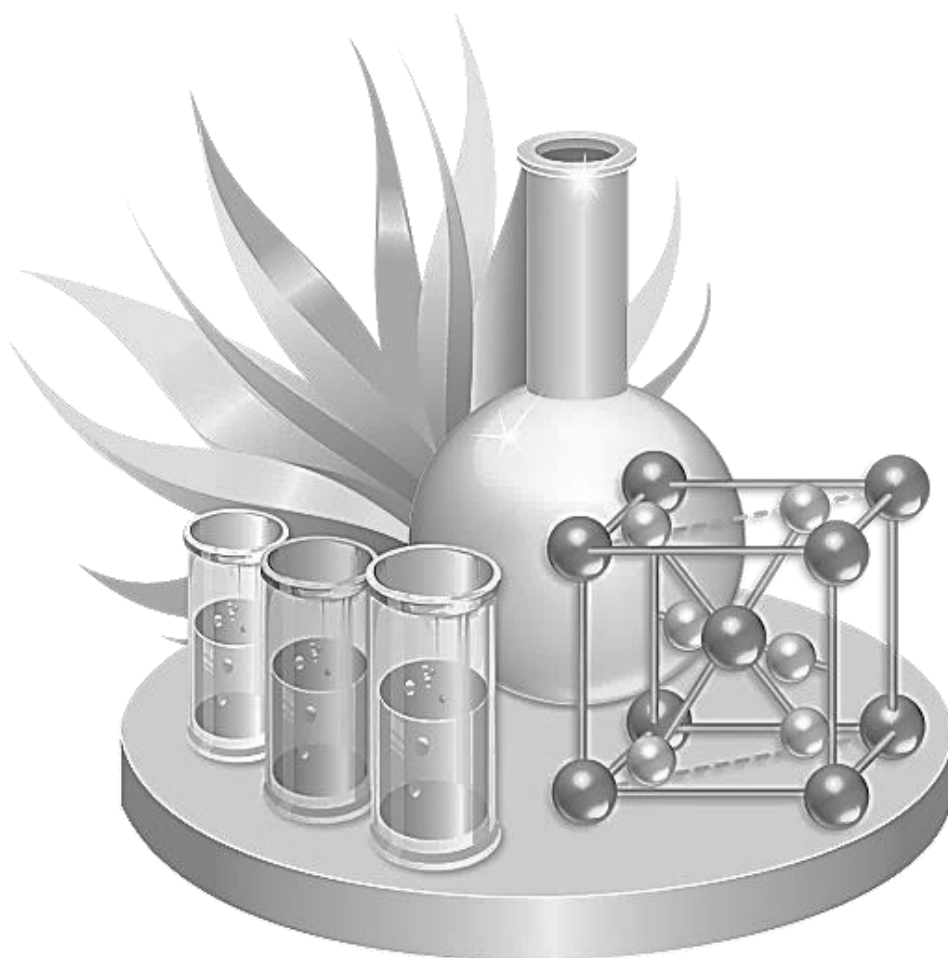


Владимирский государственный университет

Б. А. КУХТИН О. Б. ЧЕРНОВА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие



Владимир 2021

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

Б. А. КУХТИН О. Б. ЧЕРНОВА

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Электронное издание



Владимир 2021

ISBN 978-5-9984-1447-3

© Кухтин Б. А., Чернова О. Б., 2021

УДК 544
ББК 24.5

Рецензенты:
Кандидат химических наук
химик-эксперт медицинской организации лаборатории
санитарно-гигиенических исследований
Центра гигиены и эпидемиологии в Владимирской области
Д. С. Большаков

Кандидат технических наук, доцент
доцент кафедры химических технологий
Владимирского государственного университета
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
Е. В. Ермолаева

Кухтин, Б. А. Физическая химия [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Б. А. Кухтин, О. Б. Чернова ; Владим. гос. ун-т им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. – Владимир : Изд-во ВлГУ, 2021. – 97 с. – ISBN 978-5-9984-1447-3. – Электрон. дан. (1,43 Мб). – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц ; Windows XP/7/8/10 ; Adobe Reader ; дисковод CD-ROM. – Загл. с титул. экрана.

Изложены принципиальные основы физической химии. Представленные вопросы и задачи соответствуют программе обучения.

Предназначено для студентов направления подготовки 04.03.01 – Химия.

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС ВО.

Табл. 1. Ил. 1. Библиогр.: 8 назв.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ	6
1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ	9
2. ТЕРМОХИМИЯ	14
3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ	20
4. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ	26
5. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ	33
6. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ	41
7. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	42
8. КАТАЛИЗ И КАТАЛИЗАТОРЫ	49
9. МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	50
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ ...	55
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	95
РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	96

ВВЕДЕНИЕ

Один из наиболее важных компонентов системы заочного и заочного с применением дистанционных образовательных технологий (ДОТ) обучения в вузе – методическое обеспечение изучаемых дисциплин. Данное учебное пособие по дисциплине «Физическая химия» включает основные разделы курса для студентов по указанному предмету. Кроме этого, в издании приводятся задания для самостоятельной работы, позволяющие провести объективную оценку уровня знаний студентов, а также стимулирующие познавательную деятельность обучающихся.

Физическая химия занимается анализом химических процессов и фазовых переходов с использованием методов физики. В данной дисциплине рассматриваются равновесные состояния тел (систем), направления процессов в системах, не находящихся в равновесии, а также механизм и скорости превращений. Для раскрытия механизма процессов необходимо изучить особенности строения веществ и характер межчастичных связей. В физической химии применяются два основных метода: термодинамический и молекулярно-кинетический.

Особенность термодинамического метода (химической термодинамики) состоит в том, что из трех общих законов, являющихся обобщением большого человеческого опыта, и термодинамических характеристик веществ: теплоемкостей, тепловых эффектов реакций и фазовых превращений (плавление, испарение и др.) – можно определять направление процессов и условия равновесия.

В кинетическом методе (химической кинетике) применяются два основных подхода к решению задач. Один из них – формальная кинетика: берутся общие уравнения кинетики и дополняются некоторыми опытными данными (энергия активации, порядок реакции); это позволяет описывать влияние различных факторов на скорость процесса. Более глубоким и интересным является молекулярно-кинетический анализ, в котором исходя из атомно-молекулярного строения веществ принимают возможный механизм процесса, его стадийность и на основе

этого составляют кинетическое уравнение. Молекулярно-кинетический анализ требует детальных сведений о строении веществ, соотношении энергий межатомных связей и применения физической статистики. В настоящее время используются как формальная кинетика, так и молекулярная.

Изучение основ химической термодинамики и кинетики и их приложения к анализу важнейших реакций, а также фазовых превращений составляет основное содержание данного курса.

СОДЕРЖАНИЕ ПРОГРАММЫ

Основные понятия и законы химической термодинамики. Термохимия Предмет и методы термодинамики. Основные понятия и определения. Системы: изолированные, закрытые и открытые. Состояние системы. Функция состояния. Процессы: изобарные, изотермические, изохорные и адиабатические. Внутренняя энергия системы. Работа. Теплота.

Первое начало термодинамики. Математическое выражение 1-го начала. Энтальпия. Изохорная и изобарная теплоты процесса и соотношение между ними. Закон Гесса. Термохимические уравнения. Стандартные теплоты образования и сгорания веществ. Расчет стандартной теплоты химических реакций по стандартным теплотам образования и сгорания веществ. Теплоты нейтрализации, растворения, гидратации. Зависимость теплоты процесса от температуры, уравнение Кирхгофа.

Второе начало термодинамики. Обратимые и необратимые в термодинамическом смысле процессы. Максимальная работа процесса. Полезная работа. Энтропийная формулировка второго начала термодинамики. Энтропия – функция состояния системы. Изменение энтропии в изолированных системах. Изменение энтропии при изотермических процессах и изменении температуры. Статистический характер второго начала термодинамики. Энтропия и её связь с термодинамической вероятностью состояния системы. Формула Больцмана.

Третье начало термодинамики. Абсолютная энтропия. Стандартная энтропия.

Термодинамические потенциалы. Энергия Гельмгольца. Энергия Гиббса; связь между ними. Изменение энергии Гельмгольца и энергии Гиббса в самопроизвольных процессах. Химический потенциал.

Термодинамика химического равновесия Уравнение изотермы химической реакции. Термодинамическое обоснование закона действующих масс для гомогенного и гетерогенного химического равновесия. Константа химического равновесия и способы её выражения.

Уравнения изобары и изохоры химической реакции. Следствия, вытекающие из этих уравнений. Константа химического равновесия и принцип Ле-Шателье. Расчет константы химического равновесия с помощью таблиц термодинамических величин.

Термодинамика фазовых равновесий Основные понятия. Гомогенная и гетерогенная системы. Фаза. Составляющие вещества. Компоненты. Фазовые превращения и равновесия: испарение, сублимация, плавление, изменение аллотропной модификации. Число компонентов и число степеней свободы. Правило фаз Гиббса. Прогнозирование фазовых переходов при изменении условий.

Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния однокомпонентных систем (вода, углекислый газ, сера). Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Связь с принципом Ле-Шателье

Двухкомпонентные (бинарные) системы. Диаграммы плавокости бинарных систем. Термический анализ. Закон Рауля – обоснование методом химических потенциалов на основе общего закона распределения вещества между двумя фазами. Идеальные и реальные растворы. Типы диаграмм «состав – давление пара», «состав – температура кипения». Азеотропы. Первый и второй законы Коновалова-Гиббса. Дробная и непрерывная перегонка (ректификация). Растворимость жидкостей в жидкостях. Верхняя и нижняя критические температуры растворения. Взаимно нерастворимые жидкости. Теоретические основы перегонки с водяным паром.

Трехкомпонентные системы. Закон Нернста распределения веществ между двумя несмешивающимися жидкостями. Коэффициент распределения. Экстракция.

Термодинамика разбавленных растворов. Криоскопическая и эбулиоскопическая константы и их связь с теплотой кипения и плавления растворителя. Осмотические свойства растворов электролитов. Изотонический коэффициент. Криометрический, эбулиометрический и осмометрический методы определения молярных масс, изотонического коэффициента.

Термодинамика растворов электролитов Теория растворов сильных электролитов Дебая и Хюккеля. Понятие об ионной атмосфере. Активность ионов и её связь с концентрацией. Коэффициент ак-

тивности и зависимость его величины от общей концентрации электролитов в растворе. Ионная сила раствора. Правило ионной силы. Зависимость коэффициента активности от ионной силы раствора.

Электрохимия Проводники второго рода. Удельная, эквивалентная и молярная электропроводность; их изменение с разведением раствора. Молярная электропроводность при бесконечном разведении. Закон Кольрауша. Электропроводность неводных растворов. Скорость движения и подвижность ионов. Подвижность и гидратация (сольватация) ионов.

Электродные потенциалы. Механизм возникновения. Уравнение Нернста. Электрохимический потенциал. Стандартные электродные потенциалы. Классификация электродов. Стандартный водородный электрод. Измерение электродных потенциалов. Концентрационные гальванические элементы. Химические источники тока.

Кинетика химических реакций и катализ Предмет и методы химической кинетики. Основные понятия. Реакции простые (одностадийные) и сложные (многостадийные), гомогенные и гетерогенные. Скорость гомогенных химических реакций и методы её измерения. Зависимость скорости реакции от различных факторов. Закон действующих масс для скорости реакции. Молекулярность и порядок реакции.

Уравнения кинетики необратимых реакций нулевого, первого, второго порядка. Период полупревращения. Методы определения порядка реакции. Зависимость скорости реакции от температуры. Температурный коэффициент скорости реакции. Теория активных бинарных соударений. Энергия активации. Связь между скоростью реакции и энергией активации. Определение энергии активации. Элементы теории переходного состояния (активированного комплекса).

Сложные реакции: обратимые (двусторонние), конкурирующие (параллельные), последовательные, сопряженные. Цепные реакции. Отдельные стадии цепной реакции. Неразветвленные и разветвленные цепные реакции. Фотохимические реакции. Закон фотохимической эквивалентности Эйнштейна. Квантовый выход реакции.

Каталитические процессы. Положительный и отрицательный катализ. Развитие учения о катализе. Гомогенный катализ. Механизм действия катализатора. Энергия активации каталитических реакций. Кислотно-основной катализ. Ферментативный катализ. Торможение химических реакций.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Количественные соотношения между различными видами энергий при их взаимных переходах, а также возможность и направление тех или иных процессов изучает термодинамика. Превращение различных видов энергии при химических процессах рассматривает *химическая термодинамика*.

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

Основные понятия

Системой называется тело или группа тел, выделенных фактически или мысленно из окружающей среды.

Фазой называется совокупность всех однородных частей системы, обладающих одинаковыми свойствами и отделенных от остальных частей системы поверхностью раздела. Например, жидкая вода представляет собой одну фазу, а система жидкая вода – лед содержит две фазы, которые хотя и обладают одинаковым химическим составом, различаются по свойствам (по внутреннему строению, плотности и др.).

Системы, состоящие только из одной фазы, называются *гомогенными* (однофазными), например смесь газов – воздух, раствор поваренной соли или сахара в воде. Здесь между составными частями системы не существует поверхности раздела.

Системы, содержащие две или большее число фаз, называются *гетерогенными*. Например, лед, вода и находящийся над ними пар образуют гетерогенную систему из трех фаз: твердой (лед), жидкой (вода) и газообразной (водяной пар); кислота и опущенный в нее кусок металла образуют гетерогенную систему из двух фаз и т.д. В гетерогенных системах составные ее части – фазы – разделены *поверхностью раздела*.

Термодинамическая система может быть изолированной и неизолированной. *Неизолированная* система может обмениваться с окружающей средой веществом или энергией. Если невозможен обмен ни веществом, ни энергией, то система называется *изолированной*.

Процессы в термодинамической системе могут протекать при постоянном давлении (химическая реакция, идущая в открытой колбе) или при постоянном объеме (например, в автоклаве). Процессы, происходящие при постоянном давлении, называют *изобарными*, а процессы, происходящие при постоянном объеме, – *изохорными*.

Внутренняя энергия системы

Любая система, независимо от того, в каком состоянии она находится, всегда обладает определенным запасом энергии. *Внутренняя энергия U* системы (вещества или совокупности веществ) представляет собой ее полную энергию, которая складывается из энергии движения молекул, ядер и электронов в молекулах и атомах, внутриядерной энергии, энергии межмолекулярного взаимодействия и т.п. – другими словами, все виды энергии, кроме кинетической и потенциальной энергии системы. В изолированной системе сумма всех видов энергии постоянна.

Абсолютную величину внутренней энергии в какой-либо системе определить невозможно. С достаточной точностью можно судить лишь об изменении внутренней энергии в результате поглощения или выделения системой энергии. Изменение энергии ΔU системы при переходе из состояния 1 в состояние 2 всегда одинаково вне зависимости от того, какой путь выбран для этого перехода; это изменение равно разности величин U_2 и U_1 внутренней энергии системы в состоянии 2 и 1 , т.е.

$$\Delta U = U_2 - U_1.$$

Первый закон термодинамики

Основные положения термодинамики даются в форме трех ее законов (начал). Первый закон (первое начало) 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, а именно, не исчезновения 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.*

Изменение внутренней энергии может происходить при поглощении или выделении системой теплоты или при совершении работы системой или над системой. При поглощении системой некоторого количества тепла Q внутренняя энергия системы увеличивается. В термодинамике тепло, поглощаемое системой, обозначается знаком «плюс», а выделяемое – знаком «минус».

Увеличение внутренней энергии системы (ΔU) равно сообщенному системе теплу минус произведенная системой работа (A):

$$Q - A = \Delta U.$$

Под величиной A подразумевают *работу* против всех сил, действующих на систему (внешне давление, электрическое поле, магнитное поле и т.д.)

Внутренняя энергия изолированных систем постоянна. Во всех превращениях, которым подвергается такая система, происходит превращение одних форм энергии в другие, но полная внутренняя энергия сохраняется. Вселенная, которая может рассматриваться как изолированная система, обладает постоянной энергией.

Процессы, чаще всего встречающиеся в химии, происходят либо при постоянном объеме, либо при постоянном давлении.

Если объем системы остается постоянным в ходе процесса (*изохорный процесс*), то работа A не совершается, при изохорном процессе все тепло расходуется на изменение внутренней энергии.

$$Q_v = \Delta U$$

Например, газ, сжатый в баллоне, не может совершать никакой работы, как бы его ни нагревали, до тех пор, пока мы не начнем выпускать его из баллона. Нагревание газа в замкнутом объеме приводит к повышению его давления – к увеличению внутренней энергии.

Процессы при постоянном давлении. Энтальпия

подавляющее большинство химических процессов осуществляется при постоянном, как правило, при атмосферном давлении P (*изобарные процессы*). Часто при этих условиях процессы проходят с изменением объема. Величина изменения объема может быть определена как разность между объемом системы в конечном состоянии V_2 и объемом системы в начальном состоянии V_1 . При изобарном процессе тепло расходуется на изменение внутренней энергии и на работу расширения.

$$Q_p = \Delta U + P\Delta V = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

Обозначим $(U + PV)$ как H . Эту величину H называют *энтальпией*, или по старой терминологии *теплосодержанием*. Изменение теплосодержания системы может быть определено как разность между теплосодержанием системы в конечном состоянии (продуктов реакции) H_2 и теплосодержанием системы в начальном состоянии (исходных веществ) H_1 .

$$\Delta H = H_2 - H_1.$$

Энтальпия является мерой энергии, накапливаемой веществом при его образовании.

Второй закон термодинамики

Первый закон термодинамики выражает не исчезновение и эквивалентность различных форм энергии при взаимных переходах, но не указывает, в каком направлении протекает тот или иной процесс.

Направленность превращения энергии определяется вторым законом (началом) термодинамики. Согласно второму закону термодинамики, *в изолированных системах самопроизвольно протекают только те процессы, при которых энергия переходит от более высокого уровня к более низкому.* Действительно, существует определенная направленность в протекании процессов: газ самостоятельно переходит из сосуда с большим давлением в сосуд с меньшим давлением; теплота самопроизвольно переходит от горячего тела к холодному; электричество переходит от тела, обладающего более высоким потенциалом, к телу с более низким потенциалом и т.п. Из приведенных примеров видно, что все эти процессы протекают лишь в том случае, если имеется различие в уровнях энергии, которое определяет направление возможного самопроизвольного перехода и его предел. Процесс идет до тех пор, пока уровни энергии во всех частях системы не станут одинаковыми. Точнее, *предел* – это состояние равновесия, связанное с выравниванием уровней энергии: температур, электрических потенциалов, давлений и т.п. Любая реакция может протекать самопроизвольно только в направлении, приближающем систему к состоянию равновесия. Законы термодинамики имеют большое значение, им подчиняются процессы, происходящие в неживой природе и живых организмах.

2. ТЕРМОХИМИЯ

Химические реакции сопровождаются либо выделением, либо поглощением энергии. Раздел химической термодинамики, занимающийся изучением тепловых эффектов химических реакций, называется *термохимией*.

Тепловым эффектом реакции называется то количество тепла, которое выделяется или поглощается в процессе реакции. Тепловые эффекты реакций определяют как экспериментально, так и с помощью термохимических расчетов.

В качестве единиц измерения энергии в термохимии применялись преимущественно калории термохимические или Джоули (в системе СИ):

$$1 \text{ кал} = 4,1840 \text{ Дж.}$$

Для выражения более значительных количеств энергии применяются килоджоуль (1 кДж = 1000 Дж) и килокалория (1 кКал = 1000 кал): 1 кКал = 4,1840 кДж.

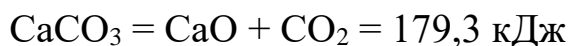
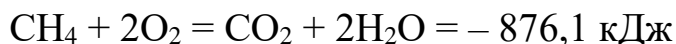
Реакции экзотермические и эндотермические

Химические реакции, сопровождающиеся выделением тепла, называются *экзотермическими*, а реакции, идущие с поглощением тепла – *эндотермическими*. В термохимии долгое время было принято считать тепловые эффекты реакций, проходящих с выделением тепла, положительными, а с поглощением тепла – отрицательными, обозначая их соответственно $+Q$ и $-Q$. Но в последнее время в термохимии для единообразия с термодинамикой тепловые эффекты реакций стали обозначать через H , т.е. по изменению *энтальпии системы*. Разумеется, если в ходе реакции тепло выделяется ($+Q$), то теплосодержание системы при этом уменьшается ($-H$), и наоборот, если в процессе реакции тепло поглощается ($-Q$), то теплосодержание системы увеличивается ($+H$). Таким образом, энтальпия равна тепловому эффекту реакции с обратным знаком. Например, экзотермическая реакция горения метана и эндотермическая реакция разложения карбоната кальция ранее записывались:



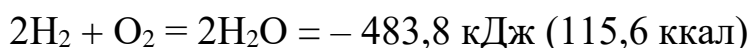


теперь реакции пишут так:



Запись химических уравнений с указанием теплового эффекта реакции называют *термохимическими уравнениями*.

Величина теплового эффекта реакции относится к тому числу молей участвующих и получающихся веществ, которое указано в виде коэффициентов в термохимическом уравнении. Например,



Но так как величина теплового эффекта зависит от количества участвующих в реакции веществ, то для того, чтобы можно было сравнивать тепловые эффекты различных реакций, их относят обычно к одному молю соединения, температуре 25°C (298°K) и давлению 1 атм. Тепловые эффекты реакций в указанных условиях называют *стандартными*.

Величина теплового эффекта зависит и от того, в каких агрегатных состояниях находятся участвующие в реакции вещества. Поэтому в термохимических уравнениях указывается также состояние реагирующих веществ: *г* – газообразное, *ж* – жидкое, *к* – кристаллическое. Это связано с тем, что сам по себе переход вещества из одного агрегатного состояния в другое сопровождается поглощением или выделением тепла.

Закон Гесса

В 1840 г. русский ученый Г. И. Гесс установил закон, являющийся основным законом термохимии и носящий его имя: *тепловой эффект химического процесса не зависит от пути его прохождения, а зависит только от начального и конечного состояний веществ*.

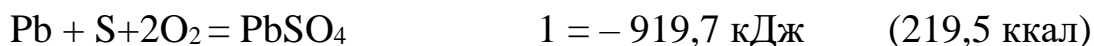
Представим себе, что мы рассматриваем процесс превращения исходного вещества А в конечный продукт В, причем превращение может быть осуществлено разными путями:

- 1) непосредственно через реакцию, тепловой эффект которой равен 1;
- 2) через ряд реакций, тепловые эффекты которых равны соответственно 2, 3.

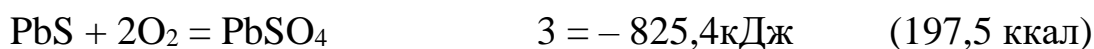
Закон Гесса утверждает, что эти тепловые эффекты должны быть связаны между собой соотношением:

$$1 = 2 + 3,$$

т.е., согласно закону Гесса, суммарный тепловой эффект реакции всегда один и тот же, независимо от того, каким путем протекал процесс, в одну стадию или через ряд промежуточных стадий; важно, чтобы исходные и конечные вещества были бы одинаковы. В качестве примера рассмотрим несколько вариантов получения сульфата свинца. Первый способ, в одну стадию:



Второй способ, в две стадии:



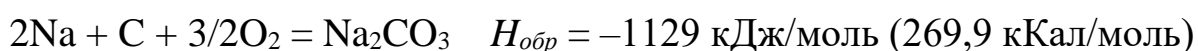
Следовательно,

$$1 = 2 + 3 = -919,7 \text{ кДж} \quad (219,5 \text{ ккал}).$$

Рассмотрим еще пример из области физиологии и биохимии. Известно, что окисление питательных веществ в организме человека и животных проходит сложный путь через ряд промежуточных стадий, однако количество теплоты, выделяемое при этом, оказывается таким же, какое можно получить при сжигании этих веществ в калориметре.

Теплоты (энтальпии) образования и разложения

Под *теплотой образования* понимают тепловой эффект реакции образования одного моля сложного вещества из простых веществ. Теплоты образования, как и тепловые эффекты реакции вообще, могут быть оценены по изменению энтальпии и обозначаются $H_{обр}$ в килокалориях или в килоджоулях на моль (кДж/моль). Например, теплота образования карбоната натрия представляет собой тепловой эффект реакции образования 1 моля его из металлического натрия, углерода в форме графита и газообразного кислорода:



Теплоты образования, определенные при стандартных условиях ($T = 298^\circ \text{ K}$, $P = 1 \text{ атм}$), называются *стандартными* и обозначаются $H_{обр}^{298}$.

Теплоты образования простых веществ при стандартных условиях в их наиболее устойчивых состояниях принимаются равными нулю.

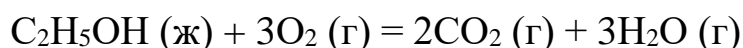
Теплоты образования используются при расчетах тепловых эффектов реакций. Согласно **следствию из закона Гесса**, *тепловой эффект реакции равен разности между суммой теплоты образования продуктов реакции и суммой теплоты образования исходных веществ* (с учетом коэффициентов перед формулами этих веществ в уравнении реакции).

Стандартные теплоты образования $H_{обр}^{298}$ некоторых веществ

Вещество	Состояние	$H_{обр}$	$H_{обр}$
		кКал/моль	кДж/моль
H ₂ O	г	- 57,8	- 241,8
H ₂ O	ж	- 68,3	- 285,9
CO	г	- 26,4	- 110,5
CO ₂	г	- 94,0	- 393,6
NH ₃	г	- 11,0	- 46,2

NO	г	+ 21,6	+ 90,4
C ₂ H ₄	г	+ 12,5	+ 52,3
CH ₄	г	- 17,9	- 74,9
C ₂ H ₂	г	+ 54,2	+ 226,8
C ₆ H ₆	ж	+ 11,7	+ 49,0
СНОН	ж	- 57,0	- 238,6
C ₂ H ₅ ОН	ж	- 66,3	- 277,7

Например, тепловой эффект реакции горения этилового спирта

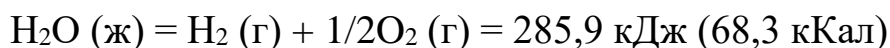


можно определить по данным таблицы (при этом следует учесть, что $H_{обр}$ кислорода равен нулю:

$$H_{обр} = (-2 \cdot 393,6 - 3 \cdot 241,8) - (-277,7) = -1234,9 \text{ кДж (295,1 кКал)}.$$

Зная, например, теплоты образования 100 соединений, можно рассчитать по ним тепловые эффекты многих тысяч различных реакций, в которых участвуют эти вещества, при разных их сочетаниях. В настоящее время теплоты образования известны примерно для четырех тысяч различных соединений.

Под *теплотой разложения* понимают тепловой эффект реакции разложения одного моля сложного вещества на простые. Например, из термохимического уравнения реакции



следует, что $H_{разл}$ H₂O составляет 285,9 кДж/моль или 68,3 кКал/моль.

Как правило, теплота разложения сложного вещества на простые равна теплоте образования сложного вещества из простых, но имеет обратный знак (закон Лавуазье–Лапласа). Например, для H₂O (ж):

$$H_{разл} = 285,9 \text{ кДж/моль, а } H_{обр} = -285,9 \text{ кДж/моль.}$$

Теплота сгорания

Под *теплотой сгорания* понимают количество тепла, которое выделяется при полном сгорании одного моля вещества в токе кислорода.

В практике чаще всего определяют теплоты сгорания органических соединений. Конечными продуктами их горения обычно бывает вода, двуокись углерода, иногда двуокись серы.

Теплота сгорания питательных веществ в живом организме является источником тепловой энергии, за счет которой осуществляется жизнедеятельность живых существ.

Теплоты сгорания определяются сжиганием определенного количества веществ в специальных приборах – калориметрах. По данным теплот сгорания рассчитывается калорийность топлива и пищевых продуктов.

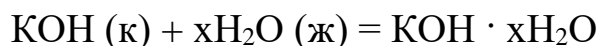
Теплота растворения

Растворение различных веществ всегда сопровождается тепловыми эффектами. Под *теплотой растворения* понимают количество тепла, которое выделяется или поглощается при растворении одного моля вещества в таком объеме растворителя, дальнейшее прибавление которого не вызывает изменения теплового эффекта.

Теплота растворения зависит от природы растворителя и природы растворяемого вещества. В термохимическом отношении процесс растворения сложен. Некоторые стадии этого процесса могут быть эндотермичны и их теплота растворения положительна (разрушение структуры твердых тел, распространение молекул растворяемого вещества в объеме растворителя, диссоциация молекул на ионы, что иногда сопровождает растворение), а некоторые экзотермичны и их теплота растворения отрицательна (химическое взаимодействие растворяемого вещества с растворителем).

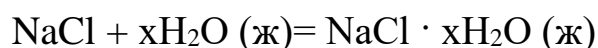
Тепловой эффект растворения твердых веществ состоит в основном из двух слагаемых: 1 – теплота, затрачиваемая на разрушение кристаллической решетки; 2 – теплота гидратации (сольватации), т.е. теплота, которая выделяется при химическом взаимодействии молекул растворяемого вещества с молекулами растворителя. Следовательно, в зависимости от величины этих двух слагаемых тепловой эффект растворения может быть положительным и отрицательным. Например, если в процессе растворения на разрушение кристаллической решетки тепла затрачивается меньше, чем его выделяется при гидратации, то суммарная теплота растворения будет положительной. Растворение

при этом сопровождается повышением температуры раствора. Примером может служить растворение едкого кали в воде:



$$H_{\text{раств}} = - 55,3 \text{ кДж/моль (13,2 кКал/моль)}.$$

Наоборот, если при растворении происходит разрушение кристаллической решетки происходит с поглощением большего количества тепла, чем его выделяется в процессе гидратации, то теплота растворения будет отрицательной. Растворение в таких случаях сопровождается охлаждением системы. Это можно наблюдать, например, при растворении поваренной соли в воде:

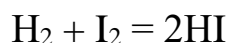


$$H_{\text{раств}} = 5 \text{ кДж/моль (1,2 кКал/моль)}$$

Такие вещества применяются для получения низких температур в холодильной промышленности в виде охлаждающих, так называемых криогидратных смесей.

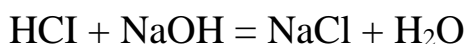
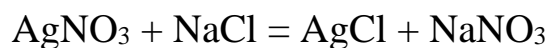
3. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Все химические реакции можно подразделить на реакции обратимые и необратимые. *Обратимыми реакциями* называются такие, продукты которых могут между собой взаимодействовать с образованием исходных веществ. Примером обратимой реакции может служить взаимодействие водорода с парами йода:



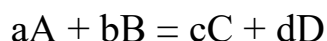
Обратимость реакции обозначается двумя противоположно направленными стрелками. Реакцию, протекающую, согласно записи, слева направо, называют *прямой*, а справа налево – *обратной*. В принципе все реакции в той или иной мере обратимы, и в тех случаях, когда обратная реакция выражена чрезвычайно слабо и существенного значения не имеет, такие реакции считают практически *необратимыми*. Обычно к ним относят те реакции, при протекании которых один из

образующихся продуктов «уходит» из сферы реакции, т.е. выпадает в виде осадка или выделяется в виде газа; когда образуется мало диссоциированное соединение (например, вода), когда реакция сопровождается большим выделением энергии. Примеры практически необратимых реакций:



Состояние химического равновесия свойственно лишь для обратимых реакций. В обратимых реакциях скорость прямой реакции в начале имеет максимальное значение, а затем уменьшается вследствие уменьшения концентрации исходных веществ, расходуемых на образование продуктов реакции. Напротив, обратная реакция в начальный момент имеет минимальную скорость, которая растет по мере увеличения концентраций продуктов реакции. Таким образом, скорость прямой реакции уменьшается, а обратной увеличивается. Наконец, наступает такой момент времени, когда скорости прямой и обратной реакций станут равными. Такое состояние обратимой химической реакции, когда скорости прямой и обратной реакций становятся равными, называется *химическим равновесием*.

Количественной характеристикой состояния химического равновесия может быть *константа равновесия*, общий математический вид которой можно вывести из следующих рассуждений. Для обратимой химической реакции типа



согласно закону действия масс, скорости прямой V_{np} и обратной $V_{обр}$ реакций соответственно равны:

$$V_{np} = k_{np} [A]^a [B]^b$$

$$V_{обр} = k_{обр} [C]^c [D]^d$$

Для установившегося равновесия, когда скорости прямой и обратной реакций равны ($V_{np} = V_{обр}$), можно записать:

$$k_{np} [A]^a [B]^b = k_{обр} [C]^c [D]^d$$

откуда

$$k_{np}/k_{обр} = [C]^c [D]^d / [A]^a [B]^b = K,$$

где K – константа равновесия, заменяющая собой отношение двух постоянных величин k_{np} и $k_{обр}$.

Таким образом, *константой равновесия* называется отношение произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ после достижения равновесия.

Для каждой обратимой реакции при данных условиях константа равновесия является величиной постоянной и характеризует, в конечном счете, глубину прохождения прямой реакции к моменту наступления равновесия.

Константа равновесия не зависит от концентраций реагирующих веществ и изменяется только с изменением температуры.

Зная начальные концентрации исходных веществ и величину константы равновесия, можно вычислять равновесные концентрации, т.е. концентрации всех реагирующих веществ при химическом равновесии. В этом смысле константа равновесия приобретает большое практическое значение, так как позволяет вычислить выход того или иного продукта реакции. *Выходом* называется количество продукта обратимой реакции, которое образуется при данных условиях к моменту наступления равновесия. Выход не может быть больше того количества продукта, которое образуется к моменту равновесия. Зная равновесные концентрации, можно легко вычислить само значение константы равновесия и исходные концентрации взятых для реакции веществ.

Смещение равновесия. Принцип Ле-Шателье

Химическое равновесие при неизменных условиях может сохраняться сколь угодно долго и до тех пор, пока неизменными сохраняются условия его существования (концентрации, давление, температура). При изменении одного из этих условий равновесие нарушается,

и концентрации всех реагирующих веществ изменятся, после чего установится новое состояние равновесия, но уже при иных значениях равновесных концентраций. Подобный переход реакционной системы от одного состояния равновесия к другому называется *смещением* или *сдвигом химического равновесия*. Если при изменении условий увеличивается концентрация продуктов реакций, то говорят о смещении равновесия в сторону прямой реакции. Если же увеличивается концентрация исходных веществ, то это означает смещение.

Направление смещения химического равновесия при изменениях концентрации, температуры и давления определяется правилом, известным под названием **принципа Ле-Шателье**, или принципа подвижного равновесия. Согласно этому принципу, *если на систему, находящуюся в равновесии, производится воздействие (изменяется концентрация, температура или давление), то в системе происходит сдвиг в направлении той из двух противоположно направленных реакций, которая ослабляет это воздействие*.

Рассмотрим отдельно влияние изменения температуры, давления и концентраций на состояние химического равновесия.

Влияние изменения температуры

Рассмотрим обратимую реакцию синтеза аммиака из водорода и азота:



Из уравнения реакции видим, что процесс образования аммиака из водорода и азота является экзотермическим, а обратный процесс – разложение аммиака – эндотермическим. При повышении температуры равновесие этой реакции смещается в сторону обратной реакции, т.е. в направлении реакции разложения аммиака, которая проходит с поглощением тепла. Это вполне согласуется с принципом Ле-Шателье, так как повышение температуры (внешнее воздействие) ослабляется поглощением тепла за счет усиления эндотермической реакции. Сдвиг данного равновесия в сторону обратной реакции означает уменьшение выхода аммиака. И действительно, если при постоянном давлении температуру смеси повысить от 400 до 700°C, то выход аммиака уменьшится с 80 до 13%.

Если температуру равновесной системы понижать, то это вызовет смещение равновесия данной реакции в сторону усиления прямой реакции, так как эта реакция идет с выделением тепла и тем ослабляет внешнее воздействие (охлаждение). Смещение равновесия в сторону усиления прямой реакции означает в данном случае повышение выхода продукта реакции – NH_3 .

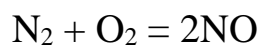
Отсюда можно сделать вывод: *повышение температуры смещает равновесие в сторону эндотермической реакции; понижение температуры смещает равновесие в сторону экзотермической реакции.*

Влияние изменения давления

Синтез аммиака из водорода и азота сопровождается уменьшением объема, так как из четырех молей исходных веществ в результате реакции образуется только два моля аммиака, т.е. прямая реакция идет со сжатием, обратная – с расширением. Очевидно, в закрытом сосуде при постоянной температуре продукты этой реакции создают меньшее давление, чем создавали исходные вещества. Значит, прямая реакция – синтез аммиака – сопровождается уменьшением давления, а обратная реакция – его разложение – повышением давления. При повышении давления на данную реакционную смесь равновесие этой реакции сместится в сторону прямой реакции, идущей с уменьшением давления, чем и достигается ослабление внешнего воздействия – повышения давления. Смещение равновесия в сторону прямой реакции означает повышение выхода продукта реакции – аммиака. На самом деле, если при постоянной температуре (400°C) давление в системе повысить от 50 атм ($50,6 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$) до 1000 атм ($10,1 \cdot 10^7 \text{ н/м}^2$), то выход аммиака повышается от 15 до 80%. Вывод: *повышение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с образованием меньшего количества молей газообразных веществ. Понижение давления смещает равновесие в сторону реакции, идущей с образованием большего числа молей газообразных веществ.*

Необходимо отметить, что равновесие под влиянием изменения давления смещается лишь в том случае, когда в реакции принимают участие газообразные вещества и реакция сопровождается изменением числа молей газообразных веществ. Если же число молей газообразных

веществ в ходе обратимой реакции не изменяется, то изменение давления не влияет на состояние равновесия такой реакции. Например, из уравнения реакции



видно, что число молей газообразных веществ в левой части уравнения равно числу молей газообразных веществ в правой части. Очевидно, эта равновесная система может быть примером, когда изменение давления не вызывает смещения химического равновесия.

Влияние изменения концентрации

Если в равновесной системе увеличить концентрацию одного из реагирующих веществ (исходных веществ или продуктов реакции), то равновесие сместится в направлении той реакции, при которой количество этого вещества уменьшается. Например, при введении дополнительного количества азота равновесие реакции синтеза аммиака сместится в сторону прямой реакции – в направлении уменьшения концентрации азота и увеличения выхода аммиака. Наоборот, уменьшение концентрации одного из компонентов равновесной системы приводит к смещению равновесия в сторону реакции образования этого компонента. Очевидно, что если уменьшить концентрацию азота, то равновесие реакции синтеза аммиака сместится в сторону обратной реакции – в направлении увеличения концентрации азота и уменьшения выхода аммиака.

Таким образом, согласно принципу Ле-Шателье, увеличение концентрации одного из исходных веществ или уменьшение концентрации одного из продуктов реакции смещает равновесие в сторону прямой реакции. Уменьшение концентрации одного из исходных веществ или увеличение концентрации одного из продуктов реакции смещает равновесие в сторону обратной реакции.

Смещение равновесия в гетерогенных системах. Принцип Ле-Шателье можно применять также и по отношению к таким обратимым реакциям, в которых реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях. Например, в обратимой реакции



наряду с газообразными веществами CO и CO_2 принимает участие и твердое вещество – углерод. Повышение температуры будет смещать равновесие этой реакции в направлении эндотермической реакции образования оксида углерода. Увеличение же давления сместит равновесие в сторону обратной реакции, идущей с образованием меньшего числа молей газообразного вещества CO_2 . Что же касается влияния изменения концентраций компонентов на равновесие реакции, то следует отметить, что на состояние равновесия могут влиять только концентрации газообразных компонентов реакции. Так, повышение концентрации двуокси углерода или удаление из сферы реакции окиси углерода сместит равновесие в сторону прямой реакции. Изменение количества угля на равновесии не отразится.

Применение принципа Ле-Шателье к обратимым химическим реакциям открывает путь к управлению химическими процессами. В технике обратимые реакции, как правило, невыгодны. Поэтому различными методами химическое равновесие смещают в сторону образования конечных продуктов, повышая их выход, и обратимая реакция становится практически необратимой.

В заключение заметим, что катализаторы одинаково ускоряют как прямую, так и обратную реакции и поэтому на смещение равновесия они не оказывают влияния. Однако они способствуют более быстрому достижению состояния равновесия, что также имеет немаловажное значение.

4. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

Учение о растворах – важнейшая глава физической химии. Особое значение имеют водные растворы, так как подавляющее большинство химических реакций и процессов в природе совершается в водной среде. Все природные воды (морская, речная, воды минеральных источников) представляют собой в основном растворы солей. Кровь, лимфа у высокоорганизованных животных, соки растительных организмов содержат многие органические и неорганические вещества в растворенном состоянии.

Большое значение имеют растворы и при изготовлении многих пищевых блюд. Следовательно, растворы – наиболее распространенные системы в природе и различных производствах.

Растворами называются гомогенные (однофазные) системы, состоящие из растворенных веществ, растворителей и продуктов их взаимодействия, относительные количества которых могут изменяться в широких пределах.

Важной характеристикой любого раствора является *концентрация*, которая показывает, в каком соотношении (весовом или объемном) взяты растворитель и растворенное вещество. Растворы могут быть разбавленные и концентрированные. В разбавленных растворах содержится малое количество, а в концентрированных – большое количество растворенного вещества по сравнению с количеством растворителя.

Концентрацию растворов выражают:

а) весовыми процентами, т.е. количеством граммов растворенного вещества в 100 г раствора;

б) нормальностью (n), т.е. числом моль-эквивалентов растворенного вещества в литре раствора;

в) молярностью (M), т.е. числом молей растворенного вещества в литре раствора;

г) моляльностью (m), т.е. числом молей растворенного вещества в 1000 г растворителя.

д) титр (T) – число граммов растворенного вещества в 1 мл раствора.

Механизм процесса растворения

Растворение – это самопроизвольный процесс, обусловленный взаимодействием частиц растворенного вещества и растворителя. Растворение часто сопровождается выделением или поглощением тепла (*теплота растворения*), а также уменьшением или увеличением объема раствора. Все это указывает на возникновение химических соединений между частицами растворенного вещества и растворителя. Эти соединения называют *сольватами*, а процесс их образования – *сольватацией*. Если растворителем служит вода, то сольваты называют *гидратами*, а сам процесс – *гидролизом*.

Д. И. Менделеев на основании своих исследований создал *гидратную теорию растворов*. Он установил, что соединение молекул

или ионов растворяемого вещества с молекулами растворителя осуществляется главным образом за счет образования водородной связи или вследствие электростатического взаимодействия полярных молекул веществ. Особенно склонны к сольватации ионы.

Сольватацию можно рассмотреть на примере растворения кристалла поваренной соли в воде. Диполи воды ориентируются вокруг отрицательных ионов хлора своим положительным полюсом, а вокруг положительных ионов натрия – отрицательным, т.е. происходит гидратация ионов. В результате этого процесса связь между поверхностно расположенными ионами в кристалле хлористого натрия ослабляется, ионы натрия и хлора отрываются от кристалла, а молекулы воды образуют вокруг них, так называемые *гидратные оболочки*. Отделившиеся гидратированные ионы под влиянием теплового движения перемещаются, равномерно распределяясь между молекулами растворителя.

Способностью сольватироваться (гидратироваться) при растворении обладают не только кристаллические вещества, но также газообразные и жидкие. При этом следует иметь в виду, что образованные сольваты (гидраты) – соединения менее прочные, чем обычные химические соединения. Они легко разрушаются, например, при повышении температуры раствора.

Растворимость газов

Растворимость газов в жидкостях зависит от их природы; природы растворителя, температуры и давления. Как правило, растворимость газов выше, если растворение сопровождается химическим взаимодействием его с растворителем, и ниже, если при этом химического взаимодействия не происходит. Аммиак реагирует с водой с образованием гидроксида аммония, в одном объеме воды растворяется 748,7 объема аммиака, в то же время инертного газа гелия может раствориться всего лишь 0,0139 объема.

Зависимость растворимости газов от природы растворителя можно показать на следующих примерах. При одинаковых условиях в 100 г воды растворяется 87,5 г аммиака, а в 100 г этилового спирта – только 25 г. Растворимость газов в значительной мере зависит от тем-

пературы. При повышении температуры растворимость их уменьшается, а при понижении увеличивается. Так, при 0°C в 100 мл воды растворяется 180 мл диоксида углерода, а при 20°C – только 89 мл.

Растворимость газа зависит также от давления. Поскольку при растворении газообразных веществ в жидкости $\Delta V < 0$, то давлению способствует растворимости газов, чем выше давление, тем растворимость больше, и чем оно ниже, тем растворимость меньше. Эта зависимость определяется **законом Генри**: *масса растворенного газа при постоянной температуре прямо пропорциональна его давлению*:

$$C_{ж} = k \cdot P,$$

где $C_{ж}$ – концентрация газа в растворе, k – коэффициент пропорциональности, P – давление газа над раствором.

При растворении смеси газов растворимость каждого из них пропорциональна его парциальному давлению. Так, например, вода при соприкосновении с воздухом растворяет столько же кислорода, сколько она растворила бы его, соприкасаясь с чистым кислородом, находящимся под давлением 1/5 атм (парциальное давление кислорода в воздухе). Закон Генри справедлив лишь для сравнительно разбавленных растворов, при невысоких давлениях и отсутствии химического взаимодействия между молекулами растворяемого газа и растворителя. При очень высоких давлениях растворимость может достигнуть максимума. Обусловлено это тем, что при очень высоких давлениях изменение объема жидкости в результате растворения в ней газа становится соизмеримым с объемом растворенного газа.

Из закона Генри вытекает следствие: так как давление газа P пропорционально его концентрации C_2 в газовой фазе, то

$$C_2 = k' \cdot C_{ж}$$

откуда

$$C_2 / C_{ж} = k',$$

где C_2 – концентрация газа в газовой фазе; $C_{ж}$ – концентрация газа в жидкости, т.е. *отношение концентрации данного газа над раствором к концентрации того же газа в жидкости есть величина постоянная.*

При растворении жидкостей в жидкостях имеет место практическая нерастворимость (ртуть и вода, диэтиловый эфир и вода) и неограниченная растворимость (этиловый спирт и вода, уксусная кислота и вода). Взаимная растворимость жидкостей зависит, прежде всего, от их химического строения. Чаще всего взаимная растворимость тем выше, чем ближе химическая природа смешиваемых веществ, согласно правилу «подобное растворяется в подобном». Понятие подобия в свете современных знаний означает, что полярные вещества обычно растворимы в полярных, а неполярные – в неполярных. По этой причине вода (полярная жидкость) – хороший растворитель для полярных жидкостей (этилового спирта, уксусной кислоты). Если же жидкости отличаются друг от друга по полярности, то они ограниченно растворимы друг в друге. При ограниченной растворимости каждая из жидкостей переходит в другую до определенного предела, в результате образуется двухслойная система. Например, при смешении диэтилового эфира образуется два слоя: верхний (эфирный слой) – насыщенный раствор воды в эфире и нижний (водный) – насыщенный раствор эфира в воде. С повышением температуры обычно их взаимная растворимость увеличивается и при некоторой температуре обе жидкости смешиваются в любых соотношениях, а граница между слоями исчезает. Такая температура называется *критической температурой растворения*.

В ограниченно растворяющихся смесях фенола и воды, анилина и воды критическая температура достигается повышением температуры. В смеси анилина и воды при 20°C содержится анилина в водном слое 3,3%, а воды в анилиновом слое 5,0%. С повышением температуры до 168°C состав обоих слоев становится одинаковым (48,6% анилина и 51,4% воды), т.е. критическая температура растворения этих веществ 168°C. Критическая температура, достигаемая нагреванием, называется *верхней критической температурой*.

Известны смеси жидкостей, где растворимость уменьшается с повышением температуры. Поэтому критическая температура растворения достигается при понижении температуры и называется *нижней критической температурой*. Таким примером может служить смесь триметиламина и воды, критическая температура растворения которой равна 12,5°C.

Пользуясь критической температурой растворения, иногда производят аналитические определения. Например, таким способом

можно отличить маргарин от коровьего масла, поскольку критические температуры растворения их сильно отличаются друг от друга.

Особый интерес представляет растворимость различных веществ в двухслойных системах, состоящих из двух практически нерастворимых жидкостей. Если, например, к системе, состоящей из воды и четыреххлористого углерода, прибавить небольшое количество иода, который хорошо растворяется в CCl_4 и плохо растворяется в воде, то после взбалтывания иод будет содержаться в обоих слоях жидкости. При этом содержание иода в воде в несколько раз меньше содержания иода в четыреххлористом углероде. При введении дополнительных количеств иода (в пределах, ограниченных растворимостью данного вещества в указанных растворителях) концентрация его в жидкостях будет изменяться, при этом соотношение концентраций и практически остается неизменным. Если изменять соотношения между взятыми растворителями прибавлением воды или CCl_4 , то даже в этом случае отношение концентраций остается прежним и постоянным, т.е.

$$C_1 / C_2 = C_3 / C_4 = K,$$

где K – постоянная величина, называемая *коэффициентом распределения*. Таким образом, *отношение концентраций вещества, распределяющегося между двумя несмешивающимися жидкостями, является для каждой температуры величиной постоянной, не зависящей от абсолютных и относительных количеств каждого из растворителей и распределяемого вещества*. Эта зависимость называется **законом распределения**.

Закон распределения позволяет найти более выгодные условия процесса экстрагирования. *Экстрагирование (экстракция)* – это метод извлечения растворенного вещества взбалтыванием с другим несмешивающимся растворителем, в котором данное вещество растворяется гораздо лучше. При экстрагировании никогда не удастся извлечь вещество полностью. Как показывает опыт, полнота экстрагирования будет большей, если раствор обрабатывать многократно малыми порциями растворителя, отделяя каждый раз полученный экстракт от первоначального раствора, чем при однократной обработке раствора сразу большой порцией растворителя.

Экстракция применяется во многих областях техники и лабораторных исследованиях. На экстракции основано извлечение сахара из

свеклы, масел из семян, многих веществ при обработке пищевых продуктов (пассивирование овощей).

Растворимость твердых веществ

Процесс растворения твердых веществ в жидкостях состоит в разрушении кристаллической решетки и диффузии вещества в объем. При этом под влиянием растворителя от поверхности твердого вещества постепенно отрываются отдельные молекулы или ионы и равномерно распределяются по всему объему раствора. По мере увеличения концентрации раствора скорость растворения уменьшается, так как при этом может протекать обратный процесс – *кристаллизация*. Если растворитель соприкасается с большим количеством растворяемого вещества, то через некоторое время достигается насыщение его и раствор становится *насыщенным*. В насыщенном растворе протекает одновременно два противоположных процесса: растворение и кристаллизация. При постоянной температуре скорость растворения и скорость кристаллизации в насыщенном растворе равны, т.е. сколько вещества в единицу времени растворяется, столько же его и кристаллизуется. Поэтому концентрация насыщенного раствора при постоянной температуре есть величина постоянная. Эта концентрация и характеризует растворимость данного вещества. Следовательно, *насыщенным* называется такой раствор, который находится в динамическом равновесии с избытком растворяемого вещества.

Если концентрация какого-либо раствора будет меньше концентрации насыщенного раствора при данной температуре, то он называется *ненасыщенным*. В таком растворе возможно дополнительное растворение некоторого количества вещества до предела насыщения. Раствор, концентрация которого больше концентрации насыщенного при данных условиях, называют *пересыщенным*. Такие растворы получают при осторожном охлаждении ненасыщенных растворов, концентрация которых близка к насыщению. При этом растворимость вещества понижается и содержание его окажется большим, чем в его насыщенном растворе при такой же температуре, т.е. наблюдается пересыщение. Пересыщенные растворы очень неустойчивы: достаточно встряхивания, попадания пыли или кристаллов этого же вещества, как в растворе сразу же происходит кристаллизация.

Растворимость твердых веществ всегда ограничена. Это значит, что данное количество жидкости может растворить твердое вещество в количестве, не превышающем определенного предела. В связи с этим, по растворимости в воде, твердые вещества подразделяются на растворимые: сахароза, фруктоза, хлористый натрий и др.; малорастворимые и практически нерастворимые: сернокислый барий, углекислый кальций и т.п. Абсолютно же нерастворимых веществ в природе не существует.

Самопроизвольное растворение твердых веществ, как правило, идет медленно, поэтому скорость их растворения увеличивают измельчением растворяемого вещества, перемешиванием и повышением температуры раствора.

Растворимость азотнокислого серебра и азотнокислого калия значительно повышается с ростом температуры. Но есть вещества, растворимость которых (NaCl) незначительно изменяется с ростом температуры, а растворимость некоторых, например $\text{Ca}(\text{OH})_2$, даже понижается.

Зависимость растворимости твердых веществ в жидкостях от температуры принято изображать в виде *кривых растворимости*. По кривым растворимости можно находить растворимость веществ при различных температурах, определять количество осадка, которое выпадет из раствора при понижении температуры.

5. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вещества по способности проводить электрический ток в расплавленном и растворенном состоянии делятся на электролиты и неэлектролиты. *Электролиты* проводят электрический ток. Молекулы электролитов в водных растворах распадаются на положительно и отрицательно заряженные ионы. *Неэлектролиты* электрический ток не проводят. Молекулы неэлектролитов на ионы не распадаются.

Рассмотрим некоторые свойства разбавленных растворов неэлектролитов.

Диффузия и осмос

В сильно разбавленных растворах неэлектролитов молекулы растворенного вещества практически не взаимодействуют друг с другом, так как силы притяжения между молекулами в растворе почти отсутствуют из-за того, что среднее расстояние между ними велико по сравнению с их собственными размерами. Поэтому поведение этих молекул в растворе будет во многих отношениях аналогично поведению идеального газа. Аналогия с газами проявляется, например, в способности растворенного вещества равномерно распределяться по всему объему раствора.

Так, если поместить в сосуд концентрированный раствор сахара, а на него осторожно налить чистой воды, то молекулы сахара, совершая хаотическое движение, постепенно равномерно распределяются по всему объему жидкости. Одновременно с этим и молекулы воды проникают в слой концентрированного раствора сахара, разбавляя его. Такой процесс идет до тех пор, пока не произойдет полного выравнивания концентрации сахара во всем объеме раствора. Самопроизвольное выравнивание концентрации растворенного вещества в растворе называется *диффузией*. Диффузия происходит также и при смешении растворов разных концентраций. И, как правило, во всех случаях диффузия совершается из области большей концентрации в сторону меньшей, т.е. количество частиц растворенного вещества, проходящее в единицу времени в сторону меньшей концентрации, будет больше, чем в обратном направлении. Диффузия в растворах отличается от диффузии в газах меньшей скоростью вследствие большей вязкости растворов.

Диффузия играет важную роль в жизнедеятельности организмов и производственной практике. Так, процесс перемещения различных питательных веществ и продуктов обмена в живых организмах связан с диффузией. В технологии приготовления пищи с диффузией приходится считаться при вымачивании рыбы, извлечении экстрактивных веществ, при варке пищевых продуктов, пассивировании и т.п.

Диффузия может происходить и при отделении растворов от чистых растворителей или более концентрированных растворов от менее концентрированных при помощи особой пленки – мембраны, которая

обладает способностью пропускать молекулы растворителя, размер которых, как правило, меньше молекул растворенных веществ. Такие мембраны, которые проницаемы только для молекул растворителя, называются полупроницаемыми. Свойством полупроницаемости обладают некоторые животные пленки (бычий пузырь, плавательный пузырь рыб и вообще стенки клеток животных и растительных организмов), а также пленки, полученные искусственным путем, например целлофан, пергамент, пленки из коллодия и из некоторых неорганических веществ.

Полупроницаемость пленки можно подтвердить, если поместить концентрированный раствор сахара в опрокинутую воронку, закрытую снизу полупроницаемой пленкой и соединенную узким концом со стеклянной трубкой. Опустив воронку с раствором сахара в стакан с чистой водой, через некоторое время можно заметить увеличение объема раствора в воронке и значительное повышение уровня жидкости в трубке. Анализ воды в стакане показывает отсутствие сахара. Следовательно, перемещение молекул воды через полупроницаемую мембрану позволяет сделать вывод о преимущественно одностороннем переходе растворителя. Такой односторонний переход растворителя через полупроницаемую мембрану из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей концентрацией называется осмосом.

Давление, которое производят молекулы растворителя на полупроницаемую мембрану, стремясь перейти в более концентрированный раствор, называется *осмотическим давлением* ($P_{осм}$). Величина осмотического давления раствора определяется тем внешним давлением, которое нужно приложить к раствору, чтобы осмос прекратился. В описанном опыте осмотическое давление может быть оценено давлением столба жидкости в вертикальной трубке над уровнем раствора. Величину осмотического давления измеряют в атмосферах или в миллиметрах ртутного столба (в системе СИ н/м²).

На основании опытных данных измерения осмотического давления растворов при различных температурах и концентрациях было установлено, что разбавленные растворы хорошо подчиняются законам идеальных газов. Сходство разбавленных растворов с идеальными газами голландский химик Вант-Гофф выразил в виде закона: *осмотическое давление разбавленного раствора равно тому газовому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в*

виде газа при той же температуре занимало тот же объем, что и раствор. И естественно, что для количественной характеристики осмотического давления Вант-Гофф воспользовался основным уравнением газового состояния:

$$PV = nRT.$$

Заменяв P – давление газа на $P_{осм}$ – осмотическое давление, получим:

$$P_{осм} V = nRT,$$

где V – объем раствора; n – число молей растворенного вещества; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Перенеся V в правую часть уравнения, получим:

$$P_{осм} = n/V \cdot RT$$

Так как отношение n/V , представляет собой концентрацию раствора c , выражаемую в моль/л (Кмоль/м³), можно написать:

$$P_{осм} = cRT,$$

где R выражают в л·атм/град·моль, если $P_{осм}$ дано в атм, либо в Дж/град·моль, если $P_{осм}$ в н/м².

$$1 \text{ атм} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2.$$

Из уравнения следует, что *осмотическое давление прямо пропорционально концентрации раствора и абсолютной температуре.*

Пользуясь этим уравнением, можно рассчитать величину осмотического давления раствора, если известны его концентрация и температура. По величине $P_{осм}$ при заданной температуре можно определить концентрацию растворов, а также молекулярный вес растворенного вещества.

Осмоз имеет большое значение для процессов жизнедеятельности животных и растений. Процессы усвоения пищи, обмена веществ тесно связаны с различной проницаемостью воды и растворенных веществ через стенки клеток живых организмов. Осмос обуславливает поднятие воды по стеблю растений, рост клетки и многие другие явления. В тканях растений, всасывающих воду из почвы, осмотическое

давление достигает 5 – 20 атм, а у некоторых растений пустынь и солончаков – даже 170 атм. Интересно также отметить явление плазмолиза и тургора в живых клетках. Если поместить клетку в раствор, концентрация которого равна концентрации клеточного сока, то состояние клетки не изменится, так как осмотическое давление в клетке и в растворе одинаково. Такие растворы, которые при одинаковых концентрациях и температуре обладают одинаковым осмотическим давлением, называют *изотоническими*.

В крепких солевых растворах наблюдается сморщивание клеток (плазмолиз), обусловленное потерей воды, уходящей из клеток в более концентрированный внешний раствор. При этом осмотическое давление внешнего раствора выше, чем внутри клетки, и раствор называется *гипертоническим*. Если же поместить клетку в раствор, концентрация которого ниже концентрации клеточного сока, то происходит всасывание воды в клетку. Объем клетки увеличивается, и клетка находится в состоянии напряжения (тургора). Это явление объясняется более низким осмотическим давлением внешнего раствора, который называют *гипотоническим*.

Осмоз играет большую роль в жизни животных организмов. Осмотическое давление в крови, лимфе и тканях человека достигает 7,7 атм. Организм человека обладает способностью поддерживать осмотическое давление на постоянном уровне. При изменении осмотического давления организм стремится восстановить его. Так, при введении в организм с пищей большого количества растворимых веществ (сахар, соль) осмотическое давление изменяется. Потребностью организма привести осмотическое давление в норму обусловлено чувство жажды.

Широко известно применение больших концентраций сахара или солей для консервирования пищевых продуктов. В этих условиях из-за высокой концентрации раствора микроорганизмы подвергаются плазмолизу и становятся не жизнедеятельными.

Замерзание и кипение растворов

Растворы многими свойствами отличаются от чистых растворителей. Например, давление насыщенного пара растворителя над раствором ниже, чем над чистым растворителем. Давление насыщенного

пара жидкости зависит от числа молекул, испаряющихся с ее поверхности при данной температуре. Поверхность растворителя состоит только из молекул растворителя. Поверхность же раствора состоит из молекул растворителя и молекул растворенного вещества. Поэтому единица поверхности растворителя содержит большее количество молекул растворителя, чем единица поверхности раствора. В случае нелетучего растворенного вещества с поверхности раствора испаряются только молекулы растворителя, поэтому в единицу времени с поверхности растворителя испаряется большее число молекул, чем с поверхности раствора. Уменьшению числа испаряющихся молекул с поверхности раствора способствует и процесс гидратации (*сольватации*), приводящий к образованию более или менее прочных гидратов (*сольватов*), что затрудняет переход молекул растворителя в пар. Разность между давлением пара чистого растворителя и растворителя над раствором называется понижением давления пара растворителя:

$$\Delta P = P_0 - P,$$

где P_0 – давление пара над чистым растворителем; P – давление пара над раствором.

Понижение давления пара тем больше, чем выше концентрация раствора. Зависимость понижения давления насыщенного пара от концентрации установлена французским ученым Раулем. *Понижение давления пара растворителя над раствором при постоянной температуре пропорционально мольной доле растворенного вещества (N) – первый закон Рауля:*

$$\Delta P = P_0 N.$$

Зависимость между понижением упругости пара и количеством нелетучего растворенного вещества выражают равенством:

$$\Delta P = P_0 / (N + n)$$

где ΔP – понижение давления пара; P_0 – давление пара растворителя над чистым растворителем; n – число моль растворенного вещества; N – число моль растворителя.

Полученные уравнения и расчеты по ним справедливы только для разбавленных растворов и нелетучих растворенных веществ. С увеличением концентрации раствора наблюдаются отклонения от законов Рауля и тем большие, чем выше концентрация раствора.

Температура кипения и замерзания растворов зависит от давления пара над растворами. Известно, что жидкость закипает при такой температуре, при которой давление ее насыщенного пара становится равным внешнему давлению. И вследствие понижения давления пара над раствором температура кипения раствора всегда выше, чем у чистого растворителя.

Если же растворить в воде какое-нибудь вещество, то давление пара понижается. Поэтому, чтобы раствор закипел, необходимо нагреть его до температуры выше 100°C и только при более высокой температуре давление пара становится равным атмосферному давлению. Следовательно, изменение температуры кипения раствора зависит от растворенного вещества, с увеличением концентрации которого понижается давление пара и повышается температура кипения раствора.

Замерзает жидкость при той же температуре, при которой давление пара вещества в твердом состоянии становится равным давлению пара этого же вещества в жидком состоянии. Например, давление пара льда и давление пара воды одинаково и равно $4,6$ мм рт. ст. при 0°C , поэтому эта температура считается температурой замерзания воды. Если же взять раствор какого-либо вещества в воде, то вследствие понижения давления пара он будет обладать меньшим давлением пара, чем у чистой воды. Лишь при некоторой температуре, лежащей ниже нуля, давление над раствором уменьшается настолько, что становится равным давлению пара льда при той же температуре. Таким образом, раствор будет замерзать не при 0°C , а при более низкой температуре, при которой давление пара раствора становится равным давлению пара льда. Так, например, раствор, содержащий 10 г поваренной соли в 100 г воды, замерзает при температуре $-13,6^{\circ}\text{C}$, морская вода замерзает при $-2,5^{\circ}\text{C}$ и т. д.

Повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворов в зависимости от концентрации было изучено Рау-

лем. **Второй закон Рауля** гласит: *понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения растворов прямо пропорционально молярной концентрации растворенного вещества.*

Математически это можно выразить так:

$$\Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} c,$$

где $\Delta t_{\text{зам}}$ – понижение температуры замерзания раствора; $K_{\text{кр}}$ – криоскопическая константа; c – концентрация раствора.

Константа замерзания, или *криоскопическая константа* (от греческого криос – холод), – величина, характерная для данного растворителя, и представляет собой понижение температуры замерзания, вызываемое растворением одного моля вещества – не электролита в 1000 г этого растворителя.

Аналогично повышение температуры кипения растворов может описываться следующей зависимостью:

$$\Delta t_{\text{кин}} = K_{\text{эб}} c,$$

где $\Delta t_{\text{кин}}$ – повышение температуры кипения раствора; $K_{\text{эб}}$ – эбулиоскопическая константа; c – концентрация раствора, моль/1000 г растворителя.

Константа кипения, или *эбулиоскопическая константа* (от латинского *ebullire* – вскипать), является величиной, также характерной для данного растворителя, и представляет собой повышение температуры кипения, вызываемое растворением одного моля вещества не электролита в 1000 г этого растворителя.

Эта зависимость позволяет определить молекулярные веса растворенного вещества по повышению температуры кипения эбулиоскопическим методом. Итак, знание законов Рауля позволяет, определив опытным путем понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения растворов, найти молекулярный вес растворенного вещества, и наоборот, зная молекулярный вес растворенного вещества, найти температуру кипения и замерзания растворов.

Свойство растворенных веществ понижать температуру замерзания воды широко используется в практике для приготовления так называемых антифризов. *Антифризы* – это водные растворы некоторых неорганических или органических веществ, не замерзающие при низких

температурах и применяющиеся в качестве охлаждающих смесей для автомобильных и тракторных двигателей в морозную погоду. Так, например, один из антифризов – 55%-ный раствор этиленгликоля – не замерзает при -40°C . В настоящее время этиленгликолевый антифриз применяется при эксплуатации холодильных линии вместо ранее применявшихся для этих целей растворов хлористого кальция и других солей. Понижение температуры замерзания растворов имеет большое значение для живых организмов. Так, например, клеточный сок животных и растительных организмов представляет собой в основном раствор органических веществ, поэтому температура замерзания его лежит ниже нуля и живые организмы не погибают при данных условиях. По этой же причине хорошо сохраняются овощи и фрукты при минусовых температурах.

6. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

При изучении свойств растворов было обнаружено, что водные растворы некоторых веществ (солей, кислот, оснований) не подчиняются законам Вант-Гоффа и Рауля. Так, оказалось, что растворы этих веществ имеют завышенное осмотическое давление, более повышенные точки кипения и более пониженные точки замерзания, чем это следовало из расчетов по соответствующим формулам Вант-Гоффа и Рауля. Примером может служить 0,1 М раствор хлористого натрия. Расчетное понижение температуры замерзания этого раствора по формуле Рауля должно быть равно $0,186^{\circ}\text{C}$, а определенное опытным путем оказалось равным $0,34^{\circ}\text{C}$, т.е. опытная величина превышает расчетную почти в два раза. Такие вещества, называемые *электролитами*, обладают способностью проводить электрический ток в растворенном или расплавленном состоянии. Для того, чтобы свойства растворов электролитов удовлетворительно описывались законами Вант-Гоффа и Рауля, в соответствующие расчетные формулы был введен поправочный коэффициент i , так называемый *изотонический коэффициент*, или *коэффициент Вант-Гоффа*. Если для не электролитов:

$$P_{осм} = cRT,$$

$$\Delta t_{зам} = K_{кр} \cdot c,$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} \cdot c,$$

то для растворов электролитов

$$P_{\text{осм}} = icRT,$$

$$\Delta t_{\text{зам}} = iK_{\text{кр}} \cdot c,$$

$$\Delta t_{\text{кип}} = iK_{\text{эб}} \cdot c.$$

Изотонический коэффициент $i > 1$ показывает, во сколько раз наблюдаемые на опыте величины больше вычисленных по формулам для растворов не электролитов, т.е.

$$i = P_{\text{осм.он}} / P_{\text{осм.выч}} = \Delta t_{\text{зам.он}} / \Delta t_{\text{зам.выч}} = \Delta t_{\text{кип.он}} / \Delta t_{\text{кип.выч}}.$$

7. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА. СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Химическая кинетика изучает скорость и механизм химических реакций. Изучение кинетики реакций представляет большой интерес. При практическом использовании любой химической реакции всегда очень важно, чтобы она проходила с требуемой скоростью. Известно, что одни химические реакции, как, например, реакции разложения взрывчатых веществ, заканчиваются в течение десятитысячных долей секунды; другие продолжаются минутами, часами, сутками, а некоторые процессы, происходящие в природе, длятся десятки, сотни и тысячи лет.

Не только скорости разных реакций, но и скорость какой-либо одной реакции может изменяться в широких пределах в зависимости от условий протекания. Так, например, смесь водорода с кислородом при обычных температурах способна сохраняться без изменения практически неограниченное время, в то же время в присутствии катализатора эта смесь реагирует весьма бурно. При нагревании смеси до 630°C реакция и в отсутствие катализатора протекает со взрывом. В температурном интервале выше комнатной и ниже 630°C эта реакция может осуществляться с теми или иными промежуточными скоростями.

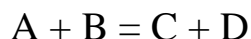
Под *скоростью химической* реакции понимают изменение концентраций реагирующих веществ в единицу времени. При этом безразлично, изменение концентраций, какого вещества контролируется в ходе реакции, так как все вещества (исходные и конечные) связаны между собой уравнением реакции, а потому по изменению концентрации одного из веществ можно судить о соответствующих изменениях концентрации всех остальных. Обычно концентрацию выражают в моль/л, а время – в секундах или минутах, отсюда скорость химических реакций имеет размерность моль/л сек или моль/л мин.



Изменение концентрации реагирующего вещества (а) и продукта (б) во времени

Например, в некоторый момент времени концентрация одного из реагирующих веществ была равной 1 моль/л. Через одну минуту она стала равной 0,6 моль/л, т.е. за это время концентрация данного реагента уменьшилась на 0,4 моль/л. В этом случае скорость данной реакции равна 0,4 моль/л·мин.

В процессе реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, а концентрации продуктов реакции – увеличиваются. Эти изменения концентраций веществ во времени можно представить графически. Например, предположим, что кривая на рисунке слева (а) характеризует уменьшение концентрации вещества А в ходе некоторой реакции:



Так, если концентрация вещества А в некоторый момент времени τ_1 измеряется величиной c_1 а в момент τ_2 становится равной c_2 , то за промежуток времени $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1$ изменение концентрации вещества составит, $\Delta c = c_1 - c_2$ откуда скорость реакции равна

$$V = \frac{c_1 - c_2}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta c}{\Delta \tau},$$

где Δc – изменение концентрации реагирующего вещества за время $\Delta \tau$ ($\Delta c > 0$).

Скорость реакции можно определить и по изменению концентрации одного из продуктов реакции за единицу времени. Если от времени τ_1 до времени τ_2 (см. рисунок справа – б) концентрация какого-либо продукта увеличилась c_1 до c_2 , то для скорости в интервале времени τ_1 и τ_2 можно написать выражение:

$$V = \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{\Delta c}{\Delta \tau}$$

Например, в интервале времени, равном 5 мин, концентрация продукта, образовавшегося в ходе реакции, изменяется от 0,15 до 0,35 моль/л, то скорость равна

$$V = \frac{\Delta c}{\Delta \tau} = \frac{0,20}{5} = 0,04 \text{ моль} / \text{л} \cdot \text{мин}$$

Скорость химических реакций зависит от природы реагирующих веществ и условий протекания реакции, из которых важнейшими являются концентрация реагирующих веществ, температура и присутствие катализаторов.

Влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции

По химической природе вещества могут быть более или менее реакционноспособными. Это можно наблюдать на примерах реакций различных металлов с кислотами. Так, при одинаковых условиях магний реагирует с соляной кислотой с большей скоростью, чем железо. Тот же магний реагирует с соляной кислотой с большей скоростью, чем, например, с уксусной.

Влияние концентраций реагирующих веществ на скорость реакции

Скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ: *чем больше концентрация*, тем большее количество молекул реагирующих веществ находится в единице объема, тем больше вероятность их столкновения и, следовательно, тем больше число активных столкновений, приводящих к образованию новых веществ, т.е. *тем больше скорость реакции*. Активными столкновениями, приводящими к реакции, являются не все столкновения, а только те, которые произошли между активными молекулами, обладающими в момент столкновения некоторым избытком энергии по сравнению со средним значением энергии остальных молекул.

На основе обширного экспериментального материала норвежские ученые Гульдберг и Вааге и независимо от них русский ученый Н. Н. Бекетов в 1867 г. сформулировали основной **закон химической кинетики**, устанавливающий зависимость скорости реакций от концентрации реагирующих веществ: *скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, взятых в степенях их стехиометрических коэффициентов*. Этот закон получил название закона действия масс.

Для реакций типа



математическое выражение закона действия масс имеет вид:

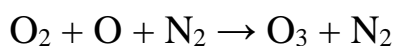
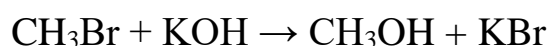
$$V = k [A] [B],$$

где V – скорость реакции; k – константа скорости; $[A]$ и $[B]$ – концентрации реагирующих веществ.

Константа скорости k характеризует зависимость скорости реакции от природы реагирующих веществ и температуры. Если принять $[A]$ и $[B]$ равными единице, нетрудно установить физический смысл константы – она *равна скорости реакции, когда концентрации каждого из реагирующих веществ составляют 1 моль/л*. Значимость этой кинетической величины определяется тем, что при постоянной темпе-

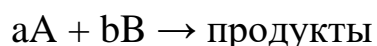
ратуре она характеризует способность реагирующих веществ к взаимодействию друг с другом. Чем выше реакционная способность взаимодействующих веществ, тем больше значение константы скорости и, следовательно, тем выше, при прочих равных условиях, сама скорость реакции.

В элементарном химическом процессе могут участвовать одна, две или три молекулы реагента, соответственно реакции будут называться моно-, би- или тримолекулярными. Элементарный процесс взаимодействия более чем трех молекул неизвестен. Понятие молекулярности можно проиллюстрировать следующими тремя элементарными реакциями:



Первая реакция происходит при распаде активированной молекулы N_2O_5^* . В ней участвует одна молекула; это *мономолекулярная реакция*. Вторая реакция осуществляется при столкновении молекулы CH_3Br с молекулой KOH . В этом случае элементарный процесс требует столкновения двух молекул; это *бимолекулярная реакция*. Третья реакция происходит при тройном столкновении молекулы кислорода, атома кислорода и молекулы азота. Роль молекулы азота состоит в поглощении избытка освобождающейся энергии, которая может вызвать разложение молекулы озона на O_2 и O . Эта элементарная реакция, в которой участвуют три частицы – *тримолекулярная*. Таким образом, в случае элементарной реакции молекулярность определяется из стехиометрического уравнения.

Кинетическую информацию о происходящем процессе можно получить из определения порядка реакции, основанного на экспериментальном измерении скорости реакции как функции концентраций реагентов. В общем случае для реакции:



выражение для скорости реакции имеет вид:

$$V = k [A]^m [B]^n$$

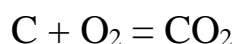
Сумма показателей степеней $m + n$, определенных экспериментально, даёт общий порядок реакции.

Если столкновение двух молекул приводит к химической реакции, являющейся элементарным процессом, то экспериментально найденный порядок реакции будет равен 2. Другими словами, порядок элементарной реакции равен её молекулярности.

Все выводы относительно зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ не распространяются на участвующие в реакции твердые вещества. Если в реакции с газами или растворами участвуют твердые вещества (гетерогенные системы), то в реакцию вступают только молекулы вещества, находящиеся на его поверхности. Поэтому при взаимодействии твердого вещества с жидкостью (например, металла с кислотой) или твердого вещества с газообразным веществом (горение твердого топлива на воздухе) скорость реакции зависит не только от объемной концентрации кислоты или кислорода, но и от величины реакционной поверхности S твердых реагентов:

$$V = k \cdot S \cdot c$$

Нередко величина поверхности, если она в ходе реакции практически не изменяется, входит в константу скорости k' , как записано в нижеприведенном уравнении. Например, для реакции горения угля:



Скорость реакции выражается уравнением:

$$V = k' [O_2].$$

Роль поверхности в гетерогенных реакциях значительна и всякое увеличение поверхности приводит к увеличению скорости реакции. Так, например, измельченный уголь, обладающий большой суммарной поверхностью, сгорает гораздо быстрее, чем уголь в крупных кусках; растворение металлов в кислотах значительно ускоряется, если взять металлы в виде порошков и т.д. Измельчение веществ в промышленности и в технологии приготовления пищи ускоряет различные процессы.

Важным фактором, влияющим на скорость гетерогенной реакции, является также *диффузия*, т.е. доставка к поверхности твердого реагента новых порций реагирующих веществ. Искусственно ускоряя процесс диффузии встряхиванием или перемешиванием, можно значительно повысить скорость реакции. Эти приемы также широко используются в промышленности и технологии приготовления пищи.

Влияние температуры на скорость химических реакций

Зависимость реакции от температуры определяется **правилом Вант-Гоффа**, согласно которому *при повышении температуры на каждые 10 градусов скорость реакции увеличивается в 2 – 4 раза*. Математически эта зависимость выражается соотношением:

$$V_{T_2} = V_{T_1} \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

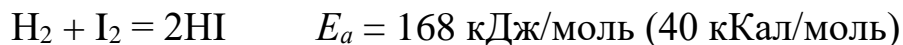
где V_{T_2} и V_{T_1} – скорости реакции, соответственно при конечной T_2 и начальной T_1 температурах, а γ – *температурный коэффициент* реакции, который показывает, во сколько раз увеличивается скорость реакции с повышением температуры реагирующих веществ на 10 градусов.

Легко подсчитать, что если, например, увеличить температуру от 10 до 100°C, при $\gamma = 2$ скорость реакции увеличится в 512 раз, т.е.

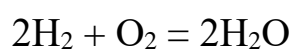
$$\frac{V_{100^0}}{V_{10^0}} = 2^{\frac{100^0 - 10^0}{10}} = 2^9 = 512$$

Значительное изменение скорости реакции с изменением температуры объясняет **теория активации**. Согласно этой теории *в химическое взаимодействие вступают только активные молекулы, обладающие энергией, достаточной для осуществления данной реакции*. Неактивные молекулы можно сделать активными, если сообщить им необходимую дополнительную энергию – этот процесс называется активацией. Один из способов повышения активности молекул – повышение температуры: при этом число активных молекул возрастает в геометрической прогрессии, благодаря чему резко увеличивается скорость реакции. Энергия, которую надо сообщить молекулам реагирующих

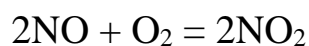
веществ, чтобы превратить их в активные, называется *энергией активации*. Ее величина определяется опытным путем, обозначается символом E_a и обычно выражается в кДж/моль или в кКал/моль. Так, например, для реакции соединения водорода и йода:



Величина энергии активации E_a зависит от природы реагирующих веществ и служит одной из характеристик, определяющих скорость реакции. *Чем меньше энергия активации, тем с большей скоростью протекает реакция.* Так, реакция



при обычной (комнатной) температуре практически не идет, в то время как аналогичная ей реакция



протекает при комнатной температуре. Объясняется это тем, что энергия активации второй реакции несравненно ниже, чем первой.

8. КАТАЛИЗ И КАТАЛИЗАТОРЫ

Одним из наиболее распространенных в химической практике методов ускорения химических реакций является применение катализаторов.

Катализаторами называются вещества, изменяющие скорость химических реакций, но состав и количество которых в конце реакции остается неизменным. Изменение скорости химических реакций в присутствии катализаторов называется катализом, а сами реакции, которые протекают в присутствии катализаторов, называются каталитическими.

Катализаторы оказывают различное влияние на скорость химических реакций: одни ускоряют – *положительные катализаторы*, другие замедляют – *отрицательные катализаторы*. Примерами положительных катализаторов могут служить вода при взаимодействии по-

рошка алюминия с йодом, никель в реакциях гидрирования непредельных соединений, соли ртути в производстве уксусного альдегида и ферменты в различных биохимических процессах.

К отрицательным катализаторам – замедлителям реакций – относятся *антистарители*, антиокислители, ингибиторы и т.п. Антистарители применяются для замедления старения каучуков, пластмасс, а антиокислители замедляют окисление органических веществ. Например, лимонная и аскорбиновая кислоты препятствуют окислению (прогорканию) жиров. Ингибиторы, такие как NaNO_2 , Na_3PO_4 , Na_2CrO_4 и др., широко используются как замедлители коррозии металлов.

Число катализаторов очень велико, а их каталитическая активность достаточно различна. Об активности катализаторов судят по изменению скорости реакции при их использовании.

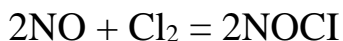
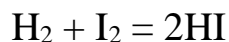
Переработка твердого топлива в жидкое, производство пластических масс, синтетических волокон и т.п. осуществляются при помощи различных каталитических реакций.

Биологические катализаторы – *ферменты* – широко используются в пищевой и легкой промышленности. В хлебопечении особенное значение имеют ферменты амилазы, расщепляющие крахмал, и протеазы, расщепляющие белок. От активности амилаз зависит скорость брожения теста, поэтому препараты амилазы, вырабатываемые микроорганизмами, применяются для улучшения хлебопекарных качеств муки. В спиртовой и пивоваренной промышленности большую роль играют амилазы, источником которых может быть солод и микробные препараты. В виноделии и при ферментации табака большое значение имеет фермент полифенолоксидаза, от активности которой в значительной мере зависят букет и цвет вина, и сортовые качества табака. Некоторые ферменты, например пепсин, трипсин и др., применяются в медицине.

9. МЕХАНИЗМ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

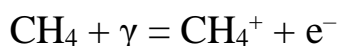
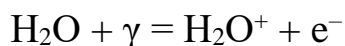
В зависимости от природы реагирующих веществ и условий их взаимодействия в реакциях могут принимать участие атомы, молекулы, радикалы или ионы. В соответствии с этим по механизму протекания различают молекулярные, ионные и радикальные реакции.

Молекулярными называют реакции, протекающие непосредственно между молекулами, например:

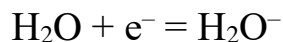


Для протекания большинства подобных реакций требуется высокая энергия активации (150 – 450 кДж/моль), поэтому реакции между валентно насыщенными молекулами весьма редки. Очень часто такие реакции проходят через серию промежуточных стадий с участием атомов, ионов и радикалов.

Ионными являются реакции, идущие при участии заряженных частиц – ионов. Энергия активации реакций ионов с молекулами и особенно между ионами противоположного знака незначительна (0 – 80 кДж/моль). Ионы образуются не только при растворении веществ в ионизирующих растворителях, но и под действием электроразряда, нагревания, излучения высокой энергии и др. При этом молекулы могут терять электроны и превращаться в молекулярные ионы. Так, под действием γ -лучей молекулы воды и метана превращаются в молекулярные ионы H_2O^+ и CH_4^+ :



Освобождающиеся при этом электроны также могут взаимодействовать с молекулами, образуя отрицательные молекулярные ионы. Например:



Поскольку молекулярные ионы имеют не спаренные электроны и обладают зарядом, они очень реакционноспособны.

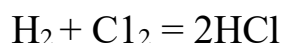
Радикальными называются реакции, идущие через промежуточное образование свободных радикалов и атомов. Свободными радикалами являются валентно не насыщенные частицы, которые можно представить как осколки молекул, например, H^{\bullet} (осколок от H_2), $\text{H}_2\text{N}^{\bullet}$ (осколок от NH_3), HS^{\bullet} (осколок от H_2S) и т.д. К свободным радикалам относятся и свободные атомы, кроме благородных газов. Свободные

радикалы чрезвычайно реакционноспособны, а энергия активации их очень мала (0 – 40 кДж/моль).

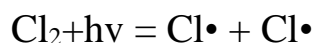
Образование свободных радикалов может происходить при распаде вещества под действием нагревания, освещения, ядерных излучений, сильных механических воздействий и т.д. Свободные радикалы образуются также в процессе самых разнообразных химических превращений.

Цепные реакции

Радикальные реакции обычно протекают по цепному механизму. Выдающаяся роль в открытии цепных реакций принадлежит лауреатам Нобелевской премии советскому академику Н. Н. Семенову и английскому физико-химику С. Н. Хиншелвуду. В качестве примера радикально-цепной реакции рассмотрим взаимодействие водорода с хлором:

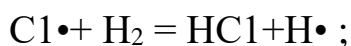


При обычной температуре и на рассеянном свете эта реакция протекает по простому механизму (между молекулами) и крайне медленно. Но нагревание смеси газов или ее освещение светом, богатым ультрафиолетовыми лучами (прямой солнечный, горящий магний и др.), сопровождается взрывом. Как показали исследования, эта реакция протекает через отдельные стадии. Прежде всего, за счет поглощения кванта энергии $h\nu$ ультрафиолетовых лучей или за счет нагревания молекула хлора распадается (диссоциирует) на свободные радикалы – атомы хлора:



Здесь и далее точками обозначены не спаренные электроны.

Валентно насыщенный и потому очень активный атом-радикал $\text{Cl}\cdot$ затем реагирует с молекулой водорода, образуя молекулу HCl и атом-радикал $\text{H}\cdot$. Последний, взаимодействуя с молекулой Cl_2 , дает HCl и атом-радикал $\text{Cl}\cdot$ и т.д. Таким образом, превращение исходных веществ в конечный продукт протекает через последовательную цепь промежуточных стадий:

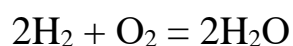


Длина цепи из промежуточных стадий достигает сотен тысяч звеньев. Так, при освещении смеси H_2 и Cl_2 на каждый поглощенный квант света образуется до ста тысяч молекул HCl .

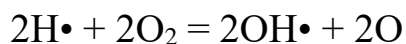
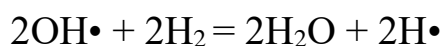
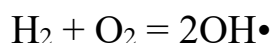
Различают два типа цепных реакций: с не разветвленными и разветвленными цепями. К первому типу относятся такие реакции, в которых за каждый цикл (промежуточную стадию) одна активная частица, взаимодействуя с молекулой исходного вещества, образует помимо молекулы конечного продукта только одну новую активную частицу – свободный радикал или атом. К таким реакциям относится только что рассмотренная цепная реакция образования HCl .

В цепных реакциях с разветвляющимися цепями каждая исчезнувшая активная частица генерирует (рождает) несколько новых. Естественно, что разветвленные цепные реакции могут протекать с самоускорением, подобно тому как камень, падающий с горы, приводит в движение другие и в результате через некоторое время с горы катится уже лавина камней.

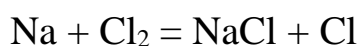
Примером цепных разветвленных процессов может служить реакция образования воды. Сейчас доказано, что общеизвестное уравнение



отражает лишь начало и конец реакции, но не ее механизм, который при температуре порядка 500°C характеризуется повторением следующих промежуточных стадий:



Во всякой цепной реакции процесс развивается вследствие образования неустойчивых промежуточных продуктов – атомов или радикалов, которые называются также активными центрами. Важно то, что эти промежуточные вещества являются валентно ненасыщенными и время их жизни очень мало. Зарождение цепи происходит не только под влиянием света, но и под воздействием излучений радиоактивных веществ, а также, при введении в систему, свободных атомов. Например, если в смесь H_2 и Cl_2 ввести пары натрия, то образующиеся при реакции



атомы хлора являются причиной возникновения хлороводородных цепей.

Использование цепных химических реакций позволяет создавать многие новые технологические процессы. Цепные реакции окисления углеводородов служат для синтеза важных кислород содержащих продуктов: формалина, спиртов, кетонов, уксусной кислоты. Синтетические кислоты, получающиеся при окислении жидких нефтяных углеводородов и расплавленного парафина, используются взамен пищевых растительных жиров для производства мыла, олиф, искусственной кожи, пластических масс и многих других ценных продуктов.

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТОВ

1. Химическая термодинамика и растворы

В этом разделе особенно тщательно следует изучить основные законы термодинамики, их физическую сущность и математическое выражение. Необходимо научиться пользоваться таблицами стандартных величин. В таблицах дано изменение энтальпии и энергии Гиббса (изобарно-изометрического потенциала) при образовании сложного вещества из простых в стандартных условиях. Приведены величины энтропии простых и сложных веществ, а также значения теплоемкостей при комнатной температуре и их температурная зависимость. Следует обратить внимание на единицы измерения табличных величин.

При изучении вопроса о химическом равновесии при постоянной температуре необходимо сначала усвоить понятие о равновесии как о подвижном состоянии, которое может быть достигнуто с двух сторон (со стороны исходных веществ и продуктов реакции). Закон действия масс находит свое выражение в константах равновесия.

Направление процесса при заданных концентрациях веществ определяется по уравнению изотермы. Убыль энергии Гиббса указывает на возможность самопроизвольного течения реакции слева направо; нулевое значение его служит признаком установившегося в системе равновесия, а положительное значение свидетельствует о возможности спонтанного (самопроизвольного) течения реакции справа налево. Поэтому появляется возможность создания условий, при которых процесс протекает в нужную сторону.

Величина константы равновесия существенно зависит от температуры и не зависит от давления. Величины, приведенные в таблицах, относятся обычно к температуре 25°C, т.е. к условиям, далеким от производственных. Поэтому важно овладеть методами точного и приближенного расчета констант равновесия и изменения термодинамических свойств при любой температуре. При расчетах равновесий рекомендуем пользоваться одним из следующих уравнений:

1) полное

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 - \frac{I}{R}$$

Изменение теплоемкости в данном случае взято в следующем виде:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2,$$

ΔH_0 – постоянная, входящая в формулу Кирхгоффа, I – постоянная интегрирования уравнения Гиббса – Гельмгольца;

2) приведенное М.И. Темкиным и Л.А. Шварцманом к виду:

$$\begin{aligned} \ln K_p = & -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} + \frac{\Delta a}{R} \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) + \\ & + \frac{\Delta b}{R} \left(\frac{T}{2} + \frac{298^2}{2T} - 298 \right) + \frac{\Delta c}{R} \left(\frac{T^2}{6} + \frac{298^3}{3T} - \frac{298^2}{2} \right) \end{aligned}$$

3) энтропийное:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{298}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} + \frac{\Delta c_{p298}}{R} \left(\ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right)$$

Отметим, что под изменением какого-либо термодинамического свойства понимается разность между его значениями для суммы продуктов реакции и суммы исходных веществ. Термодинамическая функция или её изменение для 1 моль соответствующего вещества в стандартных условиях (при парциальном давлении, равном 1 атм = 101,3 кПа) снабжается индексом ($^{\circ}$), например: ΔH° и ΔS° – стандартные изменения энтальпии и энтропии. Присутствующая в уравнениях универсальная газовая постоянная $R = 8,31$ Дж/моль·град = 1,987 кал/моль·град.

При изучении теории растворов прежде всего следует уделить внимание самому понятию «раствор», способам выражения состава

двух – и многокомпонентных растворов. Большое значение в термодинамике растворов имеет понятие парциальных величин, которые определяют основные свойства раствора.

Важной закономерностью, характеризующей равновесие в сложных системах, состоящих из нескольких компонентов и фаз, является правило фаз. Оно относится к равновесным системам. Подчеркнем, что условием равновесия в таких сложных системах является равенство химических потенциалов каждого компонента во всех фазах.

Контрольные вопросы

1. Какие основные свойства систем определяют их состояние? Почему теплота и работа не являются свойствами системы?
2. Какие величины являются свойствами системы и в чем заключается их отличие от величин, не являющихся свойствами системы?
3. С помощью первого начала термодинамики поясните понятие о внутренней энергии и энтальпии. При каких условиях пользуются изменением энергии и изменением энтальпии?
4. Дайте определение теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме. Объясните, почему теплоемкости отличаются друг от друга, и покажите, что для идеального газа $C_p - C_v = R$.
5. Что называется тепловым эффектом? Дайте формулировку закона Гесса и покажите его связь с первым началом термодинамики. Каково соотношение между изобарным и изохорным тепловыми эффектами?
6. Выведите уравнение Кирхгоффа для зависимости тепловых эффектов реакций от температуры. Как проводятся расчеты теплового эффекта реакции при любой температуре?
7. Сформулируйте второй закон термодинамики. Возможен ли процесс, при котором теплота, взятая у источника тепла, полностью превращается в работу? Какие процессы называются необратимыми и какие обратимыми?
8. Что такое цикл Карно? Как выражается КПД (коэффициент полезного действия) цикла Карно (вывод)? Почему КПД цикла Карно представляет особый интерес?

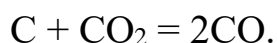
9. Что называется энтропией? Как меняется значение энтропии при обратимом и необратимом процессах?
10. Предполагая, что между энтропией S и вероятностью W состояния системы существует некоторая функциональная зависимость, и, используя общие свойства энтропии и вероятности, установить соотношение Больцмана.
11. Выразите одним уравнением первое и второе начала термодинамики для обратимого изохорно-изотермического и изобарно-изотермического процессов.
12. Напишите уравнение Гиббса – Гельмгольца в дифференциальной и интегральной формах. Как проводится расчет $lg K$?
13. Выведите уравнение изотермы химической реакции. Как с его помощью определить направление самопроизвольного процесса?
14. Как найти стандартное значение изменения энергии Гиббса по константе равновесия реакции? Как найти ту же величину, не зная константы равновесия?
15. Покажите, что зависимость константы равновесия от температуры определяется уравнением

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

Проанализируйте это уравнение. С помощью этого уравнения и уравнения Кирхгоффа, выражающего температурную зависимость теплового эффекта, найдите температурную зависимость константы равновесия в интегральной форме.

16. Приведите примеры определения направления процесса по принципу смещения равновесия (принцип Ле-Шателье).
17. Выведите уравнение Клаузиуса – Клапейрона и укажите случаи его применения.
18. Изложите содержание тепловой теоремы Нернста, а также вытекающие из нее принципиальные и практические выводы.
19. Напишите известные вам приближенные формулы для расчета констант равновесия.

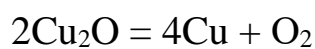
20. Дайте определение понятий: раствор, растворитель, растворимость. При каких условиях возможно образование твердых растворов замещения, внедрения?
21. Дайте определение понятия «парциальное свойство» компонентов растворе. Опишите графический метод вычисления парциальных молярных величин. Какое значение имеют эти величины при изучении термодинамики растворов?
22. Выведите уравнение, выражающее закон равновесия фаз (правило фаз Гиббса). Приведите пример расчета числа степеней свободы для системы:



23. Опишите диаграмму плавкости для двух компонентов, неограниченно растворимых в твердой и жидкой фазах.

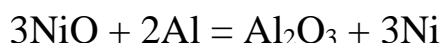
Задачи

1. Определить изменение внутренней энергии в процессе



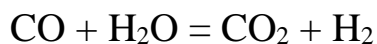
при температурах 800, 1000 и 1200 К?

2. Определить изменение энтропии системы, если в ней протекает процесс



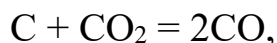
при температурах 1500, 1800 и 2100 К?

3. Определить изменение энергии Гиббса по реакции



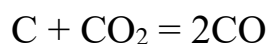
при температуре 1083 К, если газовая фаза содержит 50% CO, 20% H₂O, 10% CO₂, 20% H₂.

4. Определить постоянную интегрирования I в уравнении (1) $\lg K_P = f(T)$ для реакции



если известно, что при 900°C и давлении 1 атм в равновесной смеси содержится CO – 97,78%, CO₂ – 2,22%.

5. Константа равновесия K_p для реакции



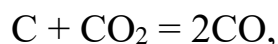
при температуре 1000 К равна 1,694. Некоторое количество CO_2 пропускается над углем при температуре 1000 К и давлении 1 атм. Объем пропускаемого газа при 27°C и давлении 1 атм равен 1 м³. Определить объем смеси газов при достижении равновесия, если давление, под которым находится смесь, равно 1 атм, и вычислить парциальные давления газов.

6. Определить изменение внутренней энергии при испарении 100 г воды при 20°C, приняв, что пары подчиняются законам идеальных газов. Объемом жидкости можно пренебречь. Теплота парообразования воды $\Delta H_{обр} = 585$ кал/г.
7. Определить изменение энтропии при превращении 1 г воды (0°C и 1 атм) в пар (150°C и 1 атм), если теплота парообразования воды $\Delta H = 539$ кал/г при 100°C, а удельная теплоемкость пара $C_p = 0,477$ кал/г·град, воды – 1 кал/г·град.
8. Определить изменение энергии Гиббса в реакции



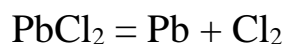
при температуре 900°C, если равновесное давление кислорода P_{O_2} равно 2 мм рт.ст. Реакция протекает в атмосфере воздуха ($P_{\text{O}_2} = 0,21$).

9. Определить постоянную интегрирования в уравнении (1) $\lg K_p = f(T)$ для реакции



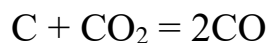
если известно, что при 600°C и давлении 1 атм в равновесной смеси содержится $\text{CO} - 29\%$, $\text{CO}_2 - 71\%$.

10. Рассчитать константу равновесия реакции



при температуре 450 К, пользуясь энтропийным уравнением (3).

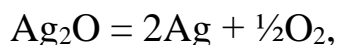
11. Найти изменение внутренней энергии системы, в которой прошел процесс



при температуре равной 700, 1000 и 1200 К (газ считать идеальным).

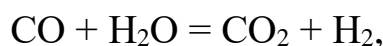
12. Рассчитать изменение энтропии при переходе 10 г воды в лед при температуре -10°C и давлении 1 атм, если теплота плавления льда $\Delta H_{пл} = 80$ кал/г; теплоемкость воды $C_p = 1$, а льда 0,5 кал/г·град.

13. Определить стандартное изменение энергии Гиббса реакции



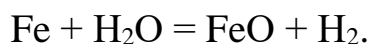
если известно, что упругость диссоциации Ag_2O при температуре 25°C равна $5 \cdot 10^{-14}$ атм.

14. Определить постоянную интегрирования в уравнении (1) $\lg K_p = f(T)$ для реакции



если известно, что при температуре 810°C в равновесной смеси содержится 4% CO , 64% H_2O , 16% CO_2 и 16% H_2 .

15. Железо и водяной пар реагируют по уравнению

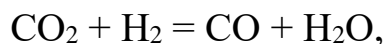


При температуре 1000 К и давлении 1 атм парциальное давление водорода $P_{\text{H}_2} = 489,5$ мм рт.ст. Определить константу равновесия реакции.

16. Газовая фаза состава $\text{CO} - 16\%$, $\text{CO}_2 - 40\%$ находится в соприкосновении с углеродом при температурах 600, 700, 800 К и давлении 1 атм. Какое максимальное количество твердого углерода может выделиться из 1 м³ газа при нормальных условиях? Задачу решить при помощи энтропийного уравнения (3).

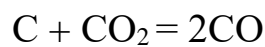
17. Три моль CO и два моль CO_2 взаимодействуют при температуре 3000°C . Найти равновесный состав газовой фазы при давлении 1 атм.

18. Рассчитать состав равновесной смеси газов по реакции



при температуре 800°C , если исходный состав смеси следующий: $\text{CO}_2 - 45\%$, $\text{H}_2 - 55\%$.

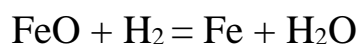
19. Найти температуры, при которых отношение $\text{CO} : \text{CO}_2$ в равновесной смеси системы $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ составляет 1 : 3 при давлениях 0,1; 0,3; 0,7; 1,0 атм.
20. Рассчитать равновесный состав системы, полученный введением 0,1 г графита в сосуд объемом 1 л с диоксидом углерода, нагретый до температуры 700°C . Исходное давление углекислого газа при 700°C равно 1 атм.
21. Рассчитать степень диссоциации паров воды и углекислого газа при температурах 1000, 2000, 2500 К и давлении 1 атм.
22. Построить изотерму реакции



при температуре 800°C и изменении давления от 1 до 10 атм. Расчет вести через 1 атм.

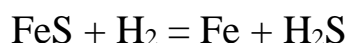
23. Найти равновесный состав газовой фазы, полученной при взаимодействии 2 г водяных паров с 1 г графита при температуре 500 и 700°C и давлении 2 атм.
24. Рассчитать упругость диссоциации закиси меди при температурах 1400, 1500, 1600, 1700°K с помощью уравнения (2).
25. В сосуд вместимостью 500 см^3 помещено 50 г карбоната кальция. Определить количество разложившегося карбоната при нагревании сосуда до 800, 900, 1000°C .
26. Определить упругость диссоциации FeO в интервале температур от 700 до 1300 К через каждые 100°C . Полученные результаты представить на графике в координатах $\lg P_{\text{O}_2} = f(T)$. Расчет произвести по энтропийному уравнению.
27. При каких температурах начнется диссоциация на воздухе карбонатов Fe, Mn, Ca, Mg? Фактическое парциальное давление диоксида углерода составляет 0,0003 атм. При расчете воспользуйтесь энтропийным уравнением (3).
28. При какой температуре могут сосуществовать в равновесии
 - а) $\text{CuO} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu} - \text{CO} - \text{CO}_2$,
 - б) $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu} - \text{C} - \text{CO} - \text{CO}_2$
 при давлении 2 атм и какой при этом будет состав газовой фазы? Задачу решить с помощью уравнения (3).

29. Найти равновесный состав газовой фазы в системе



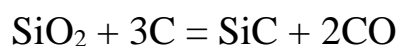
при температурах 800, 950, 1150, 1250 К. Расчет вести по энтропийному уравнению (3).

30. Один литр газа, содержащего 85% CO и 15% CO₂, приведен в контакт с закисью железа при температуре 700°C. Найти количество восстановленного железа. Для решения задачи воспользоваться энтропийной формулой.
31. С помощью энтропийного уравнения (3) рассчитать равновесный состав газовой фазы в системе



при температурах 800, 1000 и 1200°C.

32. Какое количество металлического железа можно получить при взаимодействии одного кубического метра водорода ($P = 760$ мм рт.ст., $T = 273$ К) с закисью железа при температурах 500, 800, и 100°C.
33. При нагревании чистой двуокиси кремния с углем образуется карборунд по реакции



Определить равновесное давление оксида углерода при температурах 1000, 1200, 1400 и 1600°C.

34. Сосуд, содержащий смесь графита с Cu₂O, нагрет до температуры 800°C. Сколько оксида при этом восстановится, если вместимость сосуда 5 л?
35. Закись железа заключена в сосуд, нагретый до температуры 600, 700, 800 и 900°C. Какое количество металла можно получить, вводя в сосуд 1 л смеси, содержащий 85% CO и 15% CO₂ (при давлении 1 атм и температуре 0°C)?

Вопросы тест-контроля

1. Выберите из приведенных ниже формул ту, которая дает изменение энтропии при изобарном нагревании веществ

- 1) $\Delta S(T_2) = \Delta S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P \frac{dT}{T}$
 - 2) $\Delta S = \frac{q}{T}$
 - 3) $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T}$
 - 4) $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P \frac{dT}{T}$
 - 5) ни одна из этих формул не годится
2. Какая формула выражает изменение энтропии n молей идеального газа при изотермическом расширении?
- 1) $\Delta S = 0$
 - 2) $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$
 - 3) $\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T}$
 - 4) $\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T}$
 - 5) $S = S_0 + \int_0^{T_{пл}} C_{P(ТВ)} \frac{dT}{T} + \frac{\lambda_{пл}}{T_{пл}} + \int_{T_{пл}}^T C_{P(Ж)} \frac{dT}{T} + \frac{\lambda_{исп}}{T_{исп}}$
3. Зависит ли изменение энтропии данной системы от формы пути перехода ее из одного заданного состояния в другое?
- 1) зависит;
 - 2) зависит, если переход идет необратимо;
 - 3) не зависит, если переход идет необратимо;
 - 4) зависит, если переход идет необратимо;
 - 5) не зависит.
4. Для каких процессов годится соотношение $dS = \delta q/T$?
- 1) для любых;
 - 2) для любых изотермических;
 - 3) для любых обратимых;
 - 4) для обратимых изотермических;
 - 5) ни для каких из приведенных.
5. Укажите самую общую запись объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики:
- 1) $TdS > dU + pdV$;
 - 2) $TdS < dU + pdV$;

- 3) $TdS = dU + pdV$;
 4) $TdS \leq dU + pdV$;
 5) $TdS \geq dU + pdV$.
6. По какой формуле можно вычислить стандартное изменение энтропии для реакции ΔS_T^o при температуре T , если известна эта величина для стандартных условий ΔS_{298}^o
- 1) $\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^T C_p \frac{dT}{T}$;
 2) $\Delta S_T^o = \Delta S_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$;
 3) $\Delta S_T^o = S_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}$;
 4) $\Delta S_T^o = S_{298}^o + \int_{298}^T C_p \frac{dT}{T}$;
 5) ни по какой из этих формул.
7. Как изменится энтропия при изотермическом превращении аморфного вещества в его кристаллическую модификацию (например, аморфного кварца в кристаллический)?
- 1) не изменяется;
 2) уменьшается;
 3) увеличивается;
 4) может и увеличиваться и уменьшаться.
8. Укажите единицу измерения энтропии:
- 1) джоуль;
 2) джоуль/градус;
 3) джоуль/моль;
 4) л · атм;
 5) все указанные единицы измерения неверны.
9. Может ли КПД произвольной тепловой машины (М) превзойти КПД цикла Карно при тех же температурах нагревателя и холодильника?
- 1) может, если для машины М выбрать подходящее рабочее тело;
 2) никогда не может;
 3) может, если машина М работает обратимо;
 4) может, если машина М работает необратимо;

- 5) всегда может.
10. Как изменяется энтропия при плавлении твердого тела или испарении жидкости?
- 1) увеличивается;
 - 2) уменьшается;
 - 3) не изменяется;
 - 4) может и увеличиваться и уменьшаться.
11. Укажите точную формулировку второго закона термодинамики (постулата Клаузиуса):
- 1) теплота не может переходить от менее нагретого тела к более нагретому;
 - 2) теплота не может самопроизвольно переходить от менее нагретому тела к более нагретому;
 - 3) теплота не может переходить от более нагретому тела к менее нагретому;
 - 4) теплота не может самопроизвольно переходить от более нагретому тела к менее нагретому;
 - 5) теплота всегда переходит от более нагретому тела к менее нагретому.
12. Как изменяется энтропия вещества при его нагревании при постоянном объеме или постоянном давлении?
- 1) увеличивается;
 - 2) уменьшается;
 - 3) не изменяется;
 - 4) может изменяться немонотонно.
13. Дана реакция $C_6H_{12}O_6 + 6O_2 = 6CO_2 + 6H_2O$. Выберите правильную формулу для подсчета изменения энтропии при реакции, идущей в стандартных условиях:
- 1) $\Delta S_{298}^0 = \Delta S_{298}^0(CO_2) + \Delta S_{298}^0(H_2O) - \Delta S_{298}^0(C_6H_{12}O_6) - \Delta S_{298}^0(O_2)$
 - 2) $\Delta S_{298}^0 = S_{298}^0(CO_2) + S_{298}^0(H_2O) - S_{298}^0(C_6H_{12}O_6) - S_{298}^0(O_2)$
 - 3) $\Delta S_{298}^0 = 6\Delta S_{298}^0 + 6\Delta S_{298}^0(H_2O) - \Delta S_{298}^0(C_6H_{12}O_6) - 6\Delta S_{298}^0(O_2)$
 - 4) $\Delta S_{298}^0 = 6S_{298}^0(CO_2) + 6S_{298}^0(H_2O) - S_{298}^0(C_6H_{12}O_6) - 6S_{298}^0(O_2)$
 - 5) $\Delta S_{298}^0 = 6S_{298}^0(CO_2) + 6S_{298}^0(H_2O) - S_{298}^0(C_6H_{12}O_6) - S_{298}^0(O_2)$

14. Известно соотношение $dS \geq \delta q/T$. Когда следует брать знак $>$ и когда $=$?
- 1) $>$ для необратимого процесса и $=$ для обратимого;
 - 2) $>$ для неизотермического процесса и $=$ для изотермического;
 - 3) $>$ для изотермического процесса и $=$ для неизотермического;
 - 4) $>$ для неизолированной системы и $=$ для изолированной;
 - 5) $>$ для обратимого процесса и $=$ для необратимого.
15. Для каких систем изменение энтропии позволяет установить направление самопроизвольных процессов?
- 1) для любых изотермических;
 - 2) для равновесных;
 - 3) для изолированных;
 - 4) для любых неравновесных;
 - 5) вообще для любых.
16. Выберите правильную формулу для расчета энтропии твердого тела, подчиняющегося постулату Планка, при стандартных условиях:
- 1) $S_{298}^o = \int_0^{298} C_{P(\text{ТВ})} \frac{dT}{T};$
 - 2) $S_{298}^o = \int_0^{298} C_{P(\text{ТВ})} \frac{dT}{T} + \frac{\rho_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}};$
 - 3) $S_{298}^o = \int_0^{298} C_P \frac{dT}{T};$
 - 4) $S_{298}^o = S_0 + \int_0^{T_{\text{пл}}} C_{P(\text{ТВ})} \frac{dT}{T} + \frac{\rho_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}} + \int_{T_{\text{пл}}}^{298} C_{P(\text{Ж})} \frac{dT}{T};$
 - 5) правильная формула не приведена.
17. Подчиняются ли постулату Планка аморфные (некристаллические) вещества (стекла, шлаки, вещества типа вара, аморфные сера, селен и т.д.)?
- 1) да;
 - 2) нет;
 - 3) не знаю.

18. Уравнение для теплоемкости имеет вид $C_p = a_0 + a_1T$. В таблице стандартных термодинамических величин в колонке с заголовком $a_1 \cdot 10^3$ указано число 3,71. Чему равен коэффициент a_1 ?
- 1) 3,71;
 - 2) $3,71 \cdot 10^3$;
 - 3) $3,71 \cdot 10^{-3}$;
 - 4) $3,71 \cdot 10^6$;
 - 5) $3,71 \cdot 10^{-6}$.
19. Укажите вещество, подчиняющееся постулату Планка:
- 1) чистая аморфная сера;
 - 2) мед;
 - 3) стекло;
 - 4) кристаллический хлористый натрий;
 - 5) вазелин.
20. Выберите правильную формулировку постулата Планка:
- 1) при приближении температуры к абсолютному нулю энтропия полностью упорядоченных кристаллических тел стремится к нулю;
 - 2) при приближении температуры к абсолютному нулю энтропия кристаллических тел стремится к нулю;
 - 3) при приближении температуры к абсолютному нулю энтропия и теплоемкость всех тел стремится к нулю;
 - 4) при приближении температуры к абсолютному нулю энтропия любых чистых веществ стремится к нулю;
 - 5) все формулировки 1 – 4 неверны.
21. Для каких веществ энтальпия образования ΔH_{298}^0 равна нулю? Найдите самую точную формулировку:
- 1) для элементов;
 - 2) для простых веществ в их самом устойчивом состоянии при стандартных условиях;
 - 3) для простых веществ;
 - 4) ни для каких из перечисленных выше веществ.
22. Укажите вещество, подчиняющееся постулату Планка:
- 1) твердый кристаллический 17% серебра в золоте;

- 2) кристаллический неупорядоченный твердый раствор CaO в ZrO₂;
 - 3) твердый раствор углерода в железе;
 - 4) твердая углекислота CO₂;
 - 5) кристаллический упорядоченный твердый раствор состава Cu – Au.
23. Какие характеристики веществ приведены в таблицах стандартных термодинамических величин?
- 1) абсолютные значения энтальпии H_{298}^0 и энтропии S_{298}^0 при $T = 298$ К и $P = 1$ атм;
 - 2) энтальпия образования H_{298}^0 и энтропия образования S_{298}^0 при стандартных условиях;
 - 3) абсолютные значения энтальпии H_{298}^0 и энтропии образования S_{298}^0 при стандартных условиях;
 - 4) энтальпия образования H_{298}^0 и абсолютные значения энтропии S_{298}^0 при стандартных условиях;
 - 5) все эти варианты неверны.
24. Укажите вещество, не подчиняющееся постулату Планка:
- 1) рубин,
 - 2) кристаллический кварц SiO₂;
 - 3) алмаз;
 - 4) корунд (кристаллический Al₂O₃);
 - 5) кристаллический селен.
25. Как ведет себя соотношение C_p/T при стремлении температуры к абсолютному нулю?
- 1) стремится к бесконечности;
 - 2) остается ограниченной величиной;
 - 3) может вести себя как угодно, т.е. могут наблюдаться и случай 1 и случай 2.
26. Подчиняются ли постулату Планка стехиометрические кристаллические химические соединения (NaCl, Mg₂Sn и т.д.)?
- 1) да;
 - 2) нет;
 - 3) не знаю.

27. Как ведет себя энтропия вещества при нагревании?
- 1) меняется произвольным образом;
 - 2) всегда уменьшается;
 - 3) всегда увеличивается;
 - 4) не знаю.
28. Должна ли теплоемкость твердых тел (C_p) стремиться к нулю при приближении температуры к абсолютному нулю?
- 1) да, причем для любых твердых тел;
 - 2) да, но только для кристаллических тел;
 - 3) да, но только для полностью упорядоченных кристаллических тел;
 - 4) да, но только для аморфных тел;
 - 5) не должна.
29. Подчиняются ли постулату Планка кристаллические твердые растворы, в которых размещение атомов различных компонентов осуществляется беспорядочно (так называемые неупорядоченные твердые растворы)?
- 1) нет;
 - 2) да;
 - 3) не знаю.
30. Какие свойства системы определяют величину энтропии?
- 1) степень нагретости;
 - 2) степень разупорядоченности;
 - 3) степень приближения к состоянию равновесия;
 - 4) степень сжатия;
 - 5) способность совершать работу.
31. Чему равно изменение энергии Гиббса равновесной системы при изменении температуры на небольшую величину ΔT ? Давление постоянное.
32. Можно ли, меняя одновременно и объём, и температуру, сохранять тем не менее значение энергии Гельмгольца равновесной системы постоянным? Если можно, то как это сделать?
33. Чему равно изменение энергии Гельмгольца равновесной системы при изменении температуры на ΔT ? Объем системы не меняется.

34. Напишите уравнение, описывающее зависимость давления насыщенного пара чистой жидкости от температуры, и укажите, при каких условиях это уравнение справедливо.
35. Какие данные необходимо взять из таблиц стандартных термодинамических величин и что с ними нужно делать, чтобы рассчитать контрасту равновесия реакции K_P .
36. Для некоторой реакции $\Delta H^0 > 0$ и $\Delta S^0 < 0$, причем эти величины не зависят от температуры. Можно ли подобрать температуру, при которой реакция пойдет самопроизвольно вправо в стандартных условиях ($P = 1$ атм)? Почему?
37. Приведите примеры термодинамических величин, которые являются и не являются характеристическими функциями (по 2 – 3 примера).
38. Можно ли, меняя одновременно и давление, и температуру, сохранять тем не менее значение энергии Гиббса равновесной системы постоянным? Если можно, то как это сделать?
39. Какие компоненты реакции дают вклад в константу равновесия?
40. В каком направлении идут самопроизвольные процессы в изолированных и адиабатических системах?
41. Напишите выражения для частных производных энергий Гельмгольца и Гиббса:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_T =$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T =$$

42. Напишите уравнение Клаузиуса – Клапейрона для любого фазового перехода.
43. В системе идет реакция $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$. Исходные количества компонентов были равны вначале 5; 1; 0 и 2 молям. Затем по реакции прореагировало x молей CO_2 . Запишите новые количества компонентов в молях.

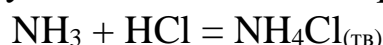
44. Из какого термодинамического уравнения следует, что работа обратимого процесса максимальна? Напишите это уравнение и объясните, почему $A_{\text{обр}} > A_{\text{необр}}$.
45. Напишите выражение для зависимости энергии Гиббса одного моля идеального газа от давления.
46. Сравните уравнения $d \ln K_p / dT = \Delta H / RT^2$ и $d \ln P / dT = \Delta H / RT^2$. Когда их можно применять? Какие явления они описывают?
47. Чему равно изменение энергии Гиббса равновесной системы при изменении давления на небольшую величину ΔP ? Температура постоянна.
48. Напишите формулу, с помощью которой проводится расчет K_p по таблицам стандартных термодинамических величин.
49. Чему равно изменение энергии Гельмгольца равновесной системы при изменении объема системы на небольшую величину ΔV ? Температура постоянная.
50. В каком направлении идут самопроизвольны процессы при постоянных T и P ?
51. Укажите правильную запись уравнения изотермы реакции Вант – Гоффа:
- 1) $\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln P$;
 - 2) $\Delta G = RT \ln K_p - RT \Delta \ln P$;
 - 3) $\Delta G = -RT \ln K_p + RT \Delta \ln P$;
 - 4) $\Delta G = -RT \ln K_p + RT \ln \Delta P$;
 - 5) $\Delta G = RT \ln K_p - RT \ln \Delta P$.
52. Что такое ΔG^0 реакции? Это величина ΔG реакции, когда:
- 1) суммарное давление исходных веществ равно 1 атм и суммарное давление продуктов реакции равно 1 атм;
 - 2) реакция идет при суммарном (общем) давлении всех участников реакции, равном 1 атм;
 - 3) давление каждого исходного вещества и каждого продукта реакции равно по отдельности 1 атм;

- 4) исходное общее давление равно 1 атм, и система приходит в состояние равновесия;
- 5) вначале давление каждого исходного вещества равнялось 1 атм, а затем система пришла в состояние равновесия.

53. Укажите правильную запись уравнения изобары реакции:

- 1) $\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$;
- 2) $\frac{d \ln K_P}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2}$;
- 3) $\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{H}{RT^2}$;
- 4) $\frac{d \ln K_P}{dT} = -\frac{H}{RT^2}$;
- 5) $\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT}$.

54. Укажите правильную запись константы равновесия для реакции



- 1) $K_P = \frac{P_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}}}$;
- 2) $K_P = \frac{1}{P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{HCl}}}$;
- 3) $K_P = P_{\text{NH}_3} P_{\text{HCl}}$;
- 4) $K_P = \frac{1}{P_{\text{NH}_3}}$;
- 5) $K_P = \frac{P_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{P_{\text{NH}_3}}$.

55. По какому уравнению рассчитывают величину ΔG_T^0 реакции при температуре T?

- 1) $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - \int_{298}^T \Delta C_P dT - T(\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT)$;
- 2) $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P dT + T(\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT)$;
- 3) $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P dT - T(\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT)$;
- 4) $\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_P dT + T(\Delta S_{298}^0 - \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT)$;

$$5) \quad \Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o + \int_{298}^T \Delta C_P dT - T(\Delta S_{298}^o - \int_{298}^T \frac{\Delta C_P}{T} dT).$$

56. По какому уравнению рассчитывают величину ΔG^0 реакции при температуре T?

$$1) \quad \Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_T^o;$$

$$2) \quad \Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o - T\Delta S_{298}^o;$$

$$3) \quad \Delta G_T^o = \Delta H_T^o + T\Delta S_T^o;$$

$$4) \quad \Delta G_T^o = \Delta H_{298}^o + T\Delta S_{298}^o;$$

$$5) \quad \Delta G_T^o = \Delta H_T^o - T\Delta S_{298}^o.$$

57. Укажите правильную запись константы равновесия для реакции
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe} + 3/2 \text{O}_2$

$$1) \quad K_P = \frac{P_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{Fe}}}{P_{\text{Fe}_2\text{O}_3}};$$

$$2) \quad K_P = \frac{P_{\text{O}_2}^3 \cdot P_{\text{Fe}}^2}{P_{\text{Fe}_2\text{O}_3}};$$

$$3) \quad K_P = \frac{P_{\text{O}_2}^3}{P_{\text{Fe}_2\text{O}_3}};$$

$$4) \quad K_P = P_{\text{O}_2};$$

$$5) \quad K_P = P_{\text{O}_2}^3.$$

58. Дана реакция $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 = 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Вначале было взято 3 моль сахара и 2 моль кислорода. Затем по реакции прореагировало x моль сахара. Какое новое количество (в моль) компонентов $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, O_2 , CO_2 и H_2O в системе?

$$1) \quad 1 - x, 1 - x, x, x;$$

$$2) \quad 1 - x, 1 - 6x, x, x;$$

$$3) \quad 1 - x, 1 - 6x, 6x, 6x;$$

$$4) \quad 1 - x, 6 - 6x, 6x, 6x;$$

$$5) \quad 3 - x, 2 - 6x, 6x, 6x.$$

59. Выберите правильную форму для расчета константы равновесия:

$$1) \quad \ln K_P = -\frac{\Delta G^o}{RT};$$

$$2) \quad \ln K_P = -\frac{\Delta G}{RT};$$

$$3) \quad \ln K_P = \frac{\Delta G^0}{RT};$$

$$4) \quad \ln K_P = -\frac{\Delta G}{RT};$$

$$5) \quad \ln K_P = \frac{\Delta G^0}{RT^2}.$$

60. Укажите правильную запись константы равновесия реакции



$$1) \quad K_P = \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^4};$$

$$2) \quad K_P = \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^4};$$

$$3) \quad K_P = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^4};$$

$$4) \quad K_P = \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}};$$

$$5) \quad K_P = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^4}{P_{\text{CH}_4}}.$$

61. Дана реакция $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{пар})} + \text{CH}_4$. Вначале было взято по 1 моль каждого вещества. Затем по реакции прореагировало x моль CO_2 . Каково новое количество (в моль) компонентов CO_2 , H_2 , CH_4 и H_2O в системе?

$$1) \quad 1 - x, 1 - x, 1 + x, 1 + x;$$

$$2) \quad 1 - x, 1 - x, x, 2x;$$

$$3) \quad 1 - x, 1 - 4x, 1 + x, 1 + x;$$

$$4) \quad 1 - x, 1 - 4x, 1 + x, 1 + 2x;$$

$$5) \quad 1 - x, 1 - 4x, x, 2x.$$

62. В какую сторону пойдет реакция, если в равновесную систему добавить одно из исходных веществ?

1) всегда вправо;

2) всегда влево;

3) вправо, если добавлено газообразное вещество;

4) влево, если добавлено газообразное вещество;

5) вправо, если добавлено твердое или жидкое вещество.

63. От чего зависит константа равновесия?
- 1) от парциального давления исходных веществ и продуктов реакции;
 - 2) от общего давления и температуры;
 - 3) только от температуры;
 - 4) только от общего давления;
 - 5) от температуры и парциальных давлений участников реакции.
64. Выберите формулу, описывающую связь между K_P и K_C :
- 1) $K_C = K_P (RT)^{\Delta n}$;
 - 2) $K_P = K_C (RT)^{\Delta n}$;
 - 3) $K_C = K_P + (RT)^{\Delta n}$;
 - 4) $K_P = K_C + (RT)^{\Delta n}$;
 - 5) $K_P = K_C \Delta n RT$.
65. Как изменяется K_P с ростом температуры, если для данной реакции $\Delta H > 0$?
- 1) возрастает;
 - 2) убывает;
 - 3) не изменяется;
 - 4) меняется как угодно.
66. Найдите среди приведенных соотношений уравнение Гиббса – Дюгема:
- 1) $dB = \sum \bar{B}_i dn_i$;
 - 2) $\sum \bar{B}_i dn_i = 0$;
 - 3) $\sum n_i d\bar{B}_i = 0$;
 - 4) $dB = \sum n_i d\bar{B}_i$;
 - 5) $B = \sum \bar{B}_i n_i$.
67. Какие растворы образуются из компонентов с нулевым тепловым эффектом?
- 1) совершенные;
 - 2) идеальные;
 - 3) бесконечно разбавленные;

- 4) реальные растворы;
5) никакие.
68. Укажите среди приведенных свойств экстенсивное свойство:
- 1) \bar{H}_1 ;
 - 2) \bar{S}_2 ;
 - 3) C_v ;
 - 4) G ;
 - 5) μ_i .
69. Всегда ли при образовании идеального раствора их компонентов тепловой эффект равен нулю?
- 1) всегда;
 - 2) только если раствор бесконечно разбавленный;
 - 3) только если растворы данной системы совершенны;
 - 4) только если раствор образуется самопроизвольно;
 - 5) только если процесс смешения идет изотермически.
70. Укажите правильную форму для закона Генри:
- 1) $P_2 = KC_2$;
 - 2) $P_2 = P_2^0 N_2$;
 - 3) $P_2^0 = P_2 N_2$;
 - 4) $P_1 = P_1^0 N_1$;
 - 5) $P_1 = KP_1^0$.
71. Какие растворы входят в группу идеальных растворов?
- 1) совершенные растворы;
 - 2) бесконечно разбавленные и реальные;
 - 3) бесконечно разбавленные и совершенные;
 - 4) концентрированные и бесконечно разбавленные;
 - 5) концентрированные и разбавленные.
72. Укажите среди приведенных свойств интенсивное свойство:
- 1) H ;
 - 2) U ;
 - 3) S ;
 - 4) C_p ;
 - 5) V .

73. От чего зависит константа распределения K в законе Шилова $K = C_1/C_2$ для распределения примеси между двумя несмешивающимися растворителями?
- 1) ни от чего не зависит;
 - 2) зависит от температуры;
 - 3) зависит от концентрации C_1 и C_2 ;
 - 4) зависит от количества вещества в каждом слое;
 - 5) зависит от времени.
74. К какому объекту относится парциальная мольная величина \bar{V}_i ?
- 1) к равновесной системе в целом;
 - 2) к определенному компоненту однофазной или многофазной равновесной системы;
 - 3) только к чистому веществу;
 - 4) только к компоненту однородного раствора (однофазной системы);
 - 5) к любой системе.
75. Каким компонентом обогащен (по сравнению с раствором) пар, равновесный с совершенным раствором?
- 1) более летучим;
 - 2) менее летучим;
 - 3) компонентом с большей плотностью;
 - 4) компонентом с меньшей плотностью;
 - 5) первым компонентом;
 - 6) вторым компонентом.
76. Являются ли парциальные мольные величины \bar{V}_i экстенсивными свойствами?
- 1) да;
 - 2) нет;
 - 3) иногда да, а иногда нет.
77. Укажите правильную формулу для закона Рауля:
- 1) $P_i^o = P_i N_i$;
 - 2) $P_i = K P_i^o$;
 - 3) $P_i = P_i^o N_i$;
 - 4) $P_i^o = K P_i$;
 - 5) $P_1 = K C_1$.

78. Укажите формулу, описывающую изменение энергии Гиббса при образовании совершенного раствора из компонентов:
- 1) $\Delta G = \Delta H + T\Delta S$;
 - 2) $\Delta G = -RT (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$;
 - 3) $\Delta G = RT (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$;
 - 4) $\Delta G = -R (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$;
 - 5) $\Delta G = R (N_1 \ln N_1 + N_2 \ln N_2)$.
79. Какая из приведенных формул описывает химический потенциал компонента в идеальном растворе?
- 1) $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i$;
 - 2) $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln N_i$;
 - 3) $\mu_i = \mu_i^\circ - RT \ln P_i$;
 - 4) $\mu_i = \mu_i^\circ - RT \ln N_i$;
 - 5) $\mu_i = P_i^\circ N_i$.
80. Укажите правильное определение парциальной мольной величины \bar{V}_i .
- 1) частная производная от экстенсивного свойства системы по числу молей данного компонента;
 - 2) частная производная от интенсивного свойства системы по числу молей данного компонента;
 - 3) частная производная от экстенсивного свойства системы по числу молей вещества в системе;
 - 4) частная производная от интенсивного свойства системы по числу молей вещества в системе;
 - 5) частная производная от экстенсивного свойства системы по температуре.

2. Строение вещества, кинетика химических реакций, элементы электрохимии

Важнейшими вопросами теории химической связи являются полярность связей, средняя энергия и работа разрыва отдельной связи, геометрия молекул и целых фаз, т.е. межатомные расстояния, валентные углы, координационные числа, взаимное влияние атомов и групп атомов в молекуле.

Характер взаимодействия (ионная, полярная, ковалентная связь) определяется соотношением электроотрицательной взаимодействующих атомов. Электроотрицательность выражается в электрон-вольтах как сумма чисел, соответствующих энергии ионизации и энергии присоединения электрона. С уменьшением разности электроотрицательностей взаимодействующих атомов связь переходит от ионной через полярную к ковалентной. Рассматривая разность электроотрицательностей Na, Cl, и H, приходим к выводу, что связь Na – Cl ионная, Na – H полярная, а в молекулах H₂ и Cl₂ гомеоплярная.

Химическая кинетика, т.е. учение о скоростях химических реакций, позволяет анализировать влияние различных факторов на скорость реакции и в ряде случаев изменять эти скорости в желаемом направлении. Большое значение имеет регулирование скорости таких процессов, как сгорание топлива, разложение оксидов или карбонатов, восстановление оксидов металлов, реакций обжига и др. Иногда важно не только ускорение желаемых, но и замедление побочных вредных процессов.

Наиболее общей закономерностью химической кинетики является закон действия масс. Уравнения, выражающие скорость реакции, классифицируются по так называемым порядкам реакций. Сначала следует определить порядок реакции, а затем вычислить константу скорости. Подставляя в кинетическое уравнение реакции значения концентраций реагентов, определяют истинную скорость процесса.

Другой наиболее общей закономерностью химической кинетики является влияние температуры на константу скорости; это влияние определяется энергией активации реагирующих частиц и выражается уравнением Аррениуса. Энергия активации является важнейшей характеристикой процесса. Большая реакционная способность атомов и

групп атомов (радикалов, имеющих свободную валентность) определяется малыми энергиями активации при взаимодействии их с валентно-насыщенными частицами. За стадией зарождения радикалов обычно следует цепное развитие реакции. В основе каталитических реакций также лежит снижение энергии активации.

Основы электрохимии включают сведения по электрохимии растворов, термодинамике гальванических элементов и электродным процессам при электролизе. В настоящее время принято характеризовать слабые электролиты показателями константы кислотности или константы основности. Наличие константы электролитической диссоциации позволяет отнести электролит к категории слабых кислот или оснований, а величина константы дает его количественную характеристику в данном растворителе. Количественными характеристиками сильного электролита в условиях полной диссоциации на ионы являются коэффициенты активности и электропроводности, а также осмотический коэффициент. Отклонение этих коэффициентов от значений, характерных для идеального состояния, обусловлено электростатическим взаимодействием между всеми ионами и существенно зависит от величины заряда иона и ионной силы раствора.

В гальванических элементах химическая энергия окислительно-восстановительного процесса превращается в электрическую с небольшой отдачей или поглощением тепла. На этом положении основана термодинамика указанных процессов и приложение к ним уравнения Гиббса – Гельмгольца.

При изучении электродных процессов необходимо различать две их категории: перенос зарядов ионами и процессы на электродах. Ионы – переносчики тока – не всегда участвуют в электродных процессах. Следует хорошо усвоить понятие об электродных потенциалах, их зависимость от концентрации ионов в растворе, ряд напряжений.

Контрольные вопросы

1. Что такое электроотрицательность атома и как объяснить образование ионной связи в хлориде и гидриде натрия, полярной – в молекуле хлористого водорода и ковалентной – в молекуле водорода по следующим данным:

Элемент	Электроотрицательность
Натрий	5,14
Хлор	16,70
Водород	14,24

2. Объясните причины направленности и насыщенности валентных сил, а также сферической симметрии в ионных связях.
3. Изложите причины диффузии и самодиффузии в твердых телах. Механизм возникновения дефектов в твердых телах.
4. Изложите основные экспериментальные факты, характеризующие сходство жидкости с твердым телом вблизи температуры плавления.
5. Сформулируйте понятия: молекулярность и порядок реакции. Объясните, почему порядок реакции не всегда совпадает с молекулярностью реакции. Дайте обзор методов определения порядка реакции и примеры реакций различных порядков.
6. Сформируйте общие и частные закономерности, определяющие скорость реакции в гомогенных и гетерогенных системах. Как ускорить сгорание горючего газа и горение твердого или жидкого топлива?
7. Изложите теорию активных соударений и выясните физический смысл предэкспоненциального множителя в уравнении константы скорости по этой теории.
8. Объясните причину возникновения цепных реакций.
9. Изложите основные закономерности явления адсорбции.
10. Изложите теорию зарождения новой фазы.

11. Изложите сильные и слабые стороны теории электролитической диссоциации Аррениуса. Опишите характер изменения молярной электропроводности при разбавлении растворов хлористого калия и уксусной кислоты.
12. Определение понятия «гальванический элемент», дайте вывод формулы для расчета температурной зависимости ЭДС элемента на основе уравнения Гиббса – Гельмгольца.
13. Определите понятие «концентрационная цепь», изложите электрохимический метод определения термодинамической активности компонентов ионного или металлического раствора.
14. Какими явлениями может быть обусловлен выход по току меньше 100% и перерасход энергии при электролизе?
15. Сформулируйте понятие «перенапряжение» и покажите, какое положительное и отрицательное значение имеет это явление.
16. Определите понятие «ионная сила» и «коэффициент активности иона». Как определить коэффициент активности по электродному потенциалу? Как повлияют на растворимость бромида серебра добавки бромида калия и сульфата калия и почему?

Задачи

1. Вычислить молекулярную рефракцию четыреххлористого углерода (CCl_4), если $n = 1,463$; $d = 1,604 \text{ г/см}^3$.
2. Вычислить коэффициент поляризуемости молекулы газообразного азота при $T = 292,2 \text{ К}$ и $P = 1 \text{ атм}$, если диэлектрическая постоянная $D_{\text{N}_2} = 1,0081$.
3. Для газообразного NH_3 при $T = 292,2 \text{ К}$

$$A = \frac{4}{3} \pi N_0 \beta = 5,45 \text{ см}^3,$$

$$B = \frac{4\pi N_0}{9k} \cdot \mu_0^2 = 15250 \text{ см}^3/\text{град}.$$

Найти собственный дипольный момент молекулы аммиака, его молярную поляризацию и молекулярную поляризуемость.

4. Электронная поляризуемость для газообразного гелия $\beta = 0,197 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, а показатель преломления гелия в длинноволновой части спектра $n = 1,000035$. Определить двумя методами диэлектрическую проницаемость гелия.
5. Вычислить поляризуемость молекулы бензола (C_6H_6). Плотность бензола при комнатной температуре $d = 0,88 \text{ г/см}^3$, диэлектрическая постоянная $D = 2,27$.
6. Определить плотность сероуглерода CS_2 , если показатель преломления $n = \sqrt{2,52}$, а молярная рефракция $R = 21,7 \text{ см}^3/\text{моль}$.
7. Измерениями диэлектрической постоянной при различных температурах была установлена следующая температурная зависимость для молярной поляризации HCl :

Т, К	264	294	358	500	558
П, см^3	37	32	27	22	20

Определить поляризуемость и постоянный дипольный момент.

8. Дипольные моменты молекул HCl , KI и NaI равны: $\mu_{\text{NaCl}} = 1,13 \cdot 10^{-18}$, $\mu_{\text{KI}} = 6,8 \cdot 10^{-18}$, $\mu_{\text{NaI}} = 4,9 \cdot 10^{-18}$ эл.-ст.единиц. Рассчитать расстояние между центрами тяжести положительного и отрицательного зарядов.
9. Найти порядок реакции $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ при температуре 310°C , если давление за 30 мин уменьшилось с 786,8 до 693 мм рт.ст., а в другом случае за этот же период времени с 535,3 до 468,1 мм.
10. Скорость горения графита в кислороде при температуре, меньшей 1390°C , может быть описана формулой:

$$v = k P_{\text{O}_2} e^{-E/RT}$$

Определить энергию активации процесса горения углерода, если согласно опытным данным

Т, К	P_{O_2} , мм рт. ст.	v , $\text{мкмоль/см}^2 \cdot \text{мин}$
1160	$2,6 \cdot 10^{-2}$	0,3
1310	$11,4 \cdot 10^{-3}$	3,8

11. Найти порядок реакции разложения хлористого азота



Если разложение некоторого объема хлористого азота перетекало следующим образом:

$t, \text{ч}$	4	6	22	∞
$v_{\text{Cl}}, \text{см}^3$	10	13	6	28,5

12. При изучении процесса распада эманации радия были получены следующие данные:

$t, \text{ч}$	0	70	110	140	165
$v_{\text{газа}}, \text{см}^3$	0,102	0,062	0,044	0,033	0,025

Определить порядок и константу скорости процесса.

13. Скорость диссоциации карбоната кальция в изотермических условиях описывается уравнение

$$v = k e^{-E/RT} S.$$

Определить константу скорости реакции $k_0 e^{-E/RT} S$ и энергию активации E в интервале температур $700 - 750^\circ\text{C}$, если при массе образца, равном 1 г, и поверхности куска $S = 28,1 \text{ см}^2$ изменение массы ΔG за один и тот же промежуток времени $\Delta t = 2$ мин составит:

$t, ^\circ\text{C}$	700	750
$\Delta G, \text{г}$	0,0147	0,039

14. Определить константу скорости реакции горения углерода при температуре 1310 К, если при давлении кислорода P_{O_2} , равном $40 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст., убыль массы кислорода составляет 5 мкмоль/см²мин, а энергия активации E равна 17500 кал/моль. При решении задачи следует воспользоваться формулой:

$$v = k P_{\text{O}_2} e^{-E/RT}.$$

15. Для некоторой реакции первого порядка период полураспада при $378,5^\circ\text{C}$ равен 363 мин. Энергия активации равна 52000 кал/моль.

Определить, сколько времени потребуется для разложения 75% исходного вещества при 450°C.

16. Зависимость константы скорости разложения N_2O_5 от температуры характеризуется следующими данными:

t , °C	0	25	35	45	55	65
k , c^{-1}	$7,87 \cdot 10^{-7}$	$3,46 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$4,87 \cdot 10^{-3}$

Найти графически энергию активации и константу скорости при 50°C.

17. Доказать, что реакция $2CO = CO_2 + C$ является реакцией первого порядка, если на 30 мин в реакционном сосуде давление в одном случае уменьшилось с 786 до 693 мм рт.ст., а в другом 535,3 до 468,1.
18. Реакция $2CO = CO_2 + C$ является реакцией первого порядка. при температуре 550°C давление в реакционном сосуде за 40 мин. убывает от 760 до 450 мм рт.ст., а при 400°C за 1 час – от 510 до 400 мм рт. ст. Определить энергию активации реакции и период полупревращения при $t = 300^\circ C$.
19. При изучении окалинообразования на кобальте были получены следующие значения константы скорости окисления кобальта:

t , °C	k , $r^2/cm^4 \cdot c$	t , °C	k , $r^2/cm^4 \cdot c$
200	$4,17 \cdot 10^{-16}$	500	$2,80 \cdot 10^{-12}$
300	$4,03 \cdot 10^{-14}$	600	$8,05 \cdot 10^{-12}$
400	$1,22 \cdot 10^{-12}$	700	$1,33 \cdot 10^{-11}$

Графически определить энергию активации процесса окалинообразования.

20. При изучении окисления хрома были получены следующие значения константы скорости:

t , °C	700	800	850	900
k , $r^2/cm^4 \cdot c$	$2,38 \cdot 10^{-14}$	$1,195 \cdot 10^{-13}$	$8,9 \cdot 10^{-13}$	$1,32 \cdot 10^{-11}$

Графически определить энергию активации процесса окалинообразования.

21. До начала реакции раствор содержал 35,35 мг $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 18,25 мг CH_3I . Через 10 мин количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ уменьшилось до 27 мг, а CH_3I до 9,9 мг; через 20 мин соответственно до 23,2 и 6,1 мг. Показать, что реакция протекает по второму порядку.
22. Сколько требуется кВт·ч для электролитической очистки 1000 кг меди, если напряжение равно 0,4 В, а выход по току предполагается равным 100%. Как изменится потребность в электроэнергии, если напряжение понизить до 0,2 В?
23. Для элемента, в котором при давлении 1 атм и активности (а) HCl , равной 1, имеет место реакция: $0,5 \text{H}_{2(\text{газ})} + \text{AgCl}_{(\text{тв})} = \text{HCl}_{(\text{водн})} + \text{Ag}$, стандартная ЭДС при 25°C равна 0,2225 В. Чему равно изменение энергии Гиббса ΔG ?
24. Сопротивление 10% раствора серной кислоты в электролитическом сосуде равно 0,324 Ом. Найти удельную, молярную и эквивалентную электропроводности, если площадь электродов 5,25 см^2 , расстояние между ними 0,65 см, плотность раствора 1,07 г/см^3 .
25. При электролизе раствора AgNO_3 на катоде выделилось 0,383 г серебра. Убыль AgNO_3 в катодном пространстве составила 0,307 г. Найти числа переноса для катионов серебра и анионов NO_3^- .
26. При получении едкого натра электролизом раствора было получено 800 см^3 раствора, содержащего 4,6 г NaOH в 100 см^3 . За то же время в кулонометре выделилось 36,4 г меди из раствора CuSO_4 . Найти выход по току.
27. В сосуд для определения электропроводности помещены круглые платиновые электроды диаметром 1,4 см, расположенные на расстоянии друг от друга в 1,72 см. Сосуд заполняется 0,05 N раствором AgNO_3 . При напряжении в 0,5 В через данный раствор идет ток силой в 1,85 мА. Найти величину удельной и эквивалентной электропроводности.
28. Рассчитать силу тока, пропущенного через раствор CuSO_4 , если при этом за 1 час на катоде выделилось 1,76 г меди.
29. Сосуд для измерения электропроводности наполнен раствором KCl с мольной долей 0,01. Сопротивление раствора R равно 40,8

Ом. Чему равна постоянная ячейки $1/S$, если удельная электропроводность раствора $\kappa = 1,225 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$? При заполнении этого сосуда водой сопротивление R достигает значения 50000 Ом. Чему равна удельная электропроводность взятой воды?

30. Коэффициент диффузии железа в его оксидах выражается следующими уравнениями

$$D_{Fe \rightarrow FeO} = 0,118 e^{-29700/RT} \text{ см}^2 \cdot \text{с};$$

$$D_{Fe \rightarrow Fe_3O_4} = 5,2 e^{-55000/RT} \text{ см}^2 \cdot \text{с};$$

$$D_{Fe \rightarrow Fe_2O_3} = 4,0 \cdot 10^5 e^{112000/RT} \text{ см}^2 \cdot \text{с}.$$

Определить коэффициент диффузии железа в его оксидах при t равных 600, 700, 800, 1000°C. Начертить график и сделать соответствующие выводы.

31. Определить коэффициент диффузии алюминия в меди при температуре 800, 900, 1000 и 1100°C по следующим данным: $E = 32100 \text{ кал/моль}$; $D_0 = 8,1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$.

Вопросы тест-контроля

1. Можно ли считать, что реакция первого порядка всегда мономолекулярна?
 - 1) нет, так как порядок реакции всегда отличен от ее молекулярности;
 - 2) да, так как все реакции первого порядка всегда мономолекулярны;
 - 3) да, если реакция всегда протекает в одну элементарную стадию;
 - 4) да, если лимитирующая стадия процесса является мономолекулярной.
2. Кинетику каких реакций описывает уравнение?

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{(n-1)} \cdot \frac{2^{n-1}}{a^{n-1}}.$$

3. Какое уравнение правильно описывает кинетику обратимой реакции первого порядка?

1) $\frac{\partial x}{\partial \tau} = k_1(a + x) - k_2(a + x);$

2) $\frac{\partial x}{\partial \tau} = k_1(a + x) - k_2(a - x);$

3) $\frac{\partial x}{\partial \tau} = k_1(a - x) - k_2(b + x);$

4) $\frac{\partial x}{\partial \tau} = k_1(a - x) - k_2(b - x).$

4. Реакция какого порядка имеет размерность константы скорости $[\tau^{-1}]$, если τ – единица времени.

5. Как определяется молекулярность химической реакции?

1) по порядку реакции;

2) по числу молекул, участвующих одновременно в элементарном акте химического взаимодействия;

3) по стехиометрическому уравнению реакции;

4) по числу элементарных стадий, из которых складывается химический процесс.

6. Кинетику каких реакций описывает уравнение?

$$k = \frac{1}{\tau \cdot (n-1)} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right].$$

7. Кинетику каких реакций описывает уравнение?

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = (k_1 + k_2)(a - x)(b - x).$$

8. Какую единицу измерения имеет константа скорости реакции нулевого порядка?

1) $[\tau^{-1}]$;

2) $[\tau^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{л}]$;

3) $[\tau^{-1} \cdot \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}]$.

9. Какие факторы влияют на величину константы скорости реакции?

1) природа реагирующих веществ;

2) концентрация реагирующих веществ;

3) время протекания реакции;

4) все перечисленные факторы.

10. Какое уравнение правильно описывает кинетику реакций первого порядка?

1) $C_\tau = C_0 \cdot e^{-k\tau}$;

2) $x = a(1 - e^{-k\tau})$;

3) $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau}$;

4) $\tau = \frac{1}{k} \left(\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_0} \right)$.

11. Кинетику каких реакций описывают уравнения?

$$\begin{cases} \frac{\partial x_1}{\partial \tau} = k_1(a - x) \\ \frac{\partial x_2}{\partial \tau} = k_2(a - x) \end{cases}$$

12. Какую единицу измерения имеет константа скорости реакции второго порядка?

1) $[\tau^{-1}]$;

2) $[\tau^{-1} \cdot C^{-1}]$;

3) $[\tau^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}]$;

4) $[\tau^{-1} \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{л}^{-2}]$.

13. Какие из приведенных факторов влияют на величину энергии активации химической реакции?

1) температура;

2) природа реагирующих веществ;

3) концентрация реагирующих веществ;

4) порядок реакции;

5) природа катализатора.

14. Кинетику каких реакций описывает уравнение?

$$k = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{(a-x)^n} - \frac{1}{a^2} \right]$$

15. Кинетику каких реакций описывает уравнение?

$$\frac{\partial(x-y)}{\partial \tau} = k_1(a-x) - k_2(x-y)$$

16. Реакция какого порядка имеет размерность константы скорости $[\tau^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{L}^3]$, если τ – единица времени, m – единица массы, L – единица длины.

17. Как повлияет на величины V и k увеличение начальной концентрации реагирующих веществ 2 раза при прочих равных условиях?

- 1) V и k уменьшатся вдвое;
- 2) V и k увеличатся вдвое;
- 3) V увеличится, k не изменится;
- 4) V и k останутся неизменными.

18. Кинетику каких реакций описывает уравнение?

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = k$$

19. Кинетику каких реакций описывает уравнение?

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{(a - b)\tau} \ln \frac{b(a - x)}{a(b - x)}$$

20. Какую единицу измерения имеет константа скорости реакции третьего порядка?

21. Какие из указанных факторов влияют на скорость химической реакции?

- 1) природа катализатора;
- 2) концентрация катализатора;
- 3) концентрация реагирующих веществ;
- 4) концентрация продуктов реакции.

22. Кинетику каких реакций описывает уравнение?

$$\tau_{1/2} = \frac{x}{k}$$

23. Кинетику каких реакций описывают уравнения?

$$\frac{\partial x_1}{\partial \tau} = k_1(a - x),$$

$$\frac{\partial x_2}{\partial \tau} = k_2(a - x),$$

$$\frac{\partial x_3}{\partial \tau} = k_3(a - x).$$

24. Реакция какого порядка имеет размерность константы скорости $[\tau^{-1} \cdot m^{-1} \cdot L^3]$, если τ – единица времени, m – единица массы, L – единица длины.
25. Что называется энергией активации химической реакции?
- 1) Общий запас энергии, которым обладают молекулы в момент столкновения.
 - 2) Энергия, достаточная для разрыва связей в реагирующих молекулах.
 - 3) Минимальная энергия сверхсредней, которой должны обладать молекулы в момент химического взаимодействия.
 - 4) Средняя энергия молекул в момент химического взаимодействия.
26. Кинетику каких реакций описывают уравнения $v = k$?
27. Кинетику каких реакций описывают уравнения?

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a - x}$$

28. Какую единицу измерения имеет константа скорости реакции первого порядка?
29. Если катализатор замедляет прямую реакцию, то как он влияет на скорость обратной реакции?
- 1) Замедляет.
 - 2) Не изменяет.
 - 3) Ускоряет, но в меньшей степени.
 - 4) Ускоряет.
30. Какое уравнение не относится к реакции нулевого порядка?
- 1) $\frac{\partial x}{\partial \tau} = k$,
 - 2) $x = k \cdot \tau$,

$$3) \quad \tau_{1/2} = \frac{a}{2k},$$

$$4) \quad \tau = \frac{k}{x}.$$

31. Кинетику каких реакций описывает уравнение

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = k(a - x)?$$

32. Для реакций какого порядка константа скорости имеет единицу измерения [моль⁻¹ · с⁻¹]?

33. Как влияет увеличение концентрации катализатора на скорость V , константу скорости k и энергию активации E химической реакции?

1) V и k увеличиваются, E уменьшается.

2) V растёт, k и E не зависят от концентрации катализатора.

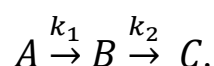
3) V , k и E увеличиваются.

4) V и k увеличиваются, E не зависит от концентрации катализатора.

34. Кинетику каких реакций описывает уравнение

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2ka^2}?$$

35. Протекают две последовательные реакции



Скорость превращения какого вещества описывает уравнение

$$\frac{\partial(x-y)}{\partial \tau} = k_1(a - x) - k_2(x - y)?$$

36. Реакция какого порядка имеют единицу измерения константы скорости [с⁻¹ · моль⁻² · л²]?

37. Если катализатор ускоряет прямую реакцию, то как он влияет на скорость обратной реакции?

1) Замедляет.

2) Не изменяет.

- 3) Ускоряет, но в меньшей степени.
- 4) Ускоряет так же, как и прямую.

38. Кинетику каких реакций описывает уравнение?

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{a(a-x)}$$

39. Напишите уравнение, которое правильно описывает кинетику двух параллельных мономолекулярных реакций?
40. Реакция какого порядка имеет размерность константы скорости $[m \cdot L^{-3} \cdot \tau^{-1}]$, если: m – единица массы, L – единица длины, τ – единица времени.
41. Как повлияет на величины V и k уменьшение начальной концентрации реагирующих веществ в 2 раза при прочих одинаковых условиях эксперимента?
- 1) V и k уменьшатся вдвое.
 - 2) V и k соответственно увеличатся.
 - 3) V уменьшится, k не изменится.
 - 4) V и k останутся неизменными.
42. Кинетику каких реакций описывает уравнение?

$$k = \frac{1}{2\tau} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right]$$

43. Кинетику каких реакций описывает уравнение?

$$C_\tau = C_0 \cdot e^{-(k_1-k_2)\cdot\tau}.$$

44. Какая размерность константы скорости является правильной для реакций второго порядка, если τ – единица времени, m – единица массы, L – единица длины.
- 1) $\tau^{-1} \cdot m^{-2} \cdot L^3$;
 - 2) $\tau^{-1} \cdot m^{-1} \cdot L^3$;
 - 3) $\tau^{-1} \cdot m^{-2} \cdot L^6$;
 - 4) $\tau^{-1} \cdot m^{-1} \cdot L^6$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Успешное усвоение положений физической химии возможно только при последовательном изучении теоретического материала с последующим закреплением его на практических занятиях, на которых студенты овладевают методами расчета основных физико-химических параметров различных процессов и химических реакций – тепловых эффектов, кинетических характеристик, констант фазового и химического равновесия.

Данная методическая разработка предназначена для проведения практических занятий, связанных с решением задач, а также для контроля знаний студентов химических направлений. В соответствии с учебной программой по физической химии она содержит контрольные задания по всем основным разделам курса: строению атома, термодинамике, кинетике и электрохимии. Представленные задания условно делятся на три группы: теоретические вопросы, задачи и вопросы тест-контроля), а также может использоваться студентами для самоконтроля уровня своих знаний. Немаловажно, что количество задач по каждой теме позволит проводить тестирование одновременно для всей группы. Следует отметить, что по уровню сложности задачи, соответствуют теоретическому материалу, полученному студентами на лекциях.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Стромберг А.Г., Семченко Д.П.* Физическая химия. – М.: Высш. шк., 2001.
2. *Герасимов Я.И.* и др. Курс физической химии. Т.1, Т.2, – М.: Химия, 1978. – 134 с.
3. Физическая химия / Под ред. И.О. Краснова. – М.: Высш. шк., 2001. – 319 с.
4. *Киреев В.А.* Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – 775 с.
5. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А.* Электрохимия: Уч. пособие. – М.: Высш. шк., 1987. – 415 с.
6. *Киселева В.В., Каретников Е.С., Кудряшов И.В.* Сборник примеров и задач по физической химии. -М.: Высш. шк., 1983. – 455 с.
7. *Полторац О.М.* Термодинамика в физической химии. – М.: Высш. шк., 1991.
8. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1989. – 199 с.

Учебное электронное издание

КУХТИН Борис Александрович
ЧЕРНОВА Ольга Борисовна

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Издается в авторской редакции

Системные требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/7/8/10; Adobe Reader;
дисковод CD-ROM.

Тираж 25 экз.

Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых
Изд-во ВлГУ
rio.vlgu@yandex.ru

Институт биологии и экологии
chernovaob@gmail.com