзания воды, рассчитанная для моля на литр, равна $1,86^\circ$.

16. Раствор NaCl , содержащий 0,0585 г хлористого натрия в 100 см³ раствора, замерзает при $-0,0367^\circ$. Значение эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении для данного раствора при 18° $\lambda_\infty = 109 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Приняв, что кажущаяся степень диссоциации раствора при 0 и 18° одинакова, рассчитать на основании теории Аррениуса удельную электропроводность данного раствора при 18° . Молекулярная депрессия температуры замерзания воды, рассчитанная на 1 моль/л, $E_G = 1,86^\circ$.

17. Эквивалентная электропроводность раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, содержащего 1 моль в 23,81 л, $\lambda = 98,9 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$ при 0° . Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении $\lambda_\infty = 129,2 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Какова на основании теории Аррениуса температура замерзания этого раствора, если молекулярная депрессия температуры замерзания воды $E_G = 1,86^\circ$ при расчете на 1 моль/л?

18. Будет ли обладать заметной электропроводностью раствор хлорной меди в этиловом спирте, если раствор, содержащий 3,614 г CuCl_2 в 100 г спирта, кипит при $78,308^\circ$? Температура кипения чистого спирта $78,000^\circ$, а молекулярное повышение его точки кипения $E_B = 1,15^\circ$.

19. Константа диссоциации уксусной кислоты при 25° равна $1,9 \cdot 10^{-5}$. Найти для 0,1 N водного раствора:

- 1) концентрацию водородных ионов и pH;
- 2) концентрацию недиссоциированных молекул;
- 3) осмотическое давление;
- 4) точку замерзания;
- 5) точку кипения;
- 6) эквивалентную электропроводность;
- 7) объем воды, в котором надо растворить 1 моль уксусной кислоты, чтобы 5% ее диссоциировало.

При решении задачи воспользоваться следующими данными: скрытая теплота замерзания воды $r = 79,67$ кал/г. Скрытая теплота ее кипения $\lambda = 539$ кал/г. Подвижность H^+ и CH_3COO^- соответственно равна 315 и $35 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$.

20. Константа скорости реакции между этиловым эфиром уксусной кислоты и едким натром при 25° равна $K = 6,5$, если концентрация выражена в молях на литр и время в минутах. Вычислить удельную электропроводность, которую будет обладать при 25° смесь из 1 л 0,03 N раствора этилацетата и 500 см³ 0,06 N раствора NaOH через 1 час после смешения. При 25° подвижность ионов

Na^+ , OH^- и CH_3COO^- соответственно равна 51,192 и 41 $\Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$. Этиловый эфир и этиловый спирт заметной электропроводностью не обладают.

21. Константа скорости инверсии сахара в присутствии 0,0125 N соляной кислоты при 54° $K_1 = 0,00469$; а в присутствии 0,25 N муравьиной кислоты при той же температуре $K_2 = 0,00235$. Найти константу диссоциации муравьиной кислоты (HCOOH), приняв, что константа скорости инверсии пропорциональна концентрации ионов водорода и что раствор HCl указанной концентрации диссоциирован нацело.

22. Какова будет скорость инверсии при 54° , если к 0,25 N раствору HCOOH добавить твердого муравьинокислого натрия с тем, чтобы концентрация последнего в растворе стала равной 0,1 N ? Раствор HCOONa считать диссоциированным нацело (см. задачу 21).

23. Константа скорости инверсии тростникового сахара при 30° в присутствии 2,5 N муравьиной кислоты равна 0,0147¹. Вычислить через сколько времени инвертируется половина начального количества сахара при той же температуре, но в присутствии 0,1 N соляной кислоты. Константа диссоциации муравьиной кислоты при 30° равна $2,10 \cdot 10^{-4}$; соляную кислоту в 0,1 N растворе можно считать полностью диссоциированной.

24. При инверсии 5%-ного раствора тростникового сахара в присутствии 0,01 N HCl угол вращения плоскости поляризации изменялся во времени следующим образом:

$$\begin{array}{ccccccc} t & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \angle \alpha & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{array} \begin{array}{ccccccc} 0 & 20 \text{ мин.} & \infty \\ +66,7^\circ & -2,5^\circ & -19,7^\circ \end{array}$$

На сколько градусов по отношению к начальному изменяется за те же 20 мин. угол вращения, если вести реакцию инверсии того же раствора в присутствии 0,1 N молочной кислоты ($\text{C}_3\text{H}_5\text{OHC(OH)COOH}$)? Константа диссоциации молочной кислоты $K = 1,4 \cdot 10^{-4}$; соляную кислоту считать диссоциированной нацело.

25. При гидролизе $1/32$ N раствора $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ в присутствии 0,002 N HCl при 100° на оттитровывание пробы в 10 см^3 раствора расходовались, в зависимости от времени с момента начала реакции, следующие объемы 0,02 N раствора NaOH :

$$\begin{array}{ccccccc} t \text{ в мин.} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ v \text{ в см}^3 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{array} \begin{array}{ccccccc} 0 & 64 & 113 & 152 & \infty \\ 1,1 & 4,15 & 6,13 & 7,35 & 15,7 \end{array}$$

Константа скорости гидролиза $1/32$ N раствора $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ в присутствии $1/32$ N раствора AlCl_3 равна 0,004974 при той же температуре. Приняв, что константа скорости реакции пропорциональна концентрации HCl , найти степень гидролиза $1/32$ N раствора AlCl_3 .

26. При инверсии 7,5%-ного раствора тростникового сахара в присутствии 0,001 N HCl угол вращения плоскости поляризации изменялся во времени следующим образом:

$$\begin{array}{ccccccc} t \text{ в мин.} & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \angle \alpha & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{array} \begin{array}{ccccccc} 0 & 22 & 40 & \infty \\ +10,66^\circ & +2,43^\circ & -0,40^\circ & -3,63^\circ \end{array}$$

¹ Время выражено в часах.

При инверсии раствора сахара такой же концентрации, но в присутствии $1/32$ N раствора $AlCl_3$ угол вращения изменялся следующим образом:

t в мин.	0	15	26	∞
$\angle \alpha$	$+10,78^\circ$	$-0,16^\circ$	$-2,36^\circ$	$-3,53^\circ$

Приняв, что константа скорости инверсии пропорциональна концентрации HCl , найти степень гидролиза $1/32$ N раствора $AlCl_3$.

27. Если концентрация OH' больше $2,7 \cdot 10^{-7} N$, то фенолфталеин окрашивается в такой среде в красный цвет; при концентрации же OH' ниже $2,7 \cdot 10^{-7} N$ он бесцветен. Метилоранж меняет красную окраску в желтую, когда концентрация OH' становится больше $7,6 \cdot 10^{-11} N$. Сколько молей HCl надо прибавить к $0,1 N$ раствору NH_4OH , если константа диссоциации NH_4OH равна $1,8 \cdot 10^{-5}$, чтобы произошло изменение цвета: а) фенолфталеина, б) метилоранжа. Почему фенолфталеин непригоден в этом случае в качестве индикатора? Найти значения pH , при которых указанный индикатор меняет свою окраску.

28. Раствор, содержащий 85,5 г тростникового сахара на 1000 г воды, в то же время является $1/100$ N по отношению к HCl . Вычислить с возможной точностью температуру замерзания: а) свежеприготовленного раствора; б) раствора, после того как половина сахара будет инвертирована. Для воды $E_G = 1,858^\circ$.

29. Раствор лимонной $[C_5H_4(OH)(COOH)_3]$ и уксусной кислот, содержащий недостаточное количество основания для полной их нейтрализации, взбалтывается с хлороформом. Было найдено, что последний содержит 0,007 г-экв. OH_2COOH на 1 л, а в 1 л водного слоя находится 0,300 г-экв. едкого натра, 0,3049 г-экв. уксусной кислоты и 0,3015 г-экв. лимонной кислоты. Коэффициент распределения уксусной кислоты между водой и хлороформом равен 26,4. Определить, в каком отношении распределилось основание между лимонной и уксусной кислотами.

30. Вычислить, пользуясь теорией Аррениуса, э. д. с. концентрационной цепи:

Cu	Раствор $CuSO_4$ $C_1 = 2,807$ г/л	Раствор $CuSO_4$ $C_2 = 1,069$ г/л	Cu
------	---------------------------------------	---------------------------------------	------

если температура замерзания более концентрированного раствора равна $-0,048^\circ$, а более разбавленного $-0,020^\circ$. Скрытая теплота плавления льда при 0° равна 79,74 кал/г.

31. Вычислить константу гидролиза $CuSO_4$ на основании следующих данных.

Электродвижущая сила цепи:

Водородный электрод	Раствор $CuSO_4$ $C = 1/3$ мо./л	NH_4NO_3 насыщенный	Нормальный каломельный электрод
---------------------	-------------------------------------	--------------------------	---------------------------------

равна 0,5675 В при 18° . Потенциал нормального каломельного электрода по отношению к нормальному водородному при той же температуре равен $+0,2830$ В; основание, образовавшееся в резуль-

тате гидролиза, считать вовсе не диссоциированным, а кислоту считать диссоциированной нацело.

32. При 25° э. д. с. цепи:

Водород газо-
образный

HCl
 $C = 0,1 \text{ N}$

Хлор газо-
образный

равна 1,4881 V. Вычислить э. д. с. этой цепи при 0°, если теплота образования газообразного хлористого водорода из элементов равна 22 000 кал, а теплота растворения одного моля газообразного HCl в 10 л воды 17 500 кал.

33. Произведение растворимости хлористого серебра равно $1 \cdot 10^{-10}$, а бромистого серебра $2 \cdot 10^{-13}$. Вычислить э. д. с. цепи:

Ag

Насыщенный водный рас-
твор AgCl

Насыщенный водный рас-
твор AgBr

Ag

34. Температура замерзания раствора гидрата окиси бария, содержащего 1 моль $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в 64 л воды, равна $-0,0833^\circ$. Найти на основании теории Аррениуса pH этого раствора. Молекулярное понижение температуры замерзания воды равно $1,86^\circ$.

35. Подсчитать э. д. с. цепи:

Pb

Насыщенный раствор PbJ_2

$\text{J}_2 (\text{Pt})$

при 55° на основании следующих данных: теплота образования 1 моля твердого PbJ_2 равна 39 800 кал/мол при 55°; молекулярные теплоемкости $C_{\text{J}_2} = 13,7$, $C_{\text{PbJ}_2} = 19,7$ кал/мол.град; атомная теплоемкость $C_{\text{Pb}} = 6,4$ кал/г-атом. град.

36. Найти э. д. с. цепи:

Ag

Насыщенный раствор AgJ

$\text{J}_2 (\text{Pt})$

при 18° на основании следующих данных: теплота образования твердого AgJ равна 13 800 кал/мол, удельные теплоемкости $c_{\text{AgJ}} = 0,057$, $c_{\text{Ag}} = 0,056$, $c_{\text{J}_2} = 0,054$ кал/г град.

37. Найти э. д. с. цепи:

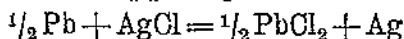
Pb

Насыщенный раствор PbCl_2

Насыщенный раствор AgCl

Ag

при 25°, если тепловой эффект реакции



дается выражением:

$$W = 11904 + 0,010062 T^\circ \text{ кал.}$$

38. Ионное произведение для воды $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14}$ при 25°; значение теплового эффекта реакции $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ дается в зависимости от температуры выражением:

$$W = 27 857 - 48,5 T \text{ кал/мол.}$$

Найти значение pH для чистой воды при 0°.

ГЛАВА XI

ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ СПРАВОЧНИКА

Серия XXXVII

При решении задач, помещенных ниже, нужно самостоятельно отыскать все необходимые для задачи величины в одном из следующих справочников: 1. Landolt-Bernstein-Roth. 2. International Critical Tables. 3. Chemiker Kalender. 4. Справочник технической энциклопедии. Ответы на задачи даны по числовым величинам, приведенным в Chemiker Kalender на 1932 год.

1. Найти основные свойства (молекулярный вес, цвет, кристаллическую систему, плотность, точку плавления и кипения, растворимость) следующих веществ: NaCl , HCl , NaOH , HNO_3 , H_2 , Cl_2 , Cu , S .

2. Найти основные свойства следующих органических соединений: уксусной кислоты, фенола, этилового спирта, этилена.

3. Отыскав по справочнику плотность сухого воздуха при 0° и 760 мм, вычислить при помощи законов идеального газового состояния его плотность при 10° под давлением 740 мм и при 17° под давлением 770 мм. Полученные результаты сравнить с табличными данными.

4. Считая, что аммиак находится в идеальном газовом состоянии, вычислить его плотность по воздуху. Полученный результат сравнить с табличными данными.

5. (См. предыдущую задачу.) Произвести подобный же подсчет и сравнение для аргона. Почему в этом случае расхождение значительно меньше по сравнению с аммиаком?

6. Какой объем будет занимать при 20° водород, если объем его при 5° был равен 12 л и нагревание производилось под постоянным давлением? Вычисление произвести: 1) принимая, что водород находится в идеальном газовом состоянии, 2) при помощи экспериментально найденного коэффициента увеличения объема под постоянным давлением (найти в справочнике).

7. Найти отношение термического коэффициента расширения при постоянном давлении к термическому коэффициенту упругости при постоянном объеме для водорода и хлора. Чему должно быть равно это отношение, если бы водород и хлор совершенно точно следовали газовым законам?

8. Вычислить, насколько увеличится объем кислорода, если 10 л его под постоянным давлением (равным 100 ат) нагреть от 10 до 60° . Коэффициент расширения кислорода при данных условиях взять из справочника. Можно ли произвести требуемый расчет на основании законов идеального газового состояния?

9. Найти среднюю величину удельной теплоемкости пропилового спирта в интервале температуры $0 - 97^\circ$.

10. Найти величину истинной удельной теплоемкости этилового эфира при 35° .

11. Найти теплоту следующей реакции, протекающей в водном растворе: $\text{AgNO}_3 + \text{KCl} = \text{AgCl} + \text{KNO}_3$.

12. Пользуясь значением теплот образования, найти теплоту растворения NH_4NO_3 .

13. Найти теплоту образования фенола из элементов.

14. Найти теплоту образования ацетона из элементов.

15. Найти изменение энтропии при превращении 1 г спирта, взятого при 18° и под давлением в 1 ат, в пар при 220° и под давлением также в 1 ат.

16. Найти изменение энтропии при превращении 1 моля фенола, взятого при 0° , в жидкий фенол при 41° .

17. Пользуясь значением константы равновесия, найти степень диссоциации подистого водорода при $T = 1000^\circ\text{K}$.

18. Найти по значению степени диссоциации константу равновесия K_p и K_c для реакции: $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ при 500° .

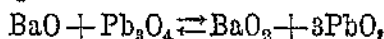
19. Пользуясь значением степени диссоциации, найти константу равновесия K_p для реакции: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ при 500° , выразив давление в атмосферах. Найти также процентный состав равновесной смеси, образованной из 1 объема азота и 3 объемов водорода при этой температуре и равновесном давлении в системе, равном 50 ат.

20. Пользуясь значением константы равновесия, найти процентный состав равновесной смеси при реакции: $2\text{H}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \text{CH}_4$, протекающей под давлением в 10 ат при $t = 680^\circ$.

21. Пользуясь значениями константы равновесия, найти нормальное сродство хлора к водороду при образовании 1 моля HCl при $T = 1000^\circ\text{K}$.

22. Пользуясь значением упругостей диссоциации, найти сродство Na_2O к CO_2 , взятому под давлением в 1 ат при $t = 857^\circ$.

23. Пользуясь значением упругостей диссоциации, найти максимальную работу реакции:



рассчитав таковую на 1 моль BaO при $t = 525^\circ$.

24. Будет ли образовываться серный ангидрид, если в реакционной смеси при $t = 528^\circ$ парциальное давление SO_2 равно 2 ат, парциальное давление кислорода равно 3 ат и парциальное давление SO_3 равно 4 ат?

25. Пользуясь значением константы равновесия, найти тепловой эффект реакции: $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{HBr}$ при $T = 1000^\circ\text{K}$.

26. Пользуясь значением констант равновесия, найти среднюю величину теплового эффекта реакции: $2\text{H}_2 + \text{S}_2 (\text{газ}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{S}$ в интервале температур $750 - 830^\circ$ при $p = \text{const}$.

27. Пользуясь значением констант равновесия, найти тепловой эффект реакции: $\text{H}_2 + \text{J}_2 (\text{газ}) \rightleftharpoons 2\text{HJ}$ при 27° .

28. Пользуясь значением констант равновесия, найти тепловой эффект реакции: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ при $T = 800^\circ\text{K}$ и $v = \text{const}$.

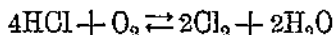
29. Найти среднее значение теплового эффекта реакции: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2$ в интервале температур $301 - 320,7^\circ$.

30. Найти среднее значение теплового эффекта реакции: $2\text{H}_2 + \text{C} \rightleftharpoons \text{CH}_4$ при $p = \text{const}$ в пределах $480 - 580^\circ$, пользуясь значением констант равновесия, и сравнить найденную величину с таковой, вычисленной по закону Гесса для температуры 18° .

31. Найти, пользуясь значением растворимости при различных температурах, среднее значение теплоты растворения дигидрата щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) в интервале температуры $0 - 50^\circ$ и сравнить вычисленное значение с табличным.

32. Найти значение константы равновесия для реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$ при $T = 1000^\circ \text{K}$ и сравнить полученную величину с таковой, вычисленной по сокращенной формуле Нернста.

33. Найти величину константы равновесия для процесса Дикона:



при $T = 1000^\circ \text{K}$ и сравнить полученную величину с таковой, рассчитанной по сокращенной формуле Нернста.

34. Вычислить молярную концентрацию CO_2 в воде при 18° , если парциальное давление CO_2 над водой равно $0,4 \text{ мм}$.

35. Вычислить процентное содержание кислорода в воде, насыщенном воздухом, при 25° , и сравнить полученный результат с табличным.

36. Вычислить упругость пара при 30° эфирного раствора бензойной кислоты, концентрация которого равна 2 г кислоты на 100 г эфира.

37. Вычертить кривую растворимости гипса в интервалах температуры $0 - 200^\circ$ и дать необходимые к ней пояснения.

38. Воспользовавшись данными взаимной растворимости анилина и воды, построить фазовую диаграмму этой системы и найти состав фаз, если смесь 30 г анилина и 70 г воды имеет температуру 100° .

39. Вычертить диаграмму системы сероуглерод—метилловый спирт. Найти, сколько CS_2 или CH_3OH надо прибавить при 22° к системе, содержащей 40 г CS_2 и 60 г CH_3OH , чтобы вызвать образование новой фазы.

40. Сколько граммов нафталина надо растворить в 120 г бензола, чтобы упругость пара бензола при 50° была 265 мм ?

41. Какова концентрация раствора камфоры в ацетоне (выраженная в весовых процентах), если упругость пара раствора при 30° равна 278 мм ?

42. Каково должно быть атмосферное давление, если раствор, содержащий $5,36 \text{ г}$ NH_4Cl на 2 л воды, кипит при 100° ?

Указание. Допускается, что кажущаяся степень диссоциации NH_4Cl $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$, где λ и λ_∞ — эквивалентные электропроводности при данном и при бесконечном разведении.

43. Вычислить молекулярное повышение точки кипения для этилового спирта и ацетона.

44. Найти температуру кипения раствора, содержащего 6 г анилина на 100 г этилового эфира.

45. Отыскав по справочнику концентрацию водного раствора хлористого натрия, кипящего при 101° , вычислить кажущуюся степень диссоциации этой соли. Молекулярное повышение температуры кипения для воды также найти по справочнику.

46. Найти величину кажущейся степени диссоциации 16%-ного раствора NaCl при 18° из значения электропроводности и подвижности ионов.

47. Найти сопротивление 10 N раствора NaOH между электродами с площадью в 20 см^2 , помещенными на расстоянии 10 см друг от друга, при 18° .

48. Найти значение эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении и число переноса катиона для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при 18° .

49. Найти из значения подвижности ионов число переноса аниона для NaClO_3 при 18° .

50. Определить по значению константы диссоциации степень диссоциации, концентрацию ионов водорода и pH для 0,1 N раствора муравьиной кислоты при 25° .

51. Рассчитать, сколько хлористого аммония надо добавить к литру 0,1 N раствора NH_4OH при 18° , чтобы раствор имел $\text{pH} = 8$. Ионное произведение воды принять равным $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14}$. Соль считать диссоциировавшей нацело.

52. Найти константу гидролиза и степень гидролиза цианистого аммония при 18° . Ионное произведение воды принять равным $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14}$.

53. Найти степень гидролиза 0,01 N раствора $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ при 25° .

54. Из значения растворимости найти произведение растворимости для BaSO_4 при 100° и определить растворимость этой соли при той же температуре в растворе, содержащем 0,001 г моля H_2SO_4 в литре. BaSO_4 и H_2SO_4 считать в растворе диссоциировавшими нацело.

55. Найти произведение растворимости и растворимость в 0,001 N KBrO_3 бромноватокислого серебра при 25° .

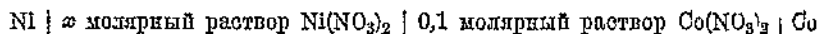
56. Каков будет потенциал серебра, погруженного в 0,02 N раствор его ионов, и потенциал кадмия в растворе, который 0,005 N по отношению к его ионам. Температура в обоих случаях комнатная.

57. Пренебрегая величиной диффузионного потенциала, вычислить при комнатной температуре э. д. с. цепи:



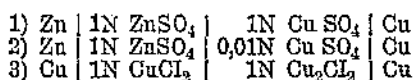
Оба раствора принять полностью диссоциированными.

58. Какова должна быть концентрация раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, чтобы электродвижущая сила цепи:



была равна нулю. Оба раствора, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, принять полностью диссоциированными на ионы. Температура комнатная. Диффузионным потенциалом пренебречь.

59. При помощи данных ряда напряжения вычислить э. д. с. следующих цепей:

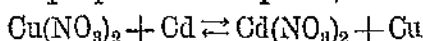


Пометить в каждом отдельном случае положительный полюс. Диффузионными потенциалами пренебречь. Кажущуюся степень диссоциации для растворов CuSO_4 и ZnSO_4 найти из данных по электропроводности (приняв $\alpha = f_+$); принять также, что кажущаяся степень диссоциации CuCl_2 и Cu_2Cl_2 одинакова.

60. Вычислить величину диффузионного потенциала, возникающего при 18° на границе двух растворов азотной кислоты, из которых один $0,01 N$, а другой $0,001 N$. Какой из этих растворов зарядится отрицательно и почему? Кажущуюся степень диссоциации для обоих растворов принять равной $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$.

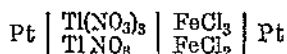
61. Вычислить величину диффузионного потенциала, возникающего при 18° на границе $0,001 N$ раствора HNO_3 и $0,001 N$ раствора KNO_3 . Каков будет знак заряда раствора HNO_3 ? Кажущуюся степень диссоциации для обоих растворов принять равной 1.

62. Каково отношение концентрации ионов кадмия к концентрации ионов меди при равновесии реакции:



63. Каково должно быть отношение $\frac{C_{\text{Fe}^{3+}}}{C_{\text{Fe}^{2+}}}$, чтобы окислительно-восстановительный потенциал был равен нормальному окислительно-восстановительному потенциалу $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$?

64. Вычислить при 18° э. д. с. цепи:



при условии, что активные концентрации всех ионов одинаковы.

ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

ГЛАВА I

Серия I (стр. 21)

1. 277,0 см³. 2. 2,484 г. 3. 1,377 ат. 4. 1,081 г. 5. 8. 6. 40 ат; 7,2 ат. 7. 0,00006 см.
8. 781,7 мм. 9. 11,12 ат. 10. 4,5 ат. 11. 1,57. 12. 2,4 ат. 13. 11,18 ат. 14. 27°. 15. 610 г.
16. 2,931 г/л. 17. 2,918 г/л. 19. 0,2. 20. 879°. 21. 153,6 см³. 22. 100 м³. 23. 833 мм.
24. 24,3°. 25. 0,7157. 26. 0,9677. 27. $\delta = \frac{pM}{RT}$. 28. 143,1 г. 29. 429,9 м³. 30. 0,3461 г/л.
31. 8395 м. 32. 627,5 г. 33. 127,763 м³. 34. 0,08207 $\frac{r \cdot \text{ат}}{\text{град}}$. 35. Около 5,5.
36. Около 80. 37. $6,37 \cdot 10^{23}$. 38. 63,81 м. 39. 1,795 г. 40. 2,653. 41. BaCl₂ · 2H₂O.
42. 116 м/л. 43. 0,856 м/л. 44. 140,32 г. 45. 2 ат; $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$ и 1 ат. 46. 1,5 моля; 1,2015 и 0,801 ат. 47. 26,6; 13,3 и 10,6 ат. 48. 73,75; около 0,3⁰/₀. 49. 0,4334; 0,7583 ат; 0,01273 и 0,019985 $\frac{\text{мо.г}}{\text{л}}$. 50. 508,8 мж; 125,6 мм.

Серия II (стр. 27)

1. 55⁰/₀. 2. 0,37 г. 3. 4,1⁰/₀. 4. 0,5936; 0,2676 и 0,1333 ат. 5. 5,4⁰/₀ 19,8⁰/₀; 1,054; 1,198. 6. 55,55.

Серия III (стр. 28)

1. 1845; 310 и 393 м/сек. 2. 47,9°. 3. $5,80 \cdot 10^4$.

ГЛАВА II

Серия IV (стр. 29)

1. — 55 270 кал. 2. 440 кал. 3. 92 630 кал.

Серия V (стр. 33)

1. 557 кал. 2. а) 1371° К и 1309 кал; б) 753° К и 915 кал. 3. а) $1,345 \cdot 10^{11}$; б) $7,84 \cdot 10^{10}$ эрг. 4. 360° К и 187° К. 5. 180 г и 2,164 г. 6. $T = 799,7^\circ \text{ К}$; $p = 34,2 \text{ ат}$.
7. $T = 799,7^\circ \text{ К}$; $p = 14,45 \text{ ат}$. 8. 15,935 г-ат. 9. $C_p = 4,84$; $C_p = 6,83 \text{ кал/мол}$.
10. $485 \cdot 10^7 \text{ эрг}$. 11. 975 700 кал и 1465° К. 12. $A = 2434 \text{ г-ат}$; $Q = 207800 \text{ кал}$.

Серия VI (стр. 37)

1. 161 400 кал. 2. $\bar{C} = 0,03159 + 2,9234 \cdot 10^{-6} (T + T_0)$; $C = 0,03159 + 5,8468 \times 10^{-6} T$; $C_{\text{в}} = 0,03336 \text{ кал/град}$. 3. 609,5 кал. 4. $\bar{C}_{\text{Cu}} = 0,09303 \text{ кал/град}$; $\bar{C}_{\text{Pb}} = 0,03038 \text{ кал/град}$; $\bar{C}_{\text{Zn}} = 0,09292 \text{ кал/град}$; $\bar{C}_{\text{Cd}} = 0,05578 \text{ кал/град}$. 5. 37130 кал.
6. $0,1054 + 0,0,7t$. 7. 0,6056 кал/град. 8. а) 0,3111 + $9,845 \cdot 10^{-5} t$; б) $0,2111 + 4,922 \times 10^{-5} t$; в) 0,2308 кал/град.

Серия VII (стр. 42)

1. а) 19 060 кал/мол; б) 18 430 кал/мол. 2. а) — 12 700; — 55 500 и 153 800 кал/мол; б) — 14 440; — 55 500 и 152 060 кал/мол. 3. 29 000; — 21 000; — 30 000 и 39 000 кал/мол.
4. 345 800 кал/мол и 344 640 кал/мол. 5. — 28 700 кал/мол. 6. 197 000 кал.
7. 321 960 кал/мол. 8. 154 680 кал/мол. 9. а) 12 000 кал/мол. б) 20 400 кал/мол. 10. 51 590 кал/мол. 11. 123 900 кал/мол. 12. 0,91. 13. HNO₃; CHCl₃COOH = 3,1:1. 14. 1410 кал/мол.

15. 280 кал/мол н — 120 кал/мол. 16. а) 6 980 кал/мол; б) 24 080 кал/мол; в) 17 100 кал/мол.
17. — 4 900 кал/мол. 18. — 612 кал/г-атом. 19. а) 3 500 кал/г-атом; б) 3 320 кал/г-атом;
в) — 180 кал/г-атом. 20. 1 450 кал/мол. 21. 51 600 кал/мол. 23. 92 870 кал/мол.

Серия VIII (стр. 46)

1. 14 280 кал/мол. 2. $W = 21\,931 + 0,202T + 0,0001T^2$; $U_{1873} = 22\,350$ кал/мол.
3. — 30 404 кал/мол. 4. 67 314 и 64 075 кал/мол. 5. 57 369 кал/мол. 6. — 220 кал/г-атом.
7. 0,1844 кал/град. 8. 8°/о. 9. 0,56 кал/град. 10. 28 404 кал/мол.

ГЛАВА III

Серия IX (стр. 50)

1. 40 Кал. 2. 30 Кал. 3. а) 8,47°/о; б) 40,15°/о. 4. 16 620 и 8 620 кал. 5. 19,78;
17,28; — 14,99 и — 17,28 л-ат; 24,22°/о. 6. 10,86°/о.

Серия X (стр. 53)

1. 34,38 кал/град. 2. — 3,642 кал/град. 3. 0,0707 кал/град. 4. 8,095 кал/град.
5. 35,56 кал/град. 6. — 0,293 кал/град. 7. $9,8 \cdot 10^{-3}$ кал/град. 8. $3,04 \cdot 10^{-4}$ кал/град.
9. $2,09 \cdot 10^{-2}$ кал/град. 10. 1,516 кал/град.

Серия XI (стр. 60)

1. 0,03503 град/ат. 2. 270,8°. 3. 52,95°. 4. 0,01395 см³/г. 5. 0,0309 град/ат и
32,27°. 6. 22,1 л-ат/г. 7. 0,075. 8. При $+1^\circ$ $p_n - p_\lambda = -0,045$ мм; при -1° $p_n - p_\lambda = 0,045$ мм. 9. 0,284°. 10. 33,43 кал/г. 11. 24 720 кал/мол. 12. 5 948 кал/мол
и 18,3°. 13. 212 кал/г. 14. 7 988 кал/мол. 15. 7,178 г/см³. 16. 73,43 и 78,14 кал/г.
17. 26,7 мм/град. 18. $p = 184,9 + 7,72t + 0,2709t^2$; $\lambda = 6,575$ кал/мол. 19. а) ~ 36 кал/г,
б) $\sim 181^\circ$; в) ~ 331 мм.

ГЛАВА IV

Серия XII (стр. 75)

1. а) 0,845; б) 0,543; в) 0,465; д) 1,83. 2. 4°/о CO; 64°/о H₂O; по 16°/о H₂ и CO₂
3. 72,37°/о H₂O и 27,63°/о CO или наоборот, 27,63°/о H₂O и 72,37°/о CO. 4. 0,22 моля
22°/о. 5. 0,274. 6. 1,548. 7. а) 2,3°/о; б) 2,8°/о; в) 2,3°/о. 8. По 50°/о O₂ и N₂. 9. $K_c =$
 $= 1,283 \cdot 10^{-4}$; $K_p = 1,129 \cdot 10^{-2}$. 10. 0,8044. 11. а) 688; б) 0,905; в) 0,0342. 12. 516 мм.
13. 0,2. 14. 33 ат. 15. $K_p = 0,263$; $K_c = 0,00577$; $p = 0,0794$ ат. 16. $3,78 \cdot 10^{-4}$
17. а) 0,76; б) 1,65; в) 0,935. 18. $\alpha = 0,9$; $K_c = 0,081$; $g = 20,38$ г. 19. 1,07 ат.
20. $6,96 \cdot 10^{-2}$. 21. $p_{\text{HON}} = 3,59$ см; $p_{\text{обм.}} = 89,46$ см; $g_{\text{NH}_4\text{CN}} = 0,089$ г. 22. 0,5525.
23. $3,1 \cdot 10^{-18}$ мм. 24. а) $2,86 \cdot 10^{-7}$; б) $1,33 \cdot 10^{-7}$; в) $6,16 \cdot 10^{-8}$. 25. 5,15 м³; 70,5°/о CO,
и 29,5°/о CO₂.

Серия XIII (стр. 81)

1. 80 710 кал. 2. 5 225 кал. 3. Будет. 4. В сторону образования CO и H₂O.
5. — 38 280 кал. 6. 1 770 кал. 7. 90 000 кал на 2 моля FeO. 8. 9 057 кал. 9. 10 460 кал
и 20 240 кал на 1 моль O₂. 10. 93 100 кал на 1 моль O₂. 11. 92 800 кал; примерно
да. 12. 1 260 кал.

Серия XIV (стр. 87)

1. 44 700 кал. 2. — 90 050 кал. 3. а) 9 960 кал; б) по 27,8°/о CO₂ и H₂ и по
22,2°/о CO и H₂O; в) 58 040 кал. 4. 0,0266 и 1,211; 31 899 кал. 5. 12 000 кал.
6. 13 860 кал. 7. $\alpha_1 = 0,2$; $\alpha_2 = 0,93$; $K_{c_1} = 0,0068$; $K_{c_2} = 0,816$; $U = 13\,000$ кал.
8. 17 240 кал и 16 250 кал. 9. 87,18°/о. 10. 19,4°/о. 11. 3 290° K. 12. 26 510 кал; 540,6°.
13. $\sim 59^\circ$. 14. $\sim 20\,600$ кал. 15. $U = 3\,053$ кал. $A_{445} = 5\,576$ кал.

ГЛАВА V

Серия XV (стр. 96)

1. 2; 3; 4. 3. На основании закона действующих масс в согласии с правилом фаз система обладает тремя степенями свободы. 4. Число составных частей: 3; 5; число компонентов: 3; 4; число степеней свободы: 2; 3. 5. В этом случае правилу фаз должна быть придана форма: $P_h + F = K + 3$. 6. Ионы не могут быть выделены из системы и неспособны к существованию в изолированном состоянии. 7. Упругости диссоциации при $16,3^\circ$ $\text{AgCl} \cdot \text{NH}_3$, $2\text{AgCl} \cdot 8\text{NH}_3$ и $\text{AgCl} \cdot 8\text{NH}_3$ равны: 42; 116 и 699 мм. Наблюдаемое в отдельных состояниях системы постоянство давлений объясняется тем, что в этих случаях система согласно правилу фаз является инвариантной. 8. 274° ; 412° . 9. 5; 4. 10. Одна; нет.

Серия XVI (стр. 108)

1. 1) α — пар; b — лед и вода; c — лед и пар; d — вода и пар; e — лед; f — лед II и вода; g — вода; O — лед, вода, пар (тройная точка); 2) нет; 3) нет. 4) при критической температуре; 5) можно. 2. 2; 1; 0. 4. 1) нет; 2) нет. 5. 0,6595 кг. 6. 1) 182,3 г; 176,1 г. 3) расплавится; 4) нет. 10. 1) останется твердым; 2) начнет плавиться эвтектика; 3) и 4) образуется плав и твердый кремний; 5) при 1200° . 11. α — плав и твердый Mg; b — плав; c — плав эвтектического состава, твердый магний и твердое соединение Mg с Ca (Mg_2Ca_2); d — твердое соединение Mg_2Ca_2 ; e — расплавленный Mg_2Ca_2 ; f — плав и твердый Mg_2Ca_2 ; g — плав эвтектического состава, твердое соединение Mg_2Ca_2 и твердый Ca; h — твердый Mg_2Ca_2 и твердый Ca; i и n — твердый Ca и расплавленный Mg_2Ca_2 . 13. 1) нач. 518° , конец 630° ; 2) 518° ; 3) нач. 518° , конец 700° ; 4) нач. 445° , конец 700° ; 5) 445° ; 6) нач. 445° , конец 725° . 14. 36 кг. Ca; до 445° . 15. 1) твердый фенол и плав; 2) плав; 3) тв. соединение; 4) плав; 5) тв. p -толуидин и плав. 1, 3 и 5 расплавятся соответственно при $32, 30$ и $37,5^\circ$; 2 и 4 — отвердеют при 8 и 20° . 16. При 8° — 3 фазы (точка A); при 20° — 2 или 3 (точка B); при 30° — 2 фазы. 17. 32° ; 5,88 мол.; 15,38 мол. 19. α — точка плавления Au; b — точка плавления Pt; c — плав; d — плав и твердый сплав; нач. плавл.; e — плав и твердый сплав в равновесии; f — тв. сплав; g — плав и тв. сплав; нач. кристаллизации; тв. сплав состоит из смешанных кристаллов Au и Pt. 20. Отвердеет полностью. 21. 200 г. 23. 65,5 г водного раствора, содержащего 5,83 г фенола и 34,5 г фенольного раствора, содержащего 24,17 г фенола. 24. 1) фенол будет растворяться, пока не наступит насыщение; 2) фенол будет растворяться; когда общее содержание его в системе достигнет 72% — образуется один слой; 3) фенол будет растворяться; при 9% фенола жидкость расщелится на 2 слоя. 25. 12,05 г воды или 506 г фенола. 26. 63,5 г и 61° .

Серия XVII (стр. 123)

1. 1,65 кг. 2. 17,4 г. 3. 71,24%; 71,19%; 71,13%. 4. 42,2 г. 5. $84,5^\circ$; 48 л. 6. 47% (мол). 7. 8,86; 19,90; 27,38; 34,46; 61,22% (мол) CCl_4 . 8. 185,1 мм; 17,5 мм; 85,9 и 8,3 мм. 9. 0,86; 0,14. 10. Согласно правилу фаз $F = K + 2 - P_h = 2 + 2 - 2 = 2$, но так как на систему наложено дополнительное условие, заключающееся в том, что состав жидкости и пара одинаковы, то этим используется одна степень свободы и система является моновариантной, а при фиксированной температуре — инвариантной. 11. 20% (мол) и 94% (мол) CS_2 ; 40%; 65% (мол) CS_2 ; 40 мол. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$; 10 мол. CS_2 . 12. 71% $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, 37%; 4 и 98% $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$; 63,4 г H_2O . 13. 0,84% (мол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. 14. 81,0%; 23,2%; 8,0% C_6H_6 в дистилляте. 15. 5,5 и 97% кислорода

Серия XVIII (стр. 132)

1. Отношение p/C в широкой области давлений остается практически постоянным; $p/C = 204; 212; 220; 218; 224; 225; 223; 221; 217; 223; 222; 228$. 2. $S = 0,0213$; $\alpha = 0,0199$. 3. $S = 1,074$; $\alpha = 1,019$. 4. 52,99% O_2 и 47,01% H_2 ; конечные давления 503,1 (H_2) и 249,1 (O_2). 5. 0,295 г. 6. 55,81% H_2 , 33,19% CH_4 , 10,60% CO , 1,10% CO_2 , 0,32% N_2 . 7. 0,000183 мол./л. 8. Согласно закону Генри при данной температуре концентрация газа в жидкости определяется коэффициентом его над жидкостью; следовательно система имеет 2 степени свободы, как это и должно быть согласно правилу фаз. 9. 1,46 л. 10. 35,1% O_2 . 11. Cl_2 . 12. 282,5 мм; 80,85 мм; 0,294 г; 0,420 л. 13. 1,367 л. 14. 9 молей.

Серия XIX (стр. 140)

1. 0,088 $\text{г}/100 \text{ см}^3$. 2. $K'' = K' M^{n-1}$; при $n=1$ $K'' = K'$. 3. $K = \frac{C_1}{C_2^2}$; $K_1 = 0,0123$; $K_{II} = 0,0123$; $K_{III} = 0,0114$; $K_{IV} = 0,0113$; $K_V = 0,0123$. 4. Около $3 \cdot 10^{-4}$ мол./л. 5. 8,60; 4,87; 5,11; 4,93. В наиболее слабом растворе сказывается диссоциация в водном слое двойных молекул фенола на простые. 6. $n=1,8$; $K=0,54$. 7. $K = \lg \alpha$. 8. $K=5,46$. 9. 17,74 и 10. 5,842 и; 0,579 и; 0,053 и. 11. $4,61 \cdot 10^{-3}$ и. 12. Большая разница в растворимостях, возможно большее отношение $\frac{v}{V}$ и возможно большее число экстрагирований; невозможно, так как $\left(\frac{KV}{KV+v}\right)^n$ при любом n , отличном от ∞ , не равно нулю. Экстрагирование считается полным, если аналитическим путем нельзя более обнаружить растворенного вещества. 13. $1,63 \cdot 10^{-3}$.

ГЛАВА VI

Серия XX (стр. 149)

1. 369,6°. 2. 1,48 кал/г и 5,53 кал/г. 3. $A = -132,6 + 4,362 \cdot 10^{-3} T^2$. 4. 15 785 и 15 572 кал. 5. $\sim 352^\circ \text{K}$. 6. 2 465 кал/мол.

Серия XXI (стр. 155)

1. 0,0042%; 2. $6,1 \cdot 10^{-6}$ ат. 3. Всех газов примерно по 25%. 4. 2 256° K. 5. $4 \cdot 10^{-17}$ и $6,86 \cdot 10^{-6}$. 6. а) $\lg \alpha = -\frac{8400}{T} + 0,583 \lg T - 0,3$; б) $\lg \alpha = -\frac{8400}{T} + 0,583 \lg T - 0,4$. 7. 0,00118; 0,009; 0,045; 0,86. 8. 1 402° K. 9. 633° K. 10. 371,6°; 1 024° и 1 195° K. 11. Эксперим.: $7,9 \cdot 10^{-6}$ $4,32 \cdot 10^{-2}$ и 0,322; по Нернсту: $2,79 \cdot 10^{-3}$; $3,67 \cdot 10^{-2}$ и 0,75. 14. $\lg K_p = -\frac{1092}{T} - 1,4$.

ГЛАВА VII

Серия XXII (стр. 172)

1. 0,05019; 0,05081; 0,05142; средн. 0,05081. 2. $t = 0,30$; 0,83; 4; 6,64; 13,29; 19,93; 26,58 час. $t_0/t_{50} = 0,15$; 0,42; 2; 3,32; 6,64; 9,96; 13,29. 3. $K = 0,007221$; t выше 10 дней (248,2 часа). 4. 207 час. 5. $K_{cr} = 0,000419$; 1 655 час. 6. 207 мин; нет. 7. $5,38 \cdot 10^{-5}$. 8. 22,4 и; 29,87 и. 9. 67,2%; $+0,67^\circ$. 10. $K = 0,001049$; $+12,6^\circ$. 11. Около 26,5 дн. 12. $+2,96^\circ$; $-4,76^\circ$; $-1,80^\circ$. 13. 0,8204; 0,02384. 14. Около 36 мин. 15. $K_{cr} = 0,181$; 0,0133 м/л. 16. 2,33. 17. 7,37 мин. 18. 9,7 мин.; в 2 раза. 19. 6,6 и 7,3 мин. 0,892; 0,887; 0,855; 0,833. 20. 9,52 и. 21. $K = 1,73 \cdot 10^{-8}$; $1,59 \cdot 10^{-8}$. $1,54 \cdot 10^{-8}$; $1,51 \cdot 10^{-8}$; $1,48 \cdot 10^{-8}$. Константа уменьшается благодаря медленной убыли $\text{CH}_3\text{COONH}_2$. 22. 0,07 N. 24. $K' = 0,0015$; $K'' = 0,0050$. 25. $K' + K'' = 0,00187$.

Серия XXIII (стр. 187)

1. Первый. 2. По методу Вант-Гоффа среднее значение $n=1,19$. 3. Реакция первого порядка (псевдомономолекулярная); концентрация паров серы — величина постоянная. 4. Первый. 5. Первый. 6. Второй. 7. Первый; около 16,8 мин. 8. Второй. 9. Первый; четвертый. 10. Второй. 11. Первый. 12. Третий. 13. Первый; второй. 14. Третий.

Серия XXIV (стр. 195)

1. 1,95; 3,38; 1,85; 2,44; 2,55; 2,91; 3,34; 3,63; 3,68. 2. 20,96°; 27,3°; 30,96°; 33,57°; 35,62°; 37,27°; 39,88°; 40,96°; 41,92°. 3. 38,9°. 4. 0,000232. 5. 0,000245. 6. $K_{25} = 0,00241$; $K_{30} = 0,00170$. 7. 25,2%; 8. 18,3°. 9. 16,47. 10. $A_{\text{средн.}} = 15 810$; $K_{25} = 0,0002445$.

Серия XXV (стр. 201)

1. $K_{\text{средн.}} = 3,815$. 2. 5,0 μ . 3. $\frac{dC}{dt} = K'S$; $\frac{dC}{dt} = \frac{K''(C_s - C)}{V}$.
4. 0,28 μ . 5. 39 мин. 28 сек.

ГЛАВА VIII

Серия XXVI (стр. 206)

1. 85,7 мм. 2. 5,784 μ . 3. 0,0816 л-ат/град. 4. 0,9103; 82%. 5. 1,154 мол/л.
6. 17 600. 7. 26,5 ат.

Серия XXVII (стр. 212)

1. 55,04 мм. 2. 0,42 мм. 3. 69,59%. 4. 1,848. 5. 757,7 мм; 759,6 мм; 755,8 мм.
6. 1,025. 7. 119,6; 2%. 8. 117,6. 9. 53,27; 54,29%. 10. 75,65. 11. 1,4949%. 13. 750,9 мм.
14. 9,159 мм. 15. 19,10; 5,166 μ ; 2,658 μ ; 4,479 μ на 100 μ водк. 16. 0,1859%. 17. 1,779%.
18. 35°.

Серия XXVIII (стр. 218)

1. 176,2; 1,06%. 2. 138,8. 3. 230,2; 236,4; 246,6; бензойная кислота, растворенная в CS_2 , состоит из двойных молекул, в более слабых растворах частично диссоциирующих на простые молекулы. 4. 136. 5. 61,94°. 6. 100,015°. 7. 99,985°. 8. 121,6; 57,59%. 9. 32,69%. 10. 99,49%; 85,79%; 70,79%. 11. 99 и 0%. 12. Очень слабо. 13. 2,13. 14. 0,508; 0,514; 0,510; средн. 0,511; вых. 0,512. 15. 3,64; 3,62; 3,56; вых. 3,66. 16. 8,874°. 17. 0,269%. 18. 100,319; 19,01 и 19,29 ат.

Серия XXIX (стр. 223)

1. 152,8. 2. 45,92. 3. 33,90; 33,36; 33,93; 34,62. Средн. 33,95. 4. 125,4; 2,10%. 5. 62,16. 6. 24,79 μ . 7. 10,0 (для CCl_3NO_2) и 9,87 (для $S(CH_2)_2Cl_2$); 35 кл. 8. 15,53%. 9. Мол. вес 238,7. В значительной мере простые молекулы ассоциированы в двойные. 10. 129,7; 246,1. В уксусной кислоте простые молекулы, в бензоле — двойные. 11. 44,26; 53,81; 71,15; 58,86; 111,9; 228. Молекулы метилового спирта в бензоле ассоциированы. По мере увеличения концентрации образуются все более и более сложные продукты ассоциации, состоящие более чем из четырех простых молекул. 12. 2,96; 2,53. 13. 0,951; 0,913; 0,117; 0,895; 0,989. 14. 0,842; 0,850; 0,933. 15. $\alpha = 2,39^\circ$. 16. 0,910; 0,889; 0,871. 17. 0,05408 μ -ион/л. 18. 81,89%. 19. 1,858; средн. эксп. 1,855. 20. 5,06; 3,61; 6,93; 6,93. 21. 62,2. 22. 7,39. 23. 469,8. 24. 0,0253 μ в 100 г $SnCl_4$. 25. 0,09634; 0,09578. 26. — 1,727°. 27. 4,213 мм. 28. — 3,052. 29. — 1,023°.

ГЛАВА IX

Серия XXX (стр. 229)

1. 1,778 μ . 2. 0,596 А. 3. 2,37 час. 4. 160,8 Ач. 5. 95%. 6. 40,13 μ (при нормальных условиях), 0,9606 kWh. 7. 31,77 Ач и 0,2224 kWh. 8. 20%.

Серия XXXI (стр. 237)

1. $4,512 \cdot 10^{-3}$ и 90,24. 2. 91,46. 3. 77,56 и 0,631. 4. 0,347 μ -экв/л. 5. 12,13%. 6. $\lambda = 9,35$; $\mu = 18,7$. 7. 92,9. 8. 0,371 N. 9. 0,159 N. 10. 130,1. 11. а) 116; б) 115,9. 12. $1,79 \cdot 10^{-5}$. 13. $8,48 \cdot 10^{-3}$; $2,12 \cdot 10^{-8}$ и $7,2 \cdot 10^{-6}$; $1,8 \cdot 10^{-6}$. 14. 0,0305. 14,765 10^{-4} и $1,5 \cdot 10^{-5}$. 15. 0,09016; $5,64 \cdot 10^{-3}$ и $5,6 \cdot 10^{-4}$. 16. 0,1886 N. 17. 2,4 л. 18. а) 0,724; б) 0,0745. 19. $1,22 \cdot 10^{-2}$. 20. $1,37 \cdot 10^{-4}$ и $1,69 \cdot 10^{-8}$; $1,94 \cdot 10^{-4}$ и $1,69 \cdot 10^{-9}$; $2,38 \cdot 10^{-4}$ и $1,71 \cdot 10^{-9}$. 21. 0,2018 и $1,595 \cdot 10^{-8}$; 0,2712 и $1,577 \cdot 10^{-3}$; 0,3586 и $1,566 \cdot 10^{-3}$. 22. $1,56 \cdot 10^{-3}$; $1,59 \cdot 10^{-3}$; $1,66 \cdot 10^{-3}$ и $1,85 \cdot 10^{-3}$. 23. $2,34 \cdot 10^{-3}$ г. 24. $6,2 \cdot 10^{-2}$. 25. 388. 26. $8,99 \cdot 10^{-4}$ и $1,2 \cdot 10^{-8}$. 27. 0,012 N. 28. 1,246 N и 1,596 N; 562,1 см³ и 437,9 см³. 29. 14,37 и 1,002. 30. 0,0515 N.

Серия XXXII (стр. 244)

1. 0,477 и 0,523. 2. 0,57 и 0,43. 3. а) 91,2; б) 56; в) 25. 4. $6,7 \cdot 10^{-4}$. 5. 348,7 и 11,76%. 6. $1,43 \cdot 10^{-5}$. 7. 234. 8. 97,2%. 9. 0,53. 10. $n = 0,17$; $1 - n = 0,23$. 11. 376,6. 12. 270,3; 0,275. 13. 70,2 и 29,8. 14. 0,212 и 0,141 г. 15. 119,6; 64,6 и 55.

Серия XXXIII (стр. 251)

1. 0,01 и 91,6%; 2. $3,02 \cdot 10^{-7}$; $3,97 \cdot 10^{-8}$ и $6,3 \cdot 10^{-20}$; 3. $1,23 \cdot 10^{-5}$ и $1,21 \cdot 10^{-5}$; $1,35 \cdot 10^{-5}$; 4. $10,35\%$ и $2,07 \cdot 10^{-4}$ N; 5. $8,2 \cdot 10^{-5}$ и $8,2 \cdot 10^{-6}$ N; 6. $3,7 \cdot 10^{-5}$; $0,6\%$; $1,098 \cdot 10^{-7}$ N; нейтральная. 7. $1,53 \cdot 10^{-14}$; 0,897. 8. $9,965 \cdot 10^{-5}$; $1,2 \cdot 10^{-10}$ 9. $2,58 \cdot 10^{-5}$ N. 10. $2,4 \cdot 10^{-6}$. 11. $1,558 \cdot 10^{-4}$ и $5,13 \cdot 10^{-11}$.

Серия XXXIV (стр. 258)

1. 0,23 м; $4,7 \cdot 10^{-4}$ м. 2. $4,49 \cdot 10^{-7}$ мол/л; $2,03 \cdot 10^{-18}$ 3. $2,25 \cdot 10^{-13}$ мол/л. 4. 0,016 и. 5. $3,05 \cdot 10^{-4}$; $9,3 \cdot 10^{-8}$. 6. $2,42 \cdot 10^{-3}$. 7. 0,522; $6,1 \cdot 10^{-5}$. 8. $2,29 \cdot 10^{-2}$ и/л. 9. 0,0527 мол/л. 10. $2,7 \cdot 10^{-5}$. 11. $2,75 \cdot 10^{-4}$ и $8,33 \cdot 10^{-11}$. 12. $2,26 \cdot 10^{-8}$ и 0,696.

Серия XXXV (стр. 273)

1. 0,333 V; 0,050 V. 2. -0,118. 3. 0,794 V. 4. 1,163 V. 5. 1,087 V. 6. 1,131 V. 7. $1,9 \cdot 10^{19}$. 8. 0,466 V. 9. 0,029 V; 0,023 V. 10. $1,8\%$. 11. 14,3. 12. 0,0451. 13. $62,1\%$. 14. 0,04988; $74,35\%$. 15. $0,93 \cdot 10^{-12}$; $0,96 \cdot 10^{-6}$ мол/л. 16. $2,13 \cdot 10^{-4}$; 0,551. 17. 0,012 V. 18. 1,84. 19. Положительно заряженный КОН; $E = 0,0153$ V. 20. 0,4199 V. 21. 0,75 V. 22. 1,195 V. 23. $6,1 \cdot 10^{-42}$. 24. 0,916 V. 25. 16 670 кал. 26. С поглощением. 27. 49 520 кал; 46 260 кал. 28. 82 800 кал. 29. 39 200 кал/мол.

ГЛАВА X

Серия XXXVI (стр. 278)

1. 8,5 и; 21,15 и. 2. 2,845 и. 3. 0,936 мол/л. 4. 92,19. 5. C — $93,7\%$; H — $6,3\%$ 128. 6. $\sim 0,1^\circ$. 7. 960,1°. 8. 22,47 кал/град. 9. — 6 830 кал/мол. 10. 0,0291 мол/л. 11. 3,84°; 2,97; 0,647°; у воды молекулы ассоциированы. 12. $C_{10}H_8$ — $30,04\%$; $(C_6H_5)_2NH$ — $69,96\%$. 13. а) 0,611; б) 0,648. 14. а) $75,95 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$; б) 0,697; в) 14,915 мм. 15. а) 0,715; б) 0,796. 16. $1,06 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. 17. — 0,1977°. 18. Нет. 19. 1) 0,00138 и-ион/л; 2,86; 2) 0,0986 мол/л; 3) 2,27 ат; 4) — 0,188°; 5) $100,052^\circ$; 6) $4,8 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$; 7) 139 и. 20. $2,188 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; $2,1 \cdot 1,9 \cdot 10^{-4}$. 22. $1,76 \cdot 10^{-4}$. 23. 10,54 час. 24. $38,64^\circ$. 25. $8,7\%$. 26. $8,02\%$. 27. а) 0,0985; б) 0,1. 28. а) $0,500^\circ$; б) $0,731^\circ$. 29. В отношении 3:2. 30. 0,0037 V. 31. $1,53 \cdot 10^{-14}$. 32. 1,5071 V. 33. 0,078 V. 34. 12,47. 35. 0,862 V. 36. 0,605 V. 37. 0,478 V. 38. 7,47.

ГЛАВА XI

Серия XXXVII (стр. 281)¹

3. 0,001217 (0,001214); 0,001233 (0,001233). 4. 0,5879 (0,5962). 5. 1,377 (1,3775). 6. 12,65 (12,66). 7. 0,9995; 1,007; 1. 8. 2,32 и; нет. 9. 0,61 кал/г. град. 10. 0,65 кал/г. град. 11. 17 100 кал/мол. 12. 6 800 кал/мол. 13. 37 760 кал/мол. 14. 50 650 кал/мол. 15. + 0,8815 кал/град. 16. + 14,69 кал/град. 17. 29% . 18. 0,4337 и $6,84 \cdot 10^{-8}$. 19. $K_p = 6,25 \cdot 10^4$; $\%$ $NH_3 = 5,8$. 20. $\%$ $CH_4 = 53,5$. 21. 23 830 кал/мол. 22. 11 820 кал/мол. 23. 1 358 кал. 24. Будет. 25. 12 488 кал/мол. 26. 40 640 кал/мол. 27. 2 770 кал/мол. 28. 43 890 кал/мол. 29. 23 800 кал/мол. 30. 21 360 кал/мол и 19 180 кал/мол. 31. — 6 800 кал/мол. и 18 490 кал/мол. 32. $5,2 \cdot 10^{-7}$ и $1,96 \cdot 10^{-7}$. 33. 14,16 и 3,89. 34. $2,14 \cdot 10^{-5}$ мол/л. 35. $33,1\%$ ($33,82\%$). 36. 640,1 мм. 39. 25 и. CS_2 ; 1 440 и CH_3OH . 40. 2,973 и. 41. $2,75\%$. 42. 758,7 мм. 43. $1,18^\circ$; $1,72^\circ$. 44. $36,38^\circ$. 45. 73% . 46. $60,7\%$. 47. 2,475 и. 48. $116,7 \Omega^{-1} \cdot \text{см}^2$; 0,471. 49. 0,558. 50. $4,45\%$; 0,00448; 2,35. 51. 93,63 и. 52. 1,216; $52,4\%$. 53. $1,22 \cdot 10^{-4}$. 54. $2,79 \cdot 10^{-10}$ и 2,79 $\cdot 10^{-7}$ мол/л. 55. $4,95 \cdot 10^{-5}$ и $6,56 \cdot 10^{-8}$ мол/л. 56. 0,708 V; -0,467 V. 57. 0,693 V. 58. 0,06723 мол/л. 59. 1) 1,104 V; 2) 1,059 V; 3) 0,168 V. 60. 0,039 V; более крепкий. 61. 0,026 V. 62. $4,9 \cdot 10^{26}$. 63. $1,10^{-10}$. 64. 0,46 V.

¹ Цифры в скобках — данные справочника.

ТАБЛИЦЫ

Четырехзначные логарифмы

№	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4 8 12	17 21 25	29 33 37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4 8 11	15 19 23	26 30 33
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3 7 10	14 17 21	24 28 31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3 6 10	13 16 19	23 26 29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3 6 9	12 15 18	21 24 27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3 6 8	11 14 17	20 22 25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3 5 8	11 13 16	18 21 24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2 5 7	10 12 15	17 20 22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2 5 7	9 12 14	16 19 21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2 4 7	9 11 13	16 18 20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2 4 6	8 11 13	15 17 19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2 4 6	8 11 12	14 16 13
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2 4 6	8 10 12	14 15 17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2 4 6	7 9 11	13 15 17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2 4 5	7 9 11	12 14 16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2 3 5	7 9 10	12 14 15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2 3 5	7 8 10	11 13 15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2 3 5	6 8 9	11 13 14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2 3 5	6 8 9	11 12 14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1 3 4	6 7 9	10 12 13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1 3 4	6 7 9	10 11 13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1 3 4	6 7 8	10 11 12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1 3 4	5 7 8	9 11 12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1 3 4	5 6 8	9 10 12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1 3 4	5 6 8	9 10 11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1 2 4	5 6 7	9 10 11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5659	5670	1 2 4	5 6 7	8 10 11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1 2 3	5 6 7	8 9 10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1 2 3	5 6 7	8 9 10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1 2 3	4 5 7	8 9 10
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1 2 3	4 5 6	8 9 10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1 2 3	4 5 6	7 8 9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1 2 3	4 5 6	7 8 9
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1 2 3	4 5 6	7 8 9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1 2 3	4 5 6	7 8 9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1 2 3	4 5 6	7 8 9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1 2 3	4 5 6	7 7 8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1 2 3	4 5 5	6 7 8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1 2 3	4 4 5	6 7 8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1 2 3	4 4 5	6 7 8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1 2 3	3 4 5	6 7 8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1 2 3	3 4 5	6 7 8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1 2 2	3 4 5	6 7 7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1 2 2	3 4 5	6 6 7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1 2 2	3 4 5	6 6 7
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9

Четырехзначные логарифмы

№	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1 2 2	3 4 5	5 6 7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1 2 2	3 4 5	5 6 7
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1 2 2	3 4 5	5 6 7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1 1 2	3 4 4	5 6 7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1 1 2	3 4 4	5 6 7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1 1 2	3 4 4	5 6 6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1 1 2	3 4 4	5 6 6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1 1 2	3 3 4	5 5 6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1 1 2	3 3 4	5 5 6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1 1 2	3 3 4	5 5 6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1 1 2	3 3 4	5 5 6
66	8196	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1 1 2	3 3 4	5 5 6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1 1 2	3 3 4	5 5 6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1 1 2	3 3 4	4 5 6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1 1 2	2 3 4	4 5 6
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1 1 2	2 3 4	4 5 6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1 1 2	2 3 4	4 5 5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1 1 2	2 3 4	4 5 5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1 1 2	2 3 4	4 5 5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1 1 2	2 3 4	4 5 5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1 1 2	2 3 3	4 5 5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1 1 2	2 3 3	4 5 5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1 1 2	2 3 3	4 4 5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1 1 2	2 3 3	4 4 5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1 1 2	2 3 3	4 4 5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1 1 2	2 3 3	4 4 5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1 1 2	2 3 3	4 4 5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1 1 2	2 3 3	4 4 5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1 1 2	2 3 3	4 4 5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1 1 2	2 3 3	4 4 5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1 1 2	2 3 3	4 4 5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1 1 2	2 3 3	4 4 5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0 1 1	2 2 3	3 4 4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0 1 1	2 2 3	3 4 4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0 1 1	2 2 3	3 4 4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0 1 1	2 2 3	3 4 4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0 1 1	2 2 3	3 4 4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0 1 1	2 2 3	3 4 4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0 1 1	2 2 3	3 4 4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0 1 1	2 2 3	3 4 4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0 1 1	2 2 3	3 4 4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0 1 1	2 2 3	3 4 4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0 1 1	2 2 3	3 4 4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0 1 1	2 2 3	3 4 4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0 1 1	2 2 3	3 3 4
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9

Антилогарифмы

log	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9
.00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0 0 1	1 1 1	2 2 2
.01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0 0 1	1 1 1	2 2 2
.02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0 0 1	1 1 1	2 2 2
.03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0 0 1	1 1 1	2 2 2
.04	1098	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0 1 1	1 1 2	2 2 2
.05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0 1 1	1 1 2	2 2 2
.06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0 1 1	1 1 2	2 2 2
.07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0 1 1	1 1 2	2 2 2
.08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0 1 1	1 1 2	2 2 3
.09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0 1 1	1 1 2	2 2 3
.10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0 1 1	1 1 2	2 2 3
.11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0 1 1	1 2 2	2 2 3
.12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0 1 1	1 2 2	2 2 3
.13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0 1 1	1 2 2	2 3 3
.14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0 1 1	1 2 2	2 3 3
.15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0 1 1	1 2 2	2 3 3
.16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0 1 1	1 2 2	2 3 3
.17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0 1 1	1 2 2	2 3 3
.18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0 1 1	1 2 2	2 3 3
.19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0 1 1	1 2 2	3 3 3
.20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0 1 1	1 2 2	3 3 3
.21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0 1 1	2 2 2	3 3 3
.22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0 1 1	2 2 2	3 3 3
.23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0 1 1	2 2 2	3 3 4
.24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0 1 1	2 2 2	3 3 4
.25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0 1 1	2 2 3	3 3 4
.26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0 1 1	2 2 3	3 3 4
.27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0 1 1	2 2 3	3 3 4
.28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0 1 1	2 2 3	3 4 4
.29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0 1 1	2 2 3	3 4 4
.30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0 1 1	2 2 3	3 4 4
.31	2042	2046	2051	2056	2061	2065	2070	2075	2080	2084	0 1 1	2 2 3	3 4 4
.32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0 1 1	2 2 3	3 4 4
.33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0 1 1	2 2 3	3 4 4
.34	2188	2193	2198	2203	2208	2213	2218	2223	2228	2234	1 1 2	2 3 3	4 4 5
.35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1 1 2	2 3 3	4 4 5
.36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1 1 2	2 3 3	4 4 5
.37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1 1 2	2 3 3	4 4 5
.38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1 1 2	2 3 3	4 4 5
.39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1 1 2	2 3 3	4 5 5
.40	2512	2518	2523	2529	2535	2541	2547	2553	2559	2564	1 1 2	2 3 4	4 5 5
.41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1 1 2	2 3 4	4 5 5
.42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1 1 2	2 3 4	4 5 6
.43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1 1 2	3 3 4	4 5 6
.44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1 1 2	3 3 4	4 5 6
.45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1 1 2	3 3 4	5 5 6
.46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1 1 2	3 3 4	5 5 6
.47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1 1 2	3 3 4	5 5 6
.48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1 1 2	3 4 4	5 6 6
.49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1 1 2	3 4 4	5 6 6
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9

Антилогарифмы

log	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9
.50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3209	3214	3221	3223	1 1 2	3 4 4	5 6 7
.51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1 2 2	3 4 5	5 6 7
.52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1 2 2	3 4 5	5 6 7
.53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1 2 2	3 4 5	6 6 7
.54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1 2 2	3 4 5	6 6 7
.55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1 2 2	3 4 5	6 7 7
.56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1 2 3	3 4 5	6 7 8
.57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1 2 3	3 4 5	6 7 8
.58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1 2 3	4 4 5	6 7 8
.59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1 2 3	4 5 5	6 7 8
.60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1 2 3	4 5 6	6 7 8
.61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1 2 3	4 5 6	7 8 9
.62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1 2 3	4 5 6	7 8 9
.63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1 2 3	4 5 6	7 8 9
.64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1 2 3	4 5 6	7 8 9
.65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1 2 3	4 5 6	7 8 9
.66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1 2 3	4 5 6	7 9 10
.67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1 2 3	4 5 7	8 9 10
.68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1 2 3	4 6 7	8 9 10
.69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1 2 3	5 6 7	8 9 10
.70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1 2 4	5 6 7	8 9 11
.71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1 2 4	5 6 7	8 10 11
.72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1 2 4	5 6 7	9 10 11
.73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1 3 4	5 6 8	9 10 11
.74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1 3 4	5 6 8	9 10 12
.75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1 3 4	5 7 8	9 10 12
.76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1 3 4	5 7 8	9 11 12
.77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1 3 4	5 7 8	10 11 12
.78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1 3 4	6 7 8	10 11 13
.79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1 3 4	6 7 9	10 11 13
.80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1 3 4	6 7 9	10 12 13
.81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2 3 5	6 8 9	11 12 14
.82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2 3 5	6 8 9	11 12 14
.83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2 3 5	6 8 9	11 13 14
.84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2 3 5	6 8 10	11 13 15
.85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2 3 5	7 8 10	12 13 15
.86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2 3 5	7 8 10	12 13 15
.87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2 3 5	7 9 10	12 14 16
.88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2 4 5	7 9 11	12 14 16
.89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2 4 5	7 9 11	13 14 16
.90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2 4 6	7 9 11	13 15 17
.91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2 4 6	8 9 11	13 15 17
.92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2 4 6	8 10 12	14 15 17
.93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2 4 6	8 10 12	14 16 18
.94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2 4 6	8 10 12	14 16 18
.95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2 4 6	8 10 12	15 17 19
.96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2 4 6	8 11 13	15 17 19
.97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2 4 7	9 11 13	15 17 20
.98	9550	9572	9594	9617	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2 4 7	9 11 13	16 18 20
.99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2 5 7	9 11 14	16 18 20
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1 2 3	4 5 6	7 8 9

Таблица 1

Соотношение между различными единицами для измерения энергии

	Эрги	Джоули	ккал	л-ат	г-см
1 эрг . . .	1	10^{-7}	$0,23901 \cdot 10^{-7}$	$9,8692 \cdot 10^{-10}$	$1,01977 \cdot 10^{-8}$
1 джоуль .	10^7	1	0,23901	$9,8692 \cdot 10^{-3}$	$1,01977 \cdot 10^4$
1 ккал . . .	$4,184 \cdot 10^7$	4,184	1	$4,129 \cdot 10^{-2}$	$4,2667 \cdot 10^4$
1 л-ат . . .	$1,01325 \cdot 10^9$	101,325	24,22	1	$1,0333 \cdot 10^6$
1 г-см . . .	$9,80616 \cdot 10^2$	$9,80616 \cdot 10^{-5}$	$2,3437 \cdot 10^{-5}$	$9,6777 \cdot 10^{-7}$	

Таблица 2

Упругость паров воды

Темпера- тура в °C	Давление в мм рт. ст.	Темпера- тура в °C	Давление в мм рт. ст.	Темпера- тура в °C	Давление в мм рт. ст.	Темпера- тура в °C	Давление в мм рт. ст.
0	4,579	18	15,477	50	92,51	95	633,90
5	6,543	19	16,477	60	149,38	96	657,62
10	9,209	20	17,535	70	233,7	97	682,07
11	9,844	21	18,650	80	355,1	98	707,27
12	10,518	22	19,827	90	525,76	99	733,24
13	11,231	23	21,068	91	546,05	100	760,00
14	11,987	24	22,377	92	566,99	105	906,1
15	12,788	25	23,756	93	588,60	110	1 074,6
16	13,634	30	31,842	94	610,90		
17	14,530	40	55,324				

Таблица 3

Значения условных химических постоянных для различных веществ

Вещество	Химиче- ская по- стоянная	Вещество	Химиче- ская по- стоянная	Вещество	Химиче- ская по- стоянная
Hg	1,4	HCl, H ₂ S, C ₆ H ₆ , SO ₃	3,0	HJ, C ₂ N ₂	3,4
H ₂	1,6	Cl ₂ , OS ₂ , CCl ₄	3,1	Br ₂ , CO, NO, NO ₂	3,5
N ₂ , C ₂ H ₆	2,6	CO ₂	3,2	H ₂ O	3,6
O ₂ , CH ₄	2,8	N ₂ O, SO ₂ , NH ₃ , HBr	3,3	J ₂	3,9

Таблица 4

Значение подвижностей ионов при 18° и их температурных коэффициентов

Ион	Подвижность	Температурный коэффициент подвижности в %	Ион	Подвижность	Температурный коэффициент подвижности в %
H ⁺	315	1,54	H ₂ CO ₃	35	2,38
Li ⁺	33,4	2,65	NO ₃	61,7	2,05
Na ⁺	43,5	2,44	OH ⁻	174	1,80
K ⁺	64,6	2,17	1/2(Mg ⁺⁺)	45	2,56
Rb ⁺	67,5	2,14	1/2(Zn ⁺⁺)	46	2,54
Cs ⁺	68	2,12	1/2(Cu ⁺⁺)	46	—
Ag ⁺	51,3	2,29	1/2(Cd ⁺⁺)	46	2,45
Tl ⁺	66,0	2,15	1/2(Ca ⁺⁺)	51	2,47
NH ₄ ⁺	64,0	2,22	1/2(Sr ⁺⁺)	51	2,47
F ⁻	46,6	2,38	1/2(Ba ⁺⁺)	55	2,39
Cl ⁻	65,5	2,16	1/2(Pb ⁺⁺)	61	2,40
Br ⁻	67,0	2,15	1/2(Ra ⁺⁺)	58	2,39
J ⁻	66,5	2,16	1/2(C ₂ O ₄ ⁼⁼)	63	2,31
SCN ⁻	56,6	2,21	1/2(CrO ₄ ⁼⁼)	72	—
ClO ₃ ⁻	55,0	2,15	1/2(SO ₄ ⁼⁼)	68	2,27
JO ₃ ⁻	33,9	2,34			

Таблица 5

Ряд напряжений

Вещество	Потенциал в В	Вещество	Потенциал в В	Вещество	Потенциал в В
Li ⁺ ⇌ Li ⁰	- 3,03	Tl ⁺ ⇌ Tl ⁰	- 0,33	Ag ⁺ ⇌ Ag ⁰	0,81
K ⁺ ⇌ K ⁰	- 2,93	Cd ⁺⁺ ⇌ Cd ⁰	- 0,26	Hg ⁺⁺ ⇌ Hg ⁰	0,80
Ba ⁺⁺ ⇌ Ba ⁰	- 2,96	Ni ⁺⁺ ⇌ Ni ⁰	- 0,25	Hg ⁺⁺ ⇌ Hg ⁰	0,86
Na ⁺ ⇌ Na ⁰	- 2,71	Pb ⁺⁺ ⇌ Pb ⁰	- 0,13	Au ⁺⁺ ⇌ Au ⁰	1,5
Sr ⁺⁺ ⇌ Sr ⁰	- 2,95	Sn ⁺⁺ ⇌ Sn ⁰	- 0,14	Au ⁺⁺ ⇌ Au ⁰	1,38
Ca ⁺⁺ ⇌ Ca ⁰	- 2,80	Fe ⁺⁺ ⇌ Fe ⁰	- 0,04	S ⁰ ⇌ S ⁺⁺	- 0,55
Mg ⁺⁺ ⇌ Mg ⁰	- 2,35	H ⁺ ⇌ H ⁰	0,00	4OH ⁻ ⇌ O ₂ + 2H ₂ O	0,41
Mn ⁺⁺ ⇌ Mn ⁰	- 1,04	Sb ⁺⁺ ⇌ Sb ⁰	0,25	J ₂ ⇌ J ⁻	0,53
Zn ⁺⁺ ⇌ Zn ⁰	- 0,76	Bi ⁺⁺ ⇌ Bi ⁰	0,28	Br ₂ ⇌ Br ⁻	1,08
Cr ⁺⁺ ⇌ Cr ⁰	- 0,557	As ⁺⁺ ⇌ As ⁰	0,3	Cl _{газ.} ⇌ Cl ⁻	1,36
Cr ⁺⁺ ⇌ Cr ⁰	- 0,509	Cu ⁺⁺ ⇌ Cu ⁰	0,25	F _{газ.} ⇌ F ⁻	1,9
Fe ⁺⁺ ⇌ Fe ⁰	- 0,44	Co ⁺⁺ ⇌ Co ⁰	0,4		
Cd ⁺⁺ ⇌ Cd ⁰	- 0,40	Cu ⁺ ⇌ Cu ⁰	0,52		

Таблица 6

Нормальные потенциалы окислительно-восстановительных сред

Среда окислительно-восстановительная	Потенциал в V	Среда окислительно-восстановительная	Потенциал в V	Среда окислительно-восстановительная	Потенциал в V
$Pb^{++} \rightleftharpoons Pb^{+++}$	+ 1,8	$Au \rightleftharpoons Au^{+++}$	+ 1,2	$Cu^{+} \rightleftharpoons Cu^{++}$	+ 0,167
$Co^{++} \rightleftharpoons Co^{+++}$	+ 1,79	$Hg_2^{++} \rightleftharpoons 2Hg^{++}$	+ 0,914	$Ti^{+++} \rightleftharpoons Ti^{++}$	- 0,04
$Mn^{++} \rightleftharpoons Mn^{+++}$	+ 1,52	$Fe^{++} \rightleftharpoons Fe^{+++}$	+ 0,75	$V^{++} \rightleftharpoons V^{+++}$	- 0,2
$Cr^{++} \rightleftharpoons Cr^{+++}$	+ 1,3	$Ti^{++} \rightleftharpoons Ti^{+++}$	+ 0,36	$Cr^{++} \rightleftharpoons Cr^{+++}$	- 0,41
$Ti^{++} \rightleftharpoons Ti^{+++}$	+ 1,21	$Sn^{++} \rightleftharpoons Sn^{+++}$	+ 0,2		

Таблица 7

Атомные веса элементов

Порядковый номер элемента	Название	Символ	Ат. вес	Порядковый номер элемента	Название	Символ	Ат. вес
7	Азот	N	14,01	11	Натрий . . .	Na	23,00
13	Алюминий .	Al	26,97	28	Никель . . .	Ni	58,69
18	Аргон . . .	Ar	39,94	50	Олово . . .	Sn	118,70
56	Барий . . .	Ba	137,86	46	Палладий . .	Pd	106,7
5	Бер	B	10,82	78	Платина . .	Pt	195,23
35	Бром	Br	79,92	88	Радий . . .	Ra	226,97
83	Висмут . . .	Bi	209,00	80	Ртуть . . .	Hg	200,61
1	Водород . .	H	1,008	82	Свинец . . .	Pb	207,22
2	Гелий . . .	He	4,00	34	Селен . . .	Se	79,2
26	Железо . . .	Fe	55,84	16	Сера	S	32,06
79	Золото . . .	Au	197,2	47	Серебро . . .	Ag	107,88
53	Иод	I	126,93	38	Стронций . .	Sr	87,63
48	Кадмий . . .	Cd	112,41	51	Сурьма . . .	Sb	121,76
19	Калий . . .	K	39,10	81	Таллий . . .	Tl	204,39
20	Кальций . .	Ca	40,07	52	Теллур . . .	Te	127,5
8	Кислород . .	O	16,00	6	Углерод . . .	C	12,00
27	Кобальт . . .	Co	58,94	15	Фосфор . . .	P	31,02
14	Кремний . .	Si	28,06	9	Фтор	F	19,00
3	Литий . . .	Li	6,94	17	Хлор	Cl	35,46
12	Магний . . .	Mg	24,32	24	Хром	Cr	52,01
25	Марганец . .	Mn	54,93	55	Цезий	Cs	132,81
42	Молибден . .	Mo	96,00	30	Цинк	Zn	65,38
29	Медь	Cu	63,57	86	Эманация . .		
83	Мышьяк . .	As	74,93	радия	Em	222,0	

Отв. редактор *С. И. Скляренко.*

Техн. редактор *П. В. Грацианов.*

Изд. № 609. Тираж 6 000. Сдано в пр-во с готовых матриц 16/X 1936 г. Подп. в печ. 19/X 1936 г. Формат бумаги 62 X 94. Уч.-авт. л. 25. Бум. лист. 9¹/₂. Печ. зн. в бум. листе 101 000. Заказ № 1787. Уполном. Главл. № В-47816. Выход в свет ноябрь 1936 г.

3-я тип. ОНГШ им. Бухарина. Ленинград, ул. Моисеенко, 10.

Замеченные опечатки

в книге С. Плетенева и С. Склиренко „Сборник примеров и задач по физической химии“

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
14	1 снизу	в граммах массы 1 см ³	в $\frac{\text{граммах массы}}{\text{см}^3}$
14	2 „	в граммах веса 1 см ³	в $\frac{\text{граммах веса}}{\text{см}^3}$

Заказ 1787.