ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

С.Я. Александрова, Л.В. Цыро

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ БИОЛОГИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ ВУЗОВ В ПРИМЕРАХ И ЗАДАЧАХ

Учебно-методическое пособие

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

С.Я. Александрова, Л.В. Цыро

ФИЗИЧЕСКАЯ И КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ ДЛЯ СТУДЕНТОВ БИОЛОГИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ ВУЗОВ В ПРИМЕРАХ И ЗАДАЧАХ

Учебно-методическое пособие

Рекомендовано

Методическим советом Томского государственного университета в качестве учебно-методического пособия для студентов, обучающихся по специальностям «Биология», «Почвоведение», «Агрономия», «Экология».

Томск
2010

УДК 554 (075.8)
ББК 24.5я73

С.Я. Александрова, Л.В. Цыро

Физическая и коллоидная химия для студентов биологических специальностей вузов в примерах и задачах: Учебно-методическое пособие. – Томск: Томский государственный ун-т, 2010. – 136 с.

В учебно-методическом пособии представлены основные разделы курса физической и коллоидной химии. В каждом разделе кратко изложены теоретические вопросы, приведены формулы, необходимые для решения задач, рассмотрены примеры решения типовых задач, после которых сформирован набор задач по данному разделу, который может использоваться как для самостоятельного решения, так и для решения на практических занятиях. В конце каждого раздела приведены типовые тестовые задания.

В приложении даны справочные таблицы для расчета термодинамических характеристик процессов, а также необходимая для расчетов математическая и физическая информация.

Рекомендуется студентам института биологии, экологии, почвоведения, сельского и лесного хозяйства Томского государственного университета.

Рецензенты:

А.А. Бакибаев, д-р хим. наук, профессор, зав. кафедрой физической и аналитической химии Томского политехнического университета

Л.Н. Мишенина, канд. хим. наук, доцент кафедры неорганической химии Томского государственного университета

Введение

Химические реакции неразрывно связаны с разнообразными физическими процессами, например, с поглощением или выделением тепла, появлением электрического тока, изменением объема, излучением или поглощением света. Физическая химия возникла на границе двух важнейших наук – физики и химии.

Основоположником физической химии как самостоятельной науки является М.В. Ломоносов (1711 – 1765 гг.), выдающийся российский ученый – энциклопедист.

Физическая химия – экспериментальная наука, раскрывающая физические причины химических процессов. Она основывается на применении методов квантовой химии, термодинамики и химической кинетики.

Коллоидная химия – обширная самостоятельная наука, выделившаяся из физической химии (1861 г. считается годом ее основания). В природе и технике очень распространены дисперсные системы, обладающие высокоразвитой поверхностью (это поликристаллические, волокнистые, слоистые, пористые, сыпучие вещества, пленки, нити, капилляры, совокупности мелких частиц в среде молекулярных размеров). Особые свойства таких систем изучает коллоидная химия – наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

Физическая и коллоидная химия – теоретический фундамент современной химической науки, необходимый студентам естественно-научных факультетов для понимания сущности процессов, идущих в биологических системах. Эти знания необходимы и в изучении последующих специальных курсов, для будущей деятельности специалиста широкого профиля в области прикладной биологии – агронома, эколога, селекционера, почвоведа, зоолога.

Пособие ставит своей целью быть максимально полезным и доступным для студентов. В нем использованы единицы измерения СИ. Нумерация формул, рисунков, номеров задач, ответов возобновляется в каждом разделе.

1. Химическая термодинамика

При различных процессах один вид энергии может превращаться в другой. Превращение различных видов энергии при химических процессах рассматривает *термодинамика*.

Зная законы химической термодинамики, можно предсказать возможна ли данная реакция при конкретных условиях или нет, и при каких условиях она станет возможной, каков будет выход продуктов реакции, т.е. какова степень превращения исходных веществ реакции в конечные, каким тепловым эффектом реакция будет сопровождаться. Энергетическая сторона химических процессов имеет важное значение, т.к. выделяющееся тепло при реакции позволяет использовать химические процессы (сгорание газообразных, жидких и твердых топлив) как источник тепловой энергии. Кроме того, данные энергетических эффектов реакции используются для определения межатомных и межмолекулярных связей, для выяснения строения и реакционной способности соединений и т.п.

Основные положения термодинамики даются в форме трех ее законов (начал).

Первый закон термодинамики вытекает из закона сохранения энергии. Согласно этому закону во всех явлениях природы энергия не исчезает бесследно и не возникает из ничего, а лишь превращается из одной формы в другую в строго эквивалентных количествах.

Имеется несколько формулировок первого закона термодинамики. Все они выражают одну и ту же мысль: неуничтожимость энергии и эквивалентность при переходе различных форм энергии друг в друга. Одна из формулировок первого закона: в изолированной системе сумма всех видов энергии есть величина постоянная.

Первый закон устанавливает связь между количеством теплоты (Q), полученной или выделенной в процессе, количеством произведенной или полученной работы (A) и изменением внутренней энергии системы (ΔU).

Математическое выражение первого закона термодинамики имеет вид

$$Q = \Delta U + A. \qquad (1)$$

При бесконечно малом изменении состояния системы все энергетические эффекты также бесконечно малы; тогда математическое выражение первого начала термодинамики имеет вид

$$\delta Q = dU + \delta A, \qquad (2)$$

где dU – полный дифференциал внутренней энергии системы; δQ и δA – бесконечно малые количества теплоты и работы.

Если из всех внешних сил на систему действует только внешнее давление P, то при переходе системы из состояния 1 в состояние 2

обратимым путем работу расширения можно вычислить по уравнению

$$A = \int_1^2 PdV \,, \tag{3}$$

тогда

$$\delta Q = dU + PdV \,. \tag{4}$$

Элементарное изменение внутренней энергии однозначно определяется начальным и конечным состоянием системы и не зависит от пути процесса. Функции, которые однозначно определяют состояние системы и их изменения не зависят от пути процесса, называются *функциями состояния*. Так внутренняя энергия U, а также энтальпия H, которая выражается уравнением

$$H \equiv U + PV, \tag{5}$$

являются функциями состояния.

Теплота и работа такими свойствами не обладают, они служат формами передачи энергии и связаны с процессом, а не с состоянием системы. В двух частных случаях теплота и работа приобретают свойства функции состояния

$$Q_V = \Delta U \; (V = const, \; T = const), \tag{6}$$

$$Q_P = \Delta H \; (P = const, \; T = const). \tag{7}$$

Уравнения (1) – (7) справедливы для любой термодинамической системы с веществами в любом агрегатном состоянии.

Выражения для зависимости теплоты и работы от параметров P, V, T системы в конечном (индекс 2) и начальном (индекс 1) состоянии системы в четырех основных процессах с идеальным газом приведены в таблице 1.

Теплоемкость. Истинная теплоемкость при постоянном объеме и при постоянном давлении определяется соотношениями

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \\ C_P &= \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P. \end{aligned} \tag{8}$$

Таблица 1 – Выражения для работы и теплоты в четырех основных процессах с идеальными газами

Процесс	Работа	Теплота	Уравнение состояния газа
Изотермический	$nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$	$nRT\ln\frac{P_1}{P_2}$	$PV = const$
Изохорный	0	$nC_V(T_2 - T_1)$	$\frac{P}{T} = const$
Изобарный	$P(V_2 - V_1)$	$nC_P(T_2 - T_1)$	$\frac{V}{T} = const$
Адиабатный	$nC_V(T_1 - T_2)$	0	$PV^\gamma = const$ $TV^{\gamma-1} = const$ $TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = const$
Здесь n – количество вещества, $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$.			

Средняя теплоемкость $\overline{C}$ в интервале температур от T_1 до T_2 определяется соотношением

$$\overline{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}, \tag{9}$$

где Q – количество теплоты, вызвавшее изменение температуры от T_1 до T_2.

Различают молярную и удельную теплоемкости. Размерности теплоемкостей:

молярной $[C] = \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$; удельной $[C] = \frac{\text{Дж}}{\text{г} \cdot \text{К}}$.

Зависимость теплоемкости от температуры для практических расчетов выражают обычно эмпирическими формулами в виде степенных рядов от температуры

$$C = a + bT + cT^2 \tag{10}$$

или

$$C = a + bT + c'T^2. \tag{11}$$

где a, b, c, c' – эмпирические коэффициенты, справедливые для данного интервала температур.

Для определения средней теплоемкости по истиной пользуются соотношением

$$\overline{C} = \frac{1}{T - T_1} \int_{T_1}^{T} C dT, \tag{12}$$

для вычисления истинной теплоемкости по средней – соотношением

$$C = \frac{d\left(\overline{C}T\right)}{dT}. \tag{13}$$

Выражение для взаимосвязи молярной теплоемкости идеальных газов при постоянном давлении C_P и при постоянном объеме C_V имеет вид

$$C_P - C_V = R, \tag{14}$$

где R – молярная газовая постоянная ($R = 8{,}314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$).

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме без учета энергии колебательного движения, т.е. при сравнительно невысоких температурах, равна:

для одноатомных молекул $C_V = 3/2R$;

для двухатомных и трехатомных линейных молекул $C_V = 5/2R$;

для нелинейных трехатомных и многоатомных молекул $C_V = 3R$.

Количество теплоты, затраченное на нагревание n моль вещества от T_1 до T_2, определяется из соотношений

$$Q_V = \Delta U = n \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n\overline{C}_V \left(T_2 - T_1\right), \tag{15}$$

$$Q_P = \Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} C_P dT = n\overline{C}_P \left(T_2 - T_1\right). \tag{16}$$

Учитывая, что теплоемкость является функцией температуры, для расчета количества теплоты используют соотношение

$$Q_P = n\left[a\left(T_2 - T_1\right) + \frac{1}{2} b\left(T_2^2 - T_1^2\right) + c' \frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right]. \tag{17}$$

Закон Гесса (1836 г.). Тепловой эффект реакции не зависит от вида и количества промежуточных стадий реакции, а определяется лишь начальным и конечным состоянием системы при условии, что давление или объем системы в течение всего процесса остаются неизменными, продукты реакции и исходные вещества имеют одинаковую температуру и отсутствуют другие виды работ, кроме работы расширения. Математическая формулировка закона Гесса является непосредственным следствием первого начала термодинамики и выражается уравнениями (6) и (7).

Таким образом, тепловой эффект при постоянном объеме Q_V и тепловой эффект при постоянном давлении Q_P являются функциями состояния.

Взаимосвязь изобарного и изохорного тепловых эффектов описывается уравнением

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT, \qquad (18)$$

где Δn – изменение числа моль газообразных веществ, принимающих участие в реакции:

$$\Delta n = \sum n_{(г)}^{прод} - \sum n_{(г)}^{исх}, \qquad (19)$$

$\sum n_{(г)}^{прод}$ – число моль газообразных продуктов реакции (по уравнению реакции), $\sum n_{(г)}^{исх}$ – число моль газообразных исходных веществ (по уравнению реакции).

Уравнение (18) справедливо в предположении, что газообразные реагенты и их смесь в газовой фазе подчиняются законам идеальных газов.

Термохимические уравнения реакции – это уравнения, в которых у символов химических соединений указываются агрегатные состояния этих соединений или кристаллографические модификации и в правой части уравнения – численные значения тепловых эффектов.

С термохимическими уравнениями, если тепловые эффекты приводятся в них при одних и тех же внешних условиях, можно оперировать точно так же, как и с алгебраическими. Можно их складывать, вычитать одно из другого и т.п.

Из закона Гесса вытекает ряд следствий, из которых два наиболее широко используются при вычислении тепловых эффектов реакции.

Первое следствие. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ

$$\Delta H_r^\circ = \sum \left(n \Delta H_f^\circ \right)_{\text{прод}} - \sum \left(n \Delta H_f^\circ \right)_{\text{исх}} . \qquad (20)$$

Под *теплотой образования* понимают то количество теплоты, которое выделяется или поглощается при образовании 1 моль вещества (атом, молекула, ион) из простых веществ, взятых в термодинамически устойчивом состоянии при рассматриваемых условиях – обычно 298 К и давлении 101,3 кПа. Теплоты образования при этих стандартных условиях принято обозначать ΔH_f°.

Теплота образования простых веществ условно принята равной нулю. Стандартная теплота образования вещества зависит не только от природы, но и от его состояния. Для многих веществ значения теплот образования табулированы.

Понятия «энтальпия образования» используют не только для обычных веществ, но и для ионов в растворе. При этом за точку отсчета принят ион H^+, для которого стандартная энтальпия образования в водном растворе полагается равной нулю $\Delta H_{f,H^+}^\circ = 0$.

Второе следствие. Тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции

$$\Delta H_r^\circ = \sum \left(n \Delta H_c^\circ \right)_{\text{исх}} - \sum \left(n \Delta H_c^\circ \right)_{\text{прод}} . \qquad (21)$$

Этим следствием чаще всего пользуются при вычислении тепловых эффектов реакции с участием органических веществ.

Теплотой сгорания называется тепловой эффект реакции полного сгорания 1 моль вещества до образования высших оксидов. В качестве продуктов сгорания элементов C, H, N, S и Cl принимают CO_2 (г), H_2O (ж), N_2 (г), SO_2 (г) и HCl (г).

Под стандартной теплотой сгорания понимают тепловой эффект процесса, когда исходные вещества и продукты сгорания до высших оксидов находятся в стандартном состоянии.

Закон Кирхгофа выражает зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры.

$$\frac{d}{dT} \left[\Delta H_T^\circ \right]_P = \Delta C_P . \qquad (22)$$

$$\frac{d}{dT}\left[\Delta U_T^{\circ}\right]_V = \Delta C_V . \qquad (23)$$

Эти уравнения были выведены Кирхгофом (1858 г.) и представляют собой дифференциальную форму закона Кирхгофа. Проинтегрировав их, получим интегральную форму

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT , \qquad (24)$$

$$\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT . \qquad (25)$$

Таким образом, зная тепловой эффект реакции при одной температуре T_1, можно найти его при другой температуре T_2, если известны теплоемкости и их зависимость от температуры в этом температурном интервале.

При расчете ΔH можно рассматривать несколько степеней приближения:

1. при $\Delta C_P = 0$, $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1}$;
2. при $\Delta C_P = const$, $\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta C_P(T_2 - T_1)$;
3. если зависимость теплоемкости каждого вещества выражается в виде степенных рядов (10) и (11), то для реакции $\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 = \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$ ΔC_P выражается тоже в виде ряда

$$\Delta C_P = \Delta a + \Delta bT + \Delta c' T^2 + \Delta cT^2, \qquad (26)$$

где $\Delta a = (\nu_3 a_3 + \nu_4 a_4) - (\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2) = \sum \nu_i a_i$;

$\Delta b = (\nu_3 b_3 + \nu_4 b_4) - (\nu_1 b_1 + \nu_2 b_2) = \sum \nu_i b_i$;

$\Delta c' = (\nu_3 c_3' + \nu_4 c_4') - (\nu_1 c_1' + \nu_2 c_2') = \sum \nu_i c_i'$;

$\Delta c = (\nu_3 c_3 + \nu_4 c_4) - (\nu_1 c_1 + \nu_2 c_2) = \sum \nu_i c_i$.

Тогда

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{\Delta b}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right) + \Delta c'\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) +$$

$$+\frac{\Delta c}{3}\left(T_2^3 - T_1^3\right). \qquad (27)$$

Аналогично рассчитывается ΔU.

Второе начало (закон) термодинамики с учетом первого закона термодинамики дает возможность определить *направление процесса*, протекающего в системе. Вводится функция состояния S – энтропия, полный дифференциал (dS) которой определяется выражением

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}, \qquad (28)$$

где δQ – изменение теплоты в процессе бесконечного малого превращения, T – температура перехода.

Знак неравенства относится к необратимому самопроизвольному процессу, знак равенства – к обратимому.

Изменение энтропии при нагревании n моль любого вещества от температуры T_1 до T_2 при $P = const$ рассчитывается по формуле

$$\Delta S = S_2 - S_1 = n\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_P dT}{T}. \qquad (29)$$

Если зависимость C_P от температуры описывается выражением (10), то

$$\Delta S = n\left[a\ln\frac{T_2}{T_1} + b\left(T_2 - T_1\right) + \frac{c}{2}\left(T_2^2 - T_1^2\right)\right]. \qquad (30)$$

Изменение энтропии при фазовом переходе рассчитывается по формуле

$$\Delta S = n\frac{\Delta H}{T}, \qquad (31)$$

где ΔH – теплота фазового перехода одного моля вещества, T – абсолютная температура фазового перехода.

Энтропия выражается в Дж/(К·г) или Дж/(К·моль).

Третий закон термодинамики. При абсолютном нуле энтропия S_0 чистого кристаллического вещества равна нулю

$$\lim_{T\to 0} S = 0.$$

Третий закон используется при вычислении *абсолютных энтропий* простых и сложных веществ. *Абсолютной энтропией* называется энтропия, отсчитанная относительно $S_0 = 0$

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_P}{T} dT = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT . \qquad (32)$$

С целью сравнения и табулирования энтропии веществ относят к стандартному состоянию, температуре 298 К и обозначают символом S°_{298}.

Энтропию 1 моль вещества при неизменном агрегатном состоянии рассчитывают по уравнению

$$S_T = S^\circ_{298} + \int_{298}^T \frac{C_P}{T} dT . \qquad (33)$$

Стандартные энтропии очень удобны для расчетов изменения энтропии в химических реакциях по уравнению

$$\Delta S^\circ_r = \sum \left(nS^\circ_{298}\right)_{\text{прод}} - \sum \left(nS^\circ_{298}\right)_{\text{исх}} . \qquad (34)$$

Подставив в уравнение (2) уравнение (28), получим объединенное выражение первого и второго законов термодинамики для обратимых и необратимых процессов

$$dU \le TdS - \delta A. \qquad (35)$$

Для изолированной системы $U = const$, $V = const$, т.е. $\delta Q = 0$. Следовательно, $dS > 0$ – это неравенство – критерий самопроизвольности процесса. При равновесии $(dS)_{U,V} = 0$.

Термодинамические потенциалы. Критерием направленности процесса в условиях постоянства температуры и давления является изменение свободной энергии Гиббса

$$G \equiv H - TS;\ \Delta G = \Delta H - T\Delta S. \qquad (36)$$

Для обратимого процесса $\Delta G = 0$, а для необратимого (самопроизвольного) процесса $\Delta G < 0$.

Максимальная полезная работа при изобарно-изотермическом процессе равна убыли энергии Гиббса

$$A'_{\max} = -\Delta G_{P,T} . \qquad (37)$$

При постоянстве температуры и объема критерием направленности процесса является изменение функции состояния, называемой энергией Гельмгольца

$$F \equiv U - TS;\ \Delta F = \Delta U - T\Delta S. \qquad (38)$$

В этих условиях $\Delta F = 0$ – критерий равновесия, а $\Delta F < 0$ – критерий спонтанности, т.е. самопроизвольности протекания реакции.

Максимальная работа при изохорно-изотермическом равновесном процессе равна убыли энергии Гельмгольца

$$A_{max} = -\Delta F_{V,T}. \qquad (39)$$

При расширении или сжатии n моль идеального газа при постоянной температуре имеем

$$\Delta G = \Delta F = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}. \qquad (40)$$

При изучении химической реакции в электрохимическом элементе изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца при постоянстве соответствующих параметров определяются по уравнениям:

$$\Delta G_{P,T} = -zFE,\ \Delta F_{V,T} = -zFE - \Delta n_r RT, \qquad (41)$$

где F – число Фарадея; E – электродвижущая сила (ЭДС) электрохимического элемента, в котором протекает реакция; z – число электронов, участвующих в электродной реакции; Δn_r – изменение числа моль газообразных реагентов при протекании реакции.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Найдите теплоту, работу, изменение внутренней энергии и энтальпии при испарении 6 г толуола. Температура кипения толуола равна 383 К, а молярная теплота испарения 33,6 кДж/моль. Примите объем жидкости пренебрежимо малым по сравнению с объемом пара; пар считайте идеальным газом.

Решение. Испарение толуола происходит при постоянном давлении, поэтому изменение энтальпии равно теплоте испарения:

$$Q_P = \Delta H = nL_{исп},$$

где n – количество толуола, m и M – его масса и молекулярная масса, соответственно, $L_{исп}$ – молярная теплота испарения толуола.

$$\Delta H = \frac{6}{92{,}14} \cdot 33{,}6 \cdot 10^3 = 2{,}19 \cdot 10^3 \text{ Дж}.$$

Работа, совершаемая при испарении толуола, определяется по уравнению работы для изобарного процесса (таблица 1)

$$A = P(V_п - V_ж),$$

где $V_п$ – объем пара; $V_ж$ – объем жидкости. Поскольку $V_п >> V_ж$, то уравнение для расчета работы приобретает вид

$$A = PV_п = nRT = \frac{6}{92{,}14} \cdot 8{,}31 \cdot 383 = 203 \text{ Дж}.$$

Изменение энтальпии при постоянном давлении можно выразить следующим образом

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + P\Delta V \approx \Delta U + PV_п .$$

Следовательно,

$$\Delta H = \Delta U + PV_п = \Delta H - nRT = 2190 - 203 = 1987 \text{ Дж}.$$

Пример 2. Определите стандартный тепловой эффект реакции, протекающей по уравнению $CH_4 + CO_2 = 2\,CO + 2\,H_2$, если стандартные теплоты образования метана, диоксида углерода и оксида углерода при 298 К соответственно равны –74,85; –393,51 и –110,5 кДж/моль.

Решение. Исходя из первого следствия закона Гесса (20), имеем

$$\Delta H^\circ_{298} = \left[2\Delta H^\circ_{f,CO} + 2\Delta H^\circ_{f,H_2}\right] - \left[\Delta H^\circ_{f,CH_4} + \Delta H^\circ_{f,CO_2}\right],$$

$$\Delta H^\circ_{298} = \left[2 \cdot (-110{,}5) + 2 \cdot 0\right] - \left[-74{,}85 + (-393{,}51)\right] = 247{,}36 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 3. Определите тепловой эффект реакции, протекающей по уравнению $CH_3COOH_{(ж)} + C_2H_5OH_{(ж)} = CH_3COOC_2H_{5(ж)} + H_2O_{(ж)}$, если теплоты сгорания уксусной кислоты, этанола, этилового эфира уксусной кислоты и воды при 298 К соответственно равны –873,79; –1366,91; –2254,21; 0 кДж/моль.

Решение. Исходя из второго следствия закона Гесса (21), имеем

$$\Delta H^\circ_{298} = \left[\Delta H^\circ_{c,CH_3COOH} + \Delta H^\circ_{c,C_2H_5OH}\right] - \left[\Delta H^\circ_{c,CH_3COOC_2H_5} + \Delta H^\circ_{c,H_2O}\right] =$$

$$= \left[-873{,}79 + (-1366{,}91)\right] - \left[-2254{,}21 + 0\right] = 13{,}51 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 4. Пользуясь справочными данными, рассчитайте тепловой эффект реакции

$3\,Cu\,(т) + 8\,HNO_3\,(aq) = 3\,Cu(NO_3)_2\,(aq) + 2\,NO\,(г) + 4\,H_2O\,(ж)$

при 298 К.

Решение. Сокращенное ионное уравнение реакции имеет вид

$3\,Cu\,(т) + 8\,H^+\,(aq) + 2\,NO_3^-\,(aq) = 3\,Cu^{2+}\,(aq) + 2\,NO\,(г) + 4\,H_2O\,(ж)$.

По закону Гесса (20), тепловой эффект реакции равен

$$\Delta H^\circ_{298} = \left[3\Delta H^\circ_{f,Cu^{2+}(aq)} + 2\Delta H^\circ_{f,NO(г)} + 4\Delta H^\circ_{f,H_2O(ж)}\right] - \left[3\Delta H^\circ_{f,Cu(т)} + \right.$$

$$\left. + 8\Delta H^\circ_{f,H^+(aq)} + 2\Delta H^\circ_{f,NO_3^-(aq)}\right].$$

$\Delta H^\circ_{f,Cu(т)} = 0$; $\Delta H^\circ_{f,H^+(aq)} = 0$ по определению. Пользуясь таблицами термодинамических величин, находим

$\Delta H^\circ_{f,Cu^{2+}(aq)} = 64{,}77$; $\Delta H^\circ_{f,NO(г)} = 90{,}25$; $\Delta H^\circ_{f,H_2O(ж)} = -285{,}8$;

$\Delta H^\circ_{f,NO_3^-(aq)} = -205{,}0$ кДж/моль.

Подставляя значения теплот образования, находим

$$\Delta H^\circ = \left[3\cdot 64{,}77 + 2\cdot 90{,}25 + 4\cdot\left(-285{,}8\right)\right] - \left[3\cdot 0 + 8\cdot 0 + 2\cdot\left(-205{,}0\right)\right] =$$

$= -358{,}4$ кДж.

Пример 5. Рассчитайте теплоту образования N_2O_5 (г) при 298 К на основании следующих данных:

$2\ NO\ (г) + O_2\ (г) = 2\ NO_2\ (г)$, $\Delta H^\circ_{298,1} = -114{,}2$ кДж/моль,

$4\ NO_2\ (г) + O_2\ (г) = 2\ N_2O_5\ (г)$, $\Delta H^\circ_{298,2} = -110{,}2$ кДж/моль,

$N_2\ (г) + O_2\ (г) = 2\ NO\ (г)$, $\Delta H^\circ_{298,3} = 182{,}6$ кДж/моль.

Решение. По определению теплота образования N_2O_5 (г) определяется уравнением $N_2\ (г) + \frac{5}{2}\ O_2\ (г) = N_2O_5\ (г)$, $\Delta H^\circ_{298,x}$.

Воспользуемся свойством термохимических уравнений (*если тепловые эффекты приведены при одних и тех же условиях, то можно с термохимическими уравнениями оперировать точно так же, как с алгебраическими*):

умножим второе уравнение на ½ и затем сложим первое, второе и третье уравнения, получим

$N_2\ (г) + \frac{5}{2}\ O_2\ (г) = N_2O_5\ (г)$,

$$\Delta H^\circ_{298,x} = \Delta H^\circ_{298,1} + \frac{1}{2}\Delta H^\circ_{298,2} + \Delta H^\circ_{298,3},$$

т.е. тепловой эффект образования 1 моль N_2O_5 (г) из молекулярных азота и кислорода.

Следовательно,

$$\Delta H^\circ_{298,x} = -114{,}2 + \frac{1}{2}\cdot\left(-110{,}2\right) + 182{,}6 = 13{,}3 \text{ кДж/моль}.$$

Пример 6. Определите количество теплоты, поглощенное при нагревании 1 кг α-Al_2O_3 (корунд) от 298 до 1000 К, если его истинная

молярная теплоемкость в этом интервале температур выражена уравнением

$$C_P = 115 + 12{,}8\cdot10^{-3}T - 35{,}4\cdot10^{5}T^{-2}\ \text{Дж/(моль·К)}.$$

Решение. Из уравнения (17) находим

$$Q_P = \frac{100}{102}\cdot\left[115\cdot(1000-298)+\frac{1}{2}\cdot12{,}8\cdot10^{-3}\cdot\left(1000^2-298^2\right)-\right.$$

$$\left.-35{,}4\cdot10^{5}\cdot\frac{1000-298}{298\cdot1000}\right] = 766000\ \text{Дж} = 766\ \text{кДж}.$$

Пример 7. Получите выражение $\Delta H_T^\circ = f(T)$ и вычислите ΔH_{1000}° для реакции 1,5 H_2 + 0,5 N_2 = NH_3, если молярные теплоемкости равны:

$$C_P^{NH_3} = 29{,}8 + 25{,}48\cdot10^{-3}T - 1{,}67\cdot10^{5}T^{-2}\ \text{Дж/(моль·К)};$$

$$C_P^{H_2} = 27{,}28 + 3{,}26\cdot10^{-3}T + 0{,}502\cdot10^{5}T^{2}\ \text{Дж/(моль·К)};$$

$$C_P^{N_2} = 27{,}87 + 4{,}27\cdot10^{-3}T\ \text{Дж/(моль·К)}.$$

Решение. Определяем ΔC_P по уравнению (26):

$\Delta a = 29{,}8 - (1{,}5\cdot27{,}28 + 0{,}5\cdot27{,}87) = -25{,}055$ Дж/(моль·К);

$\Delta b = 25{,}48\cdot10^{-3} - (1{,}5\cdot3{,}26\cdot10^{-3} + 0{,}5\cdot4{,}27\cdot10^{-3}) =$

$= 18{,}455\cdot10^{-3}$ Дж/(моль·К^2);

$\Delta c' = -1{,}67\cdot10^{5} - 1{,}5\cdot0{,}502\cdot10^{5} = -2{,}423\cdot10^{5}$ Дж·К/моль.

В справочнике находим $\Delta H_{f,NH_3}^\circ = -46190$ Дж/моль.

Подставляем полученные величины в уравнение (27):

$$\Delta H_{T,NH_3}^\circ = -46190 - 25{,}055\cdot(T-298) + \tfrac{1}{2}\cdot18{,}455\cdot10^{-3}\cdot(T^2-298^2) -$$

$$-2{,}423\cdot10^{5}\cdot\left(\frac{1}{298}-\frac{1}{T}\right) = -40356 - 25{,}055\cdot T + 9{,}23\cdot10^{-3}\cdot T^2 +$$

$$+2{,}423\cdot10^{5}\cdot\frac{1}{T}.$$

Затем, используя полученное уравнение $\Delta H_T^\circ = f(T)$, вычисляем ΔH_{1000}°:

$$\Delta H_{1000}^\circ = -40356 - 25{,}055\cdot1000 + 9{,}23\cdot10^{-3}\cdot1000^2 + 2{,}423\cdot10^{5}\cdot\frac{1}{1000} =$$

$= -55938{,}7$ Дж/моль $= -55{,}9$ кДж/моль.

Пример 8. Молярная теплота испарения метилового спирта при 25 °С составляет 37,4 кДж/моль. Определите теплоту испарения метилового спирта при 50 °С, если молярные теплоемкости жидкого и газообразного метилового спирта соответственно равны 81,6 и 43,9 Дж/(моль·К). Считайте теплоемкость в интервале температур 25 – 50 °С практически постоянной.

Решение. Согласно уравнению (24)

$$\Delta H_{исп,1} = \Delta H_{исп,2} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT ,$$

$$\Delta H_{исп,2} = 37400 + \int_{298}^{323} (43{,}9 - 81{,}6) dT = 37400 + (43{,}9 - 81{,}6) \cdot (323 - 298) =$$

= 36457,5 Дж/моль = 36,46 кДж/моль.

Пример 9. Средняя удельная теплоемкость углекислого газа в интервале температур от 0 °С до t выражается уравнением

$$\bar{c}_P = 0{,}8489 + 28{,}97 \cdot 10^{-5}\, t - 6{,}99 \cdot 10^{-8}\, t^2 \text{ Дж/(г·град)}.$$

Определите истинную удельную теплоемкость при 600 °С.

Решение. По уравнению (13) умножаем $\bar{c}_P$ на t и дифференцируем по t

$$c_P = \frac{d(\bar{c}_P \cdot t)}{dt} = \frac{d}{dt}\left(0{,}8489 \cdot t + 28{,}97 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 - 6{,}99 \cdot 10^{-8} \cdot t^3\right) =$$

$$= 0{,}8489 + 2 \cdot 28{,}97 \cdot 10^{-5} \cdot t - 3 \cdot 6{,}99 \cdot 10^{-8} \cdot t^2 =$$

$$= 0{,}8489 + 57{,}94 \cdot 10^{-5} \cdot t - 20{,}97 \cdot 10^{-8} \cdot t^2 .$$

Подставляем значение t = 600 °С, получаем

$$c_P = 0{,}8489 + 57{,}94 \cdot 10^{-5} \cdot 600 - 20{,}97 \cdot 10^{-8} \cdot 600^2 = 1{,}121 \text{ Дж/(г·град)}.$$

Пример 10. Определите число моль и среднюю теплоемкость аргона, на нагревание которого от 244 до 500 °С затрачивается 99,96 кДж тепла. Начальный и конечный объемы соответственно равны 5 и 50 л.

Решение. Воспользуемся соотношением (9) для определения средней теплоемкости

$$\overline{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} = \frac{99{,}96 \cdot 10^3}{256} = 390{,}5 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Так как процесс протекает при постоянном давлении, то количество тепла определяется уравнением

$$Q_p = \frac{nC_pT_1}{V_1}(V_2 - V_1).$$

Выражаем отсюда n

$$n = \frac{Q_pV_1}{C_pT_1(V_2 - V_1)}.$$

Молярная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме для одноатомных молекул $C_V = \frac{3}{2}R$,

а $C_P = C_V + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$.

Следовательно,

$$n = \frac{2Q_pV_1}{5RT_1(V_2 - V_1)} = \frac{2 \cdot 99{,}96 \cdot 10^3 \cdot 5 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 8{,}314 \cdot 517 \cdot (50 - 5) \cdot 10^{-3}} = 1{,}03 \text{ моль}.$$

Пример 11. Определите изменение энтропии при превращении 2 г воды в пар при изменении температуры от 0 до 150 °С и давлении $1{,}013 \cdot 10^5$ Па, если скрытая удельная теплота парообразования воды ΔH = 2,255 кДж/г, молярная теплоемкость пара при постоянном давлении C_P = 30,13 + $11{,}3 \cdot 10^{-3}$ Т Дж/(моль·К), теплоемкость (C_P) жидкой воды равна 75,30 Дж/(моль·К). Считайте приближенно теплоемкость жидкой воды постоянной.

Решение. Данный процесс состоит из трех стадий: 1) нагревание жидкой воды от 0 до 100 °С; 2) переход жидкой воды в пар при 100 °С; 3) нагревание водяного пара от 100 до 150 °С.

1. Изменение энтропии в стадии 1 рассчитываем по формуле (30) (с учетом $b = c = 0$, т.к. $C_P^{(ж)} = a$ по условию задачи)

$$\Delta S_1 = \frac{2}{18} \cdot 75{,}30 \cdot \ln\frac{373}{273} = 2{,}61 \text{ Дж/К}.$$

2. Изменение энтропии в стадии 2 определяется по формуле (31)

$$\Delta S_2 = \frac{2 \cdot 2{,}255 \cdot 10^3}{373} = 12{,}09 \text{ Дж/К}.$$

3. Изменение энтропии в стадии 3 рассчитывается по формуле (30) (с учетом $c = 0$, т.к. $C_P^{(n)} = a + bT$ по условию задачи)

$$\Delta S_3 = na\ln\frac{T_3}{T_2} + nb(T_3 - T_2) = \frac{2}{18}\cdot 30{,}1\cdot\ln\frac{423}{373} +$$

$$+\frac{2}{18}\cdot 11{,}3\cdot 10^{-4}(423 - 373) = 0{,}49 \text{ Дж/К}.$$

Общий прирост энтропии составит

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 2{,}61 + 12{,}09 + 0{,}49 = 15{,}19 \text{ Дж/К}.$$

Пример 12. Вычислите изменение энергии Гиббса при изотермическом сжатии 10 м^3 кислорода от 1013 до 10130 гПа при 25 °С. Газ считать идеальным.

Решение. По уравнению (40) рассчитываем изменение энергии Гиббса при $T = const$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1{,}013\cdot 10^5\cdot 10}{8{,}314\cdot 298} = 409 \text{ моль},$$

$$\Delta G = 409\cdot 8{,}314\cdot 298\cdot 10^{-3}\ln\frac{10{,}13\cdot 10^5}{1{,}013\cdot 10^5} = 2330 \text{ кДж}.$$

Пример 13. Определите изменение энергии Гиббса при сжатии 1 кмоль жидкого толуола от $1{,}013\cdot 10^5$ до $10{,}13\cdot 10^5$ Па при 18 °С. Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений можно пренебречь ($V = const$). Плотность толуола 867 кг/м^3.

Решение. Энергию Гиббса при постоянных T и V определяем по уравнению

$$\Delta G = V(P_2 - P_1) = \frac{m}{\rho}(P_2 - P_1) = \frac{nM}{\rho}(P_2 - P_1),$$

$$\Delta G = \frac{1000\cdot 92{,}14\cdot 10^{-3}}{867}\left(10{,}13\cdot 10^5 - 1{,}013\cdot 10^5\right) = 96890 \text{ Дж} = 96{,}9 \text{ кДж}.$$

Пример 14. Вычислите стандартное изменение энергии Гиббса при 25 °С для реакции Cd (т) + 2 AgCl (т) = 2 Ag (т) + $CdCl_2$ (т) по стандартным значениям изменения энтальпий образования и абсолютных энтропий химических соединений.

Решение. Изменение энергии Гиббса рассчитываем по уравнению (36).

Выпишем из справочника необходимые величины:

Вещество	$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)
Cd (т)	0	51,76
AgCl (т)	–126,78	96,23
Ag (т)	0	42,55
$CdCl_2$ (т)	–390,79	115,27

Рассчитываем тепловой эффект реакции, используя следствие закона Гесса (уравнение (20)),

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H^\circ_{f,Ag} + \Delta H^\circ_{f,CdCl_2} - \Delta H^\circ_{f,Cd} - 2\Delta H^\circ_{f,AgCl} = -390{,}79 +$$

$$+2 \cdot 126{,}78 = -137{,}23 \text{ кДж}.$$

Изменение энтропии в процессе реакции рассчитываем по (34)

$$\Delta S^\circ = 2S^\circ_{Ag} + S^\circ_{CdCl_2} - S^\circ_{Cd} - 2S^\circ_{AgCl} = 2 \cdot 42{,}55 + 115{,}27 - 51{,}76 -$$

$$-2 \cdot 96{,}23 = -43{,}85 \text{ Дж/К}.$$

Следовательно,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -137{,}23 \cdot 10^3 - 298 \cdot (-43{,}85) = -124162{,}7 \text{ Дж} =$$

$$= -124{,}6 \text{ кДж}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Газ, расширяясь от 10 до 16 л при постоянном давлении 101,3 кПа, поглощает 126 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.

2. Определите изменение внутренней энергии, количество теплоты и работу, совершаемую при обратимом изотермическом расширении азота от 0,5 до 4 $м^3$ (начальные условия: температура 26,8 °С, давление 93,2 кПа).

3. Один моль идеального газа, взятого при 25 °С и $101{,}3 \cdot 10^5$ Па, расширяется обратимо и изотермически до 506,5 кПа. Рассчитайте работу, поглощенную теплоту, ΔU и ΔH.

4. Рассчитайте изменение энтальпии кислорода (идеальный газ) при изобарном расширении от 80 до 200 л при нормальном атмосферном давлении.

5. Какое количество теплоты необходимо для повышения температуры 16 г кислорода от 300 до 500 К при давлении 101,3 кПа? Как при этом изменится внутренняя энергия?

6. Чайник, содержащий 1 кг кипящей воды, нагревают до полного испарения при нормальном давлении. Определите A, Q, ΔU, ΔH

для этого процесса. Молярная теплота испарения воды 40,6 кДж/моль.

7. Определите конечную температуру и работу, необходимую для адиабатического сжатия азота от 10 л до 1 л, если начальные температура и давление равны 26,8 °С и 101,3 кПа, соответственно.

8. Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха в квартире общим объемом 600 м^3 от 20 °С до 25 °С. Примите, что воздух – это идеальный двухатомный газ, а давление при исходной температуре нормальное. Найдите ΔU и ΔH для процесса нагревания воздуха.

9. Человеческий организм в среднем выделяет 10^4 кДж в день благодаря метаболическим процессам. Основной механизм потери этой энергии – испарение воды. Какую массу воды должен ежедневно испарять организм для поддержания постоянной температуры? Удельная теплота испарения воды – 2260 Дж/г. На сколько градусов повысилась бы температура тела, если бы организм был изолированной системой? Примите, что средняя масса человека – 65 кг, а теплоемкость равна теплоемкости жидкой воды.

10. Один моль паров брома обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при 59 °С. Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения брома при 59 °С равна 184,1 Дж/г.

11. 5 л криптона, взятого при нормальных условиях, нагреваются до 600 °С при постоянном объеме. Каково конечное давление газа и количество тепла, затраченного на нагревание?

12. Определите работу адиабатического сжатия моля двухатомного идеального газа при повышении температуры от –15 до 25 °С.

13. Смешано 4,03 г водорода и 32 г кислорода. Их удельные теплоемкости C_P соответственно равны 14,3 и 0,912 Дж/(г·К). Определите потерю теплоты при охлаждении этой смеси на 20 ° при постоянном объеме.

14. Определите энтальпию образования диборана B_2H_6 (г) при 298 К из следующих данных:

B_2H_6 (г) + 3 O_2 (г) = B_2O_3 (т) + 3 H_2O (г), ΔH_1° = –2035,6 кДж/моль;

2 B (т) + $\frac{3}{2}$ O_2 (г) = B_2O_3 (т), ΔH_2° = –1273,5 кДж/моль;

H_2 (г) + ½ O_2 (г) = H_2O (г), ΔH_3° = –241,8 кДж/моль.

15. Рассчитайте теплоту образования сульфата цинка из простых веществ при 298 К на основании следующих данных:

$ZnS = Zn + S$, $\Delta H_1^\circ = 200{,}5$ кДж/моль;

$2\,ZnS + 3\,O_2 = 2\,ZnO + 2\,SO_2$, $\Delta H_2^\circ = -893{,}5$ кДж/моль;

$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$, $\Delta H_3^\circ = -198{,}2$ кДж/моль;

$ZnSO_4 = ZnO + SO_3$, $\Delta H_4^\circ = 235{,}0$ кДж/моль.

16. Найдите ΔH_{298}° для реакции $CH_4 + Cl_2 = CH_3Cl$ (г) + HCl (г), если известны теплоты сгорания метана ($\Delta H_{c,CH_4}^\circ = -890{,}6$ кДж/моль), хлорметана ($\Delta H_{c,CH_3Cl}^\circ = -689{,}8$ кДж/моль), водорода ($\Delta H_{c,H_2}^\circ = -285{,}8$ кДж/моль) и теплота образования HCl ($\Delta H_{f,HCl}^\circ = -92{,}3$ кДж/моль).

17. Рассчитайте тепловой эффект реакции

$$NH_3 + \tfrac{5}{4}\,O_2 = NO + \tfrac{3}{2}\,H_2O\ (г)$$

при 298 К, если известны следующие данные:

H_2O (г) = H_2O (ж), $\Delta H_1^\circ = -44$ кДж/моль;

$\tfrac{1}{2}\,N_2 + \tfrac{3}{2}\,H_2 = NH_3$, $\Delta H_2^\circ = -46{,}2$ кДж/моль;

$H_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 = H_2O$ (ж), $\Delta H_3^\circ = -285{,}8$ кДж/моль;

$NO = \tfrac{1}{2}\,N_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2$, $\Delta H_4^\circ = -91{,}3$ кДж/моль.

18. При взаимодействии 10 г металлического натрия с водой $\Delta H_{298} = -79{,}91$ кДж, а при взаимодействии 20 г оксида натрия с водой $\Delta H_{298} = -76{,}76$ кДж. Вода берется в большом избытке. Рассчитайте теплоту образования оксида натрия $\Delta H_{f,Na_2O}^\circ$, если $\Delta H_{f,H_2O(ж)}^\circ = -285{,}8$ кДж/моль.

19. Вычислите теплоту образования C_3H_8, если известно, что при сгорании 11 г его выделилось 552 кДж.

20. При сгорании одного литра ацетилена (0 °С и 101,3 кПа) выделяется 58,2 кДж, Вычислите ΔH_f° ацетилена.

21. Теплоты сгорания этана C_2H_6 и этилена C_2H_4 соответственно составляют –1560 и –1411 кДж/моль. Вычислите ΔH° реакции гидрирования этилена $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$.

22. Теплоты образования жидкой воды и газообразного диоксида углерода соответственно равны –285,8 и –393,5 кДж/моль, теплота сгорания метана при тех же условиях –890,3 кДж/моль. Рассчитайте теплоту образования метана из элементов при условиях: 1) $P = const$; 2) $V = const$, $T = 298$ К.

23. Теплота сгорания жидкого бензола равна –3267,7 кДж/моль. Теплота сгорания газообразного ацетилена при тех же условиях равна –1299,6 кДж/моль. Вычислите теплоты образования жидкого бензола и газообразного ацетилена, а также теплоту образования бензола из ацетилена при условиях: 1) $P = const$; 2) $V = const$, если теплоты образования CO_2 (г) и H_2O (ж) соответственно равны –393,5 и –285,8 кДж/моль.

24. Теплота образования Fe_2O_3 (т) –821,3 кДж/моль, а теплота образования Al_2O_3 –1675,0 кДж/моль. Рассчитайте тепловой эффект реакции восстановления 1 моль Fe_2O_3 металлическим алюминием.

25. Вычислите тепловой эффект реакции

$$C_2H_4\ (г) + H_2O\ (г) = C_2H_5OH\ (г),$$

если теплоты образования этилена, водяного пара и газообразного этанола соответственно равны 52,28; –241,8; –235,3 кДж/моль.

26. Рассчитайте теплоту перехода ромбической серы в моноклиническую, если теплота сгорания ромбической серы –297,5 кДж/моль, а теплота сгорания моноклинической серы –300,1 кДж/моль.

27. Зависимость молярной энтальпии диоксида олова от температуры в интервале температур от 298 до 1500 К выражают уравнением

$$H_T - H_{298} = 73{,}89 \cdot T + 5{,}021 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + \frac{21{,}59 \cdot 10^5}{T}\ \text{Дж/моль}.$$

Получите выражение зависимости истинной молярной теплоемкости при p = const от температуры. Вычислите C_P при 500 К и результат сопоставьте со значением $C_P = 71{,}077$ Дж/(моль·К).

28. Зависимость истинной молярной теплоемкости, от температуры для сульфида серебра в интервале температур от 298 до 452 К можно выразить уравнением

$$C_P = 42{,}38 + 110{,}46 \cdot 10^{-3} \cdot T\ \text{Дж/(моль·К)}.$$

Рассчитайте среднюю теплоемкость в указанном интервале температур.

29. Зависимость молярной теплоемкости фосфата кальция $Ca_3(PO_4)_2$ от температуры выражается уравнением

$$C_P = 203{,}3 + 170{,}1 \cdot 10^{-3} \cdot T - 26{,}11 \cdot 10^{5} \cdot T^{-2} \text{ Дж/(моль·К)}$$

в интервале температур от 273 до 1373 К. Найдите изменение энтальпии при нагревании этого вещества от 600 до 900 К.

30. Комната имеет площадь 20 м^2 и высоту 4 м. Какое количество теплоты потребуется, чтобы нагреть воздух в этой комнате от 10 до 20 °С при полной термоизоляции, если для азота и кислорода истинная молярная теплоемкость

$$C_P = 27{,}19 + 4{,}18 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж/(моль·К)?}$$

31. Средняя молярная теплоемкость диоксида углерода в интервале температур 273 ÷ 1200 К выражается уравнением

$$\overline{C}_P = 43{,}26 + 5{,}732 \cdot 10^{-3} \cdot T + 8{,}18 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \text{ Дж/(моль·К).}$$

Определите истинную молярную теплоемкость CO_2 при постоянном давлении и 0 °С.

32. Истинная удельная теплоемкость ртути выражается уравнением $c = 0{,}1479 - 2{,}89 \cdot 10^{-5} \cdot t$ Дж/(г·град). Определите количество теплоты, необходимое для нагревания 50 г ртути от 0 до 357 °С.

33. Истинная удельная теплоемкость ртути выражается уравнением

$$c = 0{,}1479 - 2{,}89 \cdot 10^{-5} \cdot t \text{ Дж/(г·град).}$$

Определите количество теплоты, необходимое для нагревания 50 г ртути от 0 до 357 °С.

34. В калориметре смешаны 50 г льда, взятого при 0 °С, и 150 г воды, взятой при 50 °С. Определите конечную температуру, если удельная теплота плавления льда 334,7 Дж/г и удельная теплоемкость воды 4,184 Дж/(г·К).

35. Для реакций

$$C \text{ (графит)} + CO_2 \text{ (г)} = 2\ CO \text{ (г)},$$
$$C \text{ (графит)} + H_2O \text{ (г)} = CO \text{ (г)} + H_2 \text{ (г)}$$

тепловые эффекты при постоянном давлении и 500 К соответственно равны 173,6 и 133,9 кДж. Рассчитайте тепловой эффект реакции

$$CO \text{ (г)} + H_2O \text{ (г)} = CO_2 \text{ (г)} + H_2 \text{ (г)}$$

при 1000 К, если молярные теплоемкости в диапазоне 298 ÷ 1500 К равны:

$$C_P^{CO} = 28{,}41 + 4{,}10 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0{,}46 \cdot 10^{5} \cdot T^{-2} \text{ Дж/(моль·К);}$$

$C_P^{H_2O(г)} = 30{,}00 + 10{,}71 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0{,}33 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ Дж/(моль·К);

$C_P^{CO_2} = 44{,}14 + 9{,}04 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8{,}53 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ Дж/(моль·К);

$C_P^{H_2} = 27{,}28 + 3{,}26 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0{,}502 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ Дж/(моль·К).

36. Молярные теплоемкости оксида углерода, хлора и фосгена в диапазоне 298 ÷ 1500 К равны:

$C_P^{CO} = 28{,}41 + 4{,}10 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0{,}46 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ Дж/(моль·К);

$C_P^{Cl_2} = 36{,}69 + 1{,}05 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2{,}52 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ Дж/(моль·К);

$C_P^{COCl_2} = 67{,}16 + 12{,}11 \cdot 10^{-3} \cdot T - 9{,}03 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ Дж/(моль·К).

Стандартные теплоты образования оксида углерода и фосгена при 298 К соответственно равны –110,5 и –223,0 кДж/моль. Вычислите тепловой эффект при постоянном объеме для реакции

$$CO + Cl_2 = COCl_2$$

при температуре 600 К.

37. Теплота диссоциации карбоната кальция по реакции

$$CaCO_3\,(т) = CaO\,(т) + CO_2$$

при 900 °С равна 178,0 кДж/моль. Молярные теплоемкости веществ:

$C_P^{CaCO_3(т)} = 104{,}5 + 21{,}92 \cdot 10^{-3} \cdot T - 25{,}94 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ Дж/(моль·К);

$C_P^{CaO} = 49{,}63 + 4{,}52 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6{,}95 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ Дж/(моль·К);

$C_P^{CO_2} = 44{,}14 + 9{,}04 \cdot 10^{-3} \cdot T - 8{,}53 \cdot 10^5 \cdot T^{-2}$ Дж/(моль·К).

Выведите уравнение зависимости теплового эффекта этой реакции от температуры. Определите количество теплоты, поглощенное при разложении 1 кг карбоната кальция при 1000 °С.

38. Теплота конденсации этилового спирта при 15 °С равна –27,62 кДж/моль. Средние удельные теплоемкости жидкого спирта и его пара в пределах от 0 до 78 °С соответственно равны 2,418 и 1,597 Дж/(г·К). Определите количество теплоты, необходимой для испарения 500 г спирта при 60 °С.

39. Теплота затвердевания кристаллогидрата $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ при 29 °С равна –170,3 Дж/г, а при –160 °С равна нулю. Какова удельная теплоемкость этого соединения в жидком состоянии, если удельная теплоемкость в твердом состоянии 1,443 Дж/(г·К)?

40. Найдите изменение энтропии при нагревании 1 моль кадмия от 25 до 727 °С, если температура плавления 321 °С и теплота плавления равна 6109 Дж/моль:

$$C_P^{Cd(т)} = 22{,}22 + 12{,}30 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$C_P^{Cd(ж)} = 29{,}83 \text{ Дж/(моль·К)}.$$

41. Какому конечному объему отвечает изменение энтропии, равное 38,28 Дж/(моль·К), если 1 моль идеального газа, занимающий в данных условиях 0,02 м^3, изотермически расширяется?

42. Вычислите изменение энтропии при смешении 0,001 м^3 водорода с 0,0005 м^3 метана, если исходные газы и образующаяся смесь газов находится при 25 °С и $0{,}912 \cdot 10^5$ Па.

43. Вычислите возрастание энтропии 1 моль Br_2, взятого при температуре плавления –7,32 °С, и переходе его из твердого состояния в пар при температуре кипения 61,55 °С; удельная теплоемкость жидкого брома

$$C_P \text{ (ж)} = 0{,}4477 \text{ Дж/(г·К)}.$$

Теплота плавления 67,72 Дж/г; теплота испарения 182,8 Дж/г.

44. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0,7 моль моноклинной серы от 25 до 200 °С при давлении 101,3 кПа. Молярная теплоемкость серы равна:

$$C_P^{S(т)} = 23{,}64 \text{ Дж/(моль·К)};$$

$$C_P^{S(ж)} = 35{,}73 + 1{,}17 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж/(моль·К)}.$$

Температура плавления моноклинной серы 119 °С, удельная теплота плавления 45,2 Дж/г.

45. Рассчитайте изменение энтропии в процессе смешения 5 кг воды при 80 °С с 10 кг воды 20 °С. Удельную теплоемкость воды считать постоянной равной 4,184 Дж/(г·К).

46. Найдите изменение энергии Гиббса при сжатии 1 моль бензола (ρ = 0,879 г/см^3) от 101,3 кПа до 506,5 кПа при 0°С. Сжимаемостью жидкости в указанном интервале давлений можно пренебречь.

47. Найдите ΔG и ΔF для химической реакции

$$Ag\ (т) + ½\ Cl_2\ (г) = AgCl\ (т),$$

если при 17 °С ЭДС электрохимического элемента, в котором можно провести эту реакцию, равна 1,132 В. Изменением объемов твердых веществ можно пренебречь.

48. Найдите ΔG и ΔF для химической реакции

$$2\ Hg\ (т) + Cl_2\ (г) = Hg_2Cl_2\ (т),$$

если при 25 °С ЭДС электрохимического элемента, в котором можно провести эту реакцию, равна 1,085 В. Изменением объемов твердых веществ можно пренебречь.

49. Найдите ΔG и ΔF для химической реакции

$$Cd\ (т) + Cl_2\ (г) = CdCl_2\ (aq),$$

если при 25 °С ЭДС электрохимического элемента, в котором можно провести эту реакцию, равна 1,763 В. Изменением объемов твердых и жидких веществ можно пренебречь.

50. Энтропия 1 моль графита равна 5,74, алмаза 2,38 Дж/град при 25 °С. Теплота сгорания алмаза превышает теплоту сгорания графита на 752 Дж. Вычислите изменение энергии Гиббса при изотермном переходе графита в алмаз. Какой вывод можно сделать из найденного результата?

51. К эндотермическим процессам, для которых $\Delta H_r^\circ < \Delta U_r^\circ$, относятся

а) $N_2\ (г) + 3\ F_2\ (г) = 2\ NF_3\ (г)$;
б) $2\ N_2\ (г) + O_2\ (г) = 2\ N_2O\ (г)$;
в) $2\ NH_3\ (г) = N_2\ (г) + 3\ H_2\ (г)$.

52. Уравнение химической реакции, стандартное изменение энтальпии в которой соответствует стандартной энтальпии образования твердого карбоната кальция при температуре 298К

а) $CaO\ (т) + CO_2\ (г) = CaCO_3\ (т)$;
б) $Ca\ (т) + ½\ O_2\ (г) + CO_2\ (г) = CaCO_3\ (т)$;
в) $Ca\ (т) + \frac{3}{2}\ O_2(г) + C\ (т, графит) = CaCO_3\ (т)$;
г) $Ca\ (т) + \frac{3}{2}\ O_2\ (г) + C\ (т, алмаз) = CaCO_3\ (т)$;
д) $CaCl_2\ (р\text{-}р) + Na_2CO_3\ (р\text{-}р) = CaCO_3\ (т) + 2\ NaCl\ (р\text{-}р)$;
е) $Ca(OH)_2\ (р\text{-}р) + CO_2\ (г) = CaCO_3\ (т) + H_2O\ (ж)$.

53. Математическое выражение второго начала термодинамики в наиболее общем виде

а) $\Delta S > 0$;
б) $\Delta S = \frac{Q}{T}$;
в) $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$;
г) $\Delta S < 0$;

д) $dS = \frac{\delta Q}{T}$;

е) $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$.

54. Математическое выражение первого закона термодинамики

а) $dU = \delta Q - \delta A + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \ldots$;

б) $dU = \delta Q - \delta A$;

в) $dS = \frac{\delta Q}{T}$;

г) $TdS = dU + pdV$;

д) $\Delta U = Q - A$.

55. Изолированная система с окружающей ее средой

а) обменивается энергией, но не обменивается веществом;

б) не обменивается ни веществом, ни энергией;

в) обменивается веществом, но не обменивается энергией;

г) обменивается и энергией, и веществом.

Ответы

1. –481,8 Дж. **2.** 0; 96,9 кДж. **3.** 7419; 0 Дж. **4.** 42,6 кДж. **5.** 2909 Дж; 2078 кДж. **6.** 172,2; 2256 кДж; 2084 Дж. **7.** 754 К; –3829 Дж. **8.** $Q = \Delta U = 2593$ кДж; $\Delta H = 3630$ кДж. **9.** 4,4 кг; на 36,8 °. **10.** $A = -2{,}76$ кДж; $Q = \Delta H = -2946$ кДж; $\Delta U = -26{,}7$ кДж. **11.** 310 кПа; 1683 Дж. **12.** –831,4 Дж. **13.** –1,24 кДж. **14.** 36,7 кДж/моль. **15.** –981,4 кДж/моль. **16.** –99,6 кДж/моль. **17.** –225,2 кДж/моль. **18.** –413,4 кДж/моль. **19.** –111,3 кДж/моль. **20.** 230 кДж/моль. **21.** –137 кДж/моль. **22.** –74,8 кДж/моль; –72,41 кДж/моль. **23.** 49,3; 226,2; –631,1 кДж/моль. **24.** –853,7 кДж/моль. **25.** –45,78 кДж/моль. **26.** 2,6 кДж/моль. **27.** 70,27 Дж/(моль·К). **28.** 83,80 Дж/(моль·К). **29.** 112,4 кДж. **30.** 982 кДж. **31.** 50,93 Дж/(моль·К). **32.** 2,54 кДж. **33.** 8046 кДж. **34.** 17,5 °С. **35.** –34,86 кДж. **36.** –106,97 кДж. **37.** 1760 кДж. **38.** 281,7 кДж. **39.** 2,344 Дж/(г·К). **40.** 44,64 Дж/(моль·К). **41.** 2 м^3. **42.** 0,292 Дж/К. **43.** 145 Дж/(моль·К). **44.** 11,88 Дж/К. **45.** 288,7 Дж/К. **46.** 35,96 Дж. **47.** –109,24 кДж/моль; –108,0 кДж/моль. **48.** –209,4 кДж/моль; –206,9 кДж/моль. **49.** –340,26 кДж/моль; –337,78 кДж/моль. **50.** 249,28 Дж/моль.

2. Химическое равновесие

Химическое равновесие – один из наиболее важных разделов физической химии. Константы равновесия характеризуют степени полноты данных реакций; их определяют экспериментально или рассчитывают термодинамическим путем через термодинамические потенциалы. Для некоторых сложных реакций константы равновесия можно вычислить по константам равновесия более простых реакций, из которых составляется сложная реакция. По константам равновесия рассчитывают состав равновесных смесей, выход продуктов реакции при заданных условиях, процент превращения исходных веществ в продукты реакции, степень диссоциации распадающегося вещества и другие важные показатели производственных процессов.

Константа равновесия химической реакции, протекающей в смеси идеальных газов по уравнению

$$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD\,,$$

где a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты участвующих в реакции веществ A, B, C, D, имеет следующий вид:

$$K_P = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b}\,, \qquad (1)$$

где K_P – константа химического равновесия; P_A, P_B, P_C, P_D – равновесные парциальные давления участвующих в реакции газообразных веществ.

Формулировка *закона действующих масс*:
в состоянии равновесия отношение произведения парциальных давлений продуктов реакции в степенях, равным их стехиометрическим коэффициентам, к произведению парциальных давлений исходных веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, – величина постоянная, называемая константой равновесия.

Константа равновесия K_P зависит от природы системы и температуры. Учитывая соотношение между парциальным давлением (P_i, Па), концентрацией (C_i, моль/м^3) и молярной долей (x_i) газа i-го вида

$$P_i = C_i RT = x_i P = \frac{n_i}{\sum n_i} P\,, \qquad (2)$$

можно получить также выражения для констант равновесия химической реакции:

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b};\ K_x = \frac{x_C^c \cdot x_D^d}{x_A^a \cdot x_B^b}, \qquad (3)$$

где P – общее давление; n_i – число моль i-го компонента; Σn_i – общее число моль реагентов в равновесной газовой смеси.

Константы равновесия K_P, K_C, K_x связаны соотношением

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n} = K_x P^{\Delta n}, \qquad (4)$$

где $\Delta n = c + d - a - b$ – разность между стехиометрическими коэффициентами конечных и начальных газообразных веществ в соответствии с уравнением реакции. Константа равновесия K_x зависит от общего давления. Если $\Delta n = 0$, то

$$K_P = K_C = K_x. \qquad (5)$$

Это означает, что при $\Delta n = 0$ численные значения константы равновесия при любом способе выражения концентрации одинаковы и безразмерны. В этом случае для вычисления константы равновесия достаточно знать числа моль n_i всех веществ в состоянии равновесия в любом заданном объеме.

Для гетерогенных реакций с участием газообразных веществ и чистых твердых и жидких фаз константа равновесия K_P выражается только отношением равновесных парциальных давлений газообразных реагентов, так как активность вещества в чистой твердой или жидкой фазе (т.е. содержащей только один компонент) принимается равной единице. Например, для реакции

$$aA\ (т) + bB\ (г) \Leftrightarrow gG\ (г)$$

$$K_P = \frac{P_G^g}{P_B^b}. \qquad (6)$$

Константу равновесия химической реакции можно вычислить косвенным методом, пользуясь стандартными изменениями энергии Гиббса. Энергия Гиббса является функцией состояния и ее изменение не зависит от пути процесса, а лишь от начального и конечного состояния системы. В уравнение, связывающее стандартные изменения энергии Гиббса, подставляют известные константы равновесия

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ \qquad (7)$$

и решают его относительно неизвестной константы. Уравнение (7) называют *уравнением стандартного (нормального) сродства.*

Так как $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, то уравнение (7) можно записать в виде

$$-RT\ln K^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ .$$

Состав равновесной смеси газов вычисляют по константе равновесия и начальному нестехиометрическому составу смеси газов или, наоборот, рассчитывается константа равновесия по начальной нестехиометрической смеси газов и степени превращения.

Изменение энергии Гиббса при протекании химической реакции в газовой фазе

$$aA + bB \Leftrightarrow cC + dD$$

при постоянном давлении и постоянной температуре можно вычислить по *уравнению изотермы химической реакции*

$$\Delta G = RT\left(\ln\frac{P_C'^{c}\cdot P_D'^{d}}{P_A'^{a}\cdot P_B'^{b}} - \ln K_P\right), \qquad (8)$$

где $P_A'^{a}, P_B'^{b}, P_C'^{c}, P_D'^{d}$ – начальные (неравновесные) парциальные давления реагирующих веществ.

Уравнение изотермы химической реакции может быть записано также следующим образом (при $V = const$ и $T = const$)

$$\Delta F = RT\left(\ln\frac{C_C'^{c}\cdot C_D'^{d}}{C_A'^{a}\cdot C_B'^{b}} - \ln K_C\right), \qquad (9)$$

где $C_A'^{a}, C_B'^{b}, C_C'^{c}, C_D'^{d}$ – начальные концентрации реагирующих веществ.

По знаку ΔG и ΔF можно судить о возможности протекания данной реакции. Если согласно расчету $\Delta G_{P,T} < 0$, то реакция может протекать самопроизвольно в прямом направлении. Если $\Delta G_{P,T} > 0$, то данная реакция в прямом направлении самопроизвольно протекать не может. При $\Delta G_{P,T} = 0$ система находится в равновесии.

Приближенные данные о протекании реакции можно также получить по стандартному изменению энергии Гиббса реакции, которая определяется по уравнению

$$\Delta G_r^\circ = \sum\left(n\Delta G^\circ\right)_{\text{прод}} - \sum\left(n\Delta G^\circ\right)_{\text{исх}} . \qquad (10)$$

Влияние температуры на константу равновесия выражается *уравнениями изобары и изохоры химической реакции*:

$$\frac{d\ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}; \tag{11}$$

$$\frac{d\ln K_C}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2}. \tag{12}$$

Если допустить в первом приближении, что $\Delta H = const$ (это можно принять, если рассматривать изменение константы равновесия в небольшом температурном интервале), то тогда в интегральной форме уравнение (11) имеет вид

$$\ln K_P = -\frac{\Delta H}{RT} + const. \tag{13}$$

Интегрирование в пределах от T_1 до T_2 дает

$$\ln\frac{K_{P,2}}{K_{P,1}} = \frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}. \tag{14}$$

Уравнения (13) и (14) позволяют определить достаточно точно $K_{P,2}$ при T_2 в небольшом интервале температур $T_1 \div T_2$, если известны $K_{P,1}$ и T_1 и тепловой эффект реакции, или вычислить тепловой эффект реакции, если известны значения констант равновесия при двух температурах.

При более точном интегрировании следует учитывать, что $\Delta H = f(T)$. Эту зависимость определяют по уравнению Кирхгофа

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P dT. \tag{15}$$

Из уравнения изобары химической реакции (11) следует

$$\Delta H = RT^2 \frac{d\ln K_P}{dT}. \tag{16}$$

Таким образом, зная зависимость константы равновесия от температуры, можно по уравнению (16) вычислить тепловой эффект реакции для данной температуры.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. При 200 °С константа равновесия K_P реакции дегидрирования изопропилового спирта до ацетона

$$CH_3CHOHCH_3\ (г) \Leftrightarrow CH_3COCH_3\ (г) + H_2\ (г)$$

равна $6{,}92 \cdot 10^4$ Па. Вычислите степень превращения изопропилового спирта при 200 °С и давлении $9{,}7 \cdot 10^4$ Па, считая, что смесь подчиняется законам идеальных газов.

Решение. Обозначим степень превращения изопропилового спирта через α. Если до реакции число моль изопропилового спирта было n, то в равновесной смеси остается $n - n\alpha = n(1 - \alpha)$ моль. В результате реакции в соответствии с уравнением химической реакции должно получиться $n\alpha$ моль ацетона и $n\alpha$ моль водорода. Сумма числа моль газов в равновесной смеси равна

$$\Sigma n_i = n - n\alpha + n\alpha + n\alpha = n(1 + \alpha).$$

Парциальные давления реагирующих веществ в равновесной газовой смеси согласно уравнению (2) равны:

$$P_{CH_3CHOHCH_3} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha} P;\ P_{CH_3COCH_3} = P_{H_2} = \frac{\alpha}{1+\alpha} P.$$

По закону действия масс [формула (1)] для данной реакции константа равновесия выражается

$$K_P = \frac{P_{CH_3COCH_3} \cdot P_{H_2}}{P_{CH_3CHOHCH_3}},\ \text{Па}.$$

Подставляя найденные парциальные давления в уравнение для K_P, получаем

$$K_P = \frac{\alpha^2 P}{1-\alpha^2}$$

или

$$\alpha^2 = \frac{1}{1+\dfrac{P}{K_P}} = \frac{1}{1+\dfrac{9{,}7 \cdot 10^4}{6{,}92 \cdot 10^4}} = 0{,}416.$$

Отсюда $\alpha = 0{,}645$.

Пример 2. Обратимая реакция описывается уравнением

$$A + B \Leftrightarrow C + D.$$

Смешали по 1 моль всех веществ. После установления равновесия в смеси обнаружено 1,5 моль вещества С. Определите константу равновесия при данных условиях.

Решение. В ходе реакции

$$A + B \Leftrightarrow C + D$$

образовалось 1,5 – 1 = 0,5 моль вещества С, следовательно, в реакцию вступило по 0,5 моль А и В и образовалось 0,5 моль D. Количества веществ в смеси после установления равновесия равны:

$n(A) = 1 - 0,5 = 0,5$; $n(B) = 1 - 0,5 = 0,5$; $n(C) = 1,5$;

$n(D) = 1 + 0,5 = 1,5$ моль.

Константа равновесия равна

$$K = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{1,5 \cdot 1,5}{0,5 \cdot 0,5} = 9.$$

В данном случае (число моль исходных веществ равно числу моль продуктов реакции) константа равновесия безразмерна, вместо концентраций можно подставить количества веществ.

Пример 3. Вычислите процент разложения молекулярного хлора на атомы, если константа равновесия составляет $4,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, а исходная концентрация хлора равна 0,04 моль/л.

Решение. Разложение молекулярного хлора на атомы идет по реакции

$$Cl_2 \Leftrightarrow 2\,Cl.$$

Обозначим через x убыль концентрации Cl_2 к моменту наступления равновесия. Тогда равновесная концентрация атомов хлора равна $2x$, а молекулярного хлора – $(0,04 - x)$ моль/л. Подставим равновесные концентрации в выражение закона действующих масс и найдем x:

$$K_C = \frac{C_{Cl}^2}{C_{Cl_2}} = \frac{(2x)^2}{0,04 - x} = 4,2 \cdot 10^{-4};$$

$$4x^2 = 0,04 \cdot 4,2 \cdot 10^{-4} - 4,2 \cdot 10^{-4} x;$$

$$x^2 + 1,05 \cdot 10^{-4} - 4,1 \cdot 10^{-6} = 0;$$

$x_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (значение $x_2 \approx -1 \cdot 10^{-3}$ не имеет физического смысла).

Процент разложения молекулярного хлора на атомы составляет

$$\eta_{Cl_2} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{4 \cdot 10^{-2}} \cdot 100 = 5\ \%.$$

Рассмотрим пример на метод комбинирования реакций.

Энергия Гиббса есть функция состояния, поэтому ее изменение в процессе реакции не зависит от промежуточных стадий реакции, а определяется только природой и состоянием исходных веществ и продуктов реакции. Следовательно, при расчете ΔG° можно поступать так же, как при вычислении тепловых эффектов по закону Гесса.

Пример 4. Определите константу равновесия реакции

$$2\,FeO \Leftrightarrow 2\,Fe + O_2;\ \Delta G_x^\circ .$$

Решение. Давление кислорода над FeO при такой реакции ничтожно мало и точно измерить его не представляется возможным. Поэтому подбирают реакции с известными значениями ΔG° так, чтобы можно было определить ΔG_x°:

$$FeO\ (т) + H_2\ (г) \Leftrightarrow H_2O\ (г) + Fe\ (т),\ \Delta G_1^\circ ;$$

$$2\,H_2O\ (г) \Leftrightarrow 2\,H_2\ (г) + O_2\ (г),\ \Delta G_2^\circ .$$

Запишем первую реакцию следующим образом:

$$2\,FeO\ (т) + 2\,H_2\ (г) \Leftrightarrow 2\,H_2O\ (г) + 2\,Fe\ (т),\ 2\cdot\Delta G_1^\circ .$$

Складывая уравнения реакций, получаем

$$2\,FeO_{(т)} + 2\,H_{2(г)} + 2\,H_2O_{(г)} \Leftrightarrow 2\,H_2O_{(г)} + 2\,Fe_{(т)} + 2\,H_{2(г)} + O_{2(г)},$$

или

$$2\,FeO\ (т) \Leftrightarrow 2\,Fe\ (т) + O_2\ (г).$$

Следовательно, $\Delta G_x^\circ = 2\cdot\Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$.

Подобным образом можно комбинировать не только ΔG°, но и константы равновесия. Для приведенного выше случая

$$\Delta G_x^\circ = -RT\ln K_{P_x};\ \Delta G_1^\circ = -RT\ln K_{P_1};\ \Delta G_2^\circ = -RT\ln K_{P_2} .$$

Соответственно

$$-RT\ln K_{P_x} = -2RT\ln K_{P_1} - RT\ln K_{P_2} \text{ или } K_{P_x} = K_{P_1}^2 K_{P_2} .$$

Пример 5. При 1000 К и $1{,}013\cdot10^5$ Па из исходной смеси, содержащей 1 моль SO_2 и 0,6 моль O_2, при достижении равновесия образовалось 0,22 моль SO_3. Определите K_P для реакции $2\,SO_2 + O_2 \Leftrightarrow SO_3$.

Решение. На образование 0,22 моль SO_3 согласно уравнению реакции израсходовано 0,22 моль SO_2 и 0,11 моль кислорода. Запишем числа моль реакции:

	$2SO_2$	+	O_2	⇔	$2SO_3$
в исходной смеси	1		0,6		0
в равновесной смеси	0,78		0,49		0,22

Отсюда $\Sigma n_i = 0{,}22 + 0{,}78 + 0{,}49 = 1{,}49$ моль.

$$P_{SO_2} = x_{SO_2} P = \frac{0{,}78}{1{,}49} \cdot 1{,}013 \cdot 10^5 = 5{,}31 \cdot 10^4 \text{ Па};$$

$$P_{O_2} = x_{O_2} P = \frac{0{,}49}{1{,}49} \cdot 1{,}013 \cdot 10^5 = 3{,}22 \cdot 10^4 \text{ Па};$$

$$P_{SO_3} = x_{SO_3} P = \frac{0{,}22}{1{,}49} \cdot 1{,}013 \cdot 10^5 = 1{,}5 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Константа равновесия равна

$$K_P = \frac{P_{SO_3}^2}{P_{SO_2}^2 P_{O_2}} = \frac{\left(1{,}5 \cdot 10^4\right)^2}{\left(5{,}31 \cdot 10^4\right)^2 \cdot 3{,}32 \cdot 10^4} = 2{,}4 \cdot 10^{-4} \text{ Па}^{-1}.$$

Пример 6. Константа равновесия газофазной реакции

$$H_2(г) + I_2(г) \Leftrightarrow 2HI(г)$$

при некоторой температуре равна 40. Определите, сколько процентов водорода и йода перейдет в HI при этой температуре, если исходные концентрации этих веществ составляют $C_{I_2} = 0{,}01$ моль/л, $C_{H_2} = 0{,}03$ моль/л.

Решение. Обозначим уменьшение концентрации водорода и йода через x. Следовательно, равновесные концентрации составят $[I_2] = (0{,}01 - x)$ моль/л; $[H_2] = (0{,}03 - x)$ моль/л; $[HI] = 2x$ моль/л.

Для вычисления x подставим числовые значения равновесных концентраций в выражение для константы равновесия

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{(2x)^2}{(0{,}01 - x) \cdot (0{,}03 - x)} = 40.$$

Уравнение имеет два корня: $x_1 = 0{,}0349$ моль/л и $x_2 = 0{,}0096$ моль/л.

Из двух значений x надо выбрать то, которое соответствует условию задачи. Исходная концентрация йода равна 0,01 моль/л, следовательно, уменьшение концентрации йода не может быть равным x_1 и решением задачи будет $x_2 = 0{,}0096$ моль/л.

Таким образом, из 0,01 моль/л йода и 0,03 моль/л водорода прореагировало по 0,0096 моль/л, что составляет соответственно для йода и водорода

$$\frac{0{,}0096 \cdot 100}{0{,}01} = 96\ \%; \quad \frac{0{,}0096 \cdot 100}{0{,}03} = 32\ \%.$$

Пример 7.[1] Для реакции

$$C\ (\text{графит}) + 2\ H_2\ (г) \Leftrightarrow CH_4\ (г)$$

константа равновесия при 300 °С $K_P = 153 \cdot 10^{-5}$ Па$^{-1}$. Вычислите содержание метана в объемных процентах в равновесной смеси при 300 °С и $P = 10{,}13 \cdot 10^5$ Па.

Решение. Для рассматриваемой гетерогенной реакции

$$K_P = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2}.$$

Учитывая, что $P_{H_2} = P - P_{CH_4}$, получаем $K_P = \dfrac{P_{CH_4}}{\left(P - P_{CH_4}\right)^2}$.

Решая полученное квадратное уравнение, находим

$$P_{CH_4} = \left(P + \frac{1}{2K_P}\right) \pm \sqrt{\left(P + \frac{1}{2K_P}\right)^2 - P^2}.$$

После подстановки значений P и K_P

$$P_{CH_4} = \left(10{,}13 \cdot 10^5 + \frac{1}{2 \cdot 153 \cdot 10^{-5}}\right) - \left[\left(10{,}13 \cdot 10^5 + \frac{1}{2 \cdot 153 \cdot 10^{-5}}\right)^2 -\right.$$

$$\left. - \left(10{,}13 \cdot 10^5\right)^2\right]^{1/2} = 9{,}88 \cdot 10^5 \text{ Па},$$

$$x_{CH_4} = \frac{P_{CH_4}}{P} = \frac{9{,}88 \cdot 10^5}{10{,}13 \cdot 10^5} = 0{,}975.$$

Следовательно, в равновесной смеси содержание метана равно 97,5 % (об.).

Пример 8. Давление диссоциации NiO при 600 °С равно $5{,}3 \cdot 10^{-17}$ гПа. Определите изменение энергии Гиббса для реакции

---

[1] **Примечания.** Объемный процент (об. %) газа в смеси равен молярной доле газа, умноженной на 100. Понятия «объемный процент» и «молярный процент» идентичны (для идеальных газов) – это следствие закона Авогадро. Выходом продукта называется отношение его числа моль к общему числу моль в равновесной смеси, выраженное в процентах.

$$2\,Ni\,(т) + O_2\,(г) \Leftrightarrow 2\,NiO\,(т)$$

при этой температуре, если кислород взят под давлением $1{,}013 \cdot 10^5$ Па.

Решение.

1. Определяем константу равновесия данной реакции

$$K_P = \frac{1}{P_{O_2}}.$$

$$P_{O_2} = 5{,}3 \cdot 10^{-15}\ \text{Па, отсюда}\ K_P = \frac{1}{5{,}3 \cdot 10^{-15}}\ \text{Па}^{-1}.$$

2. Определяем изменение энергии Гиббса по уравнению (8):

$$\Delta G = 8{,}314 \cdot 873\left(\ln\frac{1}{1{,}013 \cdot 10^5} - \ln\frac{1}{5{,}3 \cdot 10^{-15}}\right) = -322{,}2\ \text{кДж};$$

$\Delta G < 0$, реакция протекает в прямом направлении.

Пример 9. Возможен ли термодинамический процесс получения анилина из хлорбензола и аммиака по уравнению

$$C_6H_5Cl\,(ж) + NH_3\,(г) \Leftrightarrow C_6H_5NH_2\,(ж) + HCl\,(г),$$

если известны стандартные изменения энергии Гиббса образования веществ, участвующих в данной реакции:

$\Delta G^\circ_{C_6H_5Cl(ж)} = 198{,}4$ кДж/моль; $\Delta G^\circ_{NH_3(г)} = -16{,}63$ кДж/моль;

$\Delta G^\circ_{C_6H_5NH_2(ж)} = 153{,}1$ кДж/моль; $\Delta G^\circ_{HCl(г)} = -95{,}28$ кДж/моль?

Решение. Вычисляем стандартное изменение энергии Гиббса реакции по уравнению (10)

$$\Delta G^\circ = \sum\left(n\Delta G^\circ\right)_{прод} - \sum\left(n\Delta G^\circ\right)_{исх} =$$

$= (153{,}1 + (-95{,}28)) - (-16{,}63 + 198{,}4) = -123{,}95$ кДж;

$\Delta G < 0$, следовательно, процесс возможен.

Пример 10. Давление диссоциации $MgCO_3$ при 813 К равно $0{,}996 \cdot 10^5$ Па, а при 843 К – $1{,}786 \cdot 10^5$ Па. Вычислите тепловой эффект реакции разложения магнезита

$$MgCO_3\,(т) \Leftrightarrow MgO\,(т) + CO_2\,(г)$$

и рассчитайте, при какой температуре давление диссоциации будет равно $1{,}013 \cdot 10^5$ Па.

Решение. Определяем ΔH из уравнения (14)

$$\Delta H = \frac{RT_1T_2 \ln \frac{K_{P,2}}{K_{P,1}}}{T_2 - T_1}$$

или

$$\Delta H = \frac{8{,}314 \cdot 813 \cdot 843 \ln \frac{1{,}786 \cdot 10^5}{0{,}996 \cdot 10^5}}{30} = 111 \text{ кДж}.$$

Определяем T_2 при давлении диссоциации $1{,}013 \cdot 10^5$ Па

$$\frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{RT_1 \ln \frac{K_{P,2}}{K_{P,1}}}{\Delta H}$$

или

$$1 - \frac{813}{T_2} = \frac{8{,}314 \cdot 813 \ln \frac{1{,}013 \cdot 10^5}{0{,}996 \cdot 10^5}}{111 \cdot 10^3} = 1{,}03 \cdot 10^{-3},$$

отсюда T_2 = 813,8 К.

Пример 11. Определите тепловой эффект реакции

$$CO + 2\,H_2 \Leftrightarrow CH_3OH\ (г), \qquad (1)$$

если известны зависимости констант равновесия от температуры для реакций:

$$2\,H_2 + CH_3COOH \Leftrightarrow 2\,CH_3OH\ (г) \qquad (2)$$

$$\lg K_{P,1} = -\frac{3149}{T} + 5{,}43\ ;\ ([K_P] = \text{атм}^{-1});$$

$$CH_3OH\ (г) + CO \Leftrightarrow CH_3COOH \qquad (3)$$

$$\lg K_{P,2} = -\frac{1835}{T} + 6{,}61\ ;\ ([K_P] = \text{атм}^{-1}).$$

Решение. Выводим для реакции (1) зависимость константы равновесия $K_{P,x}$ от температуры. Для этого складываем уравнения реакций (2) и (3). Для определения $K_{P,x}$ производим аналогичное арифметическое действие со стандартными изменениями энергии Гиббса:

для реакции (1) $\Delta G_x^\circ = -2{,}303RT\lg K_{P,x}$;

для реакции (2) $\Delta G_1^\circ = -2{,}303RT\lg K_{P,1}$;

для реакции (3) $\Delta G_2^\circ = -2{,}303RT\lg K_{P,2}$.

Отсюда $\Delta G_x^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ$, или

$$-2{,}303RT\lg K_{P,x} = -2{,}303RT\lg K_{P,1} - 2{,}303RT\lg K_{P,2},$$

после преобразований получаем

$$\lg K_{P,x} = \lg K_{P,1} + \lg K_{P,2} = -\frac{4984}{T} + 12{,}04,$$

$$\frac{d\ln K_P}{dT} = \frac{d}{dT}\left[2{,}303\left(-\frac{4984}{T} + 12{,}04\right)\right] = \frac{2{,}303 \cdot 4984}{T^2}.$$

Определяем ΔH из уравнения (11)

$\Delta H = 2{,}303 \cdot 8{,}314 \cdot 4984 = 95400$ Дж/моль = 95,4 кДж/моль.

Задачи для самостоятельного решения

1. Для реакции $H_2 + I_2 \Leftrightarrow 2\,HI$ при 717 К $K_P = 50$. 1 моль HI нагревают до 717 К. Какое количество HI при этом разложится?

2. Вычислите константу равновесия для протекающей в газовой фазе реакции H_2 (г) + I_2 (г) $\Leftrightarrow$ 2 HI (г), если известно, что при данных условиях исходные концентрации водорода и йода составляли по 0,02 моль/л, а равновесная концентрация HI была равной 0,03 моль/л.

3. Вычислите константу равновесия системы

$$N_2 + 3\,H_2 \Leftrightarrow 2\,NH_3,$$

если в состоянии равновесия при температуре Т концентрация аммиака составляет 0,4 моль/л, азота 0,03 моль/л, а водорода 0,1 моль/л.

4. Исходные концентрации оксида азота (II) и хлора в системе

$$2NO_{(г)} + Cl_2 \Leftrightarrow 2\,NOCl$$

составляют соответственно 0,5 моль/л и 0,2 моль/л. Вычислите константу равновесия системы, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20 % оксида азота (II).

5. Выразите в общем виде K_P и K_C для реакции

$$CO + 2\,H_2 \Leftrightarrow CH_3OH\ (г),$$

если при данной температуре T и общем давлении P равновесное количество метанола равно x, а начальные количества компонентов, взятых для реакции, составляют 1 моль CO и 3 моль H_2.

6. Найдите зависимость между константами равновесия реакций:

$$Fe_3O_4\ (т) + H_2 \Leftrightarrow 3\,FeO\ (т) + H_2O\ (г);$$

$$FeO\ (т) + H_2 \Leftrightarrow Fe\ (т) + H_2O\ (г);$$
$$Fe_3O_4\ (т) + 4\ H_2 \Leftrightarrow 3\ Fe\ (т) + 4\ H_2O\ (г).$$

7. Выразите в общем виде величину K_C для реакции

$$2\ SO_3 \Leftrightarrow 2\ SO_2 + O_2,$$

если диссоциации подвергаются n моль SO_3. Общий объем равновесной смеси V, а степень диссоциации SO_3 равна α.

8. Рассчитайте K_P при 727 К для реакции

$$SO_2 + NO_2 \Leftrightarrow SO_3 + NO,$$

если при данной температуре для реакции

$$2\ SO_2 + O_2 \Leftrightarrow 2\ SO_3\ K_P = 3{,}417 \cdot 10^{-5}\ Па^{-1},$$

а для реакции

$$2\ NO + O_2 \Leftrightarrow 2\ NO_2\ K_P = 5{,}926 \cdot 10^{-7}\ Па^{-1}.$$

9. Степень диссоциации водяного пара $H_2O\ (г) \Leftrightarrow H_2 + ½\ O_2$ и диоксида углерода $CO_2 \Leftrightarrow CO + ½\ O_2$ при 1500 К соответственно равны $2{,}21 \cdot 10^{-4}$ и $4{,}8 \cdot 10^{-4}$. Рассчитайте при этой температуре константу равновесия реакции $CO + H_2O\ (г) \Leftrightarrow CO_2 + H_2$.

10. Закрытый сосуд, содержащий 7,2 моль H_2 и 4,008 моль I_2, нагревался до 445 °С. При достижении равновесия образовалось 7,4 моль HI. Найдите выход HI, если исходить из 2,6 моль H_2 и 2 моль I_2.

11. Сколько моль HI образуется в системе $H_2 + I_2 \Leftrightarrow 2\ HI$ из 1 моль I_2 и 2 моль H_2, если константа равновесия при температуре 717 К равна 50?

12. Возможен ли при 25 °С термодинамический процесс

$$C_6H_6\ (ж) + Cl_2\ (г) \Leftrightarrow C_6H_5Cl\ (ж) + HCl\ (г),$$

если при этой температуре $\Delta G°(C_6H_6(ж))$=124,6 кДж/моль; $\Delta G°(HCl(г))$= –95,28 кДж/моль; $\Delta G°(C_6H_5Cl(ж))$=198,4 кДж/моль?

13. Для реакции $CH_3COOH + C_2H_5OH \Leftrightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ при 25 °С K_C= 4. В каком направлении пойдет реакция, если смешать 50 г уксусной кислоты, 27 г спирта, 37 г эфира и 54 г воды?

14. Определите, будет ли при 450 °С протекать реакция

$$N_2 + 3\ H_2 \Leftrightarrow 2\ NH_3,$$

если взять начальные концентрации азота, водорода и аммиака 5; 3 и 6 моль/л соответственно. K_C этой реакции при 450 °С равна 1,93 $(л/моль)^2$.

15. Для реакции $2\ CO_2 \Leftrightarrow 2\ CO + O_2$ $K_P = 4{,}033 \cdot 10^{-16}$ Па при 1000 К. Вычислите константу равновесия этой реакции при 2000 К, если среднее значение теплового эффекта $Q_P = 561{,}3$ кДж/моль.

16. Давление диссоциации $CaCO_3$ при температуре 1150 К равно $0{,}669 \cdot 10^5$ Па, теплота диссоциации 167,36 кДж/моль. Определите температуру, при которой давление диссоциации $CaCO_3$ равно $1{,}013 \cdot 10^5$ Па.

17. Вычислите константу равновесия реакции

$$2\ SO_2 + O_2 \Leftrightarrow 2\ SO_3 - 188{,}5\ \text{кДж}$$

при 1000 К, если при 900 К $K_P = 2{,}3 \cdot 10^{-7}$ $Па^{-1}$.

18. Вычислите K_P для реакции

$$CO\ (г) + 2\ H_2\ (г) \Leftrightarrow CH_3OH + 113{,}13\ \text{кДж}$$

при 500 К, если при 400 К $\lg K_P = -10{,}441$ ($[K_P] = Па^{-2}$).

19. В газофазной реакции $H_2 + Br_2 \Leftrightarrow 2\ HBr$ при постоянной температуре равновесная смесь газов содержит 0,4 моль/л H_2, 0,1 моль Br_2, 0,4 моль/л HBr. В сосуд, содержащий эту смесь, ввели дополнительно 0,3 моль/л Br_2 (г). Определите концентрации всех веществ в сосуде после установления нового равновесия.

20. После смешения газов A и B в газофазной реакции

$$A + B = C + D$$

устанавливается равновесие при следующих концентрациях: [A] = 0,05 моль/л, [C] = 0,02 моль/л. Константа равновесия $K_C = 4 \cdot 10^{-2}$. Найдите исходные концентрации веществ A и B.

21. K_P некоторой реакции в стандартных условиях равна 1. В каком направлении протекает реакция?

22. K_P некоторой реакции в стандартных условиях равна 10. В каком направлении протекает реакция?

23. В газофазной реакции $CO_2\ (г) + H_2 = CO + H_2O$ равновесная смесь газов содержит 0,2 моль/л CO_2; 0,1 моль/л H_2; 0,4 моль/л CO и 0,4 моль/л H_2O. В сосуд, содержащий эту смесь, ввели дополнительно 0,2 моль/л H_2. Определите концентрацию всех веществ в сосуде после установления нового равновесия.

24. Константа равновесия реакции $H_2\ (г) + I_2\ (г) = 2HI\ (г)$ при температуре 298 К равна 50. Будет ли происходить образование HI (г) при этой температуре и начальных концентрациях реагентов $C°(H_2) = 0{,}5$ моль/л, $C°(I_2) = 0{,}25$ моль/л, $C°(HI) = 5$ моль/л?

25. Константа равновесия реакции H_2 (г) + I_2 (г) = 2 HI (г) при температуре 298 К равна 50. Будет ли происходить образование HI (г) при этой температуре и начальных концентрациях реагентов $C°(H_2)$ = 1 моль/л, $C°(I_2)$ = 2 моль/л, $C°$(HI) = 10 моль/л, если газы считать идеальными?

26. Запишите соотношение между K_P и K_C для реакции

$$A + B = C,$$

где все участники реакции – идеальные газы. Приведите размерность K_P и K_C.

27. Напишите выражение для константы равновесия K_P реакции $CrCl_2$ (т) + H_2 (г) = Cr (т) + 2 HCl (г), обозначив через x число моль прореагировавшего H_2, а через P общее равновесное давление. В начальный момент исходные вещества взяты в стехиометрическом отношении, а продукты отсутствуют. Все газообразные соединения – идеальные газы.

28. Напишите выражение для константы равновесия K_P реакции $(H_2N)_2CO$ (т) + H_2O (г) = 2 NH_3 (г) + CO_2 (г), обозначив через x число моль образовавшегося CO_2, а через P общее равновесное давление. В начальный момент исходные вещества взяты в стехиометрическом отношении, а продукты отсутствуют. Все газообразные соединения – идеальные газы.

29. Напишите выражение для константы равновесия K_P реакции Fe_3O_4 (т) + H_2 (г) = 3 FeO (т) + H_2O (г), обозначив через x число моль образовавшегося водяного пара, а через P общее равновесное давление. В начальный момент исходные вещества взяты в стехиометрическом отношении, а продукты отсутствуют. Все газообразные соединения – идеальные газы.

30. Перечислите факторы, которые влияют на численное значение константы равновесия K_P.

31. Зависит ли константа равновесия K_P от концентрации реагирующих веществ? Аргументируйте свой ответ.

32. Выразите константу равновесия K_P реакции между идеальными газами A и B, взятыми в стехиометрическом отношении

$$A + B = C,$$

обозначив через x число моль образовавшегося соединения C (г), а через P – равновесное давление.

33. Выразите константу равновесия K_P реакции между идеальными газами A и B, взятыми в стехиометрическом отношении

$$2A + B = C,$$

обозначив через x число моль образовавшегося соединения С (г), а через P – равновесное давление.

34. Выразите константу равновесия K_P реакции между идеальными газами А и В, взятыми в стехиометрическом отношении

$$A + B = 3\ C,$$

обозначив через x число моль образовавшегося соединения С (г), а через P – равновесное давление.

35. Выразите константу равновесия K_P реакции между идеальными газами А и В, взятыми в стехиометрическом отношении

$$A + B = 2\ C,$$

обозначив через x число моль образовавшегося соединения С (г), а через P – равновесное давление.

36. В системе установилось равновесие $N_2 + O_2 \Leftrightarrow 2\ NO$. Равновесные концентрации N_2, O_2 и NO в системе соответственно равны 0,2; 0,1 и 0,2 моль/л. Определите исходные концентрации N_2 и O_2. В ответе укажите концентрацию азота.

37. В системе установилось равновесие $N_2 + 3\ H_2 \Leftrightarrow 2\ NH_3$. В состоянии равновесия количество аммиака в системе равно 4 моль. Определите исходную массу водорода, если известно, что к моменту установления равновесия прореагировало 80 % водорода.

38. В системе установилось равновесие $2\ SO_2 + O_2 \Leftrightarrow 2\ SO_3$. Равновесная концентрация SO_3 равна 0,1 моль/л. Определите равновесную концентрацию O_2, если известно, что к моменту установления равновесия прореагировало 40 % кислорода.

39. В сосуде смешали 4,4 г CO_2 и 0,4 г H_2. При температуре T установилось равновесие $CO_2 + H_2 \Leftrightarrow CO + H_2O$. К моменту установления равновесия прореагировало 25 % водорода. Определите выход (в %) CO.

40. Для реакции $CO + H_2O$ (г) $\Leftrightarrow CO_2 + H_2$ при 800 К $K_P = 4{,}12$. Смесь, состоящую из 20 % (мас.) и 80 % (мас.) H_2O, нагревают до 800 К. Определите равновесный состав смеси и выход водорода, если был взят 1 кг водяного пара.

41. Из смеси стехиометрических количеств водорода и азота, заключенной в сосуд вместимостью 0,001 м^3 при 400 °С, образуется 0,0385 моль NH_3. Вычислите константу равновесия K_C и K_P реакции $3\ H_2 + N_2 \Leftrightarrow 2\ NH_3$.

42. Определите равновесный состав смеси для реакции

$$CO + H_2O\ (г) \Leftrightarrow CO_2 + H_2,$$

если известно, что при 930,5 К $K_P = 1$, а до начала реакции были смешаны 3 моль CO и 4 моль H_2O.

43. Определите равновесную концентрацию водорода в системе

$$2\ HI \Leftrightarrow H_2 + I_2,$$

если исходная концентрация HI составляет 0,05 моль/л, а константа равновесия $K = 0{,}02$.

44. Сколько моль HI образуется в системе $H_2 + I_2 \Leftrightarrow 2\ HI$ из 1 моль I_2 и 2 моль H_2, если константа равновесия системы равна 50?

45. Сколько моль H_2 необходимо ввести на каждый моль I_2, чтобы в образовавшейся системе (см. задачу 44) 50 % йода превратилось в HI?

46. Взято 42,0 г N_2O_4 в объеме 0,01835 м^3 при 50 °С и 946 гПа, N_2O_4 диссоциирует по уравнению $N_2O_4 \Leftrightarrow 2\ NO_2$. Вычислите степень диссоциации и константу равновесия.

47. Для реакции $H_2 + I_2 \Leftrightarrow 2\ HI$ константа равновесия $K_P = 50$. Рассчитайте, сколько моль водорода надо взять на каждый моль йода, чтобы I_2 при 444 °С превратился на 90 % в иодид водорода.

48. При 111 °С и $1{,}013 \cdot 10^5$ Па 9,2 г N_2O_4 занимает объем 0,00607 м^3, причем устанавливается равновесие $N_2O_4 \Leftrightarrow 2\ NO_2$. Определите степень диссоциации N_2O_4, константу равновесия K_c и направление процесса в смеси, содержащей в 0,001 м^3 0,01 моль N_2O_4 и 0,5 моль NO_2.

49. Когда платина нагревается в присутствии газообразного хлора, протекает реакция

$$Pt\ (т) + Cl_2\ (г) \Leftrightarrow PtCl_2\ (г).$$

При 1000 К $\Delta G^\circ_{1000} = 58{,}6$ кДж. Каким будет парциальное давление $PtCl_2$, если давление Cl_2 равно $1{,}013 \cdot 10^5$ Па?

50. Зависимость константы равновесия от температуры для реакции

$$CO\ (г) + H_2O\ (г) \Leftrightarrow CO_2\ (г) + H_2\ (г)$$

выражается уравнением

$$\lg K_C = \frac{2116}{T} - 0{,}783 \lg T + 4{,}3 \cdot 10^{-4} T\,.$$

Рассчитайте состав равновесной газовой смеси при смешении равных объемов CO и H_2O при 1000 К, а также изменение энтальпии при этой температуре.

51. Равновесие реакции ZnO (т) + CO(г) ⇔ Zn (т) + CO_2(г), $\Delta H > 0$ сместится в сторону исходных веществ при

а) увеличении общего давления;
б) увеличении парциального давления CO_2;
в) уменьшении температуры;
г) уменьшении объема.

52. Константы равновесия, выраженные через равновесные парциальные давления, молярные доли или молярные концентрации, численно совпадают для реакций

а) H_2 (г) + I_2 (г) ⇔ 2 HI (г);
б) CH_4 (г) +H_2O (г) ⇔ CO (г) + 3 H_2 (г);
в) 2 SO_2 (г) + O_2 (г) ⇔ 2 SO_3 (г);
г) CO (г) +H_2O (г) ⇔ CO_2 (г) +H_2 (г);
д) CH_4 (г) + CO_2 (г) ⇔ 2CO (г) + 2 H_2 (г);
е) 2 NO_2 (г) ⇔ 2 NO (г) + O_2 (г);
ж) N_2 (г) + 3 H_2 (г) ⇔ 2 NH_3 (г).

53. Уравнение изотермы Вант-Гоффа для химической реакции

$$2\,SO_2\,(г) + O_2\,(г) \Leftrightarrow 2\,SO_3\,(г)$$

а) $\Delta G = RT\left(\ln\dfrac{P'^2_{SO_3}\cdot P'_{O_2}}{P'^2_{SO_2}} - \ln K_P\right)$;

б) $\Delta G = RT\left(\ln K_P - \ln\dfrac{P'^2_{SO_3}}{P'^2_{SO_2}\cdot P'_{O_2}}\right)$;

в) $\Delta G = RT\left(\ln\dfrac{P'^2_{SO_3}}{P'^2_{SO_2}\cdot P'_{O_2}} - \ln K_P\right)$;

г) $\Delta G = RT\left(\ln\dfrac{P'^2_{SO_3}}{P'^2_{SO_2}\cdot P'_{O_2}} + \ln K_P\right)$.

54. Правая часть уравнения изохоры химической реакции, соответствующая левой части $\dfrac{d\ln K_P}{dT}$,

а) $\frac{\Delta U}{RT^2}$;

б) $\frac{Q_P}{RT^2}$;

в) $\frac{\Delta H}{RT^2}$;

г) $\frac{Q_V}{RT^2}$;

д) $\frac{\Delta H(T_2 - T_1)}{RT_1T_2}$.

55. Константы равновесия K_P, K_C, K_x связаны соотношением $K_P = K_C(RT)^2 = K_xP^2$ для реакций

а) H_2 (г) + I_2 (г) ⇔ 2 HI (г);

б) CH_4 (г) +H_2O (г) ⇔ CO (г) + 3 H_2 (г);

в) 2 SO_2 (г) + O_2 (г) ⇔ 2 SO_3 (г);

г) CO (г) +H_2O (г) ⇔ CO_2 (г) +H_2 (г);

д) CH_4 (г) + CO_2 (г) ⇔ 2CO (г) + 2 H_2 (г);

е) 2 NO_2 (г) ⇔ 2 NO (г) + O_2 (г);

ж) N_2 (г) + 3 H_2 (г) ⇔ 2 NH_3 (г).

Ответы

1. 0,22 моль. **2.** 36. **3.** 5333,3 (моль/л)$^{-2}$. **4.** 0,417 моль/л. **5.** $K_P = \frac{4x(2-x)^2}{(1-x)(3-2x)P^2}$; $K_C = \frac{4x(2-x)^2(RT)^2}{(1-x)(3-2x)P^2}$. **7.** $K_C = \frac{n\alpha^3}{2V(1-\alpha)^2}$. **8.** 7,6. **9.** 0,319. **10.** 3,5 моль. **11.** 1,87 моль. **15.** 0,183 Па. **16.** 1178 К. **17.** $1{,}85 \cdot 10^{-8}$ Па. **18.** $4{,}025 \cdot 10^{-14}$ Па$^{-2}$. **19.** 0,3; 0,3; 0,6 моль/л. **20.** 0,07; 0,22 моль/л. **36.** 0,3 моль/л. **37.** 15 г. **38.** 0,075 моль/л. **39.** 16,7 %. **40.** 13,25 %. **41.** $5{,}95 \cdot 10^{-11}$ (моль/м^3)$^{-2}$; $1{,}9 \cdot 10^{-18}$ Па$^{-2}$. **42.** 24,5 % CO_2 и H_2; 18,3 % CO; 32,7 % H_2O. **43.** $5{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. **44.** 1,87 моль. **45.** 0,54 моль. **46.** 0,416; $0{,}792 \cdot 10^5$ Па. **47.** 1,548 моль. **48.** 0,93; 0,81 моль/м^3; 10,94 кДж. **49.** 88 Па. **50.** По 27,8 % H_2 и CO_2; по 22,2 % CO и H_2O, –47,27 кДж.

3. Гетерогенное равновесие

Гетерогенными химическими равновесиями называются равновесные состояния для реакций между веществами, находящимися в различных фазах.

Фаза – это совокупность гомогенных частей системы, одинаковых по физическим и химическим свойствам и отделенных от других частей системы границей раздела.

Индивидуальные химические вещества, которые могут быть выделены из системы и длительное время существовать вне ее, называются *компонентами* (или *составными частями системы*).

Если компоненты не реагируют друг с другом, то их число (n) равно числу *независимых* (т.е. достаточных для образования всех фаз системы) *компонентов* (K).

Если в системе протекают химические реакции, то число независимых компонентов меньше числа компонентов

$$K = n - r, \qquad (1)$$

где r – число химических реакций, протекающих в системе. При этом не имеет значения, какие именно вещества считать независимыми компонентами, важно их число.

Термодинамической степенью свободы (вариантностью) системы называется число параметров, которые можно независимо менять, не меняя вид и число фаз, находящихся в равновесии.

В общем случае нет никаких ограничений для числа фаз, возможных в рассматриваемой системе, но *при равновесии число сосуществующих фаз не является произвольным*. Оно определяется *правилом фаз*, сформулированным в 1876 г. Гиббсом.

Число степеней свободы (f) равно числу независимых компонентов минус число фаз (Φ), находящихся в равновесии, плюс 2 (число переменных, определяющих состояние системы; обычно это температура и давление; возможны случаи, когда число таких переменных будет другим)

$$f = K - \Phi + 2. \qquad (2)$$

Число степеней свободы в равновесных системах показывает число переменных (T, P, концентраций и др.), которые до определенного предела можно изменять, не меняя вид и число фаз, находящихся в равновесии.

Равновесие чистого вещества со своим насыщенным паром – простейший тип гетерогенного равновесия с участием газовой фазы.

Давлением насыщенного пара называется равновесное давление пара при постоянной температуре в условиях равенства скорости испарения и скорости конденсации.

Уравнение Клапейрона – Клаузиуса описывает переход чистых веществ из одного агрегатного состояния в другое, например, плавление, испарение жидкости, возгонка твердого тела, кипение жидкости, переход твердого тела из одной аллотропной модификации в другую

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \tag{3}$$

где $\frac{dP}{dT}$ – изменение давления пара в зависимости от изменения температуры при равновесии сосуществующих фаз; ΔH – теплота фазового перехода; T – абсолютная температура фазового перехода; $\Delta V = V_2 - V_1$ – изменение объема при фазовом переходе.

Для процессов плавления и аллотропных переходов уравнение Клапейрона – Клаузиуса можно представить в виде

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}, \tag{4}$$

где $\frac{dT}{dP}$ характеризует изменение температуры фазового перехода с изменением давления. В интегральной форме уравнение (4) имеет вид

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} \approx \frac{T\Delta V}{\Delta H}. \tag{5}$$

Для процессов испарения и возгонки объемом конденсированной фазы можно пренебречь по сравнению с объемом насыщенного пара. Считая, что пар подчиняется законам идеальных газов, можно рассчитать его объем по уравнению Менделеева – Клапейрона, тогда выражение (3) принимает вид

$$\frac{d\ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \tag{6}$$

где ΔH – молярная теплота парообразования или возгонки, которая считается постоянной в данном температурном интервале.

В интегральной форме уравнение (6) принимает вид

$$\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right). \qquad (7)$$

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Определите наибольшее число фаз, которые могут находиться в равновесии в системе, состоящей из сахара и воды.

Решение. Из уравнения (2) число фаз, находящихся в равновесии

$$\Phi = K + 2 - f = 2 + 2 - 0 = 4.$$

Пример 2. При сплавлении солей KCl и $NaNO_3$ протекает реакция

$$KCl + NaNO_3 \Leftrightarrow KNO_3 + NaCl.$$

Определите число степеней свободы, если жидкий расплав находится в равновесии с кристаллами $NaNO_3$.

Решение. Число независимых компонентов находим по формуле (1)

$$K = 4 - 1 = 3.$$

Φ = 2 (жидкий расплав и кристаллы $NaNO_3$). Соли KCl, $NaNO_3$, KNO_3 и NaCl нелетучи, поэтому можно считать систему конденсированной; для таких систем фактор давления не учитывают (оно фактически не влияет на такие системы) и правило фаз записывается в виде

$$\Phi = K + 1 - f = 3 + 1 - 2 = 2.$$

Система двухвариантна.

Пример 3. Температура кипения ртути при нормальном атмосферном давлении 357 °С. Удельная теплота парообразования 283,2 Дж/г. Определите изменение упругости пара ртути при изменении температуры на 1 ° вблизи температуры кипения ртути при нормальном атмосферном давлении.

Решение. Используем формулу (6); из нее следует

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT^2} = \frac{\Delta H_{уд} \cdot M \cdot P}{RT^2}.$$

M(Hg) = 200,6 г/моль; T = 357 + 273 = 630 К; P = 101325 Па.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{283{,}2 \cdot 200{,}6 \cdot 101325}{8{,}314 \cdot 630^2} = 1744\ \frac{\text{Па}}{\text{К}}.$$

Пример 4. Удельная теплота плавления нафталина при его нормальной температуре плавлении 80 °С равна 149,25 Дж/г. Разность удельных объемов в жидком и твердом состояниях при температуре плавления 0,146 $см^3$/г. Определите изменение температуры плавле-

ния нафталина при увеличении давления в 100 раз по сравнению с нормальным атмосферным давлением.

Решение. Используем уравнение (4), взяв все величины в СИ (ΔV в м^3/кг, ΔH в Дж/кг),

$$\frac{dT}{dP} = \frac{353 \cdot 0{,}146 \cdot 10^{-3}}{149{,}25 \cdot 10^3} = 3{,}453 \cdot 10^{-7}\ \frac{\text{К}}{\text{Па}}.$$

Изменение температуры плавления $\Delta T_{пл}$ при увеличении давления в 100 раз по сравнению с нормальным атмосферным давлением (т.е. при $1{,}013 \cdot 10^7$ Па) равно

$$\Delta T = P \cdot \frac{dT}{dP} = 1{,}013 \cdot 10^7 \cdot 3{,}453 \cdot 10^{-7} = 3{,}5\ \text{К}.$$

Пример 5. Какая масса сероуглерода будет извлечена, если через него пропустить 0,005 м^3 воздуха при давлении $0{,}947 \cdot 10^5$ Па? ΔH при 40 °С составляет 355,8 Дж/г.

Решение. Из справочника $t_{кип}(CS_2) = 46{,}5$ °С при $P = 101{,}325$ кПа.

Используя соотношение (7), вычислим давление насыщенного пара сероуглерода при 40 °С

$$\ln P_1 = \ln P_2 - \frac{\Delta H_{уд} \cdot M}{R} \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}.$$

$M(CS_2) = 76$ г/моль.

$$\ln P_1 = \ln 101325 - \frac{355{,}8 \cdot 76 \cdot 6{,}5}{8{,}314 \cdot 313 \cdot 319{,}5} = 11{,}31,$$

отсюда $P_1 = 0{,}82 \cdot 10^5$ Па.

При общем давлении $0{,}947 \cdot 10^5$ Па давление воздуха равно $0{,}947 \cdot 10^5 - 0{,}82 \cdot 10^5 = 0{,}127 \cdot 10^5$ Па.

Применяя закон Бойля – Мариотта, находим объем смеси газов

$$P_1 V_1 = P_2 V_2;$$

$$0{,}005 \cdot 0{,}947 \cdot 10^5 = V \cdot 0{,}127 \cdot 10^5;\ V = 0{,}0373\ \text{м}^3.$$

Количество паров CS_2 рассчитываем по уравнению Менделеева – Клапейрона

$$n = \frac{P_1 V}{RT} = \frac{0{,}82 \cdot 10^5 \cdot 0{,}0373}{8{,}314 \cdot 313} = 1{,}17\ \text{моль}.$$

$$m_{CS_2} = n \cdot M_{CS_2} = 1{,}17 \cdot 76 = 88{,}92\ \text{г}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Пользуясь правилом фаз, найдите число степеней свободы, которыми обладает система, состоящая из смеси , NH_4Cl, NH_3 и HCl при очень низкой температуре.

2. Вычислите максимальное число степеней свободы и максимальное число фаз, находящихся в равновесии в однокомпонентной и двухкомпонентной системах.

3. Чему равны наибольшее число степеней свободы и число фаз, находящихся в равновесии в трехкомпонентной системе?

4. Скрытая теплота плавления воска при 52,7 °С и давлении $1{,}013 \cdot 10^5$ Па равна 147,9 кДж/г. Прирост удельного объема при плавлении составляет $0{,}125 \cdot 10^{-3}$ $м^3$/кг. Определите температуру плавления при давлении $20{,}26 \cdot 10^5$ Па.

5. Скрытая теплота плавления нафталина при температуре плавления 352,9 К равна 19,08 кДж/кмоль. Изменение температуры плавления при увеличении давления на 1 Па $dT/dP = 0{,}0346 \cdot 10^{-5}$ К/Па. Определите разность удельных объемов в жидком и твердом состоянии.

6. Найдите число степеней свободы при затвердевании расплавленного чистого металла, сплава из двух металлов, образующих одну кристаллическую структуру и сплава из двух металлов, образующих две кристаллические структуры.

7. Вычислите число степеней свободы, которыми обладает система, состоящая из: а) раствора KNO_3 и $NaNO_3$ в присутствии кристаллов обеих солей и паров воды; б) раствора обеих солей в присутствии льда, кристаллов KNO_3, $NaNO_3$ и паров воды; в) раствора обеих солей в присутствии льда и паров воды.

8. Рассчитайте число степеней свободы равновесных систем, образованных сульфатом меди: 1) ненасыщенный раствор $CuSO_4$, H_2O (г); 2) раствор, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (к), H_2O (г); 3) раствор, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (к); 4) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (к), $CuSO_4 \cdot H_2O$ (к), H_2O (г); 5) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (к), H_2O (г); 6) раствор, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (к), $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ (к), H_2O (г).

9. В производстве серной кислоты известна реакция получения нитрозилсерной кислоты ($NOHSO_4$) по схеме

$$N_2O_3\ (г) + 2\ H_2SO_4\ (75\ \%\text{-ный р-р}) = 2\ NOHSO_4\ (р\text{-}р) + H_2O\ (ж).$$

Примените к системе правило фаз.

10. Карбид кальция получают по уравнению

$$CaO\ (т) + 3\ C \Leftrightarrow CaC_2\ (т) + CO.$$

Определите фазовый состав и число степеней свободы системы.

11. Определите фазовый состав и число степеней свободы системы $CaC_2\ (т) + 2\ H_2O\ (ж) = C_2H_2\ (г) + Ca(OH)_2\ (т)$.

12. Какое максимальное число фаз может иметь сплав, состоящий из свинца, олова и висмута?

13. Какое максимальное число фаз может иметь система, состоящая из раствора хлористого кальция, хлористого стронция и хлористого бария в воде?

14. Из жидкого расплава свинца и сурьмы частично выпали кристаллы сурьмы. Сколько степеней свободы имеет такая система?

15. Возможно ли существование однокомпонентной системы, состоящей из четырех фаз?

16. Возможно ли существование пяти фаз в двухкомпонентной и трехкомпонентной системе?

17. Временная жесткость воды связана с наличием в ней растворимых солей $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$. При кипячении воды соли выпадают в осадок, при этом протекают реакции:

$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3\ (т) + CO_2\ (г) + H_2O\ (ж);$$

$$2\ Mg(HCO_3)_2 = Mg_2CO_3(OH)_2\ (т) + 3\ CO_2\ (г) + H_2O\ (ж).$$

Определите фазовый состав системы, число независимых компонентов и число степеней свободы.

18. Методы очистки газов от сернистых соединений основаны на реакциях:

$$2\ H_2S\ (г) + 2\ Fe(OH)_3\ (т) = Fe_2S_3\ (т) + 6\ H_2O\ (г);$$

$$2\ Fe_2S_3\ (т) + 3\ O_2\ (г) + 6\ H_2O\ (г) = 4\ Fe(OH)_3\ (т) + 6\ S\ (т).$$

Определите в этой системе число фаз, число независимых компонентов и число степеней свободы.

19. При очистке воздуха активированным углем при 40 °С протекают реакции:

$$2\ H_2S\ (г) + O_2\ (г) = 2\ H_2O\ (ж) + S_2\ (г);$$

$$CS_2\ (г) + O_2\ (г) = CO_2\ (г) + 2\ S\ (т).$$

Примените к этой системе правило фаз.

20. Приведенные равновесия при 500 °С смещены вправо:

$$COS\ (г) + H_2O\ (г) = CO_2\ (г) + H_2S\ (г);$$

$$CS_2\ (г) + 2\ H_2O\ (г) = CO_2\ (г) + 2\ H_2S\ (г).$$

Примените правило фаз.

21. При 500 – 600 °С в системе, состоящей из железа, его оксидов и кислорода, возможно сосуществование равновесий:

$2\ Fe_3O_4\ (т) \Leftrightarrow 6\ FeO\ (т) + O_2\ (г)$;

$Fe_3O_4\ (т) \Leftrightarrow 3\ Fe\ (т) + 2\ O_2\ (г)$;

$2\ FeO\ (т) \Leftrightarrow 2\ Fe\ (т) + O_2\ (г)$.

Примените к данной системе правило фаз.

22. В процессах водоочистки большую роль играет коагулирование коллоидных примесей, при этом протекает реакция

$Al_2(SO_4)_{3(aq)} + 3\ Ca(HCO_3)_{2(aq)} = 3\ CaSO_{4(т)} + 6\ CO_{2(г)} + 2\ Al(OH)_{3(т)}$.

Определите фазовый состав и число степеней свободы системы.

23. Примените правило фаз к системе

$NaCl\ (aq) + CO_2\ (г) + NH_3\ (г) + H_2O\ (ж) = NaHCO_3\ (т) + NH_4Cl\ (aq)$.

24. Фосфор получают восстановлением и возгонкой его в электрической печи из шихты, содержащей фосфорнокислый кальций (апатит или фосфорит), кокс и песок. Процесс протекает по уравнению

$2\ Ca_3(PO_4)_{2(т)} + 10\ C_{(т)} + 6\ SiO_{2(т)} = P_{4(г)} + 10\ CO_{(г)} + 6\ CaSiO_{3(т)}$.

Определите число фаз, число независимых компонентов и число степеней свободы этой системы.

25. Определите число степеней свободы в системе лед ⇔ вода ⇔ пар.

26. Определите вариантность системы, состоящей из раствора K_2SO_4 и Na_2SO_4 в воде, в присутствии паров воды и кристаллов обеих солей.

27. В стеклоплавильных печах протекают реакции:

$MgCO_3\ (т) + SiO_2\ (т) = MgSiO_3\ (т) + CO_2\ (г)$ (450 – 700 °С);

$Na_2CO_3\ (т) + SiO_2\ (т) = Na_2SiO_3\ (т) + CO_2\ (г)$ (800 – 900 °С);

$MgO\ (т) + SiO_2\ (т) = MgSiO_3\ (т)$ (980 – 1150 °С).

Примените правило фаз к каждой реакции в отдельности.

28. В керамическом производстве при разных температурах протекают реакции:

$MgCO_3\ (т) = MgO\ (т) + CO_2\ (г)$ (400 – 600 °С);

$2\ CaSO_4\ (т) = 2\ CaO\ (т) + 2\ SO_2\ (г) + O_2\ (г)$ (850 – 1100 °С);

$CaCO_3\ (т) = CaO\ (т) + CO_2\ (г)$ (850 – 9200 °С);

$Na_2SO_{4(т)} + 2\ C_{(т)} + CaCO_{3(т)} = Na_2CO_{3(т)} + CaS_{(т)} + 2\ CO_{2(г)}$ (1000 °С);

$Fe_2O_3\ (т) + C\ (т) = 2\ FeO\ (т) + CO\ (г)$ (1100 °С).

Примените правило фаз к каждой реакции в отдельности.

29. Кремний получают разложением силанов при 400 – 500 °С:

SiH_4 (т) = Si (т) + 2 H_2 (г);

Si_2H_6 (т) = 2 Si (т) + 3 H_2 (г).

Примените правило фаз к суммарной реакции в указанном интервале температур.

30. Определите вариантность системы, состоящей из раствора K_2SO_4 и NaCl в воде, в присутствии паров воды и кристаллов обеих солей.

31. Цианамид кальция получают нагреванием в печи карбида кальция в атмосфере азота по реакции

$$CaC_2 \text{ (т)} + N_2 \Leftrightarrow CaCN_2 \text{ (т)} + C.$$

Определите фазовый состав и число степеней свободы системы.

32. Карбид кремния получают нагревание до 2000 °С смеси пека и угля

$$SiO_2 \text{ (т)} + 3\ C \text{ (т)} = SiC \text{ (т)} + 2\ CO \text{ (г)} + 510{,}7 \text{ кДж/моль}.$$

Определите фазовый состав и число степеней свободы системы.

33. Фосфор получают по реакции

$$2\ Ca_3(PO_4)_2 \text{ (т)} + 10\ C \text{ (т)} = 6\ CaO \text{ (т)} + P_4 \text{ (г)} + 10\ CO \text{ (г)},$$

которая протекает при 1 атм и 1385 °С с поглощением большого количества тепла (ΔH = 3507 Дж). Определите фазовый состав и число степеней свободы системы.

34. Давление паров йода при температуре 90 °С 3572,40 Па, а при 100 °С 6065,15 Па. Определите давление паров йода при 115 °С.

35. Давление паров расплавленного цинка при 720,4 °С 10853,3 Па, а при 836 °С 47481,5 Па. Определите среднюю теплоту испарения цинка в заданном интервале температур.

36. Давление паров жидкого аммиака при –10 °С $2{,}907 \cdot 10^5$ Па, а при 0 °С $4{,}293 \cdot 10^5$ Па. Определите давление паров жидкого аммиака при –5 °С.

37. Давление насыщенных паров ртути при 90 °С 20,91 Па, а при 100 °С 36,16 Па. Определите теплоту испарения 10 кг ртути в указанном интервале температур и давление насыщенных паров ртути при 106 °С.

38. Вычислите давление насыщенных паров сероуглерода при –10 °С, если давление пара при 0 °С 16929 Па. Скрытая теплота парообразования сероуглерода 363,3 Дж/г.

39. Температура плавления свинца 327,4 °С, разность молярных объемов свинца в жидком и твердом состояниях 0,66 $см^3$/моль. Скрытая теплота плавления свинца 23,04 Дж/г. Определите изменение температуры плавления при давлении, превышающем нормальное в 10 раз.

40. Температура плавления висмута 271 °С. Разность молярных объемов висмута в жидком и твердом состояниях 0,72 $см^3$/моль. При какой температуре висмут расплавится под давлением $1{,}013 \cdot 10^9$ Па? Удельная теплота плавления висмута 54,47 Дж/г.

41. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса описывает зависимость равновесного давления от температуры для системы

а) однокомпонентной однофазной;
б) однокомпонентной двухфазной;
в) двухкомпонентной однофазной;
г) двухкомпонентной двухфазной;
д) двухкомпонентной трехфазной.

42. Находящаяся в состоянии равновесия система

$$NH_4HCO_3\,(т) = NH_3\,(г) + CO_2\,(г) + H_2O\,(ж)$$

а) гомогенная однофазная;
б) гетерогенная двухфазная;
в) гетерогенная однофазная;
г) гомогенная двухфазная;
д) гетерогенная трехфазная;
е) гетерогенная четырехфазная.

43. Число степеней свободы системы, состоящей из K независимых компонентов и $Ф$ фаз, на которую из внешних условий влияют только давление и температура

а) $К + Ф + 2$;
б) $К + Ф - 2$;
в) $К - Ф + 2$;
г) $К - Ф - 2$;
д) $К - Ф + 2$;
е) $К - Ф - 2$.

44. Число независимых компонентов в равновесной системе

$$N_2\,(г) + 2\,H_2\,(г) = 2\,NH_3\,(г)$$

а) 1;
б) 2;
в) 3;
г) 4;
д) 5;
е) 6.

45. Наибольшее число различных фаз, которые могут сосуществовать в равновесии в двухкомпонентной гетерогенной системе, на которую из внешних условий влияют только температура и давление

а) 1;
б) 2;
в) 3;
г) 4;
д) 5;
е) 6.

Ответы

1. $f = 2$. **3.** $f = 4$, $\Phi = 5$. **4.** 53,23 °С. **5.** $0{,}416 \cdot 10^{-3}$ м^3/кг. **6.** 0; 1; 0. **34.** 12760 Па. **35.** 116,9 кДж/моль. **36.** $3{,}546 \cdot 10^5$ Па. **37.** 3075 кДж; 49,55 Па. **38.** 10650 Па. **39.** На 0,0841 °. **40.** 267,5 °С.

4. Растворы

Растворы имеют огромное значение в природе, технике и быту. Многие химические реакции протекают в растворах. Растения усваивают вещества в виде растворов. Усвоение пищи связано с переводом питательных веществ в раствор. Все природные воды, а также физиологические жидкости – кровь, лимфа и др. – являются растворами.

Растворы – это гомогенные системы, состоящие из двух и более компонентов и продуктов их взаимодействия.

Растворы могут быть газовыми, жидкими и твердыми. С точки зрения термодинамики компоненты раствора равноценны, но на практике часто используют понятия растворитель и растворенные вещества. Обычно растворителем называют компонент, находящийся в избытке или являющийся жидкостью. От химических соединений растворы отличаются тем, что их состав в определенных границах может изменяться непрерывно. Важнейшей характеристикой раствора является его состав, который выражается как количество

растворенного вещества, отнесенное к определенному количеству раствора или растворителя, либо к определенному объему раствора.

Молярная концентрация – это отношение количества растворенного вещества к объему раствора; ее размерность моль/л.

Молярная доля компонента – это отношение числа моль данного компонента к числу моль раствора.

Моляльная концентрация – это количество вещества, приходящееся на 1000 г растворителя.

Другие виды выражения состава раствора в теории растворов используются реже.

Пересчет концентрации для двухкомпонентных растворов можно осуществить с помощью следующих уравнений:

$$x_2 = \frac{n_2}{\sum n_i} = \frac{M_1 m_2}{1 + M_1 m_2} = \frac{M_2 C_2}{\rho - C_2(M_2 - M_1)}; \qquad (1)$$

$$m_2 = \frac{x_2}{M_1(1 - x_2)} = \frac{n_2}{g} = \frac{C_2}{\rho - M_2 C_2}; \qquad (2)$$

$$C_2 = \frac{\rho x_2}{M_1 + x_2(M_2 - M_1)} = \frac{\rho m_2}{1 + M_2 m_2} = \frac{n_2}{V}, \qquad (3)$$

где x_2 – молярная доля компонента 2; m_2 – моляльная концентрация, моль/1 кг растворителя; C_2 – молярная концентрация, моль/л; n_i и n_2 – число моль первого и второго компонентов; M_1 и M_2 – молярные массы первого и второго компонентов, соответственно; индекс 1 относится к растворителю; индекс 2 – к растворенному веществу, г/моль; ρ – плотность раствора, г/л; g – масса растворителя, кг; V – объем раствора, л.

Наиболее простые закономерности известны для идеальных растворов и бесконечно разбавленных растворов.

Идеальным называется раствор, в котором силы взаимодействия между молекулами разных видов ($F_{A\text{-}B}$) равны силам взаимодействия между молекулами одного вида ($F_{A\text{-}A}$ и $F_{B\text{-}B}$).

Идеальные растворы могут образовываться из веществ, молекулы которых сходны по полярности, строению, химическому составу, например бензол и толуол и др.

Смешение таких веществ происходит без поглощения или выделения теплоты ($\Delta H = 0$) и без изменения объема ($\Delta V = 0$), т.е. так, что объем полученного раствора равен сумме объемов компонентов.

При образовании идеального раствора из n_1 и n_2 моль компонентов 1 и 2

$$\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2),\ \Delta G = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2),$$

где x – молярная доля (индекс 1 относится к растворителю, 2 – растворенному веществу).

Предельно разбавленным называется раствор, в котором концентрация растворенного вещества бесконечно мала.

Поведение идеального раствора зависит только от концентрации компонентов и температуры.

Коллигативные свойства – это свойства, которые зависят только от количества частиц растворенного вещества, но не от его природы. К ним относятся: понижение давления пара над раствором, повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, осмотическое давление.

Парциальное давление пара любого компонента (P_i) идеального раствора связано с концентрацией зависимостью

$$P_i = P_i^{\circ} x_i^{ж}, \qquad (4)$$

где P_i° – давление пара i-го компонента в чистом виде; $x_i^{ж}$ – молярная доля i-го компонента в растворе.

Уравнение является выражением *закона Рауля*:
при постоянной температуре равновесное парциальное давление пара каждого компонента равно давлению насыщенного пара этого компонента в чистом виде при данной температуре, умноженному на его молярную долю в растворе.

Иногда закон Рауля формулируют в другой форме:
относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества.

Математически это можно записать в виде

$$\frac{P_1^{\circ} - P_1}{P_1^{\circ}} = \frac{\Delta P}{P_1^{\circ}} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2, \qquad (5)$$

где P_1° – давление пара над чистым растворителем; P_1 – давление пара растворителя над раствором данной концентрации; $\frac{\Delta P}{P_1^{\circ}}$ – относительное понижение давления пара растворителя; n_2 – число моль растворенного вещества; n_1 – число моль растворителя; x_2 – молярная доля растворенного вещества.

При диссоциации или ассоциации молекул растворенного вещества, в случае, если раствор очень разбавлен, n_2 во всех случаях заменяется произведением in_2 и закон Рауля принимает вид

$$\frac{\Delta P}{P_1^\circ} = \frac{in_2}{n_1 + in_2} \approx \frac{in_2}{n_1}. \qquad (6)$$

Число i (коэффициент Вант-Гоффа) показывает, во сколько раз возросло число моль вследствие диссоциации (или уменьшилось вследствие ассоциации)

$$i = \frac{\text{общее число моль в состоянии диссоциации}}{\text{общее число моль до диссоциации}}. \qquad (7)$$

Величина i связана со степенью диссоциации α

$$i = 1 + \alpha(k - 1), \qquad (8)$$

где k – число молекул или ионов, на которые распадается одна молекула исходного вещества.

Температура кипения разбавленного раствора ($T_к$), содержащего нелетучее растворенное вещество, выше температуры кипения растворителя ($T_к^\circ$). Повышение температуры кипения пропорционально концентрации растворенного вещества

$$\begin{aligned} \Delta T_к &= K_э m, \\ \Delta T_к &= iK_э m, \end{aligned} \qquad (9)$$

где $\Delta T_к = T_к - T_к^\circ$ – повышение температуры кипения; m – моляльная концентрация раствора; $K_э$ – постоянная величина, называемая эбулиоскопической константой; i – коэффициент Вант-Гоффа.

Величина $K_э$ зависит только от природы растворителя и может быть определена из уравнения

$$K_э = \frac{R\left(T_к^\circ\right)^2}{1000 L_{исп}}, \qquad (10)$$

где $T_к^\circ$ – температура кипения чистого растворителя, К; $L_{исп}$ – удельная теплота испарения растворителя, Дж/г.

Измеряя повышение температуры кипения раствора, можно определить молярную массу растворенного вещества по уравнению

$$M_2 = \frac{1000K_к g_2}{g_1 \Delta T_к}, \qquad (11)$$

где M_2 – молярная масса растворенного вещества; g_2 – масса растворенного вещества; g_1 – масса растворителя.

Если растворенное вещество и растворитель не образуют твердого раствора, то температура замерзания твердого раствора ($T_з$) ниже температуры замерзания растворителя ($T_з^\circ$). Для понижения температуры замерзания справедливы следующие соотношения

$$\begin{aligned} \Delta T_з &= K_к m, \\ \Delta T_з &= iK_к m, \end{aligned} \qquad (12)$$

$$K_к = \frac{R\left(T_з^\circ\right)^2}{1000L_{пл}}, \quad M_2 = \frac{1000K_к g_2}{g_1 \Delta T_з}, \qquad (13)$$

где $\Delta T_з = T_з^\circ - T_з$ – понижение температуры замерзания; $K_к$ – криоскопическая константа растворителя; $T_з^\circ$ – температура замерзания чистого растворителя; $L_{пл}$ – удельная теплота плавления растворителя, Дж/г.

Осмотическое давление растворенного вещества равно гидростатическому давлению, достаточному, чтобы прекратить проникновение чистого растворителя в раствор через разделяющую их полупроницаемую перегородку.

Для разбавленных растворов справедлив *закон Вант-Гоффа*, согласно которому осмотическое давление равно такому давлению газа, которое оказывало бы растворенное вещество, находясь в идеальном газообразном состоянии и занимая объем, равный объему раствора, при той же температуре.

$$\begin{aligned} \pi &= CRT, \\ \pi &= iCRT, \end{aligned} \qquad (14)$$

где π – осмотическое давление, Па; C – молярная концентрация раствора, моль/м^3; i – коэффициент Вант-Гоффа.

Пользуясь законом Рауля, можно получить зависимость давления насыщенного пара над идеальным раствором от состава раствора, из которой следует, что составы жидкости и равновесного с ней пара в идеальных растворах не совпадают. Они одинаковы лишь тогда, когда давления насыщенного пара над чистыми компонента-

ми одинаковы. Этот факт отражен в *первом законе Коновалова*: насыщенный пар по сравнению с равновесным раствором относительно богаче тем компонентом, добавление которого к системе повышает общее давление пара.

Таким образом, пар, равновесный с жидкостью, обогащен более летучим компонентом, т.е. тем, который в чистом состоянии имеет более низкую температуру кипения. На различиях в составах раствора и равновесного с ним пара основан метод разделения смесей – *ректификация*.

В реальных системах возможны значительные отклонения на кривой зависимости давления пара над раствором от состава раствора и могут появляться точки экстремума: давление пара становится большим, чем давления насыщенного пара в чистом виде для каждого из компонентов или, соответственно, меньшим.

В точках, соответствующих максимуму или минимуму, состав пара совпадает с составом жидкости – это *второй закон Коновалова*.

Смеси, в которых совпадает состав жидкости и состав пара, называются *азеотропными*. Такие смеси путем перегонки разделить на чистые компоненты нельзя.

Распределение вещества в двух несмешивающихся растворителях. Если к смеси двух несмешивающихся или ограниченно растворимых друг в друге жидкостей прибавить некоторое количество вещества распределяемого в обоих жидкостях, то оно распределяется между обоими слоями в определенном соотношении. При постоянной температуре отношение концентраций распределяемого вещества в двух фазах – величина постоянная

$$\frac{C_1}{C_2} = K\,. \qquad (15)$$

Для достаточно концентрированных растворов вместо концентраций следует использовать активность

$$\frac{a_1}{a_2} = K\,. \qquad (16)$$

В некоторых системах распределяющееся вещество вследствие диссоциации или ассоциации его молекул обладает неодинаковой величиной частиц в разных растворителях. В таких случаях закон распределения записывается в виде

$$\frac{C_1^n}{C_2} = K, \qquad (17)$$

где $n = \frac{M''}{M'}$; M' – средняя молярная масса распределяющегося вещества в первой фазе; M'' – средняя молярная масса распределяющегося вещества во второй фазе.

Величина K в уравнениях (15–17) зависит от природы системы, температуры и от способа выражения концентрации. Эти уравнения – математическое выражение *закона Нернста – Шилова*:

распределение каждого из растворенных веществ между двумя фазами при постоянной температуре определяется индивидуальным коэффициентом распределения, величина которого не зависит от присутствия других веществ.

Растворенное вещество можно извлечь из раствора, добавляя к нему другой растворитель, не смешивающийся с первым. Полнота извлечения (экстрагирования) будет гораздо большей, если раствор обрабатывать многократно малыми порциями растворителя, отделяя всякий раз полученный экстракт от первоначального раствора, чем при однократной обработке раствора сразу большой порцией растворителя.

Чем больше коэффициент распределения в пользу второго растворителя, тем эффективнее можно извлечь из раствора растворенное вещество.

Экстракцией называется физический процесс разделения гомогенной смеси (раствора) двух или более веществ на ее компоненты с помощью вспомогательного растворителя (экстрагента), добавление которого вызывает расслаивание раствора.

Общая масса вещества (g), извлеченного при экстрагировании из водного раствора, равна

$$g = g_0 - g_n = g_0\left[1 - \left(\frac{KV_1}{KV_1 + V_2}\right)^n\right], \qquad (18)$$

где g_0 – начальная масса вещества в водном растворе; g_n – масса неизвлеченного вещества в водном растворе после n-ого экстрагирования; n – число экстракций; V_1 – объем раствора; V_2 – объем экстрагента (вещества, с помощью которого происходит извлечение); K – коэффициент распределения.

Электрохимия – наука, изучающая взаимосвязь химических и электрических явлений. Можно выделить два больших раздела электрохимии: учение об электропроводности растворов электролитов и учение об электродвижущих силах (ЭДС).

Вещества, подвергающиеся при взаимодействии с растворителем диссоциации на ионы и сообщающие раствору способность проводить электрический ток, называются электролитами.

Из опыта известно, что все растворы электролитов обнаруживают отклонения от законов разбавленных растворов. При введении изотонического коэффициента в уравнения, описывающие коллигативные свойства растворов, получают возможность адекватного количественного описания растворов электролитов. (Например, $\pi = iCRT$ или $\Delta T_з = iK_к m$.)

Оценка полноты диссоциации слабого электролита – степень диссоциации α. Диссоциация сильного электролита теоретически идет на 100 %, то есть $\alpha = 1$, но практически существуют помехи, например, ассоциация ионов в молекулы, и α лишь близка к 1. Для сильных электролитов часто используют понятие «кажущаяся степень диссоциации».

Для слабых электролитов применим закон действующих масс. Для бинарного электролита $AB \Leftrightarrow A^+ + B^-$ справедливо

$$K_д = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V}, \qquad (19)$$

где C – начальная концентрация недиссоциированных молекул AB, моль/л; $V = \frac{1}{C}$ – разведение раствора, л/моль.

Соотношение (19) – *закон разведения Оствальда*. $K_д$ – константа диссоциации – как всякая константа равновесия зависит только от природы системы и температуры.

Способность растворов электролитов проводить электрический ток называется *электрической проводимостью* (L). Электрическая проводимость – величина, обратная сопротивлению (R).

$$L = \frac{1}{R} = \kappa \frac{S}{l}, \qquad (20)$$

где S – площадь поперечного сечения проводника, м^2; l – его длина, м; κ – удельная электрическая проводимость, [κ] = Ом$^{-1}$·м$^{-1}$ = См/м. (1 Ом$^{-1}$ = 1 См, См – Сименс).

Для изучения поведения ионов в растворе удобно пользоваться молярной электрической проводимостью (λ). Она характеризует проводящую способность всех ионов.

Между молярной и удельной электрическими проводимостями имеется соотношение

$$\lambda = \frac{\kappa}{C} = \kappa V , \qquad (21)$$

где λ – молярная электрическая проводимость, См·м^2/моль; κ – удельная электрическая проводимость, См/м; V – разведение раствора, м^3/моль; C – концентрация, моль/м^3.

Если концентрация выражена в моль/л, то соотношение (21) записывается в виде

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 10^{-3}}{C} . \qquad (22)$$

Удельная и молярная электрические проводимости зависят от концентрации.

Молярная электрическая проводимость как сильных, так и слабых электролитов растет с увеличением разбавления и достигает некоторого предельного значения.

Предельное значение молярной электропроводности (при $C \to 0$) называется *электрической проводимостью при бесконечном разбавлении* (обозначается λ_0 или λ_∞).

Согласно эмпирическому *закону Кольрауша*

$$\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- , \qquad (23)$$

где λ_0^+ и λ_0^- – молярные электропроводности при бесконечном разбавлении (или предельные подвижности ионов).

Для слабых электролитов справедливо соотношение

$$\frac{\lambda}{\lambda_0} = \alpha , \qquad (24)$$

которое было выведено Аррениусом и используется для вычисления степени диссоциации слабого электролита.

Уравнение Кольрауша описывает зависимость электропроводности от концентрации для разбавленного раствора сильного электролита

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{C}\,, \qquad (25)$$

где A – константа, зависящая от природы электролита.

По измеренным величинам электропроводности рассчитывают растворимость труднорастворимых веществ, концентрации растворов, коэффициенты активности ионов в растворах электролитов, константы нестойкости комплексных ионов и другие величины.

Гальваническим элементом называется прибор, в котором энергия протекающих химических реакций превращается непосредственно в электрическую энергию. В простейшем случае гальванические элементы состоят из двух полуэлементов, то есть двух разных металлов, погруженных в растворы электролитов; основные процессы протекают на контакте проводников I (металлы) и II (электролиты) рода. При этом на границе каждого из электродов с раствором возникает двойной электрический слой, появляются различные по величине электродные потенциалы и при замыкании цепи – электродвижущая сила (ЭДС).

ЭДС гальванического элемента равна разности потенциалов его полуэлементов, если величиной диффузионного потенциала[2], возникающего на границе двух растворов, пренебречь

$$E = \varphi_2 - \varphi_1\,, \qquad (26)$$

где индекс 2 относится к более положительному электродному потенциалу.

Когда в электродной реакции участвует одно и то же вещество в окисленной и восстановленной формах, то электродный процесс и формула для расчета электродного потенциала (φ) записываются в следующем виде

$$Ox + z\bar{e} \Leftrightarrow Red\,,$$

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{a_{Ox}}{a_{Red}}\,, \qquad (27)$$

где a_{Ox} и a_{Red} – активности окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в электродной реакции; φ° – стандартный

---

[2]Диффузионный потенциал возникает на границе раздела двух растворов электролитов; он обычно невелик, для его устранения применяют солевые мостики.

электродный потенциал при $a_{Ox} = a_{Red} = 1$ (приводится в справочниках); z – число электронов, участвующих в электродной реакции; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура; F – постоянная Фарадея.

Это уравнение носит название *уравнения электродного потенциала Нернста*.

Электродный потенциал зависит от концентрации вещества в электролите, участвующего в электрохимической реакции.

Металлические электроды, погруженные в водный раствор соли того же металла, называются *электродами первого рода*. Обозначаются $M^{z+}|M$. Электродная реакция $M^{z+} + z\bar{e} \Leftrightarrow M$.

Электродный потенциал $\varphi_{M^{z+}/M}$ вычисляют по формуле Нернста

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi^{\circ}_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M}.$$

С учетом того, что активность твердого вещества при данной температуре постоянна и равна единице ($a_M = 1$), имеем

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi^{\circ}_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}. \qquad (28)$$

При 25 °С

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi^{\circ}_{M^{z+}/M} + \frac{0{,}0257}{z} \ln a_{M^{z+}} = \varphi^{\circ}_{M^{z+}/M} + \frac{0{,}059}{z} \lg a_{M^{z+}}. \qquad (29)$$

При 18 °С

$$\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi^{\circ}_{M^{z+}/M} + \frac{0{,}0251}{z} \ln a_{M^{z+}} = \varphi^{\circ}_{M^{z+}/M} + \frac{0{,}058}{z} \lg a_{M^{z+}}, \qquad (30)$$

Обратимый гальванический элемент, составленный из двух пластинок одного и того же металла, погруженных в растворы солей этого же металла, но с различной концентрацией ионов, называется *концентрационным элементом*. ЭДС концентрационного элемента при 25 °С вычисляют по формуле

$$E_{конц} = \frac{0{,}0257}{z} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{a_2}{a_1}, \qquad (31)$$

при 18 °С

$$E_{конц} = \frac{0{,}0251}{z} \ln \frac{a_2}{a_1} = \frac{0{,}058}{z} \lg \frac{a_2}{a_1}, \qquad (32)$$

где a_1 и a_2 – активности ионов металла в растворах солей, $a_2 > a_1$.

Руководствуясь рядом напряжений, можно ориентировочно определить, какую ЭДС можно получить, взяв ту или иную пару металлов (так, для получения возможно большей ЭДС нужно выбрать металлы как можно дальше отстоящие друг от друга в ряду напряжений).

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Вычислите молярную концентрацию 2 л раствора уксусной кислоты (CH_3COOH), массовая доля растворенного вещества в котором равна 60 %. Плотность раствора равна 1,068 г/см^3.

Решение. $m_{р-ра} = V \cdot \rho = 2000 \cdot 1{,}068 = 2136$ г.

Следовательно, $m_{CH_3COOH} = \frac{\omega \cdot m_{р-ра}}{100} = \frac{60 \cdot 2136}{100} = 1281{,}6$ г.

$M(CH_3COOH) = 60$ г/моль. Значит, количество уксусной кислоты в 2 л раствора $n = \frac{m}{M} = \frac{1281{,}6}{60} = 21{,}36$ моль.

Следовательно, $C = \frac{n}{V} = \frac{21{,}36}{2} = 10{,}68$ моль/л.

Пример 2. Рассчитайте молярные доли воды (1) и спирта (2) в 40 %-ом растворе этанола.

Решение. В 100 г раствора содержится 40 г спирта и 60 г воды. Вычислим количества воды и спирта:

$$n_1 = \frac{60}{18} = 3{,}33 \text{ моль}; \; n_2 = \frac{40}{46} = 0{,}87 \text{ моль}.$$

Количество раствора $n_{общ} = 3{,}33 + 0{,}87 = 4{,}20$ моль. Следовательно, $x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{3{,}33}{4{,}20} = 0{,}793$; $x_2 = 1 - x_1 = 1 - 0{,}793 = 0{,}207$.

Пример 3. Техническая уксусная кислота замерзает при 16,4 °С. Температура замерзания чистой уксусной кислоты 16,7 °С, ее криоскопическая постоянная равна 3,9 град·кг/моль. Определить концентрацию примесей в технической уксусной кислоте.

Решение.

1. Определяем понижение температуры замерзания уксусной кислоты в присутствии примесей

$$\Delta T_з = T_з^\circ - T_з = 16{,}7 - 16{,}4 = 0{,}3\ ^\circ.$$

2. Определяем по формуле (12) содержание примесей в 1000 г уксусной кислоты

$$m = \frac{\Delta T_з}{K_к} = \frac{0{,}3}{3{,}9} = 0{,}08 \text{ моль/1000 г растворителя.}$$

Пример 4. Давление насыщенного пара воды при 20 °С равно 23,38 гПа, а давление насыщенного пара раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, 22,95 гПа. Определите осмотическое давление раствора при 40 °С, если его плотность при этой температуре 1,01 г/см^3, а молярная масса растворенного вещества 60 г/моль.

Решение.

1. Определяем по уравнению (5) молярную долю растворенного вещества

$$x_2 = \frac{P^\circ_{H_2O} - P_{H_2O}}{P^\circ_{H_2O}} = \frac{23{,}38 - 22{,}95}{23{,}38} = 0{,}0182.$$

2. Пересчитываем концентрацию, выраженную в молярных долях, на молярную концентрацию по соотношению (3)

$$C = \frac{\rho \cdot x_2}{x_1 M_1 + x_2 M_2} = \frac{1010 \cdot 0{,}0182}{0{,}9818 \cdot 18 + 0{,}0182 \cdot 60} = 0{,}98 \text{ моль/л} =$$
$$= 0{,}98 \cdot 10^3 \text{ моль/м}^3.$$

3. Определяем по уравнению (14) осмотическое давление

$$\pi = CRT = 0{,}98 \cdot 10^3 \cdot 8{,}314 \cdot 313 = 2550 \cdot 10^3 \text{ Па} = 2550 \text{ кПа}.$$

Пример 5. Давление насыщенного пара чистого ацетона при 20 °С равно 23940 Па. Давление насыщенного пара раствора камфоры в ацетоне, содержащего 5 г камфоры на 200 г ацетона при той же температуре, равно 23710 Па. Определите молярную массу камфоры в растворе ацетона.

Решение. Так как раствор разбавленный, приближенно в формуле (5) можно считать $x_2 \cong \frac{n_2}{n_1}$ ($n_2 << n_1$).

Определим n_2 (камфоры):

$$n_2 = n_1 \frac{P_1^\circ - P_1}{P_1^\circ} = \frac{m_1}{M_1} \frac{P_1^\circ - P_1}{P_1^\circ}; \; M_1 = 58 \text{ г/моль};$$

$$n_2 = \frac{200}{58} \cdot \frac{23940 - 23710}{23940} = 0{,}033 \text{ моль}.$$

Следовательно, $M_2 = \frac{m_2}{n_2} = \frac{5}{0{,}033} = 151$ г/моль.

Пример 6. Давление насыщенного пара раствора, содержащего 5 г гидроксида натрия в 180 г воды при 100 °С, равно 99000 Па. Вычислите кажущуюся степень диссоциации гидроксида натрия в данном растворе.

Решение. По условию задачи взят разбавленный раствор электролита, поэтому используем формулу (6)

$$\frac{P_1^\circ - P_1}{P_1^\circ} = i\frac{n_2}{n_1}; \; i = \frac{P_1^\circ - P_1}{P_1^\circ} \cdot \frac{n_1}{n_2}.$$

При 100 °С для воды $P_1^\circ = 101325$ Па; $n_1 = \frac{180}{18} = 10$ моль;

$$n_2 = \frac{5}{40} = 0{,}125 \text{ моль}; \; i = \frac{101325 - 99000}{101325} \cdot \frac{10}{0{,}125} = 1{,}837.$$

При диссоциации каждой молекулы NaOH образуется два иона. В соответствии с формулой (8)

$$\alpha = i - 1 = 1{,}837 - 1 = 0{,}837$$

или кажущаяся степень диссоциации составляет 83,7 %.

Пример 7. Определите температуру кипения раствора гидроксида калия, содержащего в 100 г воды 14 г КОН. Кажущаяся степень диссоциации КОН в растворе 60 %. Эбулиоскопическая постоянная воды 0,512 град·кг/моль.

Решение. Рассчитаем изотонический коэффициент i:
при диссоциации каждой молекулы КОН образуется два иона, значит $i = 1 + 0{,}6 = 1{,}6$ (см. формулу (8)).

По формуле (9)

$$\Delta T_к = iK_э m = iK_э \frac{g_2 \cdot 1000}{M_2 \cdot g_1} = 1{,}6 \cdot 0{,}512 \cdot \frac{14 \cdot 1000}{56 \cdot 100} = 2{,}048^\circ.$$

($M_2 = M$(KOH) = 56 г/моль).

$T_к^\circ = 100$ °С.

Поэтому $T_к = T_к^* + \Delta T_к = 100 + 2{,}048 = 102{,}048$ °C.

Пример 8. Какую массу азеотропа $HCl \cdot H_2O$, приготовленного при $0{,}98 \cdot 10^5$ Па, нужно добавить к воде, чтобы получить 2 л 0,5 молярного раствора HCl? Массовая доля воды в азеотропе равна 79,76 %.

Решение. В 2 л 0,5 молярного раствора HCl содержится $2 \cdot 0{,}5 = 1$ моль HCl; $M(HCl) = 36{,}5$ г/моль, значит, для приготовления 2 л 0,5 М раствора нужно 36,5 г HCl.

Составим пропорцию

$$100 \text{ г азеотропа} \quad - \quad (100 - 79{,}76) = 20{,}24 \text{ г HCl}$$

$$x \quad - \quad 36{,}5 \text{ г}$$

отсюда

$$x = \frac{100 \cdot 36{,}5}{20{,}24} = 180{,}3 \text{ г}.$$

Таким образом, нужно взять 180,3 г азеотропа $HCl \cdot H_2O$, поместить в мерную колбу на 2 л и, перемешивая, долить водой до метки.

Пример 9. При 15 °C водный раствор янтарной кислоты (1,21 г в 100 $см^3$) находится в равновесии с эфирным раствором янтарной кислоты (0,22 г в 100 $см^3$). Определите концентрацию янтарной кислоты в эфирном слое (г в 100 $см^3$), который находится в равновесии с ее водным раствором (0,484 г в 100 $см^3$).

Решение. Коэффициент распределения $K = \frac{1{,}21}{0{,}22} = 5{,}5$.

Зная коэффициент распределения, найдем концентрацию янтарной кислоты в эфирном слое

$$C_2 = \frac{0{,}484}{5{,}5} = 0{,}088 \text{ г в } 100 \text{ см}^3.$$

Пример 10. Коэффициент распределения между водой и сероуглеродом равен 0,0017. Водный раствор, содержащий 1 г/л йода, взбалтывается с сероуглеродом. Определите количество йода, оставшееся в водном растворе, если: 1) 1 л водного раствора йода взболтать с 0,05 л сероуглерода; 2) 1 л водного раствора взболтать последовательно с пятью отдельными порциями сероуглерода по 0,01 л каждая.

Решение. По уравнению (18) при $n = 1$ и $n = 5$ находим количества веществ, которые извлекаются экстрагентом (g_1 и g_2 соответственно):

$$g_1 = 1 \cdot \left[1 - \frac{0{,}0017 \cdot 1}{0{,}0017 \cdot 1 + 0{,}05}\right] = 0{,}967 \text{ г};$$

$$g_2 = 1 \cdot \left[1 - \left(\frac{0{,}0017 \cdot 1}{0{,}0017 \cdot 1 + 0{,}05}\right)^5\right] = 1 - 6{,}45 \cdot 10^{-5} = 0{,}9999 \text{ г}.$$

Пример 11. Вычислите молярную электрическую проводимость уксусной кислоты при бесконечном разбавлении при 298 К, если электрические проводимости HCl, CH_3COONa, NaCl при бесконечном разбавлении равны 0,0426; 0,0091; 0,0126 $Ом^{-1} \cdot моль^{-1} \cdot м^2$ соответственно.

Решение. Составляем схему уравнений, используя закон Кольрауша (23):

(1) $\lambda^\circ_{HCl} = \lambda^\circ_{H^+} + \lambda^\circ_{Cl^-} = 0{,}0426$;

(2) $\lambda^\circ_{CH_3COONa} = \lambda^\circ_{Na^+} + \lambda^\circ_{CH_3COO^-} = 0{,}0091$;

(3) $\lambda^\circ_{NaCl} = \lambda^\circ_{Na^+} + \lambda^\circ_{Cl^-} = 0{,}0126$.

Складываем уравнения (1) и (2), вычитаем из этой суммы уравнение (3) и получаем

$$\lambda^\circ_{HCl} + \lambda^\circ_{CH_3COONa} - \lambda^\circ_{NaCl} = \lambda^\circ_{H^+} + \lambda^\circ_{Cl^-} + \lambda^\circ_{Na^+} + \lambda^\circ_{CH_3COO^-} - \lambda^\circ_{Na^+} - \lambda^\circ_{Cl^-} =$$

$$= \lambda^\circ_{H^+} + \lambda^\circ_{CH_3COO^-} = 0{,}0426 + 0{,}091 - 0{,}0126 = 0{,}0391 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2;$$

$$\lambda^\circ_{CH_3COOH} = \lambda^\circ_{H^+} + \lambda^\circ_{CH_3COO^-} = 0{,}0391 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{м}^2.$$

Пример 12. При 18 °С удельная электрическая проводимость 5 %-ного раствора $Mg(NO_3)_2$ равна $4{,}38 \cdot 10^{-2}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Плотность его 1,038 $г/см^3$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации $Mg(NO_3)_2$ в растворе.

Решение. 1. Рассчитаем молярную концентрацию 5 %-ного раствора $Mg(NO_3)_2$.

$$m_{р-ра} = V \cdot \rho = 1000 \cdot 1{,}038 = 1038 \text{ г}.$$

Следовательно, $m_{Mg(NO_3)_2} = \dfrac{\omega \cdot m_{р-ра}}{100} = \dfrac{5 \cdot 1038}{100} = 51{,}9$ г.

$M(Mg(NO_3)_2)$ = 148 г/моль. Значит количество нитрата магния в 1 л раствора $n = \frac{m}{M} = \frac{51{,}9}{148} = 0{,}35$ моль.

Следовательно, $C = \frac{n}{V} = \frac{0{,}35}{1} = 0{,}35$ моль/л.

2. Найдем молярную электрическую проводимость по формуле (22) (κ = 4,38 См/м)

$$\lambda = \frac{\kappa \cdot 10^{-3}}{C} = \frac{4{,}38 \cdot 10^{-3}}{0{,}35} = 12{,}514 \cdot 10^{-3} = 125{,}14 \cdot 10^{-4} \text{ См·м}^2\text{/моль}.$$

3. Значение $\lambda_0\left(Mg(NO_3)_2\right)$ найдем по закону Кольрауша (23), используя справочные данные:

при 18 °С $\lambda_0(\frac{1}{2}\,Mg^{2+}) = 44{,}9 \cdot 10^{-4}$ См·м^2/моль;

$\lambda_0(NO_3^-) = 62{,}3 \cdot 10^{-4}$ См·м^2/моль.

$$\lambda_0\left(Mg(NO_3)_2\right) = 2 \cdot \left(\lambda_0\left(\tfrac{1}{2}Mg^{2+}\right) + \lambda_0\left(NO_3^-\right)\right) = 2 \cdot (44{,}9 + 62{,}3) \cdot 10^{-4} =$$

$= 214{,}4 \cdot 10^{-4}$ См·м^2/моль.

4. По уравнению Аррениуса (24)

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{125{,}14}{214{,}4} = 0{,}584 \text{ или } 58{,}4\ \%.$$

Пример 13. Вычислите ЭДС серебряно-кадмиевого гальванического элемента при 25 °С, в котором активность ионов Ag^+ и Cd^{2+} соответственно равны 0,1 и 0,05.

Решение. Потенциалы отдельных электродов вычисляем по формуле (29) $\varphi_{M^{z+}/M} = \varphi^\circ_{M^{z+}/M} + \frac{0{,}059}{z} \lg a_{M^{z+}}$.

Значения $\varphi^\circ_{Ag^+/Ag}$ и $\varphi^\circ_{Cd^{2+}/Cd}$ находим в справочнике:

$$\varphi^\circ_{Ag^+/Ag} = 0{,}799 \text{ В};\ \varphi^\circ_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}403 \text{ В}.$$

$$\varphi_{Ag^+/Ag} = 0{,}799 + 0{,}059 \cdot \lg 0{,}1 = 0{,}799 - 0{,}059 = 0{,}74 \text{ В};$$

$$\varphi_{Cd^{2+}/Cd} = -0{,}403 + \frac{0{,}059}{2} \lg 0{,}005 = -0{,}47 \text{ В}.$$

В соответствии с (26)

$$E = 0{,}74 - (-0{,}47) = 1{,}21 \text{ В}.$$

Пример 14. Вычислите потенциал медного электрода в растворе, содержащем 1,6 г $CuSO_4$ в 200 $см^3$ раствора при 25 °С. Кажущаяся степень диссоциации соли в растворе равна 40 %.

Решение. Рассчитаем молярную концентрацию раствора:

$$n_{CuSO_4} = \frac{m_{CuSO_4}}{M_{CuSO_4}} = \frac{1,6}{160} = 0,01 \text{ моль};$$

$$C_{CuSO_4} = \frac{n_{CuSO_4}}{V} = \frac{0,01}{0,2} = 0,05 \text{ моль/л}.$$

Концентрация ионов меди в растворе равна

$$C_{Cu^{2+}} = \alpha C_{CuSO_4} = 0,4 \cdot 0,05 = 0,02 \text{ моль/л}.$$

Электродный потенциал $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}$ вычисляем по формуле (29)

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = \varphi^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2} \lg C_{Cu^{2+}}.$$

Значение $\varphi^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337$ В находим в справочнике.

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = 0,337 + \frac{0,059}{2} \lg 0,02 = 0,287 \text{ В}.$$

Пример 15. Вычислите при 18 °С ЭДС концентрационного элемента, состоящего из серебряных электродов, погруженных в 0,1 и 0,01 молярные растворы нитрата серебра. При этой температуре молярные электрические проводимости первого раствора 94,3, а второго – 107,8 $Ом^{-1} \cdot см^2/моль$.

Решение. ЭДС концентрационного элемента определяем по формуле (32) $E_{конц} = 0,058 \cdot \lg \frac{C_{Ag^+,2}}{C_{Ag^+,1}} = 0,058 \cdot \lg \frac{\alpha_2 C_2}{\alpha_1 C_1}$ $(z = 1)$.

Значение $\lambda_0(AgNO_3)$ найдем по закону Кольрауша (23), используя справочные данные:

при 18 °С $\lambda_0(Ag^+) = 53,5 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль;

$\lambda_0(NO_3^-) = 62,3 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль.

$$\lambda_0(AgNO_3) = \lambda_0(Ag^+) + \lambda_0(NO_3^-) = (53,5 + 62,3) \cdot 10^{-4} =$$

$= 115,8 \cdot 10^{-4}$ См·м²/моль.

По значениям молярных электрических проводимостей определяем $\alpha_{0,1}$ и $\alpha_{0,01}$ растворов $AgNO_3$ по уравнению (24):

$$\alpha_{0,1} = \frac{\lambda_{0,1}}{\lambda_0} = \frac{94,3}{115,8} = 0,814\,;\ \alpha_{0,01} = \frac{\lambda_{0,01}}{\lambda_0} = \frac{107,8}{115,8} = 0,931\,.$$

$$E_{конц} = 0,058 \cdot \lg \frac{0,814 \cdot 0,1}{0,931 \cdot 0,01} = 0,055 \text{ В}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. При 25 °С давление паров воды равно 32,3 гПа. Чему равно давление паров воды над раствором, содержащем 6 г мочевины в 180 г воды?

2. Сколько граммов глицерина надо добавить к 0,5 л воды, чтобы понизить температуру замерзания ее до –3 °С? Криоскопическая постоянная воды K = 1,86 град·кг/моль, молярная масса глицерина 92 г/моль.

3. Определите температуру кипения водного раствора сахара (массовая доля сахара 10 %). Эбулиоскопическая постоянная воды 0,52 град·кг/моль.

4. Давление пара водного раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, на 2 % ниже давления пара чистой воды. Определите моляльность раствора.

5. Плотность водного раствора, в котором массовая доля NaBr 25 %, равна 1,223 г/см^3. Выразите состав раствора в молярных долях, через моляльную и молярную концентрации.

6. 80 г SO_3 растворили в 920 г воды. Чему равна концентрация раствора?

7. К 3 кг воды добавили 0,75 л 95 %-го раствора H_2SO_4 с плотностью 1830 г/л. Рассчитайте массовую долю серной кислоты в полученном растворе.

8. Рассчитайте массу кристаллогидрата $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, которую нужно взять для приготовления 0,25 л 6 %-го раствора $NiCl_2$ с плотностью 1058 г/л.

9. К 700 мл 84,5 %-ного раствора H_2SO_4 (ρ = 1,78 г/см^3) добавлено 1200 мл 42 %-ного раствора NaOH (ρ = 1,45 г/см^3). Сколько миллилитров 35 %-ного раствора KOH (ρ = 1,35 г/см^3) потребуется добавить к раствору для достижения нейтральной реакции?

10. Сколько NaOH нужно растворить в 200 г воды, чтобы получить 10 %-ный раствор?

11. Какова массовая доля азотной кислоты в 12,2 молярном растворе? Плотность раствора 1,35 г/см^3.

12. В какой массе раствора с массовой долей 16 % содержится 80 г растворенного вещества?

13. Какова массовая доля H_2SO_4 в растворе, образовавшемся при растворении в 88 мл воды соединения, получившегося окислением 3,36 л (н.у.) диоксида серы?

14. Сколько грамм K_2CO_3 следует взять для приготовления 2 л 0,6 М раствора?

15. Через 1 л одномолярного раствора H_2SO_4 пропустили 11,2 л (н.у.) SO_3. Чему равна молярная концентрация полученного раствора? Изменением объема раствора пренебречь.

16. Какую массу оксида серы (VI) надо растворить в 100 г 91 %-го раствора серной кислоты, чтобы получить 30 %-ный олеум? (Олеум – раствор SO_3 в 100 %-ной H_2SO_4).

17. Какое количество $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ следует прибавить к 100 моль воды, чтобы получить раствор с массовой долей $MnSO_4$, равной 20 %?

18. Определите количество нитрата калия, которое выпадет в осадок при охлаждении до 20 °С 840 г насыщенного при 60 °С раствора. Растворимость KNO_3 при 60 °С равна 110 г на 100 г воды, а при 20 °С – 31,6 г на 100 г воды.

19. Какой объем 4 молярного раствора NaCl (ρ = 1,12 г/мл) нужно прилить к воде массой 200 г, чтобы получить раствор с массовой долей NaCl 10 %?

20. Раствор, содержащий 0,8718 моль тростникового сахара в 1 л при 18 °С изоосмотичен с раствором хлористого натрия, содержащим 0,5 моль NaCl в 1 л раствора. Определите степень диссоциации и изотонический коэффициент хлористого натрия.

21. Определите атмосферное давление, если 0,1 молярный раствор хлорида натрия кипит при 99,8 °С. Кажущаяся степень диссоциации 0,1 М раствора NaCl равна 84,4 %. Давление насыщенного пара чистой воды при 99,8 °С равно 100600 Па.

22. Как с помощью измерения осмотического давления водного раствора фермента можно определить его молярную массу?

23. Одинаковы ли температуры замерзания растворов фруктозы и сульфата калия одинаковой моляльной концентрации?

24. Как соотносятся температуры кипения 0,05 моляльных водных растворов сахарозы и фосфата натрия?

25. Вычислить давление насыщенного пара 3 %-ного раствора анилина в этиловом эфире при 293 К. Давление пара чистого эфира при этой температуре равно $5{,}90 \cdot 10^4$ Па.

26. Раствор, содержащий 0,336 г камфоры в 45,825 г бензола, затвердел при 278,454 К. Определите молярную массу камфоры, если температура затвердевания чистого бензола 276,7 К.

27. Давление пара раствора, содержащего 20 г азотной кислоты в 80 г воды при 373,2 К равно $0{,}8828 \cdot 10^5$ Па. Определите точку кипения этого раствора. Эбулиоскопическая постоянная воды равна 0,512 град·кг/моль.

28. Определите температуру замерзания раствора, температуру кипения и давление паров воды над 0,08 молярным раствором хлоруксусной кислоты при 298,2 К, если она диссоциирует на 13 %. Давление паров воды при этой температуре равно $31{,}667 \cdot 10^2$ Па. Эбулиоскопическая постоянная воды равна 0,512 град·кг/моль, криоскопическая постоянная – 1,86 град·кг/моль.

29. Вычислите коэффициент распределения хинона между водой и этанолом при 19,5 °С, если концентрации хинона (моль/л) в воде равны 0,002915 и 0,008415, а в спирте – соответственно 0,00893 и 0,02714.

30. Концентрации янтарной кислоты (г/л) в воде равны 43,4; 43,8; 47,4, а в эфире – соответственно 7,1; 7,4; 7,9. Покажите, что для янтарной кислоты и указанных растворителей применим закон распределения в простейшей его форме.

31. Коэффициент распределения йода между амиловым спиртом и водой при 25 °С равен 230. Вычислите концентрацию йода в амиловом спирте, если равновесная концентрация йода в водном слое равна 0,2 г/л.

32. Вычислите, сколько фенола можно извлечь из 500 мл 0,4 молярного водного раствора фенола при взбалтывании его дважды со 100 мл амилового спирта, если при 25 °С раствор, содержащий 10,53 г/л фенола в амиловом спирте, находится в равновесии с водным раствором, концентрация которого $C_1 = 0{,}658$ г/л фенола.

33. Какое количество йода останется в 1 л водного раствора, который был насыщен при 18 °С, после взбалтывания с 100 $см^3$ CS_2? Растворимость йода при 18 °С в воде 0,28 г/л. Коэффициент распределения йода между сероуглеродом и водой равен 590.

34. Коэффициент распределения йода между водой и четыреххлористым углеродом равен 0,0117. Вычислите концентрацию йода в воде, если после взбалтывания раствора с четыреххлористым углеродом концентрация йода в слое CCl_4 стала равной 1,1088 моль/л.

35. Коэффициент распределения йода между амиловым спиртом и водой равен 230. Взбалтывают 1 л воды с 400 $см^3$ амилового спирта, содержащими 2,5 г йода. Вычислите количество йода, перешедшего в водный раствор.

36. Определите общее и парциальные давления каждого компонента в паре над раствором бензола и толуола, в котором молярная доля бензола 0,35, при 70 °С. Давления паров бензола и толуола при 70 °С соответственно равны 72980,4 и 26984,3 Па.

37. Молярная электрическая проводимость 20 %-ного раствора NH_4Cl при 18 °С 0,3365 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, плотность раствора 1,057 $г/см^3$. Вычислите кажущуюся степень электролитической диссоциации NH_4OH в растворе.

38. Удельная электрическая проводимость 0,509 молярного раствора KCl при 18 °С $4{,}54 \cdot 10^{-2}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации KCl в данном растворе.

39. Вычислите степень электролитической диссоциации 4,94 %-ного раствора муравьиной кислоты, если при 18 °С удельная электрическая проводимость раствора 0,0055 $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$, а плотность 1,012 $г/см^3$.

40. При 25 °С константа электролитической диссоциации монохлоруксусной кислоты равна $1{,}40 \cdot 10^{-3}$, а ее молярная электрическая проводимость при разведении в 32 л 77,2 $Ом^{-1} \cdot см^2/моль$. Вычислите молярную электрическую проводимость кислоты при бесконечно большом разбавлении.

41. При 18 °С потенциал медного электрода, погруженного в 0,005 молярный раствор $Cu(NO_3)_2$, равен 0,266 В. Кажущаяся степень диссоциации $Cu(NO_3)_2$ равна единице. Вычислите стандартный электродный потенциал меди.

42. Вычислите потенциал серебра в 1 молярном растворе $AgNO_3$ при 25 °С, если кажущаяся степень диссоциации растворенного вещества 58,4 %.

43. Вычислите при 25 °С потенциал цинка, погруженного в 0,1 молярный раствор $ZnSO_4$, и потенциал этого электрода, погруженного в этот же раствор, разбавленный в 10 раз. Кажущаяся степень диссоциации 0,1 молярного раствора при 25 °С равна 40 %, а для разбавленного раствора – 64 %.

44. Вычислите ЭДС гальванического элемента при 25 °С, составленного из водородных электродов, погруженных в 0,5 молярный раствор муравьиной и 1 молярный раствор уксусной кислот. Константа диссоциации муравьиной кислоты равна $1{,}77 \cdot 10^{-4}$, а уксусной $1{,}76 \cdot 10^{-5}$.

45. Вычислите ЭДС концентрационного элемента из водородных электродов, погруженных в 0,01 и 0,001 молярные растворы гидроксида калия при 25 °С. Степень диссоциации КОН в растворах равна 1. Каково направление тока в цепи?

46. Величина, показывающая отношение суммарной концентрации всех форм вещества в органической фазе к суммарной концентрации всех форм вещества в водной фазе, называется коэффициентом

а) выделения;
б) удаления;
в) распределения;
г) отделения.

47. Осмотическое давление крови человека составляет 790 кПа. Массовая доля хлорида натрия в растворе, имеющем такое же осмотическое давление при $\alpha = 1$, в % равна

а) 0,2;
б) 0,1;
в) 0,9;
г) 9.

48. Повышение температуры кипения разбавленного раствора нелетучего растворенного вещества в летучем растворителе по сравнению с температурой кипения растворителя выражается формулой $\Delta T_к = iK_э m$. Буквой m в этой формуле обозначена

а) масса растворителя;
б) масса растворенного вещества;

в) масса раствора;
г) молярная концентрация растворенного вещества;
д) моляльная концентрация растворенного вещества;
е) число моль растворенного вещества в растворе.

49. Математическая запись закона Рауля

а) $\frac{C_1}{C_2} = K$;

б) $i = 1 + \alpha(k - 1)$;

в) $\pi = iCRT$;

г) $\frac{\Delta P}{P_1^\circ} = x_2$;

д) $K_д = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$.

50. Степень диссоциации сульфита калия в водном растворе с концентрацией 1 моль/л равна 0,75. Концентрация ионов калия в растворе в моль/л

а) 0,75;
б) 2,25;
в) 1,5;
г) 2.

Ответы

1. 32,55 гПа. **2.** 74,2 г. **3.** 100,17 °С. **4.** 1,134 моль/1000 г H_2O. **5.** 0,0551; 3,239 моль/1000 г H_2O; 2,972 моль/л. **6.** 9,8 %. **7.** 29,8 %. **8.** 29,05 г. **9.** 381,3 мл. **10.** 22,2 г. **11.** 56,9 %. **12.** 500 г. **13.** 15 %. **14.** 165,6 г. **15.** 1,5 моль/л. **16.** 100 г. **17.** 3,5 моль. **18.** 313,6 г. **19.** 95,7 мл. **20.** α = 0,743; i = 1,743. **21.** 100264 Па. **25.** $5{,}75 \cdot 10^4$ Па. **26.** 152,74 г/моль. **27.** 376,81 К. **28.** 273,032 К. **33.** $4{,}61 \cdot 10^{-3}$ г. **34.** $1{,}274 \cdot 10^{-3}$ моль/л. **35.** 0,02688 г. **36.** 25550; 17540; 43090 Па. **37.** 65,5 %. **38.** 68,6 %. **39.** 1,4 %. **40.** 406,3 $Ом^{-1} \cdot см^2$/моль. **41.** 0,333 В. **42.** 0,785 В. **43.** –0,804 В; –0,828 В. **44.** 0,02075 В. **45.** 0,059 В; анодом является электрод, погруженный в 0,01 молярный раствор КОН.

5. Химическая кинетика

Химическая кинетика изучает закономерности протекания химических реакций во времени. Знание количественных характеристик этих закономерностей позволяет иногда непосредственно оп-

ределить оптимальные режимы осуществления химического процесса. Установление механизма реакции дает возможность целенаправленно и с высокой точностью управлять химическим процессом. Механизм реакции можно считать полностью установленным, если известно, из каких элементарных стадий она состоит и каковы величины констант скоростей этих стадий.

Скоростью химической реакции называется изменение количества участвующего в реакции вещества (dn_i) в единицу времени (dt) в единице объема (V)

$$w = \pm\frac{dn_i}{Vdt}. \qquad (1)$$

Для гомогенных реакций скорость реакции при постоянстве объема системы равна изменению концентрации участвующего в реакции вещества (dC_i) в единицу времени (dt)

$$w = \pm\frac{dC_i}{dt}. \qquad (2)$$

В формулах (1–2) для продуктов реакции берется знак «плюс» (по возрастанию концентрации), для исходных веществ – «минус» (по убыли концентраций). Скорость химической реакции всегда является величиной положительной.

Скорости химических реакций очень сильно отличаются друг от друга, поэтому в выражении используют единицы времени – секунды, минуты, часы и др. Если измерять время в секундах, а концентрацию в моль/л, то размерность скорости $[w] = \frac{\text{моль}}{\text{л}\cdot\text{с}}$.

Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается *основным постулатом химической кинетики*: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в некоторые степени. Так, для реакции

$$aA + bB \xrightarrow{k} cC + dD$$

$$w = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d}\frac{d[D]}{dt} = k[A]^{n_1}[B]^{n_2}. \qquad (3)$$

Для элементарных химических реакций, идущих в одну стадию, через один активированный комплекс, справедлив *кинетический закон действующих масс*: скорость химической реакции прямо про-

порциональна произведению концентраций исходных веществ в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам,

$$w = k[A]^a[B]^b . \qquad (3^a)$$

В общем случае $n_1 \neq a$, $n_2 \neq b$; n_1 и n_2 – частные порядки реакции по веществам A и B, соответственно (экспериментально определяемые величины). Сумма их $n_1 + n_2 = n$ называется общим порядком реакции.

Частные порядки и порядки реакции могут быть целыми, дробными и даже отрицательными (для ингибиторов, веществ, замедляющих скорость реакции). По своей величине частные порядки – небольшие числа. Если порядок дробный, то однозначно – реакция сложная. Если же порядок целочисленный, то отсюда еще не следует, что реакция элементарная.

Коэффициент пропорциональности k в уравнениях (3) и (3^a) – *константа скорости реакции*, численно равная скорости реакции при концентрациях исходных веществ, равных единице. Константа скорости реакции зависит от природы системы и от температуры.

Для характеристики элементарных реакций используется понятие *молекулярности*. Молекулярность определяется числом частиц, одновременно взаимодействующих в элементарном акте. Для элементарных реакций молекулярность равна числу молекул исходных веществ, определяемому стехиометрическим уравнением. Если реакция идет в несколько стадий, то молекулярность приписывают каждой из них. Известны моно-, би- и тримолекулярные реакции.

Примером мономолекулярных реакций могут служить реакции термического разложения, изомеризации (внутримолекулярной перегруппировки)

$$CH_3N_2CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$$ (разложение азометана).

Примеры бимолекулярных реакций:

$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI ;$$

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O .$$

Тримолекулярных реакций известно немного. Например,

$$2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O ;$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 .$$

В отличие от молекулярности порядок реакции – понятие формальное, поскольку в большинстве случаев не отражает механизма реакции. Порядок реакции может быть равным молекулярности, это

нередко выполняется для элементарных реакций. Но часто, особенно для сложных реакций, стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции ничего общего с порядком реакции не имеют. Иногда по мере расходования исходных веществ или при изменении условий протекания реакции порядок ее меняется.

Кинетические уравнения односторонних реакций

Для реакции первого порядка кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C\,, \tag{4}$$

где C – концентрация исходного вещества в момент времени t, k_1 – константа скорости реакции первого порядка.

Интегрированием уравнения (4) в пределах от C_0 до C и от 0 до t получим

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C}\,, \tag{5}$$

где C_0 – концентрация исходного вещества в момент времени $t = 0$.

Видно, что константа скорости k_1 имеет размерность, обратную времени ($[k_1]$ = время$^{-1}$).

Подставляя $C = \frac{C_0}{2}$ в (5), найдем время, за которое прореагирует половина исходного вещества, – *время полупревращения* $\tau_{1/2}$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0{,}693}{k_1} \tag{6}$$

Время полупревращения для реакции первого порядка не зависит от начальной концентрации.

Величины констант скоростей для реакций второго (k_2) и третьего (k_3) порядков при условии равенства исходных концентраций компонентов определяются по формулам:

$$k_2 = \frac{1}{t}\frac{C_0 - C}{C_0 \cdot C}\,; \tag{7}$$

$$k_3 = \frac{1}{2t}\frac{C_0^2 - C^2}{C_0^2 \cdot C^2}\,, \tag{8}$$

где C_0 – концентрация исходного вещества в момент времени t = 0.

Размерности констант скоростей для реакций этих порядков:

$[k_2]$ = время$^{-1}$·концентрация$^{-1}$; $[k_3]$ = время$^{-1}$·концентрация$^{-2}$.

Время полупревращения для реакции второго порядка обратно пропорционально начальной концентрации

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0 k_2}. \qquad (9)$$

Время полупревращения для реакции третьего порядка обратно пропорционально квадрату начальной концентрации

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k_3}\frac{3}{2C_0^2}. \qquad (10)$$

Имеются также реакции, в которых скорость процесса не зависит от концентрации, т.к. она определяется некоторыми другими лимитирующими факторами, например, поглощением света в фотохимических реакциях или скоростью диффузии в поверхностных реакциях. В подобных случаях реакцию считают реакцией нулевого порядка; для нее

$$-\frac{dC}{dt} = k_0; \quad k_0 = \frac{C_0 - C}{t}. \qquad (11)$$

Размерность константы скорости $[k_0]$ = время$^{-1}$·концентрация. Время полупревращения для реакции нулевого порядка прямо пропорционально начальной концентрации

$$\tau_{1/2} = \frac{C_0}{2k_0}. \qquad (12)$$

Методы определения порядка реакции. Существует несколько *методов определения порядка* реакций, основанных на интегральных или дифференциальных уравнениях кинетики.

Метод подстановки заключается в определении, какое уравнение кинетики реакции (нулевого, первого, второго или третьего порядка) при подстановке в него экспериментальных данных дает при решении постоянное значение константы скорости реакции. Именно это уравнение и определяет порядок исследуемой реакции.

Графический метод заключается в построении графика, выражающего зависимость различных функций концентраций от времени:

$\ln C = f(t)$ для реакции 1-го порядка;

$\frac{1}{C} = f(t)$ для реакции 2-го порядка;

$\frac{1}{C^2} = f(t)$ для реакции 3-го порядка;

$C = f(t)$ для реакции 0-го порядка

и определении, для которой из них наблюдается прямолинейная зависимость. Отсюда следует вывод о порядке изучаемой реакции.

Метод Оствальда-Нойеса основан на определении времени, в течение которого концентрация вещества уменьшается в определенное число раз. Для определения порядка проводят опыты с разными начальными концентрациями и находят соответствующие значения времени, за которые концентрация уменьшилась в ν раз. Расчет можно проводить и по одной экспериментальной кривой, принимая за начало отсчета различные ее точки.

Частным случаем метода Оствальда-Нойеса является определение порядка по зависимости времени полупревращения $\tau_{1/2}$ от начальной концентрации. Время полупревращения $\tau_{1/2}$ для реакций различных порядков по-разному зависит от начальной концентрации реагентов

$$\tau_{1/2} = \frac{const}{k \cdot C_0^{n-1}}. \qquad (13)$$

Логарифмируя уравнение (13), имеем

$$\ln \tau_{1/2} = \ln \frac{const}{k} - (n-1)\ln C_0. \qquad (14)$$

Из уравнения (14) видно, что, построив график зависимости, $\ln \tau_{1/2} = f(\ln C_0)$ получим прямую, по тангенсу угла наклона которой можно определить порядок реакции (в том числе и дробный) (тангенс угла равен $(1 - n)$).

Другой удобный метод определения порядка реакции (целочисленного или дробного) – *метод Вант-Гоффа*. Если прологарифмировать уравнение

$$w = kC^n, \qquad (15)$$

получим

$$\ln w = \ln k + n \ln C. \qquad (16)$$

Из уравнения (16) следует, что зависимость $\ln w = f(\ln C)$ линейна. Тангенс угла наклона этой прямой равен порядку реакции (n), а отрезок на ординате дает величину $\ln k$. Величины скорости находят графическим дифференцированием кинетической кривой $C = f(t)$.

Зависимость скорости реакции от температуры. Зависимость скорости гомогенной химической реакции от температуры приближенно может быть выражена *правилом Вант-Гоффа*: при увеличении температуры на 10 градусов скорость реакции возрастает в 2 – 4 раза

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}, \qquad (17)$$

где $\gamma = 2 \div 4$ – температурный коэффициент скорости реакции (коэффициент Вант-Гоффа).

Скорость гетерогенных реакций часто определяется диффузионными процессами и мало зависит от температуры. Для биохимических реакций зависимость от температуры гораздо более сильная.

Более точная зависимость скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}, \qquad (18)$$

где E – величина, постоянная для данной реакции, называемая энергией активации.

Энергия активации – это избыток энергии активных молекул по сравнению со средним уровнем энергии реагентов, достаточный для образования продуктов реакции при столкновении молекул реагентов.

В интегральной форме уравнение (18) имеет вид

$$\ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = \frac{E}{R} \frac{(T_2 - T_1)}{T_2 \cdot T_1} \qquad (19)$$

или

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \qquad (20)$$

где k_0 – предэкспонента, ее размерность совпадает с размерностью константы скорости. Значения k_0 и E для некоторых реакций есть в справочниках.

Увеличить скорость реакции можно с помощью катализаторов – веществ, многократно вступающих в промежуточные химические взаимодействия с участвующими в реакции веществами, но восстанавливающими свой состав после каждого цикла промежуточных взаимодействий.

Применять катализаторы выгоднее, чем повышать температуру, тем более, что повышение температуры далеко не всегда возможно.

Каталитическое воздействие может быть оказано на большинство химических реакций. Число катализаторов очень велико, а их каталитическая активность весьма различна; она оценивается изменением скорости реакции, вызываемым введением катализатора.

Примерами катализаторов могут служить Ni в реакции гидрирования непредельных соединений, соли ртути в производстве уксусного ангидрида, ферменты в различных биохимических процессах.

Для катализаторов характерна селективность (избирательность) действия: способность ускорять одно из нескольких термодинамически возможных направлений реакции.

Концентрация катализатора всегда мала, но в первом приближении можно считать, что скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора.

Все каталитические реакции по признаку принадлежности катализатора и исходных веществ делятся соответственно на гомогенные и гетерогенные. В последнее время особое внимание уделяется высокоэффективному ферментативному катализу, который обычно рассматривается как микрогетерогенный катализ. Если катализатор и реакционная смесь образуют единую фазу, то в системе протекает гомогенная каталитическая реакция – *катализ гомогенный*. Когда катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах и между ними существует поверхность раздела – *катализ гетерогенный*.

Все реакции при гетерогенном катализе протекают на поверхности катализатора, поэтому активность твердого катализатора зависит от свойств поверхности (площади, строения).

Некоторые вещества снижают или полностью уничтожают активность твердых катализаторов. Такие вещества называются *каталитическими ядами*. В качестве примера можно привести соединения мышьяка, ртути, свинца, цианистые соединения, к которым

особенно чувствительны платиновые катализаторы. В производственных условиях реагирующие вещества подвергают предварительной очистке от каталитических ядов, а отравленные катализаторы регенерируют.

Однако имеются и такие вещества, которые усиливают действия катализаторов, хотя сами катализаторами не являются. Эти вещества называются *промоторами*. Платиновые катализаторы, например, часто промотируют добавки Fe, Al и др.

Следует отметить, что введение катализатора не смещает равновесие, поскольку в равной степени увеличиваются скорости прямой и обратной реакций.

Действие катализаторов связано с направлением процесса по энергетически более выгодному пути, через более низкие энергетические барьеры вследствие образования промежуточных высокоактивных соединений катализаторов с исходными веществами. Большую роль в гетерогенном катализе играет адсорбция – поверхностное поглощение. Поверхность катализатора неоднородна, на ней имеются так называемые активные центры, на которых главным образом и протекают каталитические реакции. Реагирующие вещества адсорбируются на этих центрах, в результате чего увеличивается концентрация их на поверхности катализатора; это приводит к ускорению реакции. Но главной причиной возрастания скорости реакции является сильное повышение химической активности адсорбированных молекул. Под действием катализатора у адсорбированных молекул ослабляются связи между атомами, они становятся более реакционноспособными, реакция ускоряется благодаря снижению энергии активации, в том числе за счет образования промежуточных соединений.

Метод стационарных концентраций. При описании кинетики химических реакций возникают системы дифференциальных уравнений, которые часто нелинейны и не имеют в общем случае аналитических решений, или эти решения очень сложны, громоздки и не поддаются интерпретации. Константы скоростей элементарных стадий в сложных реакциях часто различаются на несколько порядков, поэтому применение вычислительной техники нередко оказывается неоправданно дорогим.

До настоящего времени при описании сложных химических реакций, для установления механизмов процессов используется *метод стационарных концентраций*. Этот метод применим при математическом описании процессов, идущих с участием высокоактивных

частиц: свободных радикалов, атомов, комплексов с катализатором и т. п. Цель – упростить математическое описание, сделать его пригодным для анализа закономерностей протекания процесса. Сущность метода заключается в приравнивании к нулю скорости накопления (она равна разности скоростей образования и расходования) высокоактивных веществ. С помощью метода стационарных концентраций получены положительные, многократно экспериментально проверенные результаты.

Рассмотрим пример сложной химической реакции и применим к ней метод стационарных концентраций. При разложении силана было замечено, что водород тормозит реакцию. Для объяснения этого явления был предложен следующий механизм:

$$SiH_4 \xrightarrow{k_1} SiH_2 + H_2;$$

$$SiH_2 \xrightarrow{k_2} Si + H_2;$$

$$SiH_2 + H_2 \xrightarrow{k_3} SiH_4.$$

Первая и третья стадия взаимно обратимы. SiH_2 – промежуточный продукт. Предполагая, что его концентрация мала, применим метод стационарных концентраций

$$\frac{d[SiH_2]}{dt} = k_1[SiH_4] - k_2[SiH_2] - k_3[SiH_2][H_2] = 0,$$

отсюда

$$[SiH_2] = \frac{k_1[SiH_4]}{k_2 + k_3[H_2]}.$$

Для скорости образования кремния получим

$$\frac{d[Si]}{dt} = k_2[SiH_2] = \frac{k_1 k_2[SiH_4]}{k_2 + k_3[H_2]}.$$

Из уравнения видно, что водород действительно тормозит реакцию разложения силана. Видно также, что применение метода стационарных концентраций значительно упрощает расчеты и приводит к результатам, которые согласуются с опытом.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Скорость образования NO в реакции

$$2\ NOBr\ (г) \rightarrow 2\ NO\ (г) + Br_2\ (г)$$

равна $16 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с). Чему равна скорость реакции и скорость расходования NOBr?

Решение. По определению, скорость реакции равна

$$w = -\frac{1}{2}\frac{d[NOBr]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[NO]}{dt} = \frac{1}{2}\cdot 16\cdot 10^{-4} = 8\cdot 10^{-5}\ \frac{\text{моль}}{\text{л}\cdot\text{с}}.$$

Из этого же определения следует, что скорость расходования NOBr равна скорости образования NO с обратным знаком

$$-\frac{d[NOBr]}{dt} = \frac{d[NO]}{dt} = 16\cdot 10^{-4}\ \frac{\text{моль}}{\text{л}\cdot\text{с}}.$$

Пример 2. В реакции 2-го порядка A + B → D начальные концентрации веществ A и B равны, соответственно, 2,0 моль/л и 3,0 моль/л. Скорость реакции равна $1{,}2\cdot 10^{-3}$ моль/(л·с) при [A] = 1,5 моль/л. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при [B] = 1,5 моль/л.

Решение. По кинетическому закону действующих масс (3[а]) в любой момент времени скорость реакции равна

$$w = k[A][B].$$

К моменту времени, когда [A] = 1,5 моль/л, прореагировало по 0,5 моль/л веществ A и B, поэтому [B] = 3 – 0,5 = 2,5 моль/л. Константа скорости равна

$$k = \frac{w}{[A][B]} = \frac{1{,}2\cdot 10^{-3}}{1{,}5\cdot 2{,}5} = 3{,}2\cdot 10^{-4}\ \frac{\text{л}}{\text{моль}\cdot\text{с}}.$$

К моменту времени, когда [B] = 1,5 моль/л, прореагировало по 1,5 моль/л веществ A и B, поэтому [A] = 2 – 1,5 = 0,5 моль/л. Скорость реакции равна

$$w = k[A][B] = 3{,}2\cdot 10^{-4}\cdot 0{,}5\cdot 1{,}5 = 2{,}4\cdot 10^{-4}\ \frac{\text{моль}}{\text{л}\cdot\text{с}}.$$

Пример 3. Во сколько раз следует увеличить концентрацию оксида углерода в системе $2\ CO = CO_2 + C$, чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза?

Решение. Пусть x – увеличение концентрации оксида углерода (II), необходимое для возрастания скорости реакции в 4 раза.

Начальная скорость реакции $w = k[CO]^2$.

Скорость реакции после увеличения концентрации оксида углерода в x раз $w' = k(x[CO])^2$.

По условию задачи $\frac{w'}{w} = \frac{kx^2[CO]^2}{k[CO]^2} = 4$, откуда $x^2 = 4$; $x = 2$.

Следовательно, для того, чтобы скорость реакции увеличилась в 4 раза, концентрацию CO надо увеличить в 2 раза.

Пример 4. Период полураспада радиоактивного углерода ^{14}C равен 5730 годам. Археологический образец содержал древесину, имеющую 72 % ^{14}C по отношению к живым деревьям. Каков его возраст?

Решение. Реакции радиоактивного распада – это реакции первого порядка. Время полупревращения для данной реакции (уравнение (6))

$$\tau_{1/2} = \frac{0{,}693}{k}, \text{ откуда } k = \frac{0{,}693}{\tau_{1/2}}.$$

Используя уравнение (5) для константы скорости получаем

$$k = \frac{1}{t_x} \ln \frac{C_0}{0{,}72 C_0}.$$

Из двух уравнений для константы скорости находим возраст образца

$$\frac{0{,}693}{5730} = \frac{1}{t_x} \ln \frac{1}{0{,}72}; \; t_x = 2720 \text{ лет}.$$

Пример 5. Установлено, что реакция 2-го порядка (один реагент) завершается на 75 % за 92 мин при исходной концентрации реагента 0,24 М. Какое время потребуется, чтобы при тех же условиях концентрация реагента достигла 0,16 М?

Решение. Запишем дважды решение кинетического уравнения для реакции 2-го порядка с одним реагентом

$$kt_1 = \frac{1}{a - x_1} - \frac{1}{a}, \; kt_2 = \frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a},$$

где, по условию, a = 0,24 М, t_1 = 92 мин, x_1 = 0,75·0,24 = 0,18 М, $a - x_2$ = 0,16 М.

Поделим одно уравнение на другое и выразим t_2

$$t_2 = t_1 \left(\frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a} \right) \Big/ \left(\frac{1}{a - x_1} - \frac{1}{a} \right) =$$

$$= 92 \cdot \left(\frac{1}{0{,}16} - \frac{1}{0{,}24} \right) \Big/ \left(\frac{1}{0{,}24 - 0{,}18} - \frac{1}{0{,}24} \right) = 15{,}3 \text{ мин}.$$

Пример 6. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3,5. Константа скорости этой реакции при 15 °С равна 0,2 $с^{-1}$. Чему равна константа скорости реакции при 40 °С?

Решение. В соответствии с уравнением (17) имеем

$$\frac{k_{40}}{k_{15}} = \gamma^{\frac{40-15}{10}} = 3{,}5^{2{,}5}$$

$$k_{40} = 3{,}5^{2{,}5} \cdot 0{,}2 = 4{,}6\ с^{-1}.$$

Пример 7. Константа скорости реакции при 300 К равна 0,02 $с^{-1}$, а при 350 К – 0,06 $с^{-1}$. Определите энергию активации этой реакции и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

Решение. Из уравнения Аррениуса (19) находим энергию активации

$$E = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} = \frac{8{,}314 \ln \frac{0{,}06}{0{,}02}}{\frac{1}{300} - \frac{1}{350}} = 59400\ \frac{Дж}{моль} = 59{,}4\ \frac{кДж}{моль}.$$

Находим предэкспоненциальный множитель по уравнению (20)

$$k_0 = k e^{\frac{E}{RT}} = 0{,}02 \cdot e^{\frac{59400}{8{,}314 \cdot 300}} = 4{,}4 \cdot 10^8\ с^{-1}.$$

Пример 8. Для реакции превращения цианата аммония в мочевину в водном растворе было найдено, что при начальной концентрации цианата аммония, равной 0,2 моль/л при 298 К, время полупревращения равно 36,47 ч, а при 323,1 К – 1,6 ч. Определите энергию активации реакции, порядок которой равен 2.

Решение. Для реакции второго порядка время полупревращения в соответствии с (9) $\tau_{1/2} = \frac{1}{C_0 k}$, отсюда $k = \frac{1}{C_0 \tau_{1/2}}$.

Следовательно, при T_1 = 298 К $k_{T_1} = \frac{1}{C_0 \tau_{1/2,1}}$, а при T_2 = 323,1 К

$k_{T_2} = \frac{1}{C_0 \tau_{1/2,2}}$.

Из уравнения Аррениуса (19) находим энергию активации, используя соотношения для k_{T_1} и k_{T_2},

$$E = \frac{R\ln\dfrac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{\dfrac{1}{T_1} - \dfrac{1}{T_2}} = \frac{RT_1T_2\ln\dfrac{\tau_{1/2,1}}{\tau_{1/2,2}}}{T_2 - T_1} = \frac{8{,}314 \cdot 298 \cdot 323{,}1 \cdot \ln\dfrac{36{,}74}{1{,}6}}{323{,}1 - 298} = 99{,}95\ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

Пример 9. Механизм гомогенных каталитических реакций в простейшем случае можно представить двумя стадиями:

$$A + K \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} AK^*;$$

$$AK^* + B \xrightarrow{k_2} C + K.$$

(Здесь A и B – исходные вещества, C – продукт реакции, K – катализатор, AK^* – комплекс исходного вещества с катализатором, высокоактивное вещество).

Выведите уравнение для скорости образования продукта C.

Решение. Запишем скорость образования вещества C

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[AK^*][B]. \quad \text{(а)}$$

Применим к скорости накопления высокоактивного вещества AK^* метод стационарных концентраций

$$\frac{d[AK^*]}{dt} = k_1[A][K] - k_{-1}[AK^*] - k_2[AK^*][B] = 0.$$

Отсюда $[AK^*] = \dfrac{k_1[A][K]}{k_{-1} + k_2[B]}$. (б)

Подставив (б) в (а), получим

$$\frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1k_2[A][B][K]}{k_{-1} + k_2[B]}.$$

Задачи для самостоятельного решения

1. Как выражается скорость реакции синтеза аммиака

$$\tfrac{1}{2}\,N_2 + \tfrac{3}{2}\,H_2 = NH_3$$

через концентрации азота и водорода?

2. Какие из перечисленных величин могут принимать а) отрицательные; б) дробные значения: скорость реакции, порядок реакции, молекулярность реакции, константа скорости, стехиометрический коэффициент?

3. Зависит ли скорость реакции от концентрации продуктов реакции?

4. Во сколько раз увеличится скорость газофазной элементарной реакции A = 2 D при увеличении давления в 3 раза?

5. Определите порядок реакции, если константа скорости имеет размерность $л^2/(моль^2 \cdot с)$.

6. Скорость реакции 2-го порядка A + B → D равна $2{,}7 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) при концентрациях веществ A и B, соответственно, $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и 2,0 моль/л. Рассчитайте константу скорости.

7. В реакции 2-го порядка A + B → 2 D начальные концентрации веществ A и B равны, соответственно, 0,5 и 2,5 моль/л. Во сколько раз скорость реакции при [A] = 0,1 моль/л меньше начальной скорости?

8. Период полураспада радиоактивного изотопа азота равен 9,93 мин. Какая часть его разложится в течение часа?

9. Реакция первого порядка протекает на 30 % за 7 мин. Через какое время реакция завершится на 99 %?

10. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{137}Cs, который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии, – 29,7 лет. Через какое время количество этого изотопа составит менее 1 % от исходного?

11. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{90}Sr, который попадает в атмосферу при ядерных испытаниях, – 28,1 лет. Предположим, что организм новорожденного ребенка поглотил 1,00 мг этого изотопа. Сколько стронция останется в организме через а) 18 лет, б) 70 лет, если считать, что он не выводится из организма?

12. Константа скорости для реакции первого порядка

$$SO_2Cl_2 = SO_2 + Cl_2$$

равна $2{,}2 \cdot 10^{-5}$ $с^{-1}$ при 320 °С. Какой процент SO_2Cl_2 разложится при выдерживании его в течение 2 ч при этой температуре?

13. Окисление $FeCl_2$ при помощи $KClO_3$ в присутствии HCl является реакцией третьего порядка. Если время выражать в минутах, а концентрации в моль/л, то константа скорости этой реакции равна приблизительно единице. Вычислите, какова будет концентрация $FeCl_2$ через 1,5 часа после начала реакции, если начальные концентрации всех реагирующих веществ равны 0,2 моль/л.

14. Бимолекулярная реакция, в которой начальные концентрации исходных веществ равны между собой, проходит за 10 минут на 25 %. Сколько времени необходимо для того, чтобы реакция прошла на 50 % при той же температуре?

15. Было установлено, что для исследуемой реакции период полупревращения прямо пропорционален начальной концентрации. Чему равен порядок этой реакции?

16. Константа скорости реакции

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

равна 5,4 л·моль$^{-1}$·мин$^{-1}$. Сколько процентов эфира прореагирует за 10 минут, если исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны 0,02 моль/л?

17. Скорость окисления бутилового спирта хлорноватистой кислотой не зависит от концентрации окисляемого вещества и пропорциональна концентрации HClO во второй степени. Определите время, в течение которого реакция окисления бутилового спирта хлорноватистой кислотой пройдет на 90 % в растворе, содержащем 0,1 моль/л HClO и 1 моль /л спирта при 298,2 К. Константа скорости реакции при 298,2 К равна 24 л/(моль·мин).

18. Было найдено, что в некоторой реакции при изменении начальной концентрации с 0,502 до 1,007 моль/л период полураспада уменьшается от 51 до 26 с. Каков порядок этой реакции и чему равна константа скорости?

19. Скорость реакции второго порядка равна $4{,}5 \cdot 10^{-7}$ моль/см^3·с при концентрации одного реагента $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и другого $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Рассчитайте константу скорости в см^3/моль·с; л/моль·с и л/моль·мин.

20. По мере течения реакции между эквивалентными количествами оксида углерода и хлора согласно уравнению

$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$$

при 300 К в присутствии катализаторов наблюдалось следующее уменьшение общего давления системы:

t, мин	0	5	10	15	21
$P \cdot 10^{-5}$, Па	0,724	0,675	0,654	0,622	0,551

Определите порядок реакции (объем системы постоянен).

21. Перборат натрия разлагается в соответствии с уравнением $NaBO_3 + H_2O \rightarrow NaH_2BO_3 + ½\ O_2$. Процесс разложения является

реакцией первого порядка. Константа скорости реакции при $T_1 = 303{,}2$ К и $T_2 = 308{,}2$ К соответственно равны $2{,}2 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$ и $4{,}1 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$. Вычислите энергию активации реакции и время, в течение которого при $T_3 = 313{,}2$ К разложится 99,99 % пербората натрия.

22. Активность атомов полония за 14 дней уменьшилась на 6,85 %. Определите константу скорости распада и период полураспада полония.

23. Константа скорости некоторой реакции второго порядка равна 0,1096 л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Определите время, необходимое для того, чтобы начальная концентрация вещества 0,0835 моль/л уменьшилась наполовину. Вещества взяты в стехиометрическом соотношении.

24. Гомогенная реакция протекает при температуре 298 К в течение 24 часов. Найден новый температурный режим, при котором реакция протекает в течение 48 мин. Приближенно определите температуру, характеризующую новый режим.

25. При температуре 300 К среднее значение температурного коэффициента скорости реакции равно 3,5. Чему равна энергия активации этой реакции?

26. Катализатор снижает энергию активации на 40 кДж/моль. Реакция проводилась при 300 К. Во сколько раз возрастает скорость реакции при введении катализатора?

27. Катализатор снижает энергию активации с 60 кДж/моль до 20 кДж/моль. Определите, как влияет на температурный коэффициент скорости реакции при 300 К введение катализатора.

28. Температура возросла на 50 °С. Во сколько раз увеличится скорость гомогенной химической реакции? Коэффициент Вант-Гоффа принять равным 2.

29. Константа скорости элементарной реакции A + 2 B = 2 C равна $5 \cdot 10^{-3}$ л^2/(моль^2·с). Определите скорость реакции при [A] = 0,8 моль/л и [B] = 0,6 моль/л.

30. Через какое время активность актиния составит 40 % от первоначальной, если период его полураспада 36,1 мин?

31. При повышении температуры от 60 до 70 °С константа скорости реакции возросла в 2 раза. Вычислите энергию активации реакции.

32. В течение часа подвергается распаду 1/6 часть некоторого радиоактивного элемента. Определите период его полураспада.

33. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций

$$4\ HCl + O_2 \Leftrightarrow 2\ H_2O\ (г) + 2\ Cl_2$$

при увеличении давления в 2 раза при постоянной температуре?

34. Во сколько раз увеличится скорость прямой реакции

$$2\ SO_2 + O_2 \Leftrightarrow 2\ SO_3,$$

протекающей в закрытом сосуде, если увеличить давление в 5 раз без изменения температуры?

35. В закрытом сосуде находится смесь газов, состоящая из 1 моль азота и 3 моль водорода, которая реагирует по уравнению

$$N_2 + 3\ H_2 \Leftrightarrow 2\ NH_3.$$

Во сколько раз уменьшится скорость прямой реакции после того как прореагирует 0,65 моль азота?

36. Разложение оксида азота (IV) на поверхности золота при высоких температурах протекает по уравнению $N_2O \Leftrightarrow N_2 + O$. Константа скорости данной реакции 0,0005 $с^{-1}$ при 900 °С. Начальная концентрация N_2O равна 3,2 моль/л. Определите скорость реакции при данной температуре в начальный момент и когда произойдет разложение 78 % оксида азота (IV).

37. Разложение перекиси водорода в водном растворе является реакцией первого порядка. Константа скорости этой реакции равна 0,05081 $мин^{-1}$. Определите время, за которое перекись водорода распадется на 99,9 %.

38. В сосуде находится 0,025 г радона. Период полураспада радона равен 0,82 дня. Какое количество радона (в %) останется в сосуде через 14 дней?

39. Вычислите по правилу Вант-Гоффа, на сколько нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 80 раз, если температурный коэффициент скорости равен 3.

40. Вычислите по правилу Вант-Гоффа, при какой температуре реакция закончится за 25 мин, если при 20 °С на это требуется 2 часа. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

41. Для некоторой реакции опытным путем были определены две константы скорости: при 443 °С – 0,0067 $с^{-1}$, а при 508 °С – 0,1059 $с^{-1}$. Определите энергию активации данной реакции.

42. Температурный коэффициент скорости реакции разложения иодистого водорода в области температур 300 – 600 °С равен 2. Вычислите по правилу Вант-Гоффа константу скорости этой реакции при 374 °С, если при 356 °С она равна $0{,}809 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$.

43. Константа скорости омыления этилацетата гидроксидом натрия при 9,4 °С равна 2,37, а при 14,4 °С – 3,204. Рассчитайте температурный коэффициент скорости реакции в указанных пределах температур и энергию активации.

44. Во сколько раз увеличится время, необходимое для завершения реакции, если понизить температуру на 45 °? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

45. Константа скорости омыления уксусноэтилового эфира гидроксидом натрия при 9,4 °С равна 2,370, а при 14,4 °С – 3,204. Вычислите, при какой температуре константа скорости будет равна 15,000.

46. Реакция первого порядка при температуре 70 °С завершается на 40 % за 60 мин. При какой температуре реакция завершится на 80 % за 120 мин, если энергия активации равна 60 кДж/моль?

47. Скорость бактериального гидролиза мышц рыб удваивается при переходе от температуры –1,1 °С к температуре +2,2 °С. Оцените энергию активации этой реакции.

48. Какой должна быть энергия активации, чтобы скорость реакции увеличивалась в 3 раза при возрастании температуры на 10 °С а) при 300 К; б) при 1000 К?

49. Реакция 1-го порядка при температуре 25 °С завершается на 70 % за 15 мин. При какой температуре реакция завершится на 50 % за 15 мин, если энергия активации равна 50 кДж/моль?

50. Константа скорости реакции первого порядка равна $4{,}02 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$ при 393 К и $1{,}98 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$ при 413 К. Рассчитайте предэкспоненциальный множитель для этой реакции.

51. Для реакции $H_2 + I_2 \rightarrow 2\ HI$ константа скорости при температуре 683 К равна 0,0659 л/(моль·мин), а при температуре 716 К – 0,375 л/(моль·мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 700 К.

52. Для реакции $2\ N_2O \rightarrow 2\ N_2 + O_2$ константа скорости при температуре 986 К равна 6,72 л/(моль·мин), а при температуре 1165 К –

977,0 л/(моль·мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 1053 К.

53. Для реакции $CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$ константа скорости при температуре 282,6 К равна 2,307 л/(моль·мин), а при температуре 318,1 К – 21,65 л/(моль·мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 343 К.

54. Используя метод стационарных концентраций, покажите, что скорость каталитической реакции, идущей по схеме

$$A + B + K \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ABK^* \xrightarrow{k_2} C + K,$$

где A и B – исходные вещества, C – продукт реакции, K – катализатор, ABK^* – высокоактивный комплекс, прямо пропорциональна концентрации катализатора.

55. Механизм денатурации ДНК из двух ветвей спирали имеет вид:

$$A + B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \text{неуст. двойная спираль};$$

$$\text{неуст. двойная спираль} \xrightarrow{k_2} \text{уст. двойная спираль}.$$

Предполагая, что первая стадия – быстрая, а вторая – медленная, выведите уравнение для скорости образования устойчивой двойной спирали и выразите общую константу скорости реакции через константы скорости элементарных стадий.

56. Механизм некоторой ферментативной реакции имеет вид

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} ES \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} E + P.$$

Используя метод стационарных концентраций для комплекса фермента с субстратом, выразите скорость образования продукта через текущие концентрации фермента, субстрата и продукта.

57. Для реакции $NO_2Cl \rightarrow NO_2 + ½\ Cl_2$ предложен следующий двухстадийный механизм:

$$NO_2Cl \xrightarrow{k_1} NO_2 + Cl^*;$$

$$NO_2Cl + Cl^* \xrightarrow{k_2} NO_2 + Cl_2.$$

Используя метод стационарных концентраций, выведите уравнение для скорости разложения NO_2Cl.

58. В одной из теорий мономолекулярных реакций предложен следующий механизм активации молекул (*схема Линдемана*):

активация $A + A \xrightarrow{k_1} A^* + A$;

дезактивация $A + A^* \xrightarrow{k_{-1}} A + A$;

распад $A^* \xrightarrow{k_2}$ продукты .

Используя метод стационарных концентраций, выведите уравнение для скорости мономолекулярной реакции и определите порядок реакции при больших и малых концентрациях [A].

59. Для тримолекулярной реакции $2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$ предложен следующий механизм:

$$2NO \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (NO)_2;$$

$$(NO)_2 + O_2 \xrightarrow{k_2} 2NO_2.$$

Определите порядок суммарной реакции, предполагая, что первая стадия – быстрая, а вторая – медленная.

60. Дана кинетическая схема радикального хлорирования тетрахлорэтилена в растворе CCl_4:

$$Cl_2 \xrightarrow{k_1} 2Cl^*;$$

$$Cl^* + C_2Cl_4 \xrightarrow{k_2} C_2Cl_5^*;$$

$$C_2Cl_5^* + Cl_2 \xrightarrow{k_3} Cl^* + C_2Cl_6;$$

$$2C_2Cl_5^* \xrightarrow{k_4} C_2Cl_6 + C_2Cl_4.$$

Используя метод стационарных концентраций, получите выражение для скорости образования гексахлорэтана.

61. При увеличении давления в системе в 3 раза скорость химической реакции $2\,NO\,(г) + O_2\,(г) \rightarrow 2\,NO_2\,(г)$

а) увеличится в 27 раз;
б) уменьшится в 27 раз;
в) не изменится;
г) увеличится в 9 раз.

62. Время полупревращения реакции первого порядка

а) обратно пропорционально начальной концентрации;

б) не зависит от начальной концентрации;
в) прямо пропорционально начальной концентрации;
г) обратно пропорционально квадрату начальной концентрации.

63. Для гомогенной реакции $3\ H_2 + N_2 \rightarrow 2\ NH_3$ при $V = const$ скорость реакции равна

а) $w = \frac{1}{2}\frac{dC_{NH_3}}{dt} = -\frac{1}{3}\frac{dC_{H_2}}{dt} = -\frac{dC_{N_2}}{dt}$;

б) $w = -\frac{dC_{NH_3}}{dt} = \frac{dC_{H_2}}{dt} = \frac{dC_{N_2}}{dt}$;

в) $w = -\frac{1}{2}\frac{dC_{NH_3}}{dt} = \frac{1}{3}\frac{dC_{H_2}}{dt} = \frac{dC_{N_2}}{dt}$;

г) $w = \frac{1}{2}\frac{dC_{NH_3}}{dt} = \frac{1}{3}\frac{dC_{H_2}}{dt} = \frac{dC_{N_2}}{dt}$;

д) $w = \frac{dC_{NH_3}}{dt} = -\frac{dC_{H_2}}{dt} = -\frac{dC_{N_2}}{dt}$;

е) $w = \frac{dC_{NH_3}}{dt} = \frac{dC_{H_2}}{dt} = \frac{dC_{N_2}}{dt}$.

64. Кинетическое уравнение реакции нулевого порядка имеет вид

а) $k = \frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C}$;

б) $k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0}\right)$;

в) $k = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2}\right)$;

г) $k = \frac{C_0 - C}{t}$.

65. Размерность константы скорости реакции третьего порядка

а) время$^{-1}$·концентрация;
б) время$^{-1}$·концентрация$^{-1}$;
в) время$^{-1}$·концентрация$^{-2}$;
г) время$^{-1}$.

Ответы

1. $w = -2\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{2}{3}\frac{d[H_2]}{dt}$. **4.** в 3 раза. **6.** $4{,}5\cdot10^{-5}$ л/(моль·с). **7.** В 6 раз. **8.** 0,985. **9.** 90,4 мин. **10.** 197,3 года. **11.** а) 0,64 мг; б) 0,18 мг. **12.** 14,6 %. **13.** 0,07 моль/л. **14.** 30 мин. **16.** 52 %. **17.** 3,75 мин. **18.** Второй; 0,0383. **20.** Второй; $3{,}6\cdot10^{-3}$. **21.** $861\cdot10^2$ Дж/моль; 1330 мин. **22.** 137 дней; k = 0,00507. **23.** 109,3 с. **24.** 398 К. **25.** 93,5 кДж/моль. **26.** 10^7. **27.** Уменьшится в 1,7 раза. **28.** В 32 раза. **29.** $1{,}44\cdot10^{-3}$ моль/(л·с). **30.** 47,71 мин. **31.** 65,6 кДж/моль. **32.** 3 ч 48 мин. **33.** В 32 раза; в 16 раз. **34.** В 125 раз. **35.** В 66,64 раза. **36.** $1{,}6\cdot10^{-3}$; $3{,}52\cdot10^{-4}$ $с^{-1}$. **37.** 135,9 мин. **38.** 7,9 %. **39.** 39,89 °. **40.** 34,28 °. **41.** 197,5 кДж/моль. **42.** $2{,}82\cdot10^{-4}$ $с^{-1}$. **43.** 1,83; 40,66 кДж/моль. **44.** 140,3. **45.** 43,1 °С. **46.** 60 °С. **47.** 130,8 кДж/моль. **48.** а) 84,9 кДж/моль; б) 922 кДж/моль. **49.** 17 °С. **50.** $8{,}0\cdot10^{-10}$ $с^{-1}$. **51.** E_a = 214 кДж/моль; k = 0,165 л/(моль·мин). **52.** E_a = 265,5 кДж/моль; k = 52,8 л/(моль·мин). **53.** E_a = 47,1 кДж/моль; k = 79,0 л/(моль·мин).

55. $w = \frac{d[уст.\ дв.\ сп.]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}}[A][B]$; $k = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}}$.

56. $\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [E][S] - k_{-1}k_{-2}[E][P]}{k_{-1} + k_2}$.

57. $-\frac{d[NO_2Cl]}{dt} = 2k_1[NO_2Cl]$. **58.** $w = k_2[A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$; порядок реакции первый при больших концентрациях, второй – при малых.

59. Третий порядок. **60.** $\frac{d[C_2Cl_6]}{dt} = k_1[Cl_2] + k_3\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[Cl_2]^{3/2}$.

6. Коллоидная химия

Коллоидная химия – наука о поверхностных явлениях и дисперсных системах.

Коллоидная химия изучает двухфазные и многофазные *дисперсные системы*, в которых одна из фаз находится в высокодисперсном (тонкоизмельченном) состоянии (*диспергировать* – значит измельчать; *дисперсность* – величина, обратная размерам частиц). Совокупность мелких частиц одного вещества образует дисперсную фа-

зу, а окружающее их вещество – дисперсионную среду. Дисперсные системы гетерогенны и обладают сильно развитой поверхностью.

Поверхностные явления – это процессы, проходящие на границе раздела фаз, возникающие в результате взаимодействия сопряженных фаз. Поверхностные явления проявляются сильнее всего в телах с высокоразвитой поверхностью, которая придает им новые важные свойства. К таким телам относятся пленки, нити, капилляры, мелкие частицы. Совокупность их вместе со средой, в которой они распределены, образует дисперсные системы, очень широко распространенные в природе и технике (это поликристаллические, волокнистые, слоистые, пористые, сыпучие вещества, находящиеся в состоянии суспензий, паст, эмульсий, пен, пыли и т.д.).

Строение коллоидных частиц. Дисперсные системы с размерами частиц дисперсной фазы 10^{-9} – 10^{-7} м называются *коллоидными* или *микрогетерогенными*.

Для получения коллоидных растворов используют два принципиально различных метода – *диспергационный*, основанный на раздроблении грубодисперсного вещества до размеров коллоидных частиц, и *конденсационный*, в основе которого лежит конденсация (укрупнение) частиц за счет слипания атомов или молекул вещества. При получении золей как первым, так и вторым способом вещество дисперсной фазы должно быть практически нерастворимым в дисперсионной среде.

Кинетическими единицами коллоидного раствора – золя – являются *мицеллы*, электрически нейтральные структуры. Дисперсионная среда содержит растворенные электролиты и неэлектролиты.

В центре мицеллы находится скопление большого числа молекул или атомов вещества, образующего золь. На поверхности этого скопления из дисперсионной среды адсорбируются ионы того или иного знака. Если поверхность имеет ионное строение, то, в соответствии с *правилом Панета – Фаянса*, она адсорбирует тот ион, который способен достраивать ее кристаллическую решетку.

Ионы, сообщающие заряд твердой фазе, называются *потенциалопределяющими*, а ионы, остающиеся в растворе – *противоионами*. Каждая частица дисперсной фазы представляет собой агрегат молекул ультрамикроскопических размеров. Агрегат вместе с двойным электрическим слоем из потенциалопределяющих ионов и противоионов образует *мицеллу*. Часть мицеллы, состоящая из агрегата и потенциалопредляющих ионов, называется *ядром мицеллы*.

Например, для золя бромида серебра строение мицеллы может иметь вид

$$\left\{m[AgBr]nBr^{-}(n-x)K^{+}\right\}^{x-} xK^{+},$$

где m[AgBr] – агрегат; m[AgBr]nBr$^-$ – ядро; nBr$^-$ – потенциалопределяющие ионы; $(n-x)$K$^+$ – адсорбционный слой противоионов; xK$^+$ – диффузный слой противоионов.

Коллоидная система неустойчива и должна самопроизвольно разрушаться за счет слипания частиц в более крупные агрегаты, т.е. превращаться в механическую смесь с минимальной межфазной поверхностью раздела. Процесс укрупнения коллоидных частиц в результате их слипания, приводящий в конечном итоге к выпадению вещества в осадок называется *коагуляцией*. Иногда при коагуляции никаких внешних изменений не обнаруживается (скрытая коагуляция). В некоторых случаях раствор при коагуляции меняет цвет.

К факторам, вызывающим коагуляцию, относятся: повышение температуры, добавление электролитов, прибавление к золю другого золя с противоположным по знаку электрическим зарядом частиц (*взаимная коагуляция*).

Чаще всего коагуляцию вызывают добавлением электролитов. Для начала явной (т.е. различимой глазом) коагуляции необходимо прибавить к золю некоторое минимальное количество электролита в единице объема, называемое *порогом коагуляции* (C_k). Коагуляцию золей вызывают те из ионов прибавляемого электролита, заряд которых противоположен по знаку заряду коллоидных частиц. *Коагулирующей способностью* (γ) иона называется величина, обратная порогу коагуляции

$$\gamma = \frac{1}{C_k}. \qquad (1)$$

Коагулирующее действие иона в значительной степени зависит от его заряда: чем выше заряд коагулирующего иона, тем сильнее выражена его коагулирующая способность (*правило Шульце-Гарди*). Коагулирующая способность ионов одного и того же заряда зависит от гидратации ионов: чем больше гидратация, тем больше порог коагуляции и ниже коагулирующая способность иона. Порог коагуляции у золей невелик и выражается в ммоль/л.

Электрокинетические свойства коллоидных систем. На границе соприкосновения твердой фазы с жидкой в результате адсорб-

ции ионов или поверхностной диссоциации возникает двойной электрический слой (ДЭС) (рисунок 1). Внутренняя обкладка этого слоя ионов, которые в нашем примере имеют отрицательный знак, независимо от происхождения прочно связана с поверхностью твердой фазы (отрезок *AB*) и сообщает ей свой знак заряда.

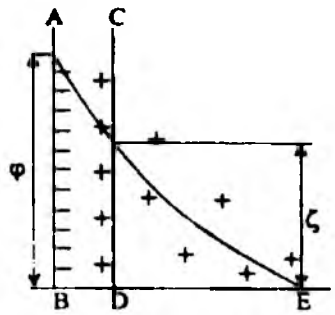


Рисунок 1 – Строение ДЭС

Противоионы, которые в нашем примере имеют положительный знак, в растворе под действием электростатического притяжения стремятся расположиться вплотную к поверхности на расстоянии ионного радиуса, но этому препятствует тепловое движение ионов, под действием которого ионы стремятся равномерно распределиться по объему раствора. В результате борьбы двух тенденций устанавливается некоторое динамическое состояние распределения компенсирующих ионов; часть их (наиболее близко расположенные) притягивается сильнее и прочно удерживается в пределах адсорбционного слоя (на рисунке он ограничен прямой *CD*), а остальные ионы оказываются рассеянными, образуя диффузный слой. Адсорбционный и диффузный слои составляют ДЭС (его толщина изображена отрезком *BE*).

Общее число ионов, входящих в ДЭС, должно быть таким, чтобы суммарный заряд (с учетом знаков) равнялся нулю.

Плотность распределения ионов уменьшается с расстоянием от поверхности. Между твердой фазой и раствором возникает полный скачок потенциала φ, величина которого уменьшается по кривой *AE*.

Толщина диффузного слоя непостоянна и зависит от общей концентрации электролитов в растворе. С возрастанием концентрации диффузный слой сжимается, при уменьшении, наоборот, он становится шире.

Если мицеллу поместить в электрическое поле, то слабо удерживаемые ионы диффузного слоя начнут перемещаться к одному из электродов, а частица – к другому. Мицелла как бы «разрывается» по границе *DC*, и между адсорбционным и диффузным слоями может быть обнаружен другой потенциал, составляющий часть полного скачка потенциала. Этот потенциал получил название *электроки-*

нетического или *ζ–потенциала*, а процесс переноса коллоидных частиц в электрическом поле – *электрофореза.*

Наблюдая электрофоретическое движение частиц, можно установить, каков знак заряда частиц, а также определить ζ–потенциал, от которого зависит устойчивость частиц золя. Расчет ζ–потенциала производят по формуле

$$\zeta = \frac{\eta u}{\varepsilon \varepsilon_0 H}, \qquad (2)$$

где η – вязкость среды, Н·с/м^2; u – электрофоретическая скорость частицы, м/с; ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума, $\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; H – градиент потенциала, В/м.

Градиент потенциала находят делением разности потенциалов E на расстояние между электродами l в приборе для изучения электрофореза

$$H = \frac{E}{l}. \qquad (3)$$

Уравнение (2) относится к частицам, имеющим цилиндрическую форму. Для частиц сферической формы используют формулу

$$\xi = \frac{3\eta u}{2\varepsilon \varepsilon_0 H}. \qquad (4)$$

Величина электрокинетического потенциала зависит от концентрации ионов электролитов в растворе и от их заряда. Чем больше концентрация электролита, тем меньше толщина диффузной части двойного электрического слоя и тем меньше потенциал. В предельном случае, когда все ионы диффузного слоя перейдут в адсорбционный слой, ζ–потенциал становится равным нулю.

В определенных условиях опыта наблюдается другое явление – *электроосмос*: в пористом теле, поры которого заполнены раствором электролита, на границе твердого тела и раствора создается ДЭС. В качестве пористого тела могут служить различные диафрагмы, полученные из суспензий путем центрифугирования, или мембраны – эластичные пленки с порами коллоидных или молекулярных размеров.

Необходимыми условиями электроосмоса являются: заполнение пор проводящей жидкостью, определенный диаметр пор и наличие ζ–потенциала на границе адсорбционного и диффузного слоев.

В отличие от электрофореза, в этом случае наблюдается перемещение к электроду жидкости относительно твердой противоположно заряженной поверхности под влиянием приложенной разности потенциалов. Расчет ζ–потенциала производят по формуле

$$\zeta = \frac{\eta v \kappa}{\varepsilon \varepsilon_0 I}, \qquad (5)$$

где v – объемная скорость, м^3/с; I – сила тока, А; к – удельная электрическая проводимость, См/м.

Если под действием давления заставить проводящую жидкость продвигаться через пористое тело, то возникает разность потенциалов, которая называется *потенциалом течения* (если будет наблюдаться перемещение твердой фазы относительно жидкой под действием давления, то разность потенциалов называется *потенциалом оседания*).

Потенциал течения связан с расположением ионов в ДЭС: чем больше ионов находится в диффузной части, т.е. чем больше величина электрокинетического потенциала, тем больше и величина потенциала течения. Такая же зависимость существует и между приложенным давлением и потенциалом течения

$$E = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 P \zeta}{\eta \kappa}, \qquad (6)$$

где E – потенциал течения, В; P – давление, приводящее жидкость в движение, Н/м^2; κ – удельная электрическая проводимость жидкости, заполняющей капилляры, См/м.

Электроосмос и потенциал течения зависят от одного и того же ζ–потенциала: если потенциал течения E разделить на приложенное давление P, а объемную скорость электроосмоса v на силу тока I, то получится одна и та же величина

$$\frac{E}{P} = \frac{v}{I} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta}{\eta \kappa}. \qquad (7)$$

Описанные выше явления получили название *электрокинетических явлений*. Они играют большую роль в геологии, почвоведении, агротехнике, а также широко используются в технике: электрофорез

и электроосмос применяют для обезвоживания суспензий, осушки торфа и дерева, получения чистого каолина, осаждения латексов при покрытии каучуком деталей машин.

Значительную роль играют электрокинетические явления в таких разделах коллоидной химии, как агрегативная устойчивость и структурообразование дисперсных систем, в явлениях адсорбции электролитов, обмене ионов.

Величину ζ–потенциала можно считать характеристикой агрегативной устойчивости золя. Величина ζ–потенциала у разных золей колеблется в пределах 50 – 70 мВ.

Основная причина устойчивости золей обусловлена одноименным зарядом их частиц и наличием сольватных (гидратных) оболочек у ионов диффузного слоя. Обладая упругими свойствами, эти оболочки препятствуют слипанию частиц. Чем толще диффузный слой, тем плотнее сольватная (гидратная) оболочка вокруг одноименно заряженных частиц, чем выше ζ–потенциал частиц, тем стабильнее данный золь.

Коагуляцию могут вызвать все те факторы, которые способствуют снижению ζ–потенциала частиц и десольватации (дегидратации) ионов диффузного слоя, что приводит к сжатию диффузной части двойного слоя и понижению механической прочности сольватных оболочек ионов диффузного слоя, разъединяющих коллоидные частицы.

Та наибольшая величина ζ–потенциала, при которой коагуляция протекает с заметной скоростью, называется критической. Для многих золей она составляет 25 – 30 мВ. При значениях ζ–потенциала выше 30 мВ золи практически устойчивы. Чем величина ζ–потенциала ниже критической, тем с большей скоростью коагулируют золи.

Оптические свойства коллоидных растворов. Золи обладают рядом специфических свойств. В зависимости от размеров частиц золи могут иметь разную окраску, а у истинных растворов она одинакова. Например, золи золота могут быть синими, фиолетовыми, вишневыми, рубиново-красными.

В отличие от истинных растворов для золей характерен *эффект Тиндаля*, т.е. рассеяние света мелкими частицами. При пропускании через золь пучка света появляется светлый конус – «конус Тиндаля», видимый в затемненном помещении (рисунок 2).

С помощью эффекта Тиндаля можно распознать – является данный раствор коллоидным или истинным. На основе эффекта Тиндаля устроен ультрамикроскоп.

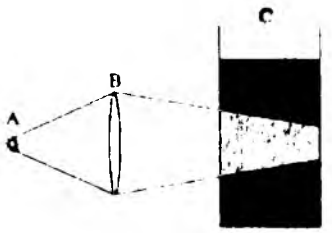


Рисунок 2 – Прохождение луча света через коллоидный раствор:
А – источник света, В – линза, С – коллоидный раствор

Теория светорассеяния в коллоидных системах была разработана Рэлеем (1871 г.). *Уравнение Рэлея* для интенсивности рассеянного света (I) имеет вид

$$I = I_0 \frac{24\pi^3}{\lambda^4}\left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2}\right)^2 \nu V^2, \qquad (8)$$

где I_0 – интенсивность падающего света; n, n_0 – показатели преломления соответственно дисперсной фазы и дисперсионной среды; ν – число частиц в единице объема; V – объем одной частицы; λ – длина волны падающего света.

Из уравнения Рэлея следует, что при равенстве показателей преломления среды и частиц в гетерогенной системе не будет светорассеяния. Наиболее интенсивно происходит рассеяние света малых длин волн.

Уравнение Рэлея применимо для коллоидных систем, дисперсная фаза которых не проводит электрический ток.

Поверхностные явления и адсорбция. Для коллоидных систем характерна большая раздробленность. Общая поверхность частиц дисперсной фазы достигает значительной величины. Поэтому и *удельная поверхность* – суммарная поверхность частиц в единице объема или в единице массы вещества – в диспергированном состоянии представляет величину порядка сотен и даже тысяч квадратных метров.

Для расчета удельной поверхности ($S_{уд}$) системы с шарообразными частицами достаточно знать величину среднего радиуса частицы

$$S_{уд} = nS_0 = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}, \text{ м}^{-1}, \quad (9)$$

где n – число частиц в 1 м^3, равное $\frac{1}{\frac{4}{3}\pi r^3}$; S_0 – поверхность каждой частицы.

Или

$$S_{уд} = n_1 S_0 = \frac{3}{r\rho}, \text{ м}^2/\text{кг}, \quad (10)$$

где n_1 – число частиц в 1 кг, равное $\frac{1}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho}$; ρ – плотность вещества, кг/м^3.

Запас свободной поверхностной энергии F_S определяется, суммарной поверхностью частиц S и величиной поверхностного натяжения σ

$$F_S = \sigma S, \text{ Дж/м}^2. \quad (11)$$

При отсутствии стабилизатора свободная поверхностная энергия коллоидной системы падает за счет уменьшения величины поверхности (происходит коагуляция). Чтобы предотвратить агрегирование частиц, добавляют стабилизатор, который при неизменной величине поверхности снижает свободную поверхностную энергию, уменьшая поверхностное натяжение.

Величина поверхностного натяжения численно равна работе, которую необходимо затратить на образование 1 м^2 новой поверхности в изотермических условиях. Ее размерность Дж/м^2 или Н/м.

Для расчета поверхностного натяжения по методу поднятия жидкости в капилляре используют уравнение

$$\sigma = \frac{hr\rho g}{2}, \quad (12)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости, Дж/м^2; r – радиус капилляра, м; ρ – плотность, кг/м^3; g – ускорение свободного падения, м/с^2.

По методу наибольшего давления пузырька, предложенного П.А. Ребиндером, поверхностное натяжение исследуемой жидкости (σ_x) рассчитывается по уравнению

$$\sigma_x = \frac{\sigma_0 P_x}{P_0}, \qquad (13)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение стандартной жидкости, Дж/м^2; P_x и P_0 – давления, необходимые для проскока пузырька через поверхность исследуемой и стандартной жидкостей соответственно, Н/м^2.

Свойства поверхностных слоев вещества всегда отличаются от свойств его внутренних частей. Системы с очень большой поверхностью при соприкосновении с газообразной или жидкой фазой способны поглощать часть газообразного вещества или вещества, растворенного в жидкости. Явление поглощения одним веществом других – *сорбция*. Если поглощение идет на поверхности – это *адсорбция*, если в объеме – *абсорбция*. Для коллоидных систем, обладающих высокоразвитой поверхностью, адсорбция – очень характерное явление, связанное со стремлением системы сократить избыточную поверхностную энергию за счет снижения поверхностного натяжения.

Вещества, способные, накапливаясь на поверхности, снижая поверхностное натяжение, называются *поверхностно-активными* (ПАВ). ПАВ – это органические соединения, растворимые в воде, состоящие из углеводородных радикалов и функциональных полярных групп, обладающих значительным дипольным моментом (–COOH, –OH, $-NH_2$, $-NO_2$, $-SO_3H$ и др.).

Длина углеводородного радикала ПАВ оказывает влияние на характер снижения σ. Эта зависимость дается *правилом Дюкло – Траубе*: для гомологического ряда спиртов, жирных кислот и др., имеющих одинаковое строение углеводородного радикала, при увеличении длины углеводородного радикала на одну группу $-CH_2-$ поверхностная активность гомолога увеличивается в 3,2 раза.

Изменение поверхностного натяжения раствора при введении поверхностно-активных веществ определяется с помощью уравнения Шишковского

$$\sigma_0 - \sigma = b\ln(1 + KC), \qquad (14)$$

где σ_0 – поверхностное натяжение растворителя, Н/м; σ – поверхностное натяжение раствора, Н/м; K и b – эмпирические константы (величина b мало меняется от вещества к веществу, K зависит от

поверхностной активности вещества); C – концентрация раствора, кмоль/м^3.

Мерой поверхностной активности вещества является константа K в уравнении Шишковского, а также производная $\left(-\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C\to 0} = q$, которая может быть определена графически, если известна зависимость поверхностного натяжения от концентрации.

Для определения количества адсорбирующегося вещества могут применяться следующие уравнения:

1. *Уравнение Гиббса*, устанавливающее связь между величиной адсорбции Γ (кмоль/м^2), концентрацией раствора C (кмоль/м^3) и мерой поверхностной активности ($-\frac{d\sigma}{dC}$)

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{d\sigma}{dC}, \tag{15}$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

2. *Уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра*

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{KC}{1+KC}, \tag{16}$$

где Γ – величина адсорбции, кмоль/м^2; Γ_∞ – предельное количество адсорбирующегося вещества, кмоль/м^2; K – константа, характеризующая поверхностную активность вещества (ее значение то же, что и в уравнении Шишковского); C – равновесная концентрация растворенного вещества, кмоль/м^3.

Зная значение предельной адсорбции Γ_∞, можно определить параметры адсорбционного слоя: A_0 – площадь, занимаемую одной молекулой ПАВ, и δ – толщину, адсорбционного слоя.

Если обозначить число молекул насыщенного адсорбционного слоя площадью 1 м^2 через n_∞, то площадь, занимаемая одной молекулой, будет определяться по формуле

$$A_0 = \frac{1}{n_\infty} = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A}. \tag{17}$$

Зная плотность растворенного вещества ρ и его молярную массу M, можно рассчитать толщину предельного адсорбционного слоя, которая будет соответствовать длине молекул,

$$\delta = \frac{\Gamma_\infty M}{\rho}. \qquad (18)$$

Адсорбционные процессы зависят от многих факторов, имеют различные механизмы и математическое описание в разных системах и чрезвычайно важны для коллоидно-химических объектов. Твердые адсорбенты широко используются в процессах очистки газов и растворов (пищевая и фармацевтическая промышленность, нефтехимия). При крашении сначала происходит адсорбция молекул поверхностью тканей. Большое значение имеет адсорбция в гетерогенном катализе, при производстве строительных материалов (например, гидрофобизация цементов при обработке их растворами солей, органических кислот, ВМС). В живых организмах множество поверхностей раздела: стенки сосудов, клеток, коллоидных частиц протоплазмы и др. Общая поверхность эритроцитов крови человека 3200 м^2. Усвоение большинства веществ происходит путем биохимических реакций с участием ферментов, что связано с адсорбцией субстрата поверхностью фермента. На способности избирательного и последовательного поглощения адсорбентами растворенных веществ основывается хроматографический метод анализа.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Пороги коагуляции золя $Fe(OH)_3$ для электролитов KI и $K_2Cr_2O_7$ соответственно равны 10 и 0,195 ммоль/л. Во сколько раз коагулирующая способность бихромата калия больше, чем у иодида калия? Какой знак заряда имеют частицы золя?

Решение. Коагулирующая способность рассчитывается по формуле (1)

$$\gamma = \frac{1}{C_k}.$$

$$\text{Поэтому } \frac{\gamma_{K_2Cr_2O_7}}{\gamma_{KI}} = \frac{1}{C_{k,K_2Cr_2O_7}} : \frac{1}{C_{k,KI}} = \frac{1}{0{,}195} : \frac{1}{10} = 5{,}1 : 0{,}1 = 51 : 1.$$

Следовательно, для золя $Fe(OH)_3$ коагулирующая способность $K_2Cr_2O_7$ в 51 раз больше, чем у KI. Отсюда, в соответствии с правилом Шульце – Гарди, следует вывод, что коагулирующими ионами являются анионы, и частицы золя $Fe(OH)_3$ имеют положительный заряд.

Пример 2. Для получения золя хлорида серебра смешали 15 см^3 0,025 молярного раствора хлорида калия с 85 см^3 0,005 молярного раствора нитрата серебра. Запишите формулу мицеллы полученного золя.

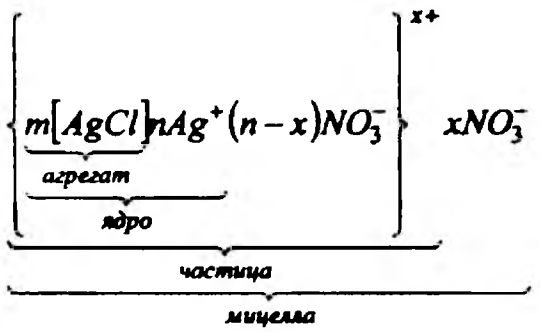
Решение. По формуле $n = V \cdot C$, где n – количество вещества; V – объем, л; C – молярная концентрация, моль/л, найдем количества веществ, участвующих в реакции

$$KCl + AgNO_3 = KNO_3 + AgCl.$$

$$n_{KCl} = 15 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}025 = 0{,}375 \cdot 10^{-3} \text{ моль},$$

$$n_{AgNO_3} = 85 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}005 = 0{,}425 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

Следовательно, в растворе избыток $AgNO_3$, и формула мицеллы в соответствии с правилом Панета – Фаянса имеет вид



Пример 3. Электрокинетический потенциал частиц гидрозоля 50 мВ. Приложенная внешняя ЭДС равна 240 В, а расстояние между электродами 40 см. Вычислить электрофоретическую скорость частиц золя, если они имеют цилиндрическую форму. Вязкость воды 0,001 Н·с/м^2, диэлектрическая проницаемость среды 81.

Решение. Электрофоретическую скорость частиц золя u определяем из формулы (2)

$$u = \frac{\zeta \varepsilon \varepsilon_0 H}{\eta}.$$

По формуле (3) найдем градиент потенциала

$$H = \frac{E}{l} = \frac{240}{0{,}4} = 600 \frac{\text{В}}{\text{м}}.$$

Следовательно,

$$u = \frac{0{,}05 \cdot 81 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 600}{0{,}001} = 2{,}15 \cdot 10^{-5} \frac{\text{м}}{\text{с}}.$$

Пример 4. При электрофорезе частицы золя двигаются к катоду. Какой из электролитов (их концентрации одинаковы) будет лучшим коагулятором: NaCl, $FeCl_3$ или K_2SO_4?

Решение. Заряд частиц золя положительный, т.к. они двигаются к катоду, отрицательно заряженному электроду. В соответствии с правилом Шульце – Гарди наилучшим коагулятором будет K_2SO_4, т.к. коагулирующими ионами являются анионы, у ионов SO_4^{2-} заряд выше, чем у Cl^-.

Пример 5. Найдите величину ζ–потенциала на границе кварцевое стекло – водный раствор KCl. Процесс электроосмоса характеризовался следующими данными: сила тока 0,4 мА, время переноса $0{,}01 \cdot см^3$ раствора 12,4 с, удельная электрическая проводимость среды $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ См/м, вязкость среды $1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м^2, диэлектрическая проницаемость среды 81.

Решение. Расчет ζ–потенциала для процесса электроосмоса осуществляется по формуле (5)

$$\zeta = \frac{\eta v \kappa}{\varepsilon \varepsilon_0 I}.$$

Объемная скорость $v = \frac{V}{t} = \frac{0{,}01 \cdot 10^{-6}}{12{,}4} = 8{,}06 \cdot 10^{-10}$ м/с.

$$\zeta = \frac{\eta v \kappa}{\varepsilon \varepsilon_0 I} = \frac{1 \cdot 10^{-3} \cdot 8{,}06 \cdot 10^{-10} \cdot 1{,}8 \cdot 10^{-2}}{81 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 0{,}4 \cdot 10^{-3}} = 0{,}0506 \text{ В} = 50{,}6 \text{ мВ}.$$

Пример 6. Найдите величину ζ–потенциала на границе керамический фильтр – водный раствор KCl, если при продавливании раствора при давлении $13{,}3 \cdot 10^3$ Н/м^2 потенциал течения равнялся 2·мВ. Удельная электрическая проводимость среды $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ Ом$^{-1}$·м$^{-1}$, диэлектрическая проницаемость среды 81, вязкость среды 0,001 Н·с/м^2.

Решение. Из зависимости между приложенным давлением и потенциалом течения (6) выразим ζ–потенциал

$$\zeta = \frac{E \eta \kappa}{\varepsilon \varepsilon_0 P} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 0{,}001 \cdot 1{,}3 \cdot 10^{-2}}{81 \cdot 8{,}85 \cdot 10^{-12} \cdot 13{,}3 \cdot 10^3} = 2{,}73 \cdot 10^{-3} \text{ В} = 2{,}73 \text{ мВ}.$$

Пример 7. Найдите величину потенциала течения, используя следующие экспериментальные данные, полученные двумя методами: 1) при электроосмотическом движении водного раствора KCl через

мембрану из полистирола объемная скорость равнялась $0{,}8\cdot10^{-9}$ м^3/с, сила тока 0,4 мА; 2) для продавливания того же раствора через мембрану приложено давление 20 кН/м^2.

Решение. Электроосмос и потенциал течения связаны с одним и тем же ζ–потенциалом по уравнению (7)

$$\frac{E}{P}=\frac{\nu}{I}=\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta\kappa},$$

отсюда $E=\dfrac{P\nu}{I}=\dfrac{20\cdot10^3\cdot0{,}8\cdot10^{-9}}{0{,}4\cdot10^{-3}}=0{,}04$ В = 40 мВ.

Пример 8. Вычислите удельную поверхность золя сернистого мышьяка, средний диаметр частиц которого равен 0,120 мкм, а плотность 3430 кг/м^3 (ответ дайте в м$^{-1}$ и м^2/кг).

Решение. Удельная поверхность ($S_{уд}$) системы с шарообразными частицами определяется по уравнению (9)

$$S_{уд}=\frac{3}{r}.$$

Так как $d=2r$, то $S_{уд}=\dfrac{6}{d}=\dfrac{6}{0{,}120\cdot10^{-6}}=5\cdot10^7$ м$^{-1}$.

По уравнению (10)

$$S_{уд}=\frac{3}{r\rho}=\frac{6}{d\rho}=\frac{5\cdot10^7}{3430}=1{,}46\cdot10^4 \text{ м}^2/\text{кг}.$$

Пример 9. Во сколько раз увеличится свободная поверхностна энергия системы при пептизации геля $Fe(OH)_3$, если при этом радиус частиц геля уменьшится от 1 мкм до до 1 нм?

Решение. Запас свободной поверхностной энергии F_S определяется по уравнению (11)

$$F_S=\sigma S.$$

Удельная поверхность системы определяется по уравнению (9)

$$S_{уд}=\frac{3}{r}.$$

Следовательно, $F_S=\sigma S=\dfrac{3\sigma}{r}$.

Тогда $\dfrac{F_{S,2}}{F_{S,1}}=\dfrac{3\sigma\cdot r_1}{r_2\cdot3\sigma}=\dfrac{r_1}{r_2}=\dfrac{1\cdot10^{-6}}{1\cdot10^{-9}}=10^3=1000$ раз.

Пример 10. Как соотносятся поверхностные активности метанола и бутанола?

Решение. В соответствии с правилом Дюкло – Траубе поверхностная активность бутанола в $3{,}2^3 \approx 32{,}8$ раза больше, чем у метанола (длина углеводородного радикала бутанола на 3 группы $-CH_2-$ больше, чем у метанола).

Пример 11. Вычислите адсорбцию масляной кислоты на поверхности раздела водного раствора с воздухом при 273 К и концентрации 0,1 кмоль/м^3, если зависимость поверхностного натяжения от концентрации выражается уравнением Шишковского

$$\sigma = \sigma_0 - 16{,}7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 21{,}5C).$$

Решение. Величина адсорбции рассчитывается по уравнению Гиббса (15)

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}\frac{d\sigma}{dC}.$$

Выразим меру поверхностной активности $q = \left(-\frac{d\sigma}{dC}\right)_{C \to 0}$, используя данное уравнение Шишковского,

$$q = \frac{16{,}7 \cdot 10^{-3} \cdot 21{,}5}{1 + 21{,}5C} = \frac{16{,}7 \cdot 10^{-3} \cdot 21{,}5}{1 + 21{,}5 \cdot 0} = 0{,}36.$$

Тогда $\Gamma = \frac{C}{RT} \cdot 0{,}36 = \frac{0{,}1}{8{,}314 \cdot 273} \cdot 0{,}36 = 1{,}59 \cdot 10^{-5}$ кмоль/м^2.

Пример 12. Постройте изотерму адсорбции масляной кислоты на поверхности раздела водный раствор – воздух при 283 К, используя следующие экспериментальные данные:

C, кмоль/м^3	0,00	0,021	0,050	0,104	0,246	0,489
$\sigma 10^3$, Н/м	74,01	69,51	64,30	59,85	51,09	44,00

Решение. Для построения изотермы адсорбции надо рассчитать величину адсорбции Γ при различных концентрациях по уравнению Гиббса (15).

Для определения $-C\frac{d\sigma}{dC}$ воспользуемся графическим методом:

1) построим изотерму поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$ (рисунок 3);
2) к полученной кривой в нескольких точках строим касательные

и продолжаем их до пересечения с осью ординат; через эти же точки проводим прямые параллельно оси абсцисс до пересечения их с осью ординат;

3) определяем отрезки z на оси ординат между точками пересечения касательной и горизонтальной прямой, проведенных из одной точки. Длина отрезка z равна $-C\frac{d\sigma}{dC}$.

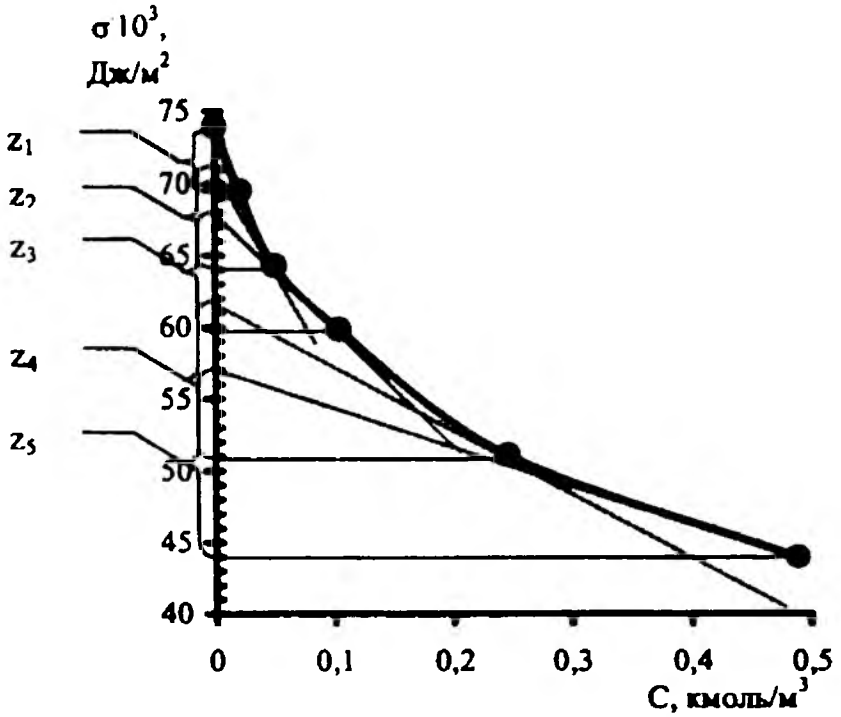


Рисунок 3 – Изотерма поверхностного натяжения

C, кмоль/м^3	$z\cdot10^3$, Дж/м^2	$\Gamma = \frac{z}{RT}\cdot10^6$, кмоль/м^2
0,021	4,0	1,70
0,050	7,0	2,98
0,104	8,5	3,61
0,246	10,5	4,46
0,489	13,0	5,53

Построим изотерму адсорбции $\Gamma = f(C)$ по полученным данным (рисунок 4).

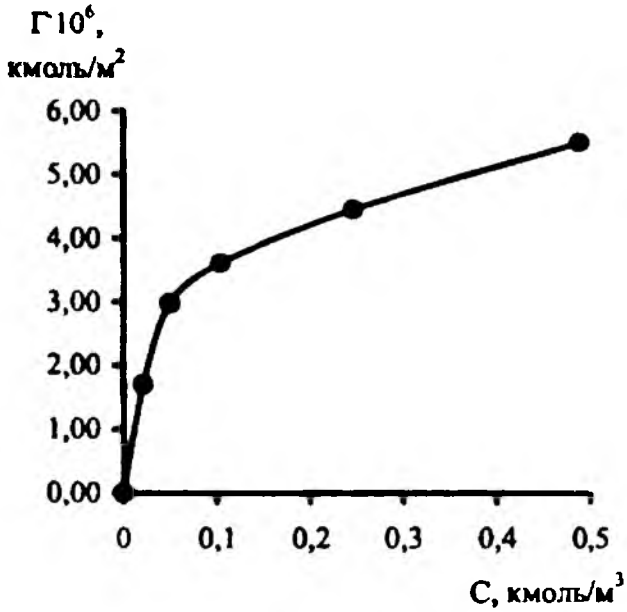


Рисунок 4 – Изотерма адсорбции

Задачи для самостоятельного решения

1. Золь иодида серебра получен при постепенном добавлении к 20 см^3 0,01 молярного иодида калия 15 см^3 0,2 %-ного раствора нитрата серебра. Напишите формулу мицеллы образовавшегося золя и определить направление движения его частиц в электрическом поле. Плотность раствора нитрата серебра равна единице.

2. Какой объем 0,005 молярного раствора $AgNO_3$ надо прибавить к 20 см^3 0,015 молярного раствора KI, чтобы получить положительный золь иодида серебра? Напишите формулу мицеллы.

3. В три колбы было налито по 100 см^3 золя $Fe(OH)_3$. Чтобы вызвать коагуляцию золя, потребовалось добавить в первую колбу 10,5 см^3 1 молярного хлорида калия, во вторую – 62,5 см^3 0,01 нормального сульфата натрия, в третью – 37,0 см^3 0,001 нормального фосфата натрия. Вычислите порог коагуляции каждого электролита и определите знак заряда частиц золя.

4. Для получения золя иодистого серебра смешали 20 мл 0,01 молярного раствора иодистого калия и 10 мл 0,005 молярного раствора азотнокислого серебра. Какую формулу имеет мицелла полученного золя?

5. Напишите формулу мицеллы золя бромистого серебра, полученного при взаимодействии разбавленного раствора бромистого калия с избытком азотнокислого серебра.

6. Для коагуляции 10 мл золя иодистого серебра требуется 0,45 мл раствора азотнокислого бария концентрации 0,05 ммоль/л. Определите порог коагуляции.

7. Вычислите электрофоретическую скорость частиц золя золота, если градиент потенциала равен 1000 В/м, а ζ–потенциал составляет 58 мВ. Вязкость среды 0,00114 Н·с/м^2, а диэлектрическая проницаемость 81. Частицы имеют цилиндрическую форму.

8. Золь гидроксида железа (III) получен при добавлении к 85 см^3 кипящей дистиллированной воды 15 см^3 2 % - ного раствора хлорида железа (III). Напишите формулу мицеллы золя $Fe(OH)_3$, учитывая, что при образовании частиц гидроксида железа (III) в растворе присутствовали следующие ионы: FeO^+; H^+; Cl^-.

9. Пороги коагуляции электролитов для золя иодида серебра (ммоль/л): $C_{KCl} = 265{,}0$; $C_{Ba(NO_3)_2} = 6{,}0$; $C_{Al(NO_3)_3} = 0{,}067$; $C_{KNO_3} = 260{,}0$; $C_{Sr(NO_3)_2} = 7{,}0$. Определите знак заряда частиц данного золя и вычислите коагулирующую способность каждого из электролитов.

10. Золь хлорида серебра получен смешиванием равных объемов 0,0095 молярного хлорида калия и 0,012 молярного нитрата серебра. Какой из электролитов $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ или $MgSO_4$ будет иметь наибольший порог коагуляции для данного золя?

11. Напишите схему строения мицелл сульфида цинка, образующихся при получении золя в случае избытка $ZnSO_4$ по реакции $ZnSO_4 + (NH_4)_2S \rightarrow ZnS + (NH_4)_2SO_4$.

12. В воде содержатся ультрамикроскопические радиоактивные частицы. Для очистки воды от них предложено вводить электролиты: хлорид алюминия или фосфат натрия. Предварительно установлено, что частице при электрофорезе двигаются к катоду. Какой электролит следует предпочесть в данном случае?

13. Золь иодида серебра получен смешением 25 см^3 0,008 молярного раствора нитрата серебра и 18 см^3 0,0096 молярного KI. Определите знак заряда частиц золя.

14. Определите, к какому электроду должны перемещаться частицы золя, получаемого по реакции $H_3AsO_3 + 3\ H_2S = As_2S_3 + 6\ H_2O$ при избытке H_2S.

15. Какое количество электролита 0,01 молярного $K_2Cr_2O_7$ ($см^3$) нужно добавить к 1 л золя гидроксида алюминия, чтобы вызвать его коагуляцию? Порог коагуляции 0,63 ммоль/л.

16. Коагулирующая способность K_2SO_4 для некоторого золя в 11 раз выше, чем у KCl. Каков заряд частиц этого золя?

17. При электрофорезе частицы золя двигаются к катоду. Какой из электролитов будет лучшим коагулятором (при одинаковых концентрациях): KCl, $FeCl_3$ или Na_2SO_4?

18. Для некоторого золя коагулирующая способность раствора KCl 0,1 л/ммоль, а раствора $Na_2Cr_2O_7$ – 5 л/ммоль. К какому электроду будут перемещаться частицы этого золя при электрофорезе?

19. Почему для светомаскировки применяют синий цвет, а для сигнализации в тумане – красный?

20. Запишите схему строения мицеллы золя бромида серебра, полученного приливанием к 20 $см^3$ 0,01 молярного KBr 10 $см^3$ 0,001 молярного $AgNO_3$.

21. Порог коагуляции некоторого золя при добавлении $K_3[Fe(CN)_6]$ много меньше, чем при коагуляции KCl. К какому электроду будут двигаться частицы золя при электрофорезе?

22. Пороги коагуляции электролитов (ммоль/л) для некоторого золя оказались равными: $C_{KNO_3} = 50{,}0$; $C_{MgCl_2} = 0{,}717$; $C_{AlCl_3} = 0{,}093$; $C_{NaCl} = 51{,}0$; $C_{MgSO_4} = 0{,}810$; $C_{FeCl_3} = 0{,}095$. Определить знак заряда частиц золя.

23. Коагуляция золя сернистого мышьяка вызывается катионами. Пороги коагуляции для электролитов KNO_3, $MgCl_2$ и $AlCl_3$ соответственно равны 50,0; 0,72; 0,093 ммоль/л золя. Как относятся между собой коагулирующие способности катионов разных зарядов?

24. Вычислите электрофоретическую скорость частиц золя сернистого мышьяка, если ζ–потенциал частиц равен 89,5 мВ, разность потенциалов между электродами равна 240 В, расстояние между электродами 20 см. Вязкость равна 0,001 $Н \cdot с/м^2$, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$. Форма частиц цилиндрическая.

25. Вычислите градиент потенциала, если ζ–потенциал частиц золя гидроксида железа равен 52,5 мВ, электролитическая скорость частиц $3{,}74 \cdot 10^{-4}$ м/с. Вязкость среды равна 0,001005 Н·с/м^2, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$. Форма частиц цилиндрическая.

26. Вычислите ζ–потенциал частиц золя гидроксида железа (III), используя следующие данные опыта: внешняя ЭДС равна 200 В, расстояние между электродами 22 см, смещение границы золя происходит на 2 см за 15 мин. Вязкость среды равна 0,001 Н·с/м^2, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$. Форма частиц сферическая.

27. Вычислите ζ–потенциал частиц глины, если при градиенте потенциала 10 В/см частицы проходят 5 делений шкалы за 5 с (60 делениям шкалы соответствует 1 мм). Вязкость среды равна 0,001 Н·с/м^2, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$.

28. Вычислите ζ–потенциал на границе кварц – водный раствор KCl, если в процессе электроосмоса получены следующие данные: сила тока 2 мА, время переноса $0{,}01 \cdot$см^3 раствора 11 с, удельная электрическая проводимость среды $6{,}2 \cdot 10^{-2}$ См/м, вязкость среды 0,001 Н·с/м^2, диэлектрическая проницаемость среды $\varepsilon = 81$.

29. При какой силе тока в процессе электроосмотического движения водного раствора KCl через мембрану из полистирола его объемная скорость будет раина $5{,}5 \cdot 10^{-10}$ м^3/с? Удельная электрическая проводимость среды $9{,}0 \cdot 10^{-2}$ См/м, вязкость среды 0,001 Н·с/м^2, диэлектрическая проницаемость среды $\varepsilon = 81$. Величина ζ–потенциала равна 10 мВ.

30. Найдите объемную скорость электроосмоса, наблюдаемого в системе: водный раствор KCl – мембрана из полистирола, окрашенная жировым коричневым красителем. ζ–потенциал 6 мВ, сила тока 7 мА, удельная электрическая проводимость $9{,}0 \cdot 10^{-2}$ См/м, вязкость среды 0,001 Н·с/м^2, диэлектрическая проницаемость среды $\varepsilon = 81$.

31. Под каким давлением должен продавливаться раствор KCl через керамическую мембрану, чтобы потенциал течения был равен 4 мВ? ζ–потенциал равен 3 мВ, удельная электрическая проводимость среды $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ Ом$^{-1}$·м$^{-1}$, диэлектрическая проницаемость среды $\varepsilon = 81$, $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Н·с/м^2.

32. Найдите величину ζ–потенциала на границе: мембрана из углекислого бария – 96 %-ный раствор этилового спирта. Потенциал

течения 0,7 В, приложенное давление $7{,}9 \cdot 10^{-3}$ Н/м^2, удельная электрическая проводимость среды $1{,}10 \cdot 10^{-4}$ Ом$^{-1}$·м$^{-1}$, вязкость среды 0,0012 Н·с/м^2, диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 81$.

33. Вычислите величину потенциала течения на границе кварцевая диафрагма – водный раствор NaCl, используя следующие экспериментальные данные: давление, при котором жидкость продавливается через диафрагму 200 Н/м^2. ζ–потенциал равен 0,12 В, диэлектрическая проницаемость среды $\varepsilon = 81$, вязкость среды 0,001 Н·с/м^2, удельная электрическая проводимость среды $8{,}0 \cdot 10^{-3}$ См/м.

34. Рассчитайте величину потенциала течения, пользуясь экспериментальными данными электроосмоса и приложенного давления: объемная скорость водного раствора NaCl равна $0{,}6 \cdot 10^{-9}$ м^3/с, сила тока 0,36 мА; давление, при котором раствор продавливается через мембрану, 24 кН/м^2.

35. К какому методу дисперсионному или конденсационному следует отнести образование тумана в природе? Какие факторы способствуют его возникновению?

36. Напишите схему строения мицелл сульфата бария, получающегося при взаимодействии хлорида бария с некоторым избытком сульфата натрия

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,NaCl.$$

37. Напишите формулу мицеллы золя золота, стабилизированного $KAuO_2$.

38. Золь иодида серебра получен при постепенном добавлении 20 см^3 0,01 молярного раствора нитрата серебра 20 см^3 0,1 молярного раствора иодида калия. Запишите формулу мицеллы образовавшегося золя и определите направление движения его частиц в электрическом поле.

39. Как соотносятся поверхностные активности этанола и пропанола?

40. Как соотносятся поверхностные активности метанола и пропанола?

41. Почему в качестве запрещающих сигналов используют желтые и красные цвета?

42. Почему в ясную погоду небо синее?

43. Как называется микрогетерогенная система, в которой дисперсионная среда – газ, а дисперсная фаза – жидкость?

44. Коллоидная система получена при взаимодействии хлорида бария с некоторым избытком сульфата калия. Какой ион является потенциалопределяющим?

45. Порог коагуляции золя некоторым электролитом равен 2 ммоль/л. Чему равна коагулирующая способность этого электролита?

46. Какая часть спектра при освещении коллоидного раствора проходящим светом подвергается наибольшему рассеянию?

47. Как называются методы получения коллоидных систем, основанные на измельчении до необходимой степени дисперсности?

48. С помощью какого прибора можно определить форму частиц мицеллы?

49. Определите величину удельной поверхности суспензии каолина (плотность которого 2,5 г/см^3), если ее частицы принять шарообразными и средний диаметр частиц считать равным 0,5 мкм.

50. Найдите удельную поверхность угля, если известно, что угольная пыль предварительно просеивается через сита с отверстиями в 0,075 мм. Плотность угля 1,8 кг/м^3.

51. Какова величина поверхностного натяжения ртути, если в стеклянном капилляре с радиусом 0,6 мм, столбик ее опустился на 12 мм ниже уровня ртути в сосуде?

52. Вычислите поверхностное натяжение анилина на границе с воздухом при 292 К, если методом наибольшего давления пузырьков получены следующие результаты: давление пузырька при проскакивании его в воду равно 1182 Н/м^2, а в анилин 711,5 Н/м^2. Поверхностное натяжение воды σ_0 = 72,55·мДж/м^2.

53. Во сколько раз изменится запас свободной поверхностной энергии водяного тумана, если радиус его капелек увеличится от 1 мкм до 1,2 мм при 288 К?

54. Для водного раствора пропилового спирта найдены следующие значения констант уравнения Шишковского при 293 К: b = 14,4·10^{-3}, K = 6,6. Вычислите поверхностное натяжение раствора концентрации 1 кмоль/м^3. Поверхностное натяжение воды σ_0 = 72,53 мДж/м^2.

55. Даны константы уравнения Шишковского для водного рас-

твора валериановой кислоты при 273 К: $b = 14{,}72 \cdot 10^{-3}$, $K = 10{,}4$. При какой концентрации поверхностное натяжение раствора будет составлять $52{,}1 \cdot 10^{-3}$ Н/м, если поверхностное натяжение воды при 273 К равно $75{,}49 \cdot 10^{-3}$ Н/м?

56. Используя константы уравнения Шишковского ($b = 12{,}6 \cdot 10^{-3}$, $K = 21{,}5$), рассчитайте поверхностное натяжение водных растворов масляной кислоты при 273 К для следующих концентраций (кмоль/м^3): 0,007, 0,021, 0,05, 0,104 и постройте изотерму поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение воды 75,49 мДж/м^2.

57. Найдите адсорбцию пропионовой кислоты на поверхности раздела водный раствор – воздух при 273 К и концентрации 0,5 кмоль/м^3 по константам Шишковского: $b = 12{,}5 \cdot 10^{-3}$, $K = 7{,}73$.

58. Найдите поверхностную активность масляной кислоты на границе водного раствора с воздухом при 293 К по следующим экспериментальным данным:

C, кмоль/м^3	0,00	0,021	0,050	0,104	0,246
$\sigma 10^3$, Н/м	72,53	68,12	63,53	58,60	50,30

59. Вычислите адсорбцию валериановой кислоты на поверхности раздела водный раствор – воздух при 293 К и постройте изотерму адсорбции, если зависимость поверхностного натяжения раствора от концентрации представлена следующими экспериментальными данными:

C, кмоль/м^3	0,00	0,0103	0,0206	0,0683	0,20
$\sigma 10^3$, Н/м	72,53	65,45	59,78	49,31	35,20

60. Используя уравнение Ленгмюра, вычислите адсорбцию пропионовой кислоты на поверхности раздела водный раствор – воздух при 293 К и концентрации 0,1 кмоль/м^3, если известны константы уравнения Шишковского: $b = 12{,}8 \cdot 10^{-3}$, $K = 7{,}16$.

61. Вычислите по формуле Ленгмюра величину адсорбции изоамилового спирта концентрации 0,1 кмоль/м^3 на поверхности раздела водный раствор – воздух при 292 К по данным константам: $\Gamma_\infty = 8{,}7 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м^2, $K = 42$.

62. Для водного раствора изомасляной кислоты при 291 К найдены константы уравнения Шишковского: $b = 13{,}1 \cdot 10^{-3}$, $K = 2{,}2$. Чему равна адсорбция при концентрациях 0,01; 0,1 и 1 кмоль/м^3?

63. Найдите площадь, приходящуюся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое анилина на поверхности его водного

раствора, если предельная адсорбция $\Gamma_\infty = 6{,}0 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м^2?

64. Какова площадь, приходящаяся на одну молекулу изомасляной кислоты на поверхности раздела водный раствор – воздух, если предельная адсорбция $\Gamma_\infty = 5{,}42 \cdot 10^{-9}$ кмоль/м^2?

65. В водном растворе вещество, поверхностное натяжение которого меньше, чем у воды, преимущественно находится

а) у стенок сосуда;
б) в поверхностном слое;
в) на дне сосуда;
г) во всем объеме раствора.

66. Гетерогенная система, в которой дисперсионная среда является жидкость, дисперсная фаза – твердое тело, называется

а) гидрозолем;
б) аэрозолем;
в) суспензией;
г) эмульсией.

67. В коллоидном растворе, полученном при взаимодействии силиката калия с избытком серной кислоты, потенциалопределяющим ионом является

а) ион калия;
б) силикат-ион;
в) ион водорода;
г) сульфат-ион.

68. Для золя сульфата бария, полученного по реакции

$$BaCl_2 \text{ (изб.)} + K_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2\,KCl,$$

наименьшим порогом коагуляции обладает

а) K_2SO_4;
б) KCl;
в) $AlCl_3$;
г) K_3PO_4.

69. Электрокинетический потенциал представляет собой потенциал

а) поверхности;
б) на плоскости скольжения при движении одной фазы относительно другой;
в) окончания диффузной части ДЭС;
г) на границе между плотной и диффузной частями ДЭС.

70. Поверхностная активность q – это способность ПАВ

а) влиять различным образом на поверхностное натяжение;

б) понижать поверхностное натяжение;

в) повышать поверхностное натяжение;

г) не изменять поверхностное натяжение.

Ответы

1. Заряд частиц отрицательный, к аноду. **2.** Более 60 $см^3$. **3.** Пороги коагуляции (ммоль/л): KCl – 95,0; Na_2SO_4 – 3,846; Na_3PO_4 – 0,270; частицы золя заряжены положительно. **6.** 2,25 ммоль/л. **7.** $3{,}6 \cdot 10^{-5}$ м/с. **9.** Отрицательный. **10.** $MgSO_4$. **12.** Na_3PO_4. **15.** 67 $см^3$. **17.** Na_2SO_4. **18.** К катоду. **21.** Положительный. **22.** Отрицательный. **23.** 1 : 69,5 : 537,5. **24.** $7{,}7 \cdot 10^{-5}$ м/с. **25.** 100 В/м. **26.** 48,73 мВ. **27.** 23,31 мВ. **28.** 39,3 мВ. **29.** 6,9 мА. **30.** $3{,}3 \cdot 10^{-10}$ $м^3/с$. **31.** $2{,}42 \cdot 10^4$ $Н/м^2$. **32.** 16,3 мВ. **33.** 2,15 мВ. **34.** 40 мВ. **39.** ≈ 1 : 3,2. **40.** ≈ 1 : 10,24. **44.** 0,5 л/ммоль. **49.** $4{,}8 \cdot 10^3$ $м^2/кг$. **50.** $4{,}44 \cdot 10^4$ $м^2/кг$. **51.** 0,478 $Дж/м^2$. **52.** 0,0437 Н/м. **53.** Уменьшится в 1200 раз. **54.** 0,0433 Н/м. **55.** 0,375 $кмоль/м^3$. **57.** $4{,}375 \cdot 10^{-6}$ $кмоль/м^2$. **60.** $2{,}192 \cdot 10^{-6}$ $кмоль/м^2$. **61.** $7{,}03 \cdot 10^{-9}$ $кмоль/м^2$. **62.** $1{,}165 \cdot 10^{-7}$; $9{,}76 \cdot 10^{-7}$; $37{,}23 \cdot 10^{-7}$ $кмоль/м^2$. **63.** $27{,}68 \cdot 10^{-20}$ $м^2$. **64.** $30{,}65 \cdot 10^{-20}$ $м^2$.

Список использованной литературы

1. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 407 с.
2. Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Задачи по физической химии: учебное пособие. – М.: Изд-во «Экзамен», 2003. – 320 с.
3. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 2004. – 445 с.
4. Резницкий В.И. 700 задач по химии. – Минск: ООО «Юнипресс», 2002. – 272 с.
5. Еремин В.В., Каргов С.И., Кузьменко Н.Е. Задачи по физической химии. Часть I. Химическая термодинамика. Учебное пособие для студентов химических и биологических факультетов университетов. Под общей редакцией чл.-корр. РАН, проф. В.В. Лунина. Москва, 2000.
6. Еремин В.В., Каргов С.И., Кузьменко Н.Е. Задачи по физической химии. Часть II. Химическая кинетика. Электрохимия. Методическая разработка для студентов химических и биологических факультетов университетов. Под общей редакцией чл.-корр. РАН, проф. В.В. Лунина. Москва, 1999.
7. Китаев Л.Е., Рощина Т.М., Рудный Е.Б., ТифловаЛ.А. Физическая химия для биологов в задачах и вопросах учебное пособие для студентов биологического факультета МГУ (направление «Общая биология»). Под редакцией профессора Н.Е. Кузьменко. Москва, 2001.
8. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. Химия. Ответы на вопросы. – М.: 1 Федерат. Книготорговая Компания, 1997. – 256 с.
9. Стромберг А.Г., Лельчук Х.А., Картушинская А.И. Сборник задач по химической термодинамике. – М.: Высш. шк., 1985. – 192 с.
10. Захарченко В.Н. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. – М.: Просвещение, 1978. – 177 с.
11. Гольбрайх З.Е., Маслов Е.И. Сборник задач и упражнений по химии. – М.: Высш. шк., 1997. – 384 с.
12. Гамеева О.С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1974. – 272 с.
13. Парфенов Г.С. Сборник задач и примеров по физической химии. – М.: Учпедгиз., 1960. – 142 с.
14. Пономарева К.С. Сборник задач по физической химии. – М.: Металлургиздат, 1962. – 232 с.
15. Шутова А.И. Задачник по коллоидной химии. – М. Высш. шк., 1966. – 88 с.
16. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – 645 с.
17. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля / Под ред. Белевского С.Ф. – М.: Высш. шк., 1979. – 119 с.
18. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. Учеб. пособие для вузов / Под ред. Никольского Б.П. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
19. Физическая химия. Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика: Учеб. для вузов / Под ред. Краснова К.С. – М.: Высш. шк., 1995. – 512 с.
20. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
21. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. Равделя А.А. и Пономаревой А.М. – Л.: Химия, 1983. – 232 с.

Справочные данные

Физические постоянные

Диэлектрическая постоянная вакуума	$\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м
Постоянная Фарадея	$F = 9{,}65 \cdot 10^4$ Кл/моль
Стандартная температура	$T = 298{,}15$ К ($t = 25$ °С)
Стандартное давление	$P = 1{,}013 \cdot 10^5$ Па = 1 атм
Молярная газовая постоянная	$R = 8{,}314$ Дж/(моль·К)
Постоянная Авогадро	$N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$
Ускорение свободного падения	$g = 9{,}8$ м/с^2

Нормальные физические условия:
273,15 К (0 °С), 101,3 кПа (760 мм рт. ст.)
Стандартные условия:
298,15 К (25 °С), 101,3 кПа (760 мм рт. ст.)

Некоторые простейшие неопределенные интегралы и производные простых функций

$\int 0\,dx = C$	$dC = 0$
$\int dx = x + C$	$dx = 1$
$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C,\ n \neq -1$	$dx^n = nx^{n-1}$
$\int \frac{dx}{x} = ln\lvert x\rvert + C$	$d\,ln\,x = \frac{1}{x}$

$$ln\,x = 2{,}303 \cdot lg\,x$$

Таблица 1

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25 °С

Электрод	Реакция	φ°, В
OH^-/H_2, Pt	$H_2O + e = ½\,H_2 + OH^-$	–0,828
Zn^{2+}/Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	–0,763
Cd^{2+}/Cd	$Cd^{2+} + 2e = Cd$	–0,403
H^+/H_2, Pt	$H^+ + e = ½\,H_2$	0,000
Ag^+/Ag	$Ag^+ + e = Ag$	+0,799
Cu^{2+}/Cu	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0,337

Таблица 2

Термодинамические свойства простых веществ и неорганических соединений

Вещество	$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	$\Delta G^\circ_{f,298}$, кДж/моль	$C^\circ_{P,298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C^\circ_P = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	$b\cdot10^3$	$c\cdot10^{-5}$	
Br_2 (г)	30,91	245,37	3,14	36,07	37,32	0,50	-1,26	298 – 1600
C (графит)	0	5,74	0	8,54	16,86	4,77	-8,54	298 – 2500
Cl_2 (г)	0	222,98	0	33,93	37,03	0,67	-2,85	298 – 3000
Cu (кр)	0	33,14	0	24,43	22,64	6,28	–	298 – 1357
Fe-α	0	27,15	0	24,98	17,24	24,77	–	298 – 700
H_2 (г)	0	130,52	0	28,83	27,28	3,26	0,50	298 – 3000
Hg (ж)	0	75,90	0	27,99	26,94	0,00	0,79	298 – 629,9
Mg (т)	0	32,68	0	24,89	22,30	10,63	-0,42	298 – 920
I_2 (г)	62,43	260,60	19,39	36,90	37,40	0,59	-0,71	298 – 3000
N_2 (г)	0	191,50	0	29,12	27,88	4,27	–	298 – 2500
O_2 (г)	0	205,04	0	29,37	31,46	3,39	-3,77	298 – 3000
O_3 (г)	142,26	238,82	162,76	39,25	47,02	8,04	-9,04	298 – 1500
P (бел)	0	41,09	0	23,82	23,82	–	–	273 – 317
P (красн)	-17,45	22,80	-12,00	21,39	16,95	14,89	–	298 – 870
S (монокл)	0,38	32,55	0,19	23,64	23,64	–	–	368 – 392
S (ромб)	0	31,92	0	22,68	22,68	–	–	273 – 368
S_2 (г)	128,37	228,03	79,42	32,51	36,11	1,09	-3,51	298 – 2000
$Al_2(SO_4)_3$ (т)	-3441,80	239,20	-3100,87	259,41	366,31	62,59	-112,47	298 – 1100
As_2O_3 (т)	-656,89	108,32	-576,16	95,65	35,02	203,34	–	298 – 548
CO (г)	-110,53	197,55	-137,15	29,14	28,41	4,10	-0,46	298 – 2500
CO_2 (г)	-393,51	213,66	-394,37	37,11	44,14	9,04	-8,54	298 – 2500
CS_2 (ж)	88,70	151,04	64,41	75,65	–	–	–	–

Вещество	$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	$\Delta G^\circ_{f,298}$, кДж/моль	$C^\circ_{P,298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C^\circ_P = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	
$CaCO_3$ (т)	-1206,83	91,71	-1128,35	83,47	104,52	21,92	-25,94	298 – 1200
$Ca(OH)_2$ (т)	-985,12	83,39	-897,52	87,49	105,19	12,01	-19,00	298 – 600
$CaSO_4$ (т)	-1436,28	106,69	-1323,90	99,66	70,21	98,74	–	289 – 1400
$Ca_3(PO_4)_2$-α	-4120,82	235,98	-3884,9	227,82	201,84	166,02	-20,92	298 – 1373
FeO (т)	-264,85	60,75	-244,30	49,92	50,80	8,61	-3,31	298 – 1650
Fe_3O_4 (т)	-1117,13	146,19	-1014,17	150,79	86,27	208,92	–	298 – 866
HBr (г)	-36,38	198,58	-53,43	29,14	26,15	5,86	1,09	298 – 1600
HCl (г)	-92,31	186,79	-95,30	29,14	26,53	4,60	1,09	298 – 2000
HI (г)	26,36	206,48	1,58	29,16	26,32	5,94	0,92	298 – 2000
H_2O (г)	-241,81	188,72	-228,61	33,61	30,00	10,71	0,33	298 – 2500
H_2O (ж)	-285,83	69,95	-237,23	75,30	39,02	76,64	11,96	273 – 380
H_2O_2 (ж)	-187,86	109,60	-120,52	89,33	53,60	117,15	–	298 – 450
H_2S (г)	-20,60	205,70	-33,50	33,44	29,37	15,40	–	298 – 1800
$MgCO_3$ (т)	-1095,85	65,10	-1012,15	76,11	77,91	57,74	-17,41	298 – 750
MgO (т)	-601,49	27,07	-569,27	37,20	48,98	3,14	-11,44	298 – 300
NH_3 (г)	-45,94	192,66	-16,48	35,16	29,80	25,48	-1,67	298 – 1800
NO (г)	91,26	210,64	87,58	29,86	29,58	3,85	-0,59	298 – 2500
NO_2 (г)	34,19	240,06	52,29	36,66	41,16	11,33	-7,02	298 – 1500
N_2O (г)	82,01	219,83	104,12	38,62	45,69	8,62	-8,53	298 – 2000
N_2O_5 (г)	13,30	355,65	117,14	95,28	127,45	16,54	-32,85	298 – 2000
Na_2CO_3-α	-1130,80	138,80	-1048,20	111,30	70,63	135,6	–	298 – 723
SO_2 (г)	-296,90	248,07	-300,21	39,87	46,19	7,87	-7,70	298 – 2000
SO_3 (г)	-395,85	256,69	-371,17	50,09	64,98	11,75	-16,37	298 – 1300
SiO_2-α	-910,94	41,84	-856,67	44,43	46,99	34,31	-11,30	298 – 846

Таблица 3

Термодинамические свойства органических соединений

Вещество	$\Delta H^\circ_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	$\Delta G^\circ_{f,298}$, кДж/моль	$C^\circ_{P,298}$, Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $C^\circ_P = f(T)$			Температурный интервал, К
					a	$b\cdot10^3$	$c\cdot10^6$	
CH_4 (г)	-74,85	186,27	-50,85	35,71	14,32	74,66	-17,43	298 – 1500
C_2H_4 (г)	52,30	219,45	68,14	43,56	11,32	122,01	-37,90	298 – 1500
C_2H_6 (г)	-84,67	229,49	-32,93	52,64	5,75	175,11	-57,85	298 – 1500
C_3H_8 (г)	-103,85	269,91	-23,53	73,51	1,72	270,75	-94,48	298 – 1500
C_6H_6 (г)	82,93	269,20	129,68	81,67	-21,09	400,12	-169,87	298 – 1000
C_6H_6 (ж)	49,03	173,26	124,38	135,14	59,50	255,01	–	281 – 353
C_6H_{12} (ж)	-156,23	204,35	26,60	156,48	–	–	–	–
HCOH (г)	-115,90	218,78	-109,94	35,39	18,82	58,38	-15,61	298 – 1500
CH_3OH (г)	-201,00	239,76	-162,38	44,13	15,28	105,20	-31,04	298 – 1000
CH_3CHO(г)	-166,00	264,20	-132,95	54,64	13,00	153,50	53,70	298 – 1000
C_2H_5OH (г)	-234,80	281,38	-167,96	65,75	10,99	204,70	-74,20	298 – 1000
C_2H_5OH (ж)	-276,98	160,67	-174,15	111,96	–	–	–	–

$\Delta H^\circ_{f,298}$ и $\Delta G^\circ_{f,298}$ – изменения стандартных энтальпии (теплоты образования) и энергии Гиббса при образовании (индекс f – formation) данного вещества из простых веществ, термодинамически устойчивых при 101,325 кПа и при выбранной температуре 298 К.

S°_{298} и $C^\circ_{P,298}$ – стандартные значения энтропии и изобарной теплоемкости вещества при 298 К.

Теплоемкость в Дж/(моль·К) при температуре T в указанном в таблицах 2 и 3 интервале температур выражается уравнениями $C^\circ_P = a + bT + c'/T^2$ или $C^\circ_P = a + bT + cT^2$.

Таблица 4

Теплота сгорания некоторых веществ в стандартных условиях

Вещество	$-\Delta H^{\circ}_{298}$, кДж/моль
CO (г)	282,92
CO_2 (г)	0
CH_4 (г)	890,31
C_2H_4 (г)	1410,97
C_6H_6 (ж)	3267,58
C_6H_{12} (ж)	3919,91
C_2H_5OH (ж)	1370,68
H_2O (ж)	0
H_2 (г)	241,81

Таблица 5

Термодинамические свойства ионов в водных растворах

Ион	$\Delta H^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль	S°_{298}, Дж/(моль·К)	$\Delta G^{\circ}_{f,298}$, кДж/моль
CO_3^{2-}	–676,64	–56,04	–527,60
SO_4^{2-}	–909,26	18,20	–743,99
NO_3^-	–207,38	146,94	–111,49
PO_4^{3-}	–1277,38	–220,29	–1018,81
NH_4^+	–132,80	112,84	–79,52
SO_3^{2-}	–638,27	–38,28	–486,73
Ag^+	105,75	73,39	77,10
Al^{3+}	–529,69	–301,25	–489,80
Ba^{2+}	–524,05	8,79	–547,50
Ca^{2+}	–542,66	–55,23	–552,70
Cl^-	–167,07	56,74	–131,29
Fe^{2+}	–87,86	–113,39	–84,88
Fe^{3+}	–47,70	–293,30	–10,53
H^+	0	0	0
I^-	–56,90	106,69	–51,94
K^+	–252,17	101,04	–282,62
Li^+	–278,45	11,30	–292,86
Mg^{2+}	–461,75	–119,66	–455,24
Na^+	–240,30	58,41	–261,90
OH^-	–230,02	–10,71	–157,35
Pb^{2+}	(–1,18)	–24,32	(11,82)
S^{2-}	32,64	–14,52	85,40
Zn^{2+}	–153,64	–110,62	–147,16

Таблица 6

Предельная молярная электрическая проводимость ионов в воде в интервале 0 – 100 °С $\lambda_{0,t} = \lambda_{0,25}[1 + \alpha(t - 25)]$

Ион	$\lambda_0 \cdot 10^4$, (См·м^2)/моль, при температуре, °С					$\alpha \cdot 10^2$
	0	18	25	55	100	
Ag^+	33,1	53,5	61,9	–	175	1,94
NH_4^+	40,2	63,9	73,5	–	180	1,87
NO_3^-	40,0	62,3	71,46	–	195	1,84
CH_3COO^-	20,3	34	40,9	–	130	2,06
$HCOO^-$	–	47	54,6	–	–	≈2
K^+	40,7	63,9	73,5	119,2	195	1,87
½ Mg^{2+}	28,9	44,9	53,0	–	170	2,18
Na^+	26,5	42,8	50,1	86,8	145	2,08
H^+	225	315	349,8	483,1	630	1,42
Cl^-	41,0	66,0	76,35	126,4	212	1,94

В интервале от 15 до 35 °С температурный коэффициент электрической проводимости $\alpha = \frac{1}{\lambda_{0,25}}\left(\frac{d\lambda}{dt}\right) \approx 0{,}02$.

Таблица 7

Буквы греческого алфавита

A	α	альфа	I	ι	иота	P	ρ	ро
B	β	вета	K	κ	каппа	Σ	σ	сигма
Γ	γ	гамма	Λ	λ	ламбда	T	τ	тау
Δ	δ	дельта	M	μ	мю	Y	υ	ипсилон
E	ε	эпсилон	N	ν	ню	Φ	φ	фи
Z	ζ	дзета	Ξ	ξ	кси	X	χ	хи
H	η	эта	O	o	омикрон	Ψ	ψ	пси
Θ	θ	тета	Π	π	пи	Ω	ω	омега

Таблица 8

Приставки (1) и множители (2) для образования десятичных кратных и дольных единиц

1	2	Обозначение	1	2	Обозначение
Экса	10^{18}	Э	деци	10^{-1}	д
Пета	10^{15}	П	санти	10^{-2}	с
Тера	10^{12}	Т	милли	10^{-3}	м
Гига	10^{9}	Г	микро	10^{-6}	мкм
Мега	10^{6}	М	нано	10^{-9}	н
Кило	10^{3}	к	пико	10^{-12}	п
Гекто	10^{2}	г	фемто	10^{-15}	ф
Дека	10	да	атто	10^{-18}	а

Содержание

Введение 3
1. Химическая термодинамика 3
2. Химическое равновесие 29
3. Гетерогенное равновесие 48
4. Растворы 57
5. Химическая кинетика 80
6. Коллоидная химия 102
Список использованной литературы 128
Приложение 129

Отпечатано на участке оперативной полиграфии
редакционно-издательского отдела ТГУ

Заказ № 17 от «29» 01 2010 г. Тираж 150 экз.