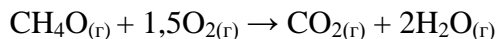


Задача 414

$$\nu(\text{CH}_4\text{O}_{(\text{г})}) = 80 \text{ моль}$$

$$Q = ?$$

Уравнение реакции сгорания $\text{CH}_4\text{O}_{(\text{г})}$:



Стандартная энтальпия реакции:

$$\begin{aligned}\Delta_f H_{298}^0 &= \sum (\nu \cdot \Delta_f H_{298}^0 (\text{продуктов реакции})) - \sum (\nu \cdot \Delta_f H_{298}^0 (\text{исходных веществ})) = \\ &= \Delta_f H_{298}^0 (\text{CO}_{2(\text{г})}) + 2\Delta_f H_{298}^0 (\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) - (\Delta_f H_{298}^0 (\text{CH}_4\text{O}_{(\text{г})}) + 1,5\Delta_f H_{298}^0 (\text{O}_{2(\text{г})})) = \\ &= -393 \text{ кДж/моль} + 2 \cdot (-242 \text{ кДж/моль}) - (-201 \text{ кДж/моль} + 1,5 \cdot 0 \text{ кДж/моль}) = -676 \text{ кДж}\end{aligned}$$

Количество выделившейся теплоты:

$$Q = -\nu(\text{CH}_4\text{O}_{(\text{ж})}) \cdot \Delta_f H_{298}^0 = -80 \text{ моль} \cdot (-676 \text{ кДж}) = 54080 \text{ кДж}$$

Задача 472

$$n(\text{N}_2) = 3 \text{ моль}$$

$$n(\text{Kr}) = 2 \text{ моль}$$

$$n(\text{Ne}) = 2 \text{ моль}$$

Мольные доли компонентов в смеси:

$$\chi(\text{N}_2) = \frac{n(\text{N}_2)}{n(\text{N}_2) + n(\text{Kr}) + n(\text{Ne})} = \frac{3 \text{ моль}}{3 \text{ моль} + 2 \text{ моль} + 2 \text{ моль}} = 0,4286$$

$$\chi(\text{Kr}) = \frac{n(\text{Kr})}{n(\text{N}_2) + n(\text{Kr}) + n(\text{Ne})} = \frac{2 \text{ моль}}{3 \text{ моль} + 2 \text{ моль} + 2 \text{ моль}} = 0,2857$$

$$\chi(\text{Ne}) = \frac{\nu(\text{Ne})}{n(\text{N}_2) + n(\text{Kr}) + n(\text{Ne})} = \frac{2 \text{ моль}}{3 \text{ моль} + 2 \text{ моль} + 2 \text{ моль}} = 0,2857$$

$$S'_{298}(\text{N}_2) - ?$$

$$S'_{298}(\text{Kr}) - ?$$

$$S'_{298}(\text{Ne}) - ?$$

$$S(\text{смеси}) - ?$$

Стандартные энтропии веществ:

$$S_{298}^0(\text{N}_2) = 192 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$S_{298}^0(\text{Kr}) = 164 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$S_{298}^0(\text{Ne}) = 146 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Энтропия каждого компонента в смеси:

$$S'_{298}(\text{N}_2) = S_{298}^0(\text{N}_2) - R \ln \chi(\text{N}_2) = 192 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} - 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot \ln 0,4286 = 199 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$S'_{298}(\text{Kr}) = S_{298}^0(\text{Kr}) - R \ln \chi(\text{Kr}) = 164 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} - 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot \ln 0,2857 = 174,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

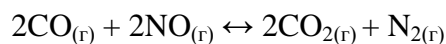
$$S'_{298}(\text{Ne}) = S_{298}^0(\text{Ne}) - R \ln \chi(\text{Ne}) = 146 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} - 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot \ln 0,2857 = 156,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Энтропия смеси:

$$S(\text{смеси}) = S'_{298}(\text{N}_2) + S'_{298}(\text{Kr}) + S'_{298}(\text{Ne}) =$$

$$= 199 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} + 174,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} + 156,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = 529,8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Задача 531



$$C_0(\text{CO}) = C_0(\text{NO}) = 0,5 \text{ моль/л}$$

Стандартная энтальпия реакции:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^0 &= \sum (\nu \cdot \Delta_f H_{298}^0 (\text{продуктов реакции})) - \sum (\nu \cdot \Delta_f H_{298}^0 (\text{исходных веществ})) = \\ &= 2\Delta_f H_{298}^0 (\text{CO}_2) + \Delta_f H_{298}^0 (\text{N}_2) - (2\Delta_f H_{298}^0 (\text{CO}) + 2\Delta_f H_{298}^0 (\text{NO})) = \\ &= 2 \cdot (-393 \text{ кДж/моль}) + 0 \text{ кДж/моль} - (2 \cdot (-110 \text{ кДж/моль}) + 2 \cdot 91 \text{ кДж/моль}) = -748 \text{ кДж} = -748000 \text{ Дж} \\ \Delta_r H_{298}^0 &< 0; \text{ реакция экзотермическая}\end{aligned}$$

Стандартная энтропия реакции:

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{298}^0 &= \sum (\nu \cdot S_{298}^0 (\text{продуктов реакции})) - \sum (\nu \cdot S_{298}^0 (\text{исходных веществ})) = \\ &= 2S_{298}^0 (\text{CO}_2) + S_{298}^0 (\text{N}_2) - (2S_{298}^0 (\text{CO}) + 2S_{298}^0 (\text{NO})) = \\ &= 2 \cdot 214 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} + 192 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} - (2 \cdot 197 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} + 2 \cdot 211 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}) = -196 \text{ Дж/К}\end{aligned}$$

Температура равновесия реакции:

$$T_p = \frac{\Delta_r H_{298}^0}{\Delta_r S_{298}^0} = \frac{-748000 \text{ Дж}}{-196 \text{ Дж/К}} = 3816 \text{ К}$$

При этой температуре константа равновесия $K_p = 1$

Изменение количества газообразных веществ в ходе реакции:

$$\begin{aligned}\Delta \nu &= \sum \nu (\text{продуктов реакции}) - \sum \nu (\text{исходных веществ}) = \\ &= \nu (\text{CO}_2) + \nu (\text{N}_2) - (\nu (\text{CO}) + \nu (\text{NO})) = 2 + 1 - (2 + 2) = -1\end{aligned}$$

Константа равновесия K_c :

$$K_c = \frac{K_p}{(RT)^{-1}} = K_p RT = 1 \cdot 0,082 \cdot 3816 = 313$$

Выражение константы равновесия:

$$K_c = \frac{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{N}_2]}{[\text{CO}]^2 \cdot [\text{NO}]^2}$$

Составим таблицу материального баланса:

Компонент	2CO	2NO	2CO ₂	N ₂
Начальный состав, моль/л	0,5	0,5	0	0
Изменение концентрации, моль/л	2x	2x	2x	x
Равновесный состав, моль/л	0,5 - 2x	0,5 - 2x	2x	x

В выражение константы равновесия подставляем значения и решаем уравнение:

$$313 = \frac{(2x)^2 \cdot x}{(0,5 - 2x)^2 \cdot (0,5 - 2x)^2}$$

$$313 = \frac{4x^3}{(0,5 - 2x)^4}$$

Решив данное уравнение, мы получаем: $x = 0,2$

Равновесный состав:

$$[CO] = 0,5 - x = 0,5 - 2 \cdot 0,2 = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$[NO] = 0,5 - x = 0,5 - 2 \cdot 0,2 = 0,1 \text{ моль/л}$$

$$[CO_2] = 2x = 2 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ моль/л}$$

$$[N_2] = x = 0,2 \text{ моль/л}$$

Задача 661

$$A + B = D$$

$$n = 2$$

$$C_{0,A} = 0,06 \text{ моль/л}$$

$$C_{0,B} = 0,08 \text{ моль/л}$$

$$\tau = 60 \text{ мин}$$

$$C_A = 0,03 \text{ моль/л}$$

$$k - ?$$

$$\tau_{0,5} - ?$$

$$\Delta C_A = C_{0,A} - C_A = 0,06 \text{ моль/л} - 0,03 \text{ моль/л} = 0,03 \text{ моль/л}$$

$$\Delta C_B = \Delta C_A = 0,03 \text{ моль/л}$$

$$C_B = C_{0,B} - \Delta C_B = 0,08 \text{ моль/л} - 0,03 \text{ моль/л} = 0,05 \text{ моль/л}$$

Выражение скорости реакции 2 порядка в дифференциальной форме:

$$r = -\frac{dC_A}{d\tau} = k \cdot C_A \cdot C_B$$

Разделение переменных и интегрирование в пределах от C_0 до C приводит к следующему результату:

$$\tau = -\int_{C_0}^{C_A} \frac{dC_A}{k \cdot C_A \cdot C_B}$$

После интегрирования получаем:

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

Отсюда, константа скорости:

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

$$k = \frac{1}{60 \text{ мин} \cdot (0,06 \text{ моль/л} - 0,08 \text{ моль/л})} \cdot \ln \frac{0,08 \text{ моль/л} \cdot 0,03 \text{ моль/л}}{0,06 \text{ моль/л} \cdot 0,05 \text{ моль/л}} = 0,186 \text{ мин}^{-1}$$

Период полупревращения надо будет искать для каждого из исходных веществ.

Расчет для вещества A:

$$C_A = \frac{1}{2} C_{0,A} = \frac{1}{2} \cdot 0,06 \text{ моль/л} = 0,03 \text{ моль/л}$$

$$\Delta C_A = C_{0,A} - C_A = 0,06 \text{ моль/л} - 0,03 \text{ моль/л} = 0,03 \text{ моль/л}$$

$$\Delta C_B = \Delta C_A = 0,03 \text{ моль/л}$$

$$C_B = C_{0,B} - \Delta C_B = 0,08 \text{ моль/л} - 0,03 \text{ моль/л} = 0,05 \text{ моль/л}$$

$$\tau_{0,5(A)} = \frac{1}{k(C_{0,A} - C_{0,B})} \cdot \ln \frac{C_{0,B} \cdot C_A}{C_{0,A} \cdot C_B} =$$

$$= \frac{1}{0,186 \text{ мин}^{-1} \cdot (0,06 \text{ моль/л} - 0,08 \text{ моль/л})} \cdot \ln \frac{0,08 \text{ моль/л} \cdot 0,03 \text{ моль/л}}{0,06 \text{ моль/л} \cdot 0,05 \text{ моль/л}} = 60 \text{ мин}$$

Расчет для вещества B:

$$C_B = \frac{1}{2} C_{0,B} = \frac{1}{2} \cdot 0,08 \text{ моль/л} = 0,04 \text{ моль/л}$$

$$\Delta C_B = C_{0,B} - C_B = 0,08 \text{ моль/л} - 0,04 \text{ моль/л} = 0,04 \text{ моль/л}$$

$$\Delta C_A = \Delta C_B = 0,04 \text{ моль/л}$$

$$C_A = C_{0,A} - \Delta C_A = 0,06 \text{ моль/л} - 0,04 \text{ моль/л} = 0,02 \text{ моль/л}$$

$$\tau_{0,5(B)} = \frac{1}{k(C_{0,A} - C_{0,B})} \cdot \ln \frac{C_{0,B} \cdot C_A}{C_{0,A} \cdot C_B} =$$

$$= \frac{1}{0,186 \text{ мин}^{-1} \cdot (0,06 \text{ моль/л} - 0,08 \text{ моль/л})} \cdot \ln \frac{0,08 \text{ моль/л} \cdot 0,02 \text{ моль/л}}{0,06 \text{ моль/л} \cdot 0,04 \text{ моль/л}} = 109 \text{ мин}$$