

химия», что позволит каждому студенту потока получить необходимые навыки при изучении и расчете представленных химических процессов.

Контрольные задания

1. Определите состав реакционной смеси до и после реакции. Составьте таблицу материального баланса.

2. Рассчитайте значения параметров ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 , ΔG_{298}^0 химической реакции. Определите направление протекания реакции при стандартных условиях и при 200 °С? При какой температуре наступает динамическое равновесие в данном процессе? Вычислите константу равновесия реакции при этой температуре.

3. В реакции $A + B \rightarrow D + \dots$ с общим порядком, равным единице, константа скорости реакции k . Определите концентрации веществ А и D, а также скорости реакции через 30 минут, через 3 часа и к моменту времени, когда прореагирует 60 % вещества А.

Примечание: уравнения, приведенные в таблице, описывают химические процессы как первого, так и более высоких порядков. Для упрощения вычислений введем допущение для всех заданий о возможности расчетов по уравнениям I порядка.

4. Определите значение pH среды после реакции.

Примечание: расчет значения pH растворов сильных кислот и оснований следует проводить с использованием активности растворов. Степень диссоциации кислот, оснований и солей в водных растворах определять согласно таблице приложения 2.

5. Опишите основные физико-химические свойства исходных веществ и продуктов реакции.

6. Предложите пути повышения выхода продукта реакции, ответ обоснуйте.

Продолжение таблицы данных

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
40	$\text{BaCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$	0,8Н	1,2Н	-	-	3,0	3,0	1,22	1,08	0,86	-	BaCO_3	10	$2,24 \cdot 10^{-3}$
41	$\text{Cl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-	0,25Н	16	2,6	-	-	-	1,21	-	0,82	CaCl_2	20	0,75
42	$\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	18 %	28 %	-	-	1,5	1,8	1,28	1,15	-	0,74	Na_2SO_4	30	2,12
43	$\text{HCl} + \text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{KCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,2М	15 %	2,5	-	-	0,4	1,08	1,19	-	0,86	KCl	5	$1,63 \cdot 10^{-2}$
44	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 + \text{NaCl}$	36 %	2М	-	1,5	2,0	-	1,24	1,16	0,75	-	H_2SiO_3	10	$9,21 \cdot 10^{-2}$
45	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	32 %	28 %	1,4	1,8	-	-	1,27	1,18	-	0,96	Na_2SO_4	25	$1,73 \cdot 10^{-2}$
46	$\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	2,4Н	1,2Н	3,0	-	-	4,6	1,16	1,04	-	0,82	S	20	0,74
47	$\text{BaI}_2 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbI}_2$	4Н	4,2Н	-	2,0	2,2	-	1,15	1,21	0,88	-	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	15	$5,24 \cdot 10^{-3}$
48	$\text{FeCl}_3 + \text{HI} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{HCl} + \text{I}_2$	3Н	22 %	0,8	1,2	-	-	1,23	1,11	0,66	-	HCl	25	1,56
49	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{I}_2 \rightarrow \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 + \text{BaI}_2 + \text{H}_2\text{O}$	18 %	1М	-	-	1,6	1,8	1,16	1,04	-	0,84	$\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$	25	$1,85 \cdot 10^{-2}$
50	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_3 + \text{NaCl} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,2М	2Н	-	3,0	3,2	-	1,21	1,12	0,68	-	CrCl_3	0	0,08

Пример.

Задание 1. Определите состав реакционной смеси до и после реакции с учетом степени конверсии NaOH $\eta = 80\%$. Составьте таблицу материального баланса.



Исходные данные: раствор NH_4Cl : $C_M = 4$ моль/л; $m_{\text{р-р}} = 2,3$ кг; $\rho = 1,065$ г/мл;

раствор NaOH : $C_H = 2$ моль/л; $m_{\text{р-р}} = 2,500$ кг

$\rho = 1,250$ г/мл; $\eta = 80\%$

Приход

1) Объем израсходованного раствора NH_4Cl :

$$V = \frac{m_{\text{р-р}}}{\rho} = \frac{2300}{1,065} = 2160 \text{ мл}$$

2) Количество NH_4Cl в израсходованном растворе:

$$\nu = C_M \cdot V = 4 \cdot 2,160 = 8,640 \text{ моль}$$

3) Масса NH_4Cl в израсходованном растворе:

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = \nu \cdot M = 8,64 \cdot 53,5 = 462,24 \text{ г}$$

4) Масса воды в израсходованном растворе хлорида аммония NH_4Cl :

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 2300 - 462,24 = 1837,76 \text{ г}$$

5) Объем израсходованного раствора щелочи (NaOH):

$$V = \frac{m_{\text{р-р}}}{\rho} = \frac{2500}{1,250} = 2000 \text{ мл}$$

6) Масса вещества NaOH в израсходованном растворе:

$$m(\text{NaOH}) = C_H \cdot M_{\text{э}} \cdot V = 2 \cdot 40 \cdot 2 = 160 \text{ г}$$

7) Количество NaOH в израсходованном растворе:

$$\nu = \frac{m}{M} = \frac{160}{40} = 4 \text{ моль}$$

8) Масса воды в растворе щелочи:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 2500 - 160 = 2340 \text{ г}$$

9) Количество прореагировавшего NaOH с учетом степени конверсии:

$$\nu(\text{NaOH})_{\text{прор}} = \nu_{\text{исх}} \cdot \eta = 4 \cdot 0,8 = 3,20 \text{ моль}$$

10) Количество непрореагировавшего NaOH:

$$\nu(\text{NaOH})_{\text{непр}} = 4,0 - 3,2 = 0,80 \text{ моль}$$

11) Масса непрореагировавшего NaOH:

$$m(\text{NaOH}) = 0,80 \cdot 40 = 32,00 \text{ г}$$

12) Количество непрореагировавшего NH_4Cl :

$$\nu(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{непр}} = 8,64 - 3,20 = 5,44 \text{ моль}$$

13) Масса непрореагировавшего NH_4Cl :

$$m(\text{NH}_4\text{Cl})_{\text{непр}} = 5,44 \cdot 53,5 = 291,04 \text{ г}$$

Расход

1) Масса образовавшегося NaCl:

$$m(\text{NaCl}) = 3,2 \cdot 58,5 = 187,3 \text{ г}$$

2) Масса образовавшейся воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 3,2 \cdot 18 = 57,6 \text{ г}$$

3) Масса образовавшегося аммиака:

$$m(\text{NH}_3) = 3,2 \cdot 17 = 54,4 \text{ г}$$

Таблица материального баланса

Состав реакционной смеси	Приход			Расход		
	ν , моль	m, г	ω , %	ν , моль	m, г	ω , %
NH_4Cl	8,64	462,24	9,63	5,44	291,04	6,06
NaOH	4,00	160,00	3,33	0,80	32,00	0,67
H_2O	232,10	4177,76	87,04	235,30	4235,36	88,24
NH_3				3,20	54,40	1,13
NaCl				3,20	187,20	3,90
Итого:	244,74	4800	100	247,94	4800	100

Задание 2. Рассчитать изменение энергии Гиббса, энтальпии, энтропии данного процесса при температуре 298 К. Может ли данная реакция самопроизвольно протекать при температуре 473 К?



Решение

1) Определяем изменение энтальпии данной реакции при $T=298\text{ K}$:

$$\Delta H_{\text{реакции}} = \sum \nu_j \Delta_f H_j \text{ прод. реакции} - \sum \nu_j \Delta_f H_j \text{ исх. веществ}$$
$$\Delta H^0_{\text{реакции}} = \Delta H^0_{298}(\text{NaCl}) + \Delta H^0_{298}(\text{NH}_3) + \Delta H^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) - [\Delta H^0_{298}(\text{NH}_4\text{Cl}) + \Delta H^0_{298}(\text{NaOH})] = -411,12 - 45,94 - 285,3 - [-314,22 - 426,35] = -1,79 \text{ кДж}$$

2) Определяем энтропию данной реакции при $T=298\text{ K}$:

$$\Delta S_{\text{реакции}} = \sum \nu_j S_j \text{ прод. реакции} - \sum \nu_j S_j \text{ исх. веществ}$$
$$\Delta S^0_{\text{реакции}} = S^0_{298}(\text{NaCl}) + S^0_{298}(\text{NH}_3) + S^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) - [\Delta H^0_{298}(\text{NH}_4\text{Cl}) + S^0_{298}(\text{NaOH})] = 72,13 + 192,66 + 69,95 - 95,81 - 64,43 = 174,5 \text{ Дж/}\cdot\text{K}$$

Стандартные значения энтальпии и энтропии соответствующих веществ определяют по таблице термодинамических характеристик веществ.

3) Определяем изменение энергии Гиббса при $T=298\text{ K}$:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - T \Delta S^0_{298}$$
$$\Delta G^0_{298} = -1,79 - (298 \cdot 174,5 \cdot 10^{-3}) = -53,791 \text{ кДж}$$

Так как $\Delta G^0 < 0$, то данная реакция может самопроизвольно протекать в прямом направлении при $T=298\text{ K}$.

$$\Delta G_{473} = -1,79 - (473 \cdot 174,5 \cdot 10^{-3}) = -84,328 \text{ кДж}$$

При $T=473\text{ K}$ данная реакция также может самопроизвольно протекать в прямом направлении.

Задание 3.

Пример 1. В реакции: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

с общим порядком, равным единице, константа скорости реакции $k = 4,28 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Определите концентрации хлорида аммония и хлорида натрия, а также скорость реакции через 10 минут и через 2 часа, и к моменту времени, когда прореагирует 90 % хлорида аммония.

Решение:

1) Объем начального раствора: $V^0_{\text{р-ра}} = V_{\text{р-ра}}(\text{NH}_4\text{Cl}) + V_{\text{р-ра}}(\text{NaOH})$

$$V^0_{\text{р-ра}} = 2160 + 2000 = 4160 \text{ мл} = 4,16 \text{ л}$$

Начальная концентрация NH_4Cl : $C^0 = \nu/V = 8,64/4,16 = 2,08$ моль

2) Для реакции первого порядка справедливо уравнение:

$$C = C^0 \cdot e^{-k \cdot \tau}$$

через 10 мин $C'(\text{NH}_4\text{Cl}) = 2,08 \cdot e^{-4,28 \cdot 10(-4) \cdot 600} = 1,61$ моль/л

через 2 ч $C''(\text{NH}_4\text{Cl}) = 2,08 \cdot e^{-4,28 \cdot 10(-4) \cdot 3600 \cdot 2} = 0,095$ моль/л

Концентрация NaCl находится по стехиометрическому соотношению исходного NH_4Cl и продукта реакции – NaCl . Из уравнения реакции следует, что концентрация NaCl возрастает на то же значение, на какое убывает концентрация NH_4Cl , так как по уравнению реакции из 1 моля NH_4Cl получается 1 моль NaCl . Таким образом:

через 10 мин $C(\text{NaCl}) = C^0(\text{NH}_4\text{Cl}) - C'(\text{NH}_4\text{Cl}) = 2,08 - 1,61 = 0,47$ моль/л

через 2 ч $C(\text{NaCl}) = C^0(\text{NH}_4\text{Cl}) - \Delta C''(\text{NH}_4\text{Cl}) = 2,08 - 0,095 = 1,98$ моль/л

3) Скорость реакции по NH_4Cl :

$$v = \frac{\Delta C}{\Delta \tau}; \text{ моль/л}\cdot\text{с}$$

через 10 мин: $v = \frac{0,47}{600} = 7,8 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с)

через 2 ч: $v = \frac{1,98}{7200} = 2,75 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с)

2) После превращения 90 % хлорида аммония его концентрация составит 10 % от начальной концентрации, следовательно:

$$0,1 C^0 = C^0 \cdot e^{-k \cdot \tau}$$

$$\tau = \frac{\ln 0,1}{-k} = \frac{\ln 0,1}{-4,28 \cdot 10^{-4}} = 5380 \text{ с} = 1,5 \text{ ч.}$$

Задание 4. Определите значение pH среды после реакции.

Решение:

После завершения реакции в водном растворе присутствуют вещества: NH_4Cl , NaOH , NaCl , частично растворенный аммиак. На реакцию среды мо-

жет влиять наличие в растворе щелочи NaOH и гидролизующей соли NH₄Cl.



1) Масса раствора после реакции:

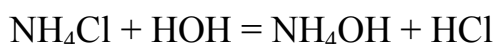
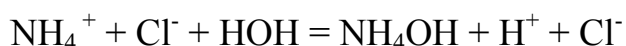
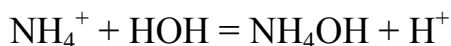
$$m_{\text{р-ра}} = m_{\text{р-ра}}(\text{NH}_4\text{Cl}) + m_{\text{р-ра}}(\text{NaOH}) - m(\text{NH}_3) = 2300,0 + 2500,0 - 54,4 = 4745,6 \text{ г}$$

Плотность конечного раствора принимаем равной среднему значению плотностей исходных растворов: $\rho_{\text{р-ра}} = (1,065 + 1,250)/2 = 1,158 \text{ г/мл}$

Объем раствора: $V_{\text{р-ра}} = 4745,6 \cdot 1,158 = 5493 \text{ мл} = 5,5 \text{ л}$, тогда концентрации веществ в конечном растворе: $C_{\text{M}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,98 \text{ моль/л}$

$$C_{\text{M}}(\text{NaOH}) = 0,15 \text{ моль/л}$$

2) Гидролиз NH₄Cl протекает согласно уравнению реакции:



$$C_{\text{M}}(\text{H}^+) = C_{\text{M}}(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,98 \text{ моль/л}$$

Концентрацию ионов водорода, образующихся при гидролизе NH₄Cl вычислим через константу и степень гидролиза.

Константа гидролиза соли слабого основания и сильной кислоты рассчитывается по формуле:

$$K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}} = \frac{10^{-14}}{1,77 \cdot 10^{-5}} = 5,65 \cdot 10^{-10}$$

кроме того, известно:

$$K_{\text{г}} = \frac{C \cdot \beta^2}{1 - \beta} \quad \text{либо при } \beta \ll 1 \quad K_{\text{г}} \sim C \cdot \beta^2$$

где C – концентрация соли, моль/л; β – степень гидролиза соли.

$$\beta \cdot \sqrt{\frac{K_r}{C}} = \sqrt{\frac{5,65 \cdot 10^{-10}}{0,98}} = 2,4 \cdot 10^{-5}$$

Так как полученная степень гидролиза $2,4 \cdot 10^{-5} < 10^{-4}$, то данное выражение приемлемо.

Поскольку $C(H^+) = C(NH_4Cl)$, то

$$[H^+] = \beta \cdot C = 2,4 \cdot 10^{-5} \cdot 0,98 = 2,35 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

3) Согласно уравнению диссоциации $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$ в конечном растворе $C_M(OH^-) = 0,145$ моль/л. Так как NaOH сильное основание, воспользуемся формулой:

$$a_{OH^-} = \gamma \cdot [OH^-]$$

Рассчитаем ионную силу раствора:

$$I = 1/2 \cdot (C_{NH_4^+} \cdot z_{NH_4^+}^2 + C_{Cl^-} \cdot z_{Cl^-}^2 + C_{Na^+} \cdot z_{Na^+}^2 + C_{OH^-} \cdot z_{OH^-}^2) = 1/2 \cdot (0,99 \cdot 1^2 + (0,99 + 0,583) \cdot (-1)^2 + (0,146 + 0,583) \cdot 1^2 + 0,146 \cdot (-1)^2) = 1,719$$

С учетом ионной силы определим коэффициент активности в таком растворе по формуле:

$$\lg \gamma_{OH^-} = -0,5 \cdot z^2 \cdot \sqrt{I} = -0,5 \cdot (-1)^2 \cdot \sqrt{1,719} = -0,66 \quad \text{и} \quad \gamma = 0,22$$

$$a_{OH^-} = \gamma \cdot [OH^-] = 0,22 \cdot 0,15 = 0,033 \text{ моль/л}$$

4) Концентрацией ионов H^+ в растворе можно пренебречь, так как $C(OH^-)$ значительно больше $C(H^+)$:

$$3,19 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \gg 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Следовательно, значение pH раствора считаем по концентрации (активности) ионов OH^- :

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{0,0319} = 3,13 \cdot 10^{-13} \text{ моль/л}$$

$$pH = -\lg [H^+]$$

$$pH = -\lg (3,13 \cdot 10^{-13}) = 12,5.$$

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глинка Н. Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов / Под ред. А. И. Ермакова. – 30-е изд., испр. – М.: 2003. – 728 с.
2. Гольбрайх З. Е. Практикум по неорганической химии (с основами качественного полумикроанализа): Учебное пособие / 4-е изд., перераб. и доп., Альянс, 2008. – 350.
3. Угай Я. Л. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1997. – 527 с.
4. Калюкова, Е. Н. Свойства элементов и их соединений: учебное пособие для студентов нехимических инженерных специальностей. – Ульяновск: УлГТУ, 2009. – 100 с.
5. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр. / Под ред. Р. А. Лидина. – М.: Химия, 2000. — 480 с.: ил.
6. Шиманович И. Е., Павлович М. Л., Тикавый В. Ф., Малашко П. М. Общая химия в формулах, определениях, схемах: Учеб. пособие / Под ред. В. Ф. Тикавого. – изд. «Полымя», 1996. – 528 с.

Приложение 1

Приближенные значения коэффициентов активности ионов
в водных растворах

Ионы	Коэффициенты активности при ионной силе					
	0,001	0,01	0,02	0,05	0,07	0,1
Водорода	0,98	0,92	0,91	0,88	0,86	0,84
Однозарядные	0,98	0,92	0,89	0,85	0,83	0,80
Двухзарядные	0,77	0,58	0,50	0,40	0,36	0,30
Трехзарядные	0,73	0,47	0,37	0,28	0,25	0,21

Приложение 2

Степень диссоциации кислот, оснований и солей в водных растворах

Кислоты	Степень диссоциации, %	Основания. Соли	Степень диссоциации, %
HNO ₃	92	KOH	89
HCl	91	NaOH	84
HBr	90	NH ₃ ·H ₂ O	1,3
HI	90	Me ⁺ A ⁻ (KCl)	83
H ₂ SO ₄	58	Me ₂ ⁺ A ²⁻ (K ₂ SO ₄) или Me ²⁺ A ₂ ⁻ (BaCl ₂)	75
H ₃ PO ₄	36		
SO ₂ ·H ₂ O	20	Me ₃ ⁺ A ³⁻ (K ₃ PO ₄) или Me ³⁺ A ₃ ⁻ (AlCl ₃)	65
CH ₃ COOH	1,3		
H ₂ CO ₃	0,17	Me ²⁺ A ²⁻ (CuSO ₄)	40
H ₂ S	0,07		
H ₃ BO ₃	0,01		
HCN	0,007		