

Определите изменение внутренней энергии, количество теплоты и работу, совершаемую при обратимом изотермическом расширении азота от 0,5 до 4 м³ (начальные условия: температура 26,8 °С, давление 93,2 кПа).

Дано: $T = 26,8 \text{ }^\circ\text{C}$, $V_1 = 0,5 \text{ м}^3$, $V_2 = 4 \text{ м}^3$, $P_1 = 93,2 \text{ кПа}$.

Найти: ΔU , Q , A .

Решение. Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры. В изотермическом процессе температура остаётся постоянной, следовательно, не меняется и внутренняя энергия: $\Delta U = 0$. Поскольку согласно первому закону термодинамики

$$Q = \Delta U + A,$$

то в изотермическом процессе $Q = A$ (вся подводимая к газу теплота расходуется на совершение работы). Теплота и работа обратимого изотермического процесса расширения идеального газа от объёма V_1 до объёма V_2 определяются по формуле

$$Q = A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1},$$

где n – количество газа. В соответствии с уравнением состояния идеального газа (уравнением Менделеева-Клапейрона)

$$nRT = P_1 V_1,$$

так что

$$Q = A = P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = 93,2 \cdot 10^3 \cdot 0,5 \cdot \ln \frac{4}{0,5} = 9,690 \cdot 10^4 \text{ Дж.}$$

Ответ: $\Delta U = 0$, $Q = A = 9,690 \cdot 10^4 \text{ Дж}$.

Плотности жидкого и твёрдого олова при температуре плавления (231,9 °С) равны 6,980 г·см⁻³ и 7,184 г·см⁻³, соответственно. Энтальпия плавления олова равна 1,690 ккал·моль⁻¹. Определите температуру плавления под давлением 500 атм. Молярная масса олова равна 118,7 г·моль⁻¹.

Дано: $T_1 = 231,9 \text{ }^\circ\text{C} = 505 \text{ К}$, $\rho_{\text{ж}} = 6,980 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $\rho_{\text{т}} = 7,184 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $\Delta_{\text{пл}}H = 1,690 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1} = 7,076 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $P_2 = 500 \text{ атм} = 5,065 \cdot 10^7 \text{ Па}$, $M = 118,7 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Найти: T_2 .

Решение. Изменение молярного объёма вещества в процессе плавления равно

$$\Delta_{\text{пл}}V = M \left(\frac{1}{\rho_{\text{ж}}} - \frac{1}{\rho_{\text{т}}} \right), \quad (1)$$

где M – молярная масса. Зависимость температуры плавления от давления даётся уравнением Клаузиуса-Клапейрона:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_1 \Delta_{\text{пл}}V}{\Delta_{\text{пл}}H}. \quad (2)$$

Подставив (2) в (1), вычислим производную dT/dP :

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_1 M (1/\rho_{\text{ж}} - 1/\rho_{\text{т}})}{\Delta_{\text{пл}}H} = \frac{505 \cdot 118,7 \cdot 10^{-3} \cdot (1/6980 - 1/7184)}{7,076 \cdot 10^3} = 3,446 \cdot 10^{-8} \text{ К/Па.}$$

Предполагая, что в условии задачи дана температура плавления (T_1) при нормальном атмосферном давлении ($P_1 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$), и считая производную dT/dP постоянной в интервале давлений от P_1 до P_2 , находим:

$$T_2 = T_1 + \frac{dT}{dP} (P_2 - P_1) = 505 + 3,446 \cdot 10^{-8} (5,065 \cdot 10^7 - 1,013 \cdot 10^5) = 506,7 \text{ К} = 233,6 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Ответ: 233,6 °С.

Рассчитайте удельную электропроводность абсолютно чистой воды при 25 °С. Ионное произведение воды при 25 °С равно $1,00 \cdot 10^{-14}$.

Дано: $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$.

Найти: κ .

Решение. Вода диссоциирует на ионы:



Концентрации ионов H^+ и OH^- равны между собой и равны

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{OH}^-} = \alpha c, \quad (1)$$

где α – степень диссоциации, c – молярная концентрация воды.

Ионное произведение воды равно произведению молярных концентраций ионов:

$$K_w = c_{\text{H}^+} c_{\text{OH}^-}. \quad (2)$$

Подставляя (2) в (1), получаем:

$$K_w = \alpha^2 c^2,$$

откуда

$$\alpha = \frac{\sqrt{K_w}}{c}. \quad (3)$$

По закону о независимом движении ионов молярная (эквивалентная) электропроводность λ^0 воды при бесконечном разбавлении равна сумме предельных эквивалентных электропроводностей ионов H^+ и OH^- :

$$\lambda^0 = \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{OH}^-}^0. \quad (4)$$

Эквивалентная электропроводность слабого электролита связана с его предельной эквивалентной электропроводностью соотношением

$$\lambda = \alpha \lambda^0. \quad (5)$$

Наконец, удельная и эквивалентная электропроводности связаны уравнением

$$\kappa = \lambda c. \quad (6)$$

Объединяя соотношения (3) – (6), имеем:

$$\kappa = \alpha \lambda^0 c = \alpha (\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{OH}^-}^0) c = \sqrt{K_w} (\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{OH}^-}^0). \quad (7)$$

В справочнике находим: $\lambda_{\text{H}^+}^0 = 0,03498 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, $\lambda_{\text{OH}^-}^0 = 0,01983 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

По формуле (7), переведя K_w в систему единиц СИ ($K_w = 1 \cdot 10^{-8} \text{ моль}^2/\text{м}^6$), вычисляем:

$$\kappa = \sqrt{10^{-8}} (0,03498 + 0,01983) = 5,481 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Ответ: $5,481 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

ЭДС элемента $\text{Pt} / \text{H}_2 / \text{HCl} / \text{AgCl} / \text{Ag}$ при 25 °С равна 0,322 В. Чему равен pH раствора HCl?

Дано: $E = 0,322 \text{ В}$, $T = 25 \text{ °С} = 298 \text{ К}$.

Найти: pH.

Решение. Гальванический элемент составлен из хлорсеребряного и водородного электродов, потенциалы $E_{\text{в}}$ и E_{xc} которых определяются уравнениями:

$$E_{\text{в}} = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}, \quad E_{\text{xc}} = E_{\text{xc}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}.$$

ЭДС элемента равна разности этих электродных потенциалов:

$$E = E_{\text{xc}} - E_{\text{в}} = E_{\text{xc}}^0 - \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}) = E_{\text{xc}}^0 - \frac{2RT}{F} \ln a_{\pm} = E_{\text{xc}}^0 + \frac{2RT}{F} \cdot \text{pH} \cdot \ln 10, \quad (1)$$

где F – постоянная Фарадея, E_{xc}^0 – стандартный потенциал хлорсеребряного электрода (в справочнике находим для $T = 298 \text{ К}$ $E_{\text{xc}}^0 = 0,2224 \text{ В}$), a_{H^+} и a_{Cl^-} – активности ионов H^+ и Cl^- , a_{\pm} – средняя ионная активность HCl,

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\pm} = -\frac{\ln a_{\pm}}{\ln 10}$$

– водородный показатель, в предположении $a_{\text{H}^+} = a_{\pm}$.

Из (1) получаем:

$$\text{pH} = \frac{F(E - E_{\text{xc}}^0)}{2RT \ln 10} = \frac{96485 \cdot (0,322 - 0,2224)}{2 \cdot 8,314 \cdot 298 \cdot \ln 10} = 0,842.$$

Ответ: 0,842.

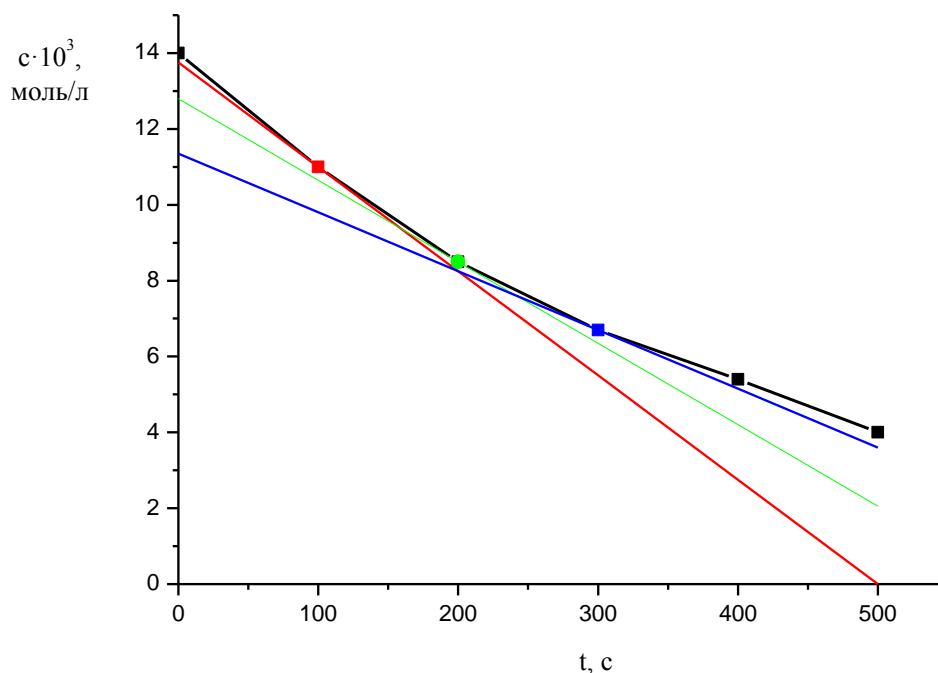
При окислении 2-пропанола диметилдиоксираном были получены следующие экспериментальные данные:

t, c	0	100	200	300	400	500
$[\text{ДМДО}] \cdot 10^3, \text{ моль/л}$	14	11	8,5	6,7	5,4	4

Определите порядок реакции дифференциальным методом, константу скорости реакции и период полураспада.

Решение. Построим график зависимости концентрации c исходного вещества ДМДО от времени и определим (с обратным знаком) угловые коэффициенты касательных к этой кривой в трёх разных точках, т.е. скорости расходования исходного вещества при разных концентрациях:

$$v = -\frac{dc}{dt}.$$



Красная касательная: $c_1 = 11 \cdot 10^{-3} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$, $v_1 = \frac{(13,75 - 0) \cdot 10^{-3}}{500 - 0} = 2,75 \cdot 10^{-5} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$.

Зелёная касательная: $c_2 = 8,5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$, $v_2 = \frac{(12,8 - 2,05) \cdot 10^{-3}}{500 - 0} = 2,15 \cdot 10^{-5} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$.

Синяя касательная: $c_3 = 6,7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$, $v_3 = \frac{(11,35 - 3,6) \cdot 10^{-3}}{500 - 0} = 1,55 \cdot 10^{-5} \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л} \cdot \text{С}}$.

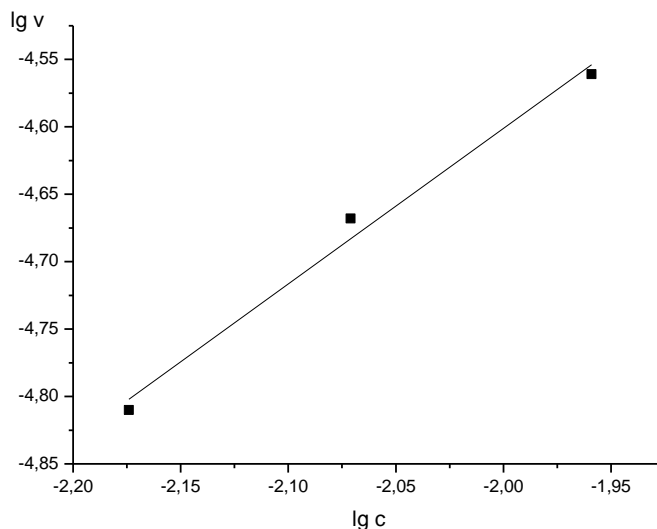
Для реакции порядка n справедливо выражение

$$\lg v = \lg k + n \lg c, \quad (1)$$

где v – скорость при концентрации c , k – константа скорости.

Для определения порядка реакции по данному исходному веществу построим график зависимости $\lg v = f(\lg c)$.

$c \cdot 10^3$, моль/л	$v \cdot 10^5$, моль/(л·с)	$\lg c$	$\lg v$
11	2,75	-1,959	-4,561
8,5	2,15	-2,071	-4,668
6,7	1,55	-2,174	-4,810



Согласно уравнению (1), угловой коэффициент полученной прямой равен порядку реакции n . Определим его:

$$n = \frac{-4,55 + 4,80}{-1,96 + 2,17} \approx 1.$$

Для определения константы скорости выразим её из уравнения (1) и подставим в него значения $\lg v$ и $\lg c$, соответствующие одной из точек:

$$\lg k = \lg v - n \lg c = -4,561 - 1 \cdot (-1,959) = -2,602, \quad k = 10^{-2,602} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

Для реакций первого порядка период полупревращения определяется по формуле:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{2,5 \cdot 10^{-3}} = 277,3 \text{ с}.$$

Ответ: $n = 1$, $k = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $t_{1/2} = 277,3 \text{ с}$.