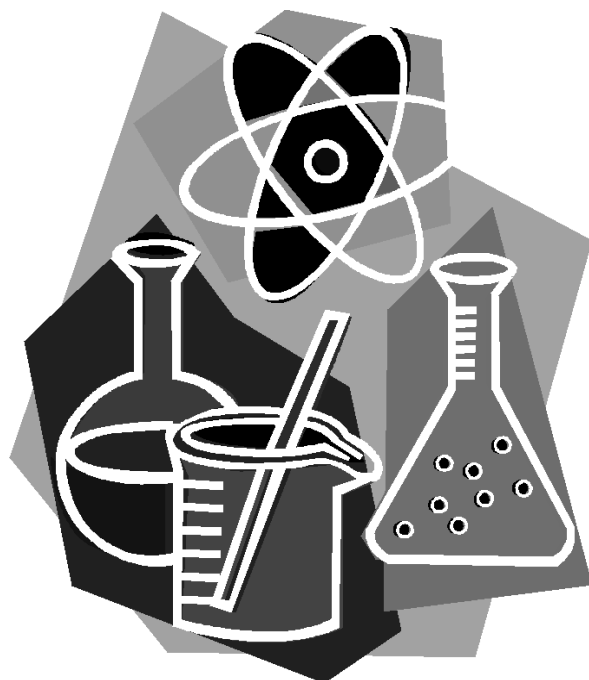


**МИНИСТЕРСТВО СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ДАЛЬНЕВОСТОЧНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**А.Н. Васюкова, О.П. Задачаина,
Н.В. Насонова, Л.И. Перепёлкина**

**ТИПОВЫЕ РАСЧЕТЫ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ
Учебное пособие**



**Благовещенск
Издательство ДальГАУ
2012**

УДК 544 (075.8)

Типовые расчеты по физической и коллоидной химии составлены к.с.-х.н., доцентом А.Н. Васюковой, к.х.н., доцентом О.П. Задачиной, к.х.н., доцентом Н.В. Насоновой, д.б.н., профессором Л.И. Перепёлкиной.

Пособие составлено согласно программ курсов «Физическая и коллоидная химия» и «Химия дисперсных систем» для студентов очной и заочной форм обучения всех направлений бакалавриата, изучающих данные дисциплины.

В пособии содержатся задачи по всем разделам физической и коллоидной химии. Сборник построен по классическому принципу: каждый раздел начинается с подробного теоретического введения, по ходу которого рассматриваются примеры решения типовых задач. Затем следуют задачи для самостоятельного решения. В приложении приведена вся необходимая для решения задач справочная информация.

Рецензенты:

Л.А. Воронцова, кандидат биологических наук, профессор кафедры биохимии ДальГАУ;

И.И. Алатырцева, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры общей химии ДальГАУ

Рекомендовано к изданию методическим советом технологического факультета ДальГАУ (Протокол № 9 от 20 июня 2012 г.)

Издательство ДальГАУ

2012

ВВЕДЕНИЕ

Важным умением, которым должны обладать студенты при изучении физической и коллоидной химии является решение задач по всем разделам курса. Это позволит студентам научиться применять полученные теоретические знания на практике. Данное пособие в значительной мере дополняет материал курса лекций по данной дисциплине и содержит рекомендации по решению типовых задач.

Предложенное учебное пособие предназначено для организации самостоятельной работы студентов, контроля усвоения материала и навыков физико-химических расчетов.

Пособие состоит из 8 разделов, в каждый из которых включен теоретический материал, примеры решения задач различных типов и типовые задачи для 15 вариантов.

Сборник составлен в соответствии с Государственными образовательными стандартами для бакалавров по курсам физической и коллоидной химии и химии дисперсных систем. Пособие может быть рекомендовано к использованию студентами всех форм обучения.

Типовые расчеты могут быть использованы для самостоятельной работы студентов, обучающихся по направлениям 260800.62 «Технология продукции и организации общественного питания», 260100.62 «Продукты питания из растительного сырья», 260200.62 «Продукты питания животного происхождения», 029400.62 «Биология», 1140400.62 «Агрономия», 110100.62 «Агрохимия и агропочвоведение».

РАЗДЕЛ 1

Молекулярно- кинетическая теория газов.

Идеальные газы

Идеальные газы, в которых полностью отсутствует взаимодействие между молекулами, все молекулы движутся хаотически во всех вероятных направлениях, преобладающее направление движения отсутствует, размеры молекул соответствуют математической точке, а их соударения и удары о стенки сосуда подчиняются законам ударившихся шаров. Такие свойства идеальных газов дают возможность значительно упростить расчеты и вывести ряд рабочих формул и соотношений.

Состояние идеального газа описывают три главных параметра: давление (P), температура (T) и объем (V). Законы, описывающие состояние идеального газа: Бойля- Мариотта, Шарля, Гей- Люссака и Дальтона.

Закон Бойля- Мариотта

В 1662 году английский химик и физик Роберт Бойль опубликовал результаты исследования зависимости изменения объема воздуха от изменения давления, из которого следовало, что: *«... для данной массы газа, при постоянной температуре (изотермические условия) его объем изменяется обратно пропорционально давлению»*, что математически можно выразить так:

$$V = \frac{1}{P} \quad \text{или} \quad PV = \text{const}$$

Эта же закономерность была независимо от Бойля открыта французским химиком Э. Мариоттом, поэтому закон и носит объединенное имя **Бойля- Мариотта**. Математическое выражение этого закона можно записать так:

$$P_1 \cdot V_1 = P_2 \cdot V_2 \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$$

Пример 1. При некоторой температуре давление газа, занимающего объем 3 литра, равно 93,3 кПа (700 мм.рт.ст.). Каким станет давление, если, не изменяя температуры, уменьшить объем газа до 2,8 л?

Решение. Обозначив искомое давление через P_2 , можно записать:

$$\frac{P_2}{93,3} = \frac{3}{2,8}. \text{ Откуда } P_2 = 93,3 \cdot \frac{3}{2,8} = 100 \text{ кПа (750 мм.рт.ст.).}$$

Закон Шарля

В 1787 г Шарль вывел закон, который гласит, что «... *при постоянном давлении объем данной массы газа прямо пропорционален температуре*». Математически закон выражается формулой:

$$V \approx P \text{ или } \frac{V}{T} = const$$

Для расчетов используется такой вариант формулы

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{или} \quad V_1 T_2 = V_2 T_1$$

Пример 2. При 27 °С объем газа равен 600 мл. Какой объем займет газ при 57 °С, если давление будет оставаться постоянным?

Решение. Обозначим искомый объем через V_2 , а соответствующую ему температуру через T_2 . По условию задачи $V_1=600$ мл, $T_1= 273+ 27=330^\circ \text{ К}$. Подставляя эти значения в выражение закона Шарля. Получим:

$$\frac{600}{300} = \frac{V_2}{330}, \text{ отсюда } V_2 = 600 \cdot \frac{330}{300} = 660 \text{ мл.}$$

Закон Гей-Люссака

Французский химик и физик Гей-Люссак в 1808 г экспериментально установил закон такого же, как и закон Шарля типа изменения давления в зависимости от температуры, только для изохорных условий. Математическое выражение закона:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad \text{или} \quad P_1 T_2 = P_2 T_1$$

Пример 3. При 15 °С давление в баллоне с кислородом равно $91,2 \cdot 10^2$ кПа. При какой температуре оно станет равным $101,33 \cdot 10^2$ кПа?

Решение. Пусть искомая температура T_2 . По условию задачи $T_1 = 273 + 25 = 298$ К, $P_1 = 91,2 \cdot 10^2$ кПа, $P_2 = 101,33 \cdot 10^2$ кПа.

$$T_2 = 101,33 \cdot 10^2 \cdot \frac{298}{91,2 \cdot 10^2} = 320 \text{ К (47 °С)}.$$

Закон Авогадро

В 1811 году итальянский физик и химик Авогадро открыл закон, который гласит: «В одинаковых объемах газов, при одинаковых температурах и давлениях содержатся одинаковое число (N) молекул или грамм-молей (молей) вещества». Математически приняв, что число молей равно n , этот закон можно выразить так:

$$V \sim n \quad \text{или} \quad \frac{V}{n} = \text{const}$$

Из закона Авогадро следует, что в одном грамм-моле любого газа всегда находится одинаковое число молекул (N_a). Установлено, что $N_a = 6,02 \cdot 10^{26}$. Это и есть *число Авогадро*. Следовательно, г-моль любого газа при одинаковых условиях должен занимать постоянный объем. При нормальных условиях, то есть при температуре 273 К или при 0°С и давлении 101325 Па ($\approx 101,3$ кПа),

объем 1 моль газа равен 22,4 л. Постоянная $V_0 = 22,4$ л/моль называется *молярным объемом газа* при нормальных условиях.

Измерения объемов газов обычно проводят при условиях, отличных от нормальных. Для приведения объема газа к нормальным условиям можно пользоваться уравнением, объединяющем газовые законы Бойля- Мариотта и Гей- Люссака

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0}$$

Здесь V - объем газа при давлении P и температуре T ; V_0 - объем газа при нормальном давлении P_0 (101,325 кПа или 760 мм рт. ст.) и температуре T_0 (273 К).

Пример 4. Выразить в граммах массу одной молекулы CO_2 ?

Решение. Относительная молекулярная масса CO_2 равна 44,0. Следовательно, молярная масса CO_2 равна 44,0 г/моль. В 1 моль CO_2 содержится $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Отсюда находим массу одной молекулы:

$$m = \frac{44,0}{6,02 \cdot 10^{23}} = 7,31 \cdot 10^{-23} \text{ г.}$$

Пример 5. Определить объем, занимаемый 5,25 г азота при 26 °С и давлении 98,9 кПа (742 мм.рт.ст.).

Решение. Зная молярный объем и молярную массу (28 г/моль) азота, находим объем, который будут занимать 5,25 г азота при нормальных условиях.

28 г азота занимают объем 22,4 л

5,25 г----- V_0 , откуда $V_0 = 5,25 \cdot 22,4 / 28 = 4,2$ л

Из закона Авогадро следует, что если объемы двух газов равны V_1 и V_2 при постоянных условиях, то равно и число молекул каждого газа, то есть $N_1=N_2$ или по формуле $n_1 \cdot N_a = n_2 \cdot N_a$, $n_1 = n_2$ (n - количество вещества (моль)).

$$\frac{m_1}{M_1} = \frac{m_2}{M_2} \text{ или } \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2}.$$

Обозначив $\frac{m_1}{m_2} = D$, получим $D = \frac{M_1}{M_2}$, где D - относительная плотность газа 1 по второму газу 2; M_1 и M_2 – молярные массы этих газов. Наиболее часто пользуются значениями относительных плотностей газов по водороду $D_{H_2} = \frac{M_r}{2}$ или по воздуху $D_{\text{возд}} = \frac{M_r}{29}$.

Уравнение состояния идеального газа

На основании законов Бойля- Мариотта, Шарля и Авогадро, а также частичной зависимости состояния газа от температуры (английский физик Б.П. Клайперон, 1834 г) привели в 1874 г к созданию общего уравнения состояния идеального газа

$$PV = nRT$$

где, P - давление (Па); V - объем (м^3); n - количество вещества (моль); T - температура (К); R - универсальная газовая постоянная.

$$R = 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$$

В ряде случаев уравнение Менделеева-Клайперона удобнее использовать в иной форме. Так как $n = \frac{m}{M}$, то подставив значение n , получим выражение

$$PV = \frac{m}{M} RT \text{ или } P = \frac{mRT}{PM}$$

Если объем газа выражен в литрах, то уравнение Менделеева-Клайперона приобретает вид

$$PV = 1000 \frac{m}{M} RT$$

Описанными способами можно определять молекулярные массы не только газов, но и всех веществ, переходящих в пар при нагревании (без разложения) в газообразное состояние.

Пример 6. Вычислить молекулярную массу бензола, зная, что масса 600 мл паров его при 87 °С и давлении 83,2 кПа равна 1,3 г.

Решение. Выразив данные задачи в единицах СИ ($P = 8,32 \cdot 10^4 \text{ Па}$; $V = 6 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$; $m = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$; $T = 360 \text{ °К}$) и подставив их в уравнение Менделеева-Клайперона, находим:

$$M = \frac{1,3 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 360}{8,32 \cdot 10^4 \cdot 6 \cdot 10^{-4}} = 78,0 \cdot 10^{-3} \text{ кг/моль}$$

Закон Дальтона

Согласно закону Дальтона: общее давление смеси газов, находящихся в определенном объеме, равно сумме парциальных давлений всех входящих в него газов, то есть:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_i$$

p - общее давление смеси; $p_1, p_2, p_3, \dots, p_i$ – парциальные давления компонентов смеси.

Парциальное давление газа рассчитывается по уравнению:

$$p_i = \frac{n_i}{n} p, \quad \text{или} \quad p_i = N_i \cdot p,$$

n_i - число моль i -го компонента, n – общее число моль

Если газовая смесь содержит $n_1, n_2, n_3, \dots, n_i$ молей различных компонентов, то общее число молей будет равно:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i$$

Пример 7. Смешивают 3 л CO_2 , 4 л O_2 , 6 л N_2 . До смешения давление CO_2 , O_2 , N_2 составляло соответственно 96; 108; 90,6 кПа. Общий объем смеси 10 л. Определить давление смеси.

Решение. Находим парциальные давления газов:

$$P(\text{CO}_2) = \frac{96 \cdot 3}{10} = 28,8 \text{ кПа}$$

$$P(\text{N}_2) = \frac{90,6 \cdot 6}{10} = 54,4 \text{ кПа}$$

$$P(\text{O}_2) = \frac{108 \cdot 4}{10} = 43,2 \text{ кПа}$$

Общее давление газовой смеси равно сумме парциальных давлений:

$$P = 28,8 + 43,2 + 54,4 = 126,4 \text{ кПа}$$

Если газ собран над жидкостью, то при расчетах следует иметь виду, что его давление является парциальным и равно разности общего давления газовой смеси и парциального давления пара жидкости.

Пример 8. Какой объем займут при нормальных условиях 120 мл азота, собранного над водой при 20°C и давлении 100 кПа? Давление насыщенного пара воды при 20°C равно 2,3 кПа.

Решение. Парциальное давление азота равно разности общего давления и парциального давления пара воды:

$$P(\text{N}_2) = P - P(\text{H}_2\text{O}) = 100 - 2,3 = 97,7 \text{ кПа}$$

Обозначив искомый объем через V_0 , и используя объединенное уравнение законов Бойля- Мариотта и Гей-Люссака, находим:

$$V_0 = \frac{P \cdot V \cdot T_0}{T \cdot P_0} = \frac{97,7 \cdot 120 \cdot 273}{293 \cdot 101,3} = 108 \text{ мл}$$

Кинетическая теория газов

Для проведения расчетов исходя из основного уравнения кинетической теории газов:

$$PV = \frac{1}{3} N_a m \bar{U}^2 \quad \text{или} \quad P = \frac{1}{3} N_a m / V$$

N_a – число Авогадро, $\bar{U}$ - средняя квадратичная скорость.

Так как $M = N_a m$, то

$$PV = \frac{1}{3} M \bar{U}^2.$$

Это уравнение является основным уравнением кинетической теории газов.

Из него можно рассчитать среднюю кинетическую энергию молекулы газа:

$$E = \frac{3}{2} kT, \quad k = \frac{R}{N_a} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ (дж/град)},$$

k - газовая постоянная, отнесенная к одной молекуле, и называется постоянной Больцмана.

Зависимость скорости движения молекул от их массы выражается уравнением:

$$\frac{\bar{U}_1^2}{\bar{U}_2^2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{и} \quad \frac{\bar{U}_1}{\bar{U}_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}, \quad \text{то есть средняя скорость движения молекул газа}$$

прямо пропорциональна квадратному корню из его абсолютной температуры.

Средняя скорость движения молекул:

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Пользуясь этой формулой, можно вычислить среднюю квадратичную скорость молекул различных газов при различных температурах.

Пример 9. Вычислить среднюю квадратичную скорость движения молекул водорода при 0°C.

Решение. Расчет производим по формуле: $\bar{U} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$. Переведем данные в систему СИ: $T = 273^\circ\text{K}$, $M = 2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$. Подставим значения в формулу:

$$\bar{U} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,314 \cdot 273}{2 \cdot 10^{-3}}} = 1800 \frac{\text{м}}{\text{сек}}.$$

Пример 10. Вычислить среднюю поступательную энергию движения молекул газа при 27 °C.

Решение. Используем формулу: $E = \frac{3}{2} kT$. Подставив значения, получим:

$$E = \frac{3}{2} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 = 6,21 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$$

Реальные газы

Результаты экспериментальных исследований говорят о том, что реальные газы не подчиняются законам идеальных газов. Причем, с увеличением давления и понижением температуры газа эти отклонения все

возрастают. В 1878 г. Ван-дер-Ваальс внес поправки в уравнение Менделеева-Клайперона. Это уравнение, известное как уравнение Ван-дер-Ваальса, выглядит следующим образом:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b) = RT$$

Постоянные a и b в этом уравнении определяются для данного газа экспериментально из результатов, полученных в той области давлений, для которой это уравнение выполняется. Сила притяжения между молекулами газа в этом уравнении, как полагал Ван-дер-Ваальс, обратно пропорциональна квадрату объема $\left(\frac{a}{V^2}\right)$. Объем, занимаемый реальным газом, равен $(V-b)$, где b – суммарный собственный объем всех молекул. Значения констант Ван-дер-Ваальса представлены в приложении 4.

Пример 11. Вычислить давление (в атмосферах), создаваемое 2 молями пара хлорбензола, занимающего объем 10 л при 25°C. Используйте: а) закон идеального газа; б) уравнение Ван-дер-Ваальса ($a = 25,43 \text{ л}^2 \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-2}$, $b = 0,1453 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Решение.

$$\text{а) } P = \frac{nRT}{V} = \frac{2 \cdot 0,08206 \cdot 298}{10} = 4,9 \text{ атм}$$

$$\text{б) } P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} = \frac{2 \cdot 0,08206 \cdot 298}{10 - 2(0,1453)} - \frac{2^2 \cdot 25,43}{10^2} = 4,02 \text{ атм}$$

Задачи

1. Используя один из газовых законов, найти неизвестную величину. Привести необходимые расчеты.

№	P_1 <i>мм. рт. ст.</i>	P_2 <i>атм.</i>	T_1 $^{\circ}C$	T_2 $^{\circ}C$	V_1 <i>мл</i>	V_2 <i>л</i>
1	745	2	20	X	<i>const</i>	
2	X	1,5	25	30	<i>const</i>	
3	<i>const</i>		35	X	600	2
4	<i>const</i>		80	100	X	15
5	755	5	X	150	<i>const</i>	
6	765	X	100	80	<i>const</i>	
7	<i>const</i>		X	180	300	60
8	<i>const</i>		0	25	600	X
9	740	1,5	<i>const</i>		200	X
10	X	2	<i>const</i>		100	2
11	730	2,5	<i>const</i>		150	X
12	735	X	<i>const</i>		200	4
13	750	2	20	25	100	X
14	X	3	0	20	100	20
15	760	1,5	0	X	200	10

2. Используя приведенные данные, найти парциальные давления газов или общее давление смеси.

1. Смешивают $0,04 \text{ м}^3$ азота, находящегося под давлением 96 кПа (720 мм. рт. ст), с $0,02 \text{ м}^3$ кислорода. Общий объем смеси $0,06 \text{ м}^3$, а общее давление смеси 97,6 кПа (732 мм. рт. ст.). Каким было давление взятого кислорода?

2. Газовая смесь приготовлена из 2 л водорода ($P = 93,3$ кПа) и 5 л метана ($P = 112$ кПа). Объем смеси равен 7 л. Найти парциальные давления газов и общее давление смеси.
3. Газовая смесь состоит из NO и CO₂. Вычислить объемное содержание газов в смеси (в %), если их парциальные давления равны соответственно 36,3 и 70,4 кПа (272 и 528 мм. рт. ст.).
4. В закрытом сосуде вместимостью 0,6 м³ находится при н.у. смесь, состоящая из 0,2 м³ CO₂, 0,4 м³ CH₄. Вычислить: а) общее давление смеси; б) парциальное давление каждого газа; в) процентный состав смеси по объему.
5. Газовая смесь приготовлена из 0,03 м³ CH₄, 0,04 м³ H₂ и 0,01 м³ CO. Исходные давления CH₄, H₂ и CO составляли соответственно 96 кПа, 84 кПа и 108,8 кПа. Объем смеси равен 0,08 м³. Определить парциальные давления газов и общее давление смеси.
6. В газометре над водой находится 7,4 л кислорода при 23°C и давлении 104,1 кПа. Давление насыщенного пара при 23 °C равно 2,8 кПа. Какой объем займет находящийся в газометре кислород при нормальных условиях?
7. 250 мл водорода собраны над водой при 26°C и давлении 98,7 кПа. Давление насыщенного пара воды при 26°C составляет 3,4 кПа. Вычислить объем водорода при нормальных условиях и его массу.
8. Смешали 0,02 м³ гелия, находящегося под давлением 90 кПа, с 0,01 м³ азота. Общий объем смеси 0,03 м³, а общее давление смеси 96,6 кПа. Каким было давление взятого азота?

9. Газовая смесь приготовлена из 6 л оксида углерода (IV) ($P = 93,3$ кПа) и 5 л метана ($P = 112$ кПа). Объем смеси равен 11 л. Найти парциальные давления газов и общее давление смеси.
10. Газовая смесь приготовлена из $0,02$ м³ H_2 , $0,04$ м³ CH_4 и $0,03$ м³ CO_2 . Исходные давления H_2 , CH_4 и CO_2 составляли соответственно 84 кПа, 94 кПа и 108,8 кПа. Объем смеси равен $0,09$ м³. Определить парциальные давления газов и общее давление смеси.
11. В газометре над водой находится 8,4 л водорода при $25^\circ C$ и давлении 100,1 кПа. Давление насыщенного пара при $25^\circ C$ равно 2,9 кПа. Какой объем займет находящийся в газометре водород при нормальных условиях?
12. Какой объем займут при нормальных условиях 150 мл аргона, собранного над водой при $20^\circ C$ и давлении 102 кПа? Давление насыщенного пара воды при $20^\circ C$ равно 2,3 кПа.
- 13.* На катоде при электролизе рассола получена смесь газов следующего состава (по весу): Cl_2 - 67%, Br_2 - 28 %, O_2 - 5%/ Общее давление смеси равно 1 атм. Пользуясь законами идеальных газов, вычислить для $25^\circ C$ парциальные давления компонентов (в атм.).
- 14.* Вычислить парциальные объемы воды, азота и кислорода во влажном воздухе. Общий объем смеси 2 л, давление 760 мм. рт. ст., парциальное давление воды 92,5 мм. рт. ст. Состав воздуха: 21% O_2 , 79% N_2 .
15. В закрытом сосуде вместимостью $0,5$ м³ находится при $0^\circ C$ смесь, состоящая из 0,2 кг CO , 0,3 кг CH_4 . Вычислить: а) общее давление смеси; б) парциальное давление каждого газа; в) процентный состав смеси по объему.

3. На основании данных, приведенных в таблице, найти неизвестные характеристики газообразного вещества:

№	V	m	T	P	Относительная плотность	Найти
1	200 мл	0,232 г	н.у.	н.у.	-	M
2	600 мл	1,714 г	н.у.	н.у.	-	M
3	0,001 м ³	1,25 г	н.у.	н.у.	-	M
4	0,001 м ³	0,0021 кг	н.у.	н.у.	-	M, D _{возд.}
5	300 мл	x кг	ст. усл.	ст. усл.	D _{O₂} = 0,875	m
6	20 л	x кг	100 °C	93,3 Па	D _{возд} = 6,92	m
7	350 мл	x кг	15 °C	н.у.	D _{N₂} = 9,14	m
8	500 мл	0,93 г	87 °C	96 кПа	-	M
9	624 мл	1,56 г	17 °C	104 кПа	-	M
10	x мл	1 кг	17 °C	101,3 кПа	-	V _{воздуха}
11	20 л	x кг	17 °C	101,3 кПа	D _{возд} = 0,4	m _{газа}
12	750 мл	1,2 г	27 °C	x кПа	-	P _{O₂}
13	1 м ³	x кг	17 °C	83,2 кПа	-	m _{воздуха} ,
14	2,24 л	2,8 г	н.у.	н.у.	-	M
15	242,6 мл	0,716 г	200 °C	750 мм.рт.ст	-	M

4. Используя основное уравнение кинетической теории газов найти неизвестные характеристики:

№	Вещество	m	T	P	V	$\bar{U}$	E
1	N ₂	0,280 г	-	?	44,8 м ³	-	-
2	CO ₂	-	25°C	-	-	?	-
3	NH ₃	-	30 °C	-	-	?	-
4	O ₂	-	100°C	-	-	-	?
5	CO	0,140 г	25°C	96 кПа	?	-	-
6	NO ₂	460 г	-	?	22,4 л	-	-
7	NO	-	17°C	-	-	?	-
8	SO ₂	-	87°C	-	-	-	?
9	H ₂ S	?	17°C	104 кПа	0,560 л	-	-
10	SO ₃	?	17°C	101,3 кПа	448 л	-	-
11	F ₂	38 г	17°C	101,3 кПа	?	-	-
12	Cl ₂ O ₇	1,2 г	27°C	101320 кПа	?	-	-
13	Cl ₂	-	17°C	-	-	-	?
14	H ₂	-	н.у.	-	-	-	?
15	HCl	-	200°C	-.	-	?	-

5. Вычислить давление (в атмосферах), создаваемое парами газа, используя данные приложения 4. Используйте: а) закон идеального газа; б) уравнение Ван-дер-Ваальса.

№	Газ	Количество вещества (моль)	T (°C)	V
1	N ₂	3	30	44,8 м ³
2	CO ₂	2	25	12 л
3	NH ₃	1,5	10	15 м ³
4	O ₂	10	100	20 м ³
5	CO	24	25	17 л
6	NO ₂	4	80	22,4 л
7	NO	2	17	40 м ³
8	SO ₂	3	87	32 м ³
9	H ₂ S	12	14	0,560 л
10	SO ₃	10	35	448 л
11	He	8	30	100 л
12	Kr	16	27	25 л
13	Cl ₂	6	10	32 м ³
14	H ₂	5	25	2 м ³
15	C ₂ H ₄	4	200	8 л

РАЗДЕЛ 2

Химическая термодинамика. Термохимия

Первый закон термодинамики является частным случаем закона сохранения энергии.

Теплота, подводимая к системе, расходуется на совершение работы и увеличение внутренней энергии системы:

$$Q = A + \Delta U$$

Или для работы расширения идеального газа: $Q = p\Delta V + \Delta U$

В зависимости от того, какой процесс происходит в системе, первое начало термодинамики имеет разные математические выражения и, соответственно, формулы для расчёта работы процесса:

Процесс	Математическое выражение	A
$T = const$	$Q_T = A$	$A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} ; \quad A = nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$
$P = const$	$Q_P = \Delta H$ $\Delta H = nC_P(T_2 - T_1)$	$A = P (V_2 - V_1)$
$V = const$	$Q_V = \Delta U$ $\Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$	$A = 0$
$Q = 0$	$A = -\Delta U$	$A = nC_V(T_1 - T_2)$

где Q – теплота, поглощаемая или выделяемая системой (Дж);

A - количество работы, совершенной системой (Дж);

ΔU - изменение внутренней энергии системы (Дж);

ΔH - изменение энтальпии или тепловой эффект реакции (Дж);

C_V - молярная теплоемкость при постоянном объеме.

Теплоёмкость – это количество теплоты, необходимое для нагревания единицы количества вещества на 1 К:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V \quad C_P = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

(при постоянном объеме или давлении соответственно).

Для некоторых веществ теплоемкость можно также оценить теоретически методами статистической термодинамики. Так, при стандартных условиях мольная теплоемкость равна:

для одноатомных газов $C_V = 3/2 R$,

для двухатомных газов $C_V = 5/2 R$,

для трёхатомных газов $C_V = 3R$.

Изобарная и изохорная теплоёмкости связаны выражением: $C_P - C_V = R$.

Пример 1. Найти работу расширения 10 г азота от объема 6 м³ до 40 м³ при постоянной температуре, равной 25 °С.

Решение. Используем выражение для работы изотермического процесса, выражая данные задачи в одной системе единиц:

$$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{10}{28} 8,314 \cdot (25 + 273) \cdot \ln \frac{40}{6} = 1678,66 \text{ Дж.}$$

Пример 2. Найти работу изобарного расширения аргона от 2 л до 3 л под давлением 30 Па.

Решение. Из условия задачи $p = \text{const}$. Поэтому используем формулу $A = p(V_2 - V_1)$. Переводим данные задачи в систему СИ:

$$2\text{л} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3, 3\text{л} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3, 1\text{Па} = \text{Н/м}^2, 30\text{Па} = 30 \text{ Н/м}^2.$$

$$A = 30 (3 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}) = 30 \cdot 10^{-3} = 0,03 \text{ Дж.}$$

Пример 3. Найти работу, полученную при изотермическом расширении 100 г азота при изменении давления от $3 \cdot 10^5$ Па до $2 \cdot 10^5$ Па при температуре 70°C .

Решение. Из условия задачи $T = \text{const}$ и меняется давление, поэтому используем формулу:

$$A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{100}{28} 8,314 \cdot (70 + 273) \cdot \ln \frac{3 \cdot 10^5}{2 \cdot 10^5} = 4129,52 \text{ Дж}$$

Пример 4. 10 л кислорода, взятого при нормальных условиях, нагревают до 200°C при постоянном объеме. Определить количество теплоты, затраченное на нагревание.

Решение. Используем выражение для теплоты изохорного процесса $Q = nC_V(T_2 - T_1)$, теплоёмкости двухатомного газа $C_V = 5/2 R$ и закон Авогадро $n = \frac{V}{V_M}$:

$$Q = \frac{V}{V_M} \cdot \frac{5}{2} R (T_2 - T_1) = \frac{10}{22,4} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot (473 - 273) = 1855,80 \text{ Дж}$$

Пример 5. 3 кг неона нагреваются при постоянном давлении. Найти изменение энтальпии, если температура повысилась на 100°C .

Решение. Учитывая, что неон – одноатомный газ, $C_V = 3/2 R$, тогда $C_P = C_V + R = 5/2 R$. Воспользуемся формулой для изобарного процесса $Q_P = \Delta H = nC_P(T_2 - T_1)$, где $(T_2 - T_1) = \Delta T^\circ\text{C} = \Delta T \text{ К}$:

$$\Delta H = \frac{3000}{20,2} \cdot \frac{5}{2} \cdot 8,314 \cdot 100 = 3,087 \cdot 10^5 \text{ Дж.}$$

Пример 6. Рассчитайте изменение внутренней энергии гелия (одноатомный идеальный газ) при изобарном расширении от 5 до 10 л под давлением 196 кПа.

Решение. Изменение внутренней энергии идеального газа определяется только начальной и конечной температурой: $\Delta U = nC_V(T_2 - T_1)$; $C_V = 3/2 R$;

начальную и конечную температуры вычислим по уравнению состояния идеального газа:

$$T_1 = \frac{P \cdot V_1}{nR} \quad T_2 = \frac{P \cdot V_2}{nR}$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= nC_V \cdot (T_2 - T_1) = n \cdot \frac{3}{2} R \frac{(PV_2 - PV_1)}{nR} = \frac{3}{2} P(V_2 - V_1) = \\ &= \frac{3}{2} (196 \cdot 10^3) \cdot (10 - 5) \cdot 10^{-3} = 1470 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Пример 7. 10 кг водорода, взятого при $P_1 = 1,013 \cdot 10^5$ Па и $T = 300$ К, сжимают изотермически до объёма 1 м^3 . Определите теплоту, работу процесса и конечное давление в системе.

Решение. Начальный объём водорода определим по уравнению Менделеева – Клапейрона

$$V_1 = \frac{mRT_1}{MP_1} = \frac{10 \cdot 8,314 \cdot 300}{2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,013 \cdot 10^5} = 123,12 \text{ м}^3$$

Конечное давление находим по уравнению Бойля – Мариотта:

$$P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 123,12}{1} = 1,25 \cdot 10^7 \text{ Па.}$$

Теплота и работа изотермического процесса равны:

$$Q_T = A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{10 \cdot 10^3}{2} 8,314 \cdot 300 \ln \frac{1}{123,12} = -60025 \cdot 10^3 \text{ Дж}$$

Приложение I закона термодинамики к химическим реакциям рассматривает термохимия. Основной закон термохимии – закон Гесса и следствия из него позволяют определять тепловой эффект реакции по известным теплотам образования или сгорания участников реакции:

Тепловой эффект реакции равен сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta H^{\circ}_{\text{РЕАКЦИИ}} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{ОБР.ПРОД.}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{ОБР.ИСХ.}},$$

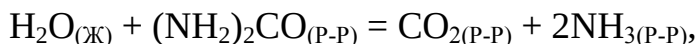
где ΔH° - тепловой эффект химической реакции (кДж/Моль)

$\Delta H^{\circ}_{\text{ОБР}}$ - стандартная теплота образования (кДж/Моль)

Для реакции $aA + bB = cC + dD$

$$\Delta H^{\circ} = (c\Delta H^{\circ}_{298 \text{ ОБР (C)}} + d\Delta H^{\circ}_{298 \text{ ОБР (D)}}) - (a\Delta H^{\circ}_{298 \text{ ОБР (A)}} + b\Delta H^{\circ}_{298 \text{ ОБР (B)}})$$

Пример 8. Вычислите энтальпию процесса гидролиза мочевины по реакции



если стандартные теплоты образования равны:

$$\Delta H^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285,8 \text{ кДж/моль}; \Delta H^{\circ}_{298}((\text{NH}_2)_2\text{CO}_{(\text{P-P})}) = -320,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H^{\circ}_{298}(\text{CO}_{2(\text{P-P})}) = -414,5 \text{ кДж/моль} \text{ и } \Delta H^{\circ}_{298}(\text{NH}_{3(\text{P-P})}) = -81,0 \text{ кДж/моль}.$$

Решение. Энтальпия реакции связана с теплотами образования веществ:

$$\Delta H^{\circ} = [\Delta H^{\circ}_{298}(\text{CO}_2) + 2\Delta H^{\circ}_{298}(\text{NH}_3)] - [\Delta H^{\circ}_{298}(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H^{\circ}_{298}((\text{NH}_2)_2\text{CO})]$$

Подставляя в это уравнение теплоты образования, найдем:

$$\Delta H^{\circ} = [-414,5 + 2(-81,0)] - [-285,8 + (-320,5)] = 29,8 \text{ кДж/моль}$$

($\Delta H^{\circ} > 0$, реакция эндотермическая).

Тепловой эффект реакции равен сумме теплот сгорания исходных веществ за вычетом суммы теплот сгорания продуктов реакции (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$\Delta H^{\circ}_{\text{РЕАКЦИИ}} = \sum \Delta H^{\circ}_{\text{СГОР.ИСХ.}} - \sum \Delta H^{\circ}_{\text{СГОР.ПРОД.}},$$

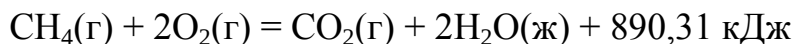
где ΔH° - тепловой эффект химической реакции (кДж/моль)

$\Delta H^{\circ}_{\text{СГОР}}$ - стандартная теплота сгорания (кДж/моль)

Для реакции $aA + bB = cC + dD$

$$\Delta H^{\circ} = (a\Delta H^{\circ}_{298 \text{ СГОР (A)}} + b\Delta H^{\circ}_{298 \text{ СГОР (B)}}) - (c\Delta H^{\circ}_{298 \text{ СГОР (C)}} + d\Delta H^{\circ}_{298 \text{ СГОР (D)}})$$

Пример 9. Реакция горения протекает по уравнению



Вычислите, сколько тепла выделится при сгорании 100 л (н.у.) углеводорода?

Решение. В данном термодинамическом уравнении дано значение стандартной энтальпии сгорания $\Delta H^\circ_{\text{сгор}}$, то есть тепловой эффект реакции окисления 1 моль (22,4 л) метана. 100 л газа при нормальных условиях соответствуют $\frac{100}{22,4}$ моль газа, следовательно, при сгорании 100 л выделится

$$890,31 \cdot \frac{100}{22,4} = 3974,60 \text{ кДж тепла}$$

(зависимостью ΔH от температуры пренебречь).

Пример 10. При соединении 27 г алюминия с кислородом выделилось 836,8 кДж тепла. Определите энтальпию образования оксида алюминия.

Решение. Энтальпией образования сложного вещества называется тепловой эффект образования 1 моль этого соединения из простых веществ, взятых в устойчивом состоянии при заданных условиях. Для получения 1 моль Al_2O_3 необходимо 2 моль атомов Al, что составляет 54 г. По условию задачи:

при окислении 27 г Al выделится 836,8 кДж тепла,

при окислении 54 г (1 моль) Al – Q кДж $Q = \frac{54 \cdot 836,8}{27} = 1673,6 \text{ кДж/моль}$

$$\Delta H^\circ_{298, \text{Al}_2\text{O}_3} = -1673,6 \text{ кДж/моль.}$$

Второй закон термодинамики устанавливает критерии необратимости термодинамических процессов.

Существует функция состояния – энтропия S , которая в обратимом процессе равна приведённой теплоте процесса, необратимом – больше этой величины:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

Для *изолированных систем* второй закон утверждает: $dS > 0$, т.е. энтропия изолированных систем в необратимых процессах может только возрастать, а в состоянии равновесия она достигает максимума ($dS = 0$).

Термодинамические расчеты изменения энтропии в различных процессах производятся путём интегрирования частных производных энтропии по термодинамическим параметрам и уравнения имеют вид:

- нагревание или охлаждение при постоянном давлении $\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
- нагревание или охлаждение при постоянном объёме $\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$
- изотермическое расширение или сжатие $\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$
- фазовые переходы $\Delta S = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T_{\text{ф.п.}}}$
- смешивание газов $\Delta S_{\text{см}} = \Delta S_1 + \Delta S_2$

Пример 11. Найти изменение энтропии при нагревании 2,5 моль воды от -50°C до 150°C . Теплоёмкость льда – 151,2 Дж/моль·град, жидкой воды – 316,8 Дж/моль·град, пара – 144 Дж/моль·град. Теплота плавления льда составляет 25,2 кДж/моль, теплота парообразования воды – 163, 8 кДж/моль.

Решение. Рассмотрим процессы, происходящие при нагревании воды от -50°C до 150°C и переведём $^\circ\text{C}$ в K:

1. -50°C до 0°C (223 – 273 K) – нагревание льда.
2. 0°C (273 K) – плавление льда.
3. 0°C до 100°C (273 – 373 K) – нагревание воды.
4. 100°C (373 K) – испарение воды.
5. 100°C - 150°C (373 – 423 K) – нагревание пара.

Суммируем значения ΔS для каждого из этих процессов:

$$\Delta S = nC_{p_{\text{мг}}} \cdot \ln \frac{273}{223} + n \frac{\Delta H_{\text{плас}}}{273} + nC_{p_{\text{ж}}} \ln \frac{373}{273} + n \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{373} + nC_{p_{\text{газ}}} \ln \frac{423}{373}$$

$$\Delta S = 2,5 \cdot \left(151,2 \cdot \ln 1,22 + \frac{25200}{273} + 316,8 \cdot \ln 1,37 + \frac{163800}{373} + 144 \cdot \ln 1,13 \right)$$

$$\Delta S = 16973,3 \text{ Дж/К}$$

Пример 12. В одном из сосудов одинаковой ёмкости 3 м^3 при 298 К находится азот, а в другом при той же температуре кислород. Вычислить изменение энтропии при диффузии в результате соприкосновения содержимого этих сосудов. Начальное давление газов равно 1 атм. , конечное давление смеси равно исходному давлению газов.

Решение. Находим изменение энтропии при расширении для обоих газов и суммируем значения по закону аддитивности энтропии. Вычислим число молей газов, воспользовавшись уравнением состояния идеального газа:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{101325 \cdot 3}{8,314 \cdot 298} = 122,7 \text{ моль}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_{\text{смеси}}}{V_{N_2}} + nR \ln \frac{V_{\text{смеси}}}{V_{O_2}} = 122,7 \cdot 8,314 \left(\ln \frac{6}{3} + \ln \frac{6}{3} \right) = 1414,62$$

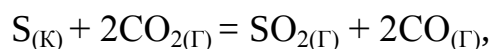
$$\text{Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Энтропия – функция состояния: её изменение в процессе зависит от начального и конечного состояния системы:

$$\Delta S_{\text{РЕАКЦИИ}} = \sum S^{\circ}_{\text{ПРОД.}} - \sum S^{\circ}_{\text{ИСК.}}$$

S° - стандартные энтропии образования (Дж/Моль·К)

Пример 13. По уравнению реакции и агрегатным состояниям веществ качественно оцените изменение энтропии реакции ($\Delta S > 0$, $\Delta S < 0$ или $\Delta S \approx 0$).



Объясните полученный результат и подтвердите его расчетами ΔS°_{298} реакции по значениям стандартных энтропии участников реакции:

Вещество	S	CO ₂	SO ₂	CO
S°_{298} , Дж/(моль·К)	31,88	213,6	248,1	197,4

Решение. Изменение энтропии в химической реакции определяет степень беспорядка в системе. В данном примере ΔS возрастает, так как образуется большее число газообразных молекул ($\Delta S > 0$).

Изменение энтропии в химической реакции определяем по формуле:

$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ}_{298} &= S^{\circ}_{298}(SO_2) + 2S^{\circ}_{298}(CO) - S^{\circ}_{298}(S) - 2S^{\circ}_{298}(CO_2) = \\ &= 248,1 + 2 \cdot 197,4 - 31,88 - 2 \cdot 213,6 = 183,82 \text{ Дж/К}.\end{aligned}$$

Критерием возможности и направленности процесса в *открытой системе* является термодинамический потенциал – функция состояния системы, убыль которой в результате процесса равна максимальной полезной работе этого процесса при условии постоянства определенной пары параметров.

Различают изохорно – изотермический потенциал (F), называемый энергией Гельмгольца, и изобарно – изотермический потенциал, называемый энергией Гиббса (G):

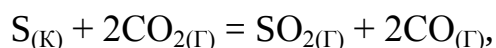
$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T \cdot \Delta S^{\circ}_T,$$

Если $\Delta G < 0$, то процесс в реальной системе протекает самопроизвольно. Если $\Delta G > 0$, то процесс в данных условиях самопроизвольно не протекает.

Являясь функцией состояния, изобарно – изотермический потенциал зависит от начального и конечного состояния системы:

$$\Delta G^{\circ}_{298} = \sum \Delta G^{\circ}_{\text{ПРОД.}} - \sum \Delta G^{\circ}_{\text{ИСХ.}}$$

Пример 14. Рассчитайте изменение энергии Гиббса при $T_1 = 298 \text{ К}$ и $T_2 = 727^{\circ}\text{С}$, для реакции



при $\Delta H^{\circ}_{298} = 269,12 \text{ кДж}$ и $\Delta S^{\circ}_{298} = 183,82 \text{ Дж/К}$, допуская, что ΔH°_{298} и ΔS°_{298} не зависят от температуры.

Решение. Изменение энергии Гиббса в химической реакции при стандартных условиях ($T_1 = 298 \text{ К}$):

$$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - T \Delta S^{\circ}_{298}.$$

$$\Delta G^{\circ} = 269,12 - 298(183,82) \cdot 10^{-3} = 214,29 \text{ кДж}.$$

ΔG° при $T_2 = 727 + 273 = 1000 \text{ К}$ определяем по уравнению:

$$\Delta G_{1000} = \Delta H^{\circ}_{298} - T \Delta S^{\circ}_{298} = 269,12 - 1000 \cdot 183,82 \cdot 10^{-3} = 85,12 \text{ кДж}.$$

Задачи

1. Используя приведенные данные, найти неизвестные термодинамические величины:

1. При начальном давлении $1,013 \cdot 10^5$ Па, объеме $0,025 \text{ м}^3$ и постоянной температуре 15°C воздух расширяется до объема $0,1 \text{ м}^3$. Определить работу, совершенную газом, и его конечное давление.

2. Определить работу адиабатического сжатия четырех молей двухатомного идеального газа при повышении температуры от 15°C до 25°C .

3. 10 г азота, взятого при температуре 17°C , сжимают адиабатически от 8 до 5 л. Определить конечную температуру и затраченную работу, считая азот идеальным газом.

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

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

6. Один моль идеального газа, взятого при 25°C и 100 атм, расширяется обратимо и изотермически до 5 атм. Рассчитайте работу, поглощенную теплоту и изменение внутренней энергии.

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

8. Какое количество теплоты необходимо для повышения температуры 16 г кислорода от 300 до 500 К при давлении 1 атм.? Как при этом изменится внутренняя энергия?

9. Определите конечную температуру и работу, необходимую для адиабатического сжатия азота от 10 л до 1 л, если начальные температура и давление равны 26.8 °С и 101,3 кПа соответственно.

10. Три моля идеального одноатомного газа ($C_V = 3.0$ кал/(моль · К)), находящегося при $T_1 = 350$ К и $P_1 = 5$ атм., обратимо и адиабатически расширяются до давления $P_2 = 1$ атм. Рассчитайте конечные температуру и объем, а также совершенную работу и изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе.

11. Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха в квартире общим объемом 600 м³ от 20 °С до 25 °С. Примите, что воздух – это идеальный двухатомный газ, а давление при исходной температуре нормальное.

12. Определить количество теплоты, выделяющейся при охлаждении 0,2 кг кислорода от 80 до 10°С, если объем остался неизменным.

13. При 90°С давление $2 \cdot 10^{-2}$ кг азота составляло $5 \cdot 10^4$ н/м². После изотермического сжатия давление увеличилось до $1 \cdot 10^5$ н/м². Рассчитать работу сжатия.

14. Какое количество теплоты выделится при охлаждении 1 моль водорода от 70 до 20°С, при постоянном давлении?

15. Сколько теплоты потребуется, чтобы нагреть 5 кг газообразного аммиака на 10°С при постоянном объеме?

2. Вычислите, сколько тепла выделится при сгорании 100 литров (н.у.) углеводорода. Реакция горения протекает по уравнению:

Вариант	Уравнение реакции
1	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{г}) + 3,5\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 1559,88 \text{ кДж}$
2	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) + 2,5\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 1299,63 \text{ кДж}$
3	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{г}) + 3\text{O}_2(\text{г}) = 2\text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 1410,97 \text{ кДж}$
4	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{г}) + 5\text{O}_2(\text{г}) = 3\text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2219,99 \text{ кДж}$
5	$\text{C}_3\text{H}_6(\text{г}) + 4,5\text{O}_2(\text{г}) = 3\text{CO}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2017,64 \text{ кДж}$
6	$\text{C}_3\text{H}_4(\text{г}) + 4\text{O}_2(\text{г}) = 3\text{CO}_2(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 1944,31 \text{ кДж}$
7	$\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{г}) + 6,5\text{O}_2(\text{г}) = 4\text{CO}_2(\text{г}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 3127,94 \text{ кДж}$
8	$\text{C}_4\text{H}_8(\text{г}) + 6\text{O}_2(\text{г}) = 4\text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2718,51 \text{ кДж}$
9	$\text{C}_4\text{H}_6(\text{г}) + 5,5\text{O}_2(\text{г}) = 4\text{CO}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2543,46 \text{ кДж}$
10	$\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{г}) + 8\text{O}_2(\text{г}) = 5\text{CO}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 3536,19 \text{ кДж}$
11	$\text{C}_5\text{H}_{10}(\text{г}) + 7,5\text{O}_2(\text{г}) = 5\text{CO}_2(\text{г}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 3319,51 \text{ кДж}$
12	$\text{C}_6\text{H}_{14}(\text{г}) + 9,5\text{O}_2(\text{г}) = 6\text{CO}_2(\text{г}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 3414,22 \text{ кДж}$
13	$\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{г}) + 9\text{O}_2(\text{г}) = 6\text{CO}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2772,47 \text{ кДж}$
14	$\text{C}_6\text{H}_8(\text{г}) + 8\text{O}_2(\text{г}) = 6\text{CO}_2(\text{г}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2331,97 \text{ кДж}$
15	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{г}) + 7,5\text{O}_2(\text{г}) = 6\text{CO}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2120,98 \text{ кДж}$

3. Составьте термохимическое уравнение реакции образования сложного вещества X из простых веществ. Определите стандартную энтальпию образования вещества X в кДж/моль, если известно, что при образовании вещества X массой m грамм, выделилась энергия, равная Q кДж.

Вариант	Вещество X	m (X), г	Q, кДж
1	Хлорид серебра (I)	28,7	25,36
2	Оксид мышьяка (III)	39,6	131,36
3	Карбонат кальция	10,0	120,6
4	Оксид алюминия	20,4	335,0
5	Хлорид кальция	11,1	78,6
6	Оксид хрома (III)	45,6	342,3
7	Фторид кальция	7,8	121,4
8	Сульфат меди (II)	31,9	154,22
9	Фторид кремния	2,1	3,09
10	Гидрид кремния	9,6	25,08
11	Гидроксид меди	9,75	44,39
12	Бромид серебра (I)	56,4	29,75
13	Хлорид железа (III)	32,5	81,0
14	Гидроксид магния	3,05	46,23
15	Хлорид фосфора (III)	27,5	55,4

4. Для реакций, соответствующих вашему варианту, выполните следующие задания:

1). Рассчитайте тепловой эффект реакции в стандартных условиях. Укажите, выделяется или поглощается теплота при протекании этой реакции.

2). По уравнению реакции и агрегатным состояниям веществ качественно оцените изменение энтропии реакции ($\Delta S > 0$, $\Delta S < 0$ или $\Delta S \approx 0$). Объясните полученный результат.

3). Рассчитайте ΔS°_{298} реакции по значениям стандартных энтропии участников реакции (S°_{298}).

4). Рассчитайте изменение энергии Гиббса (ΔG°_T) при $T_1 = 298$ К и T_2 для рассматриваемой реакции, допуская, что ΔH°_{298} и ΔS°_{298} не зависят от температуры.

Вариант	Реакция	$T_2, ^\circ\text{C}$
1	$4\text{NH}_{3(\Gamma)} + 5\text{O}_2 = 4\text{NO}_{(\Gamma)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}$	250
2	$4\text{HCl}_{(\Gamma)} + \text{O}_{2(\Gamma)} = 2\text{Cl}_{2(\Gamma)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}$	500
3	$2\text{AgNO}_{3(\text{K})} = 2\text{Ag}_{(\text{K})} + 2\text{NO}_{2(\Gamma)} + \text{O}_{2(\Gamma)}$	700
4	$2\text{NaHCO}_{3(\text{K})} = \text{Na}_2\text{CO}_{3(\text{K})} + \text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)} + \text{CO}_{2(\Gamma)}$	200
5	$2\text{CuS}_{(\text{K})} + 3\text{O}_{2(\Gamma)} = 2\text{CuO}_{(\text{K})} + 2\text{SO}_{2(\Gamma)}$	150
6	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{K})} + 4\text{H}_{2(\Gamma)} = 3\text{Fe}_{(\text{K})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}$	400
7	$2\text{H}_2\text{S}_{(\Gamma)} + 3\text{O}_{2(\Gamma)} = 2\text{SO}_{2(\Gamma)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}$	200
8	$4\text{Fe}(\text{OH})_{2(\text{K})} + \text{O}_{2(\Gamma)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)} = 4\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{K})}$	100
9	$\text{CS}_{2(\Gamma)} + 3\text{O}_{2(\Gamma)} = \text{CO}_{2(\Gamma)} + 2\text{SO}_{2(\Gamma)}$	900
10	$\text{MgCO}_{3(\text{K})} = \text{MgO}_{(\text{K})} + \text{CO}_{2(\Gamma)}$	1000
11	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{K})} + 3\text{H}_{2(\Gamma)} = 2\text{Fe}_{(\text{K})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}$	800
12	$2\text{KClO}_{3(\text{K})} = 2\text{KCl}_{(\text{K})} + 3\text{O}_{2(\Gamma)}$	1000
13	$\text{BaO}_{(\text{K})} + \text{CO}_{2(\Gamma)} = \text{BaCO}_{3(\text{K})}$	400
14	$4\text{HBr}_{(\Gamma)} + \text{O}_{2(\Gamma)} = 2\text{Br}_{2(\Gamma)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}$	900
15	$4\text{NH}_{3(\Gamma)} + 3\text{O}_{2(\Gamma)} = 2\text{N}_{2(\Gamma)} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\Gamma)}$	250

5. Рассчитать изменение энтропии при нагревании (охлаждении) n моль вещества X при постоянном давлении в интервале температур от T_1 до T_2 , если известны теплоёмкости в твёрдом, жидком и газообразном состоянии. Принять, что теплоёмкость не зависит от температуры. Значения температуры и теплоты фазовых переходов взять из справочной таблицы.

№	X	n, моль	T ₁ , °C	T ₂ , °C	C _{Ртв} , Дж/(моль·К)	C _{Рж} , Дж/(моль·К)	C _{Рг} , Дж/(моль·К)
1	CH ₃ OH	0,3	90	-10	-	43	176
2	CCl ₄	2	-10	120	-	554	39
3	C ₂ H ₅ OH	3	120	280	-	111	19
4	C ₆ H ₆	2	80	60	-	140	-
5	CH ₃ OH	5	-98	50	256	-	-
6	C ₃ H ₆ O	1	100	25	-	125	22
7	S	2	20	210	24	36	-
8	NaCl	3	800	300	46	-	-
9	Cd	1	25	724	22	30	-
10	C ₃ H ₆ O	3	100	20	-	125	22
11	CH ₃ OH	2	-110	40	256	432	-
12	H ₂ O	6	0	120	-	75,3	360
13	C ₇ H ₈	2	80	-40	101	156	-
14	Br ₂	1	-7	62	-	72	-
15	C ₆ H ₆	1	0	50	117	140	-

6. Определить изменение энтропии при смешении V_A м³ газа А и V_B м³ газа В при 298 К. Начальное давление газов равно 1 атм. Конечный объём смеси $V_{\text{см}} = V_A + V_B$.

Вариант	Газ А	$V_A, \text{м}^3$	Газ В	$V_B, \text{м}^3$
1	H ₂	$1 \cdot 10^{-4}$	N ₂	$2 \cdot 10^{-4}$
2	H ₂ O	$5 \cdot 10^{-4}$	O ₂	$6 \cdot 10^{-4}$
3	He	$7 \cdot 10^{-4}$	CO ₂	$8 \cdot 10^{-4}$
4	CH ₄	$7 \cdot 10^{-4}$	C ₂ H ₆	$9 \cdot 10^{-4}$
5	CO	$3 \cdot 10^{-4}$	C ₂ H ₆	$4 \cdot 10^{-4}$
6	CO ₂	$6 \cdot 10^{-4}$	N ₂	$7 \cdot 10^{-4}$
7	C ₂ H ₆	$3 \cdot 10^{-4}$	Xe	$6 \cdot 10^{-4}$
8	N ₂	$7 \cdot 10^{-4}$	Cl ₂	$9 \cdot 10^{-4}$
9	O ₂	$6 \cdot 10^{-4}$	N ₂	$8 \cdot 10^{-4}$
10	F ₂	$4 \cdot 10^{-4}$	Cl ₂	$5 \cdot 10^{-4}$
11	Ne	$1 \cdot 10^{-4}$	N ₂	$8 \cdot 10^{-4}$
12	Cl ₂	$5 \cdot 10^{-4}$	N ₂	$7 \cdot 10^{-4}$
13	Ar	$1 \cdot 10^{-4}$	He	$6 \cdot 10^{-4}$
14	Kr	$2 \cdot 10^{-4}$	CO ₂	$6 \cdot 10^{-4}$
15	Xe	$3 \cdot 10^{-4}$	F ₂	$6 \cdot 10^{-4}$

РАЗДЕЛ 3

Термодинамика химического равновесия

Состояние обратимой химической реакции, при котором скорости прямой и обратной реакции становятся равными, называют *химическим равновесием*.

Для равновесной реакции: $aA + bB = cC + dD$, состояние химического равновесия характеризуется *константой химического равновесия*.

Константа равновесия обратимой химической реакции равна отношению произведения равновесных концентраций продуктов к произведению равновесных концентраций исходных веществ. Значение каждой из концентраций должно быть возведено в степень, равную стехиометрическому коэффициенту перед соответствующим веществом в уравнении реакции. Поэтому

$$K_C = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b}, \text{ где } C_i - \text{концентрации компонентов в равновесной идеальной}$$

смеси.

Константа равновесия может быть выражена также через равновесные мольные доли N_i компонентов:

$$K_N = \frac{N_C^c \cdot N_D^d}{N_A^a \cdot N_B^b}.$$

Для реакций, протекающих в газовой фазе, константу равновесия удобно выражать через равновесные парциальные давления P_i компонентов:

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

Константы химического равновесия K_C и K_P безразмерны для реакций, идущих без изменения числа молей газообразных реагирующих веществ $\Delta v = 0$.

При $\Delta\nu \neq 0$ единицами измерения K_p являются единицы давления, а K_c – единицы концентрации, взятые в степени $\Delta\nu$.

Константа химического равновесия K_N безразмерна, так как молярные доли являются относительными величинами, и в отличие от констант, выраженных другим способом, зависит от общего давления в системе.

В случае гетерогенных обратимых реакций в выражение константы химического равновесия входят равновесные парциальные давления или концентрации газов или концентрации растворённых веществ, участвующих в реакции, так как активности твёрдых веществ или жидкостей при одновременном участии газов принимаются равными единице.

Например, для реакции $\text{C(графит)} + \text{CO}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{г})$;

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}}.$$

Пример 1. Определите константу равновесия реакции $\text{NOCl}_2(\text{г}) + \text{NO}(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NOCl}(\text{г})$, если при некоторой температуре равновесные концентрации веществ составляют $[\text{NOCl}_2]=0,05$; $[\text{NO}]=0,55$; $[\text{NOCl}]=0,08$ моль/л.

Решение.

$$K = \frac{[\text{NOCl}]^2}{[\text{NOCl}_2] \cdot [\text{NO}]} = \frac{0,08^2}{0,05 \cdot 0,55} = 0,233$$

Для идеальных газов $P_i = C_i RT$ и $P_i = X_i P$, где P – общее давление, поэтому K_p , K_c и K_X связаны следующим соотношением:

$$K_p = K_c (RT)^{c+d-a-b} = K_X P^{c+d-a-b}.$$

Пример 2. В системе $\text{A}_{(\text{г})} + 2 \text{B}_{(\text{г})} = \text{C}_{(\text{г})}$ равновесные концентрации равны $[\text{A}]=0,06$ моль/л; $[\text{B}]=0,12$ моль/л; $[\text{C}]=0,216$ моль/л. Найти константу равновесия реакции и исходные концентрации веществ А и В

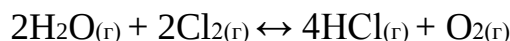
Решение. Константа равновесия данной реакции выражается уравнением:

$$K = \frac{[C]}{[A][B]^2} = \frac{0,216}{0,06 \cdot (0,12)^2} = 2,5$$

Для нахождения исходных концентраций А и В учтем, что, согласно уравнению, из 1 моль А и 2 моль В образуется 1 моль С. По условию задачи в каждом литре системы образовалось 0,216 моль вещества С, при этом израсходовано 0,216 моль А и $0,216 \cdot 2 = 0,432$ моль В. Таким образом, исходные концентрации равны:

$$[A]_0 = 0,06 + 0,216 = 0,276 \text{ моль/л}; \quad [B]_0 = 0,12 + 0,432 = 0,552 \text{ моль/л};$$

Пример 3. Для обратимой реакции



рассчитайте K_p и K_c , а также степени превращения веществ H_2O и Cl_2 в продукты реакции при $P = 1,01325 \cdot 10^5$ Па и $T = 753$ К, если при смешении 0,62 молей H_2O с 0,48 молями Cl_2 к моменту равновесия образуется 0,20 моль HCl .

Решение.

В соответствии с законом действующих масс константы равновесия реакции K_p и K_c выражаются уравнениями

$$K_p = \frac{P_{HCl}^4 \cdot P_{O_2}}{P_{H_2O}^2 \cdot P_{Cl_2}^2} \quad K_c = \frac{C_{HCl}^4 \cdot C_{O_2}}{C_{H_2O}^2 \cdot C_{Cl_2}^2}$$

Рассчитываем константу равновесия K_p т. к. задано общее давление системы и неизвестен её объем. Расчет равновесных количеств реагирующих веществ проводим по алгоритму.

Определим равновесные парциальные давления всех реагирующих газов, используя закон Дальтона

$$P_i = N_i \cdot P = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot P$$

где $\sum n_i$ – общее количество молей всех веществ; $N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$ – мольная доля вещества.

Рассчитываем прореагировавшее количество исходных веществ H_2O и Cl_2 , зная их стехиометрические соотношения и равновесное количество HCl :

из 2 моль H_2O образовалось 4 моль HCl ;

из n_x моль H_2O образовалось 0,20 моль HCl .

Из пропорции следует, что в реакцию вступило H_2O :

$$\frac{0,20 \cdot 2}{4} = 0,10 \text{ моль.}$$

Тогда равновесное количество $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,62 - 0,10 = \underline{0,52 \text{ моль}}$

Аналогично рассчитываем прореагировавшее количество Cl_2 :

из 2 моль Cl_2 образовалось 4 моль HCl ;

из n_x моль Cl_2 образовалось 0,20 моль HCl .

Из пропорции следует, что в реакцию вступило Cl_2 :

$$\frac{0,20 \cdot 2}{4} = 0,10 \text{ моль.}$$

Тогда равновесное количество $n(\text{H}_2\text{O}) = 0,48 - 0,10 = \underline{0,38 \text{ моль}}$;

Количество моль образующегося O_2 определяем из соотношения:

из 2 моль Cl_2 образовалось 1 моль O_2 ;

из 0,10 моль Cl_2 образовалось n_y моль O_2 .

Из пропорции следует, что в реакции получено O_2 :

$$\frac{0,10 \cdot 1}{2} = 0,05 \text{ моль.}$$

$$\sum n_i = n(\text{H}_2\text{O}) + n(\text{Cl}_2) + n(\text{HCl}) + n(\text{O}_2) = 0,52 + 0,38 + 0,20 + 0,05 = 1,15 \text{ моль}$$

Данные расчетов для наглядности внести в таблицу:

Вещество	Молярное соотношение веществ	Исходное количество n_0 , моль	Прореагировавшее количество n_x , моль	Образовавшееся количество n_y , моль	Равновесное количество n , моль
H ₂ O	2	0,62	$\frac{0,20 \cdot 2}{4} = 0,10$	-	0,62-0,10=0,52
Cl ₂	2	0,48	$\frac{0,20 \cdot 2}{4} = 0,10$	-	0,48-0,10=0,38
HCl	4	-	-	0,20	0,20
O ₂	1	-	-	$\frac{0,10 \cdot 1}{2} = 0,05$	0,05

Используя закон Дальтона рассчитать парциальные давления каждого из газов:

$$P(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,52}{1,15} \cdot 1,01325 \cdot 10^5 = 0,458 \cdot 10^5 \text{ Па} = 4,58 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

$$P(\text{Cl}_2) = \frac{0,38}{1,15} \cdot 1,01325 \cdot 10^5 = 0,335 \cdot 10^5 \text{ Па} = 3,35 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

$$P(\text{HCl}) = \frac{0,20}{1,15} \cdot 1,01325 \cdot 10^5 = 0,176 \cdot 10^5 \text{ Па} = 1,76 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

$$P(\text{O}_2) = \frac{0,05}{1,15} \cdot 1,01325 \cdot 10^5 = 0,0441 \cdot 10^5 \text{ Па} = 0,441 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

Константа равновесия, рассчитанная по закону действующих масс равна:

$$K_p = \frac{(1,76 \cdot 10^4)^4 \cdot 0,441 \cdot 10^4}{(4,58 \cdot 10^4)^2 \cdot (3,35 \cdot 10^4)^2} = 0,0497 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

Единицы измерения K_p , зависят от Δv . Для данной реакции –изменение числа молей газообразных веществ в ходе реакции вычисляется по формуле

$$\Delta v = [(4n(\text{HCl}) + n(\text{O}_2))] - [(2n(\text{H}_2\text{O}) + (2n(\text{Cl}_2)) = (4+1) - (2+2) = 1.$$

Рассчитаем K_c через K_p

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v} = 0,0497 \cdot 10^4 \cdot (8,314 \cdot 753)^{-1} = 7,939 \text{ моль/л}$$

Определим степени превращения исходных веществ H₂O и Cl₂ в продукты реакции:

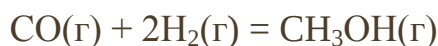
$$\alpha(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n_x(\text{H}_2\text{O})}{n_0(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,10}{0,62} = 0,161 \text{ (16,1\%)}$$

$$\alpha(\text{Cl}_2) = \frac{n_x(\text{Cl}_2)}{n_0(\text{Cl}_2)} = \frac{0,10}{0,48} = 0,2083 \text{ (20,83\%)}$$

Константа равновесия связана с ΔG^0 химической реакции:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p, \quad \ln K_p = \frac{\Delta G^0}{RT}$$

Пример 4. Рассчитать константу равновесия для реакции



при 298 К. ΔG^0 для $\text{CO}(\text{г})$ и $\text{CH}_3\text{OH}(\text{г})$ при 298 К равны -155.41 кДж·моль $^{-1}$ и -134.20 кДж·моль $^{-1}$ соответственно.

Решение. ΔG реакции:

$$\Delta G^0 = \Delta G^0(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta G^0(\text{CO}) = -134.20 - (-155.41) = 21,21 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

$$\Delta \ln K_p = -\frac{\Delta G^0}{RT}, \text{ отсюда } K_p = \exp\left(-\frac{21210}{8,314 \cdot 298}\right) = 6,09 \times 10^{-3}.$$

Изменение ΔG или ΔF в химической реакции при заданных (не обязательно равновесных) парциальных давлениях P_i или C_i компонентов можно рассчитать по уравнению *изотермы химической реакции (изотермы Вант-Гоффа)*:

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} - \ln K_p \right) \quad \Delta F = RT \left(\ln \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} - \ln K_c \right).$$

Пример 5. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \leftrightarrow 2\text{HI}$ при температуре 420°C равна 50. Будет ли происходить образование йодистого водорода в газовой смеси, состоящей из H_2 , I_2 и HI , если концентрации этих веществ имеют следующие значения:

$$1) [\text{H}_2] = 2 \text{ моль/л}; \quad [\text{I}_2] = 5 \text{ моль/л}; \quad [\text{HI}] = 10 \text{ моль/л};$$

$$2) [\text{H}_2] = 1,5 \text{ моль/л}; \quad [\text{I}_2] = 0,25 \text{ моль/л}; \quad [\text{HI}] = 5 \text{ моль/л};$$

$$3) [\text{H}_2] = 1 \text{ моль/л}; \quad [\text{I}_2] = 2 \text{ моль/л}; \quad [\text{HI}] = 10 \text{ моль/л};$$

Решение. Используя уравнение изотермы химической реакции, во всех случаях можно определить направление самопроизвольного протекания процесса:

$$1) \Delta F = RT \left(\ln \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} - \ln K_c \right) = 8,314 \cdot 693 \left(\ln \frac{10^2}{2 \cdot 5} - \ln 50 \right) = -2210 \text{ кал/моль};$$

$$2) \Delta F = RT \left(\ln \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} - \ln K_c \right) = 8,314 \cdot 693 \left(\ln \frac{5^2}{1,5 \cdot 0,25} - \ln 50 \right) = 396 \text{ кал/моль}$$

$$3) \Delta F = RT \left(\ln \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} - \ln K_c \right) = 8,314 \cdot 693 \left(\ln \frac{10^2}{2 \cdot 1} - \ln 50 \right) = 0 \text{ кал/моль}$$

В первом случае реакция протекает самопроизвольно, так как $\Delta F < 0$. Во втором случае реакция протекает самопроизвольно в обратную сторону, то есть в сторону образования исходных веществ, так как $\Delta F > 0$. Наконец в третьем случае система находится в состоянии химического равновесия, так как $\Delta F = 0$.

Согласно *принципу Ле Шателье*, если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект внешнего воздействия. Так, повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молекул газа. Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента. Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты.

Давление окажет влияние на химическое равновесие, если оно приведет к изменению молярных долей газообразных веществ. Это возможно сделать при введении в реакционную смесь инертных газов (Ar, He и др.), не участвующих в реакции, или при изменении числа молей газообразных веществ в ходе

реакции. Уравнение, выражающее влияние общего давления на константу равновесия K_N через изменение числа молей газообразных веществ Δv

в реакции, имеет вид:

$$\left(\frac{d \ln K_N}{dT} \right) = - \frac{\Delta v}{P}$$

Количественно зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнением *изобары химической реакции (изобары Вант-Гоффа)*

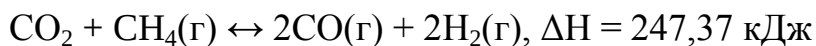
$$\left(\frac{d \ln K_P}{dT} \right) = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

и *изохоры химической реакции (изохоры Вант-Гоффа)*

$$\left(\frac{d \ln K_C}{dT} \right) = \frac{\Delta U}{RT^2}.$$

Пример 6.

В каком направлении сместится равновесие системы



если: а) повысить температуру; б) повысить давление; в) повысить концентрацию CO_2 ; г) повысить концентрацию CO .

Решение:

Для определения направления смещения равновесия по условию задачи проведем анализ соответствующих термодинамических уравнений. Для определения влияния повышения температуры на направление смещения равновесия используем уравнение изобары химической реакции:

$$\left(\frac{d \ln K_P}{dT} \right) = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Прямая реакция является эндотермической ($\Delta H > 0$). При повышении температуры $\frac{d \ln K_P}{dT} > 0$, т. е. с увеличением температуры константа равновесия увеличится, следовательно, равновесие системы сместится в сторону прямой реакции.

Для определения влияния повышения давления на направление смещения равновесия используем уравнение, выражающее влияние общего давления на константу равновесия K_N через изменение числа молей газообразных веществ Δv в реакции.

$$\left(\frac{d \ln K_N}{dT} \right) = - \frac{\Delta v}{P}$$

Для исследуемой реакции $\Delta v = 4 - 2 = 2$, т. е. $\Delta v > 0$, следовательно, при увеличении давления $\frac{d \ln K_N}{dT} < 0$, т.е. константа равновесия будет уменьшаться, что приведет к смещению равновесия влево в сторону обратной реакции.

Для определения влияния повышения концентрации веществ, участвующих в реакции, а направление смещения равновесия используем выражение для константы химического равновесия K_c :

$$K_c = \frac{C_{\text{CO}}^2 \cdot C_{\text{H}_2}^2}{C_{\text{CH}_4} \cdot C_{\text{CO}_2}}$$

Константа равновесия K_c не зависит от концентрации реагирующих веществ, поэтому увеличение концентрации исходного вещества CO_2 должно приводить к увеличению концентрации продуктов реакции CO и H_2 , то есть равновесие сместится в сторону прямой реакции. Аналогично, повышение концентрации продукта реакции CO неизменно повлечет увеличение концентрации CH_4 и CO_2 , равновесие сместится в сторону обратной реакции.

Интегрирование уравнение *изобары* в предположении, что ΔH не зависит от температуры (что справедливо в узких интервалах температур), дает уравнение:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

По этому уравнению, зная константы равновесия при двух разных температурах, можно рассчитать ΔH реакции:

$$\Delta H = R \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right)$$

Соответственно, зная ΔH реакции и константу равновесия при одной температуре, можно рассчитать константу равновесия при другой температуре.

$$\ln K_1 = \ln K_2 - \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Пример 7. Для реакции $\text{N}_2(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г}) = 2\text{NH}_3(\text{г})$ при 298 К $K_p = 6,0 \cdot 10^5$, а $\Delta H^\circ (\text{NH}_3) = -46,1$ кДж·моль⁻¹. Оценить значение константы равновесия при 500 К.

Решение. Стандартная мольная энтальпия реакции равна

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H_{\text{NH}_3}^\circ = -92,2 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Согласно уравнению

$$\ln K_2 = \ln K_1 + \frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) =$$

$$\ln(6,0 \cdot 10^5) + \frac{-92200 \text{ Дж·моль}^{-1}}{8,314 \text{ Дж·К}^{-1}\text{моль}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{298 \text{ К}} - \frac{1}{500 \text{ К}} \right) = -1,73, \text{ откуда } K_2 = 0,18.$$

Отметим, что константа равновесия экзотермической реакции уменьшается с ростом температуры, что соответствует принципу Ле Шателье.

Задачи

1. В соответствии с вариантом задания выполните один из расчетов:

1. Рассчитайте равновесные концентрации всех реагирующих веществ C_i , если известны константа равновесия и начальная концентрации исходных веществ $C_{0(i)}$.
2. Рассчитайте, константу равновесия и начальные концентрации реагирующих веществ, если известны равновесные концентрации всех реагирующих веществ.
3. Вычислите степени превращения α в процентах каждого из исходных веществ в продукты реакции.

№	Уравнение реакции типа $aA + bB \rightleftharpoons qQ + dD$	Константа равновесия K_c	Исходные концентрации C_{0i} , моль/дм ³		Равновесные концентрации C_i , моль/дм ³				Температура Т, К
			Co(A)	Co(B)	C _A	C _B	C _C	C _D	
1	$H_{2(r)} + I_{2(r)} \rightleftharpoons 2HI_{(r)}$	46,7	0,1	0,1	?	?	?	-	717
2	$CO_{(r)} + Cl_{2(r)} \rightleftharpoons COCl_{2(r)}$	?	?	?	0,2	0,3	1,2	-	340
3	$HCN(p) \rightleftharpoons H^+(p) + CN^-(p)$	$4,9 \cdot 10^{-10}$	0,01	-	?	?	?	-	298
4	$SO_{2(r)} + Cl_{2(r)} \rightleftharpoons SO_2Cl_{2(r)}$	9,27	1,2	1,2	?	?	?	-	350
5	$H_{2(r)} + D_{2(r)} \rightleftharpoons 2HD_{(r)}$	3,27	0,6	0,6	?	?	?	-	298
6	$N_2O_{4(r)} \rightleftharpoons 2NO_{2(r)}$	?	?	?	0,22	-	$1,14 \cdot 10^{-5}$	-	281
7	$H_{2(r)} + Br_{2(r)} \rightleftharpoons 2HBr_{(r)}$	1,0	3,0	3,0	?	?	?	-	350
8	$NH_4OH(p) \rightleftharpoons NH_4^+(p) + OH^-(p)$	$1,77 \cdot 10^{-5}$	0,1	-	?	?	?	-	298
9	$FeO_{(к)} + CO_{(r)} \rightleftharpoons Fe_{(к)} + CO_{2(r)}$	0,5	-	0,05	?	?	?	?	320
10	$N_2O_{4(r)} \rightleftharpoons 2NO_{2(r)}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,7	-	?	-	-	-	281
11	$4HCl_{(r)} + O_{2(r)} \rightleftharpoons 2H_2O_{(r)} + 2Cl_{2(r)}$	?	?	?	0,2	0,3 2	0,14	0,14	400
12	$CaSO_{4(p)} \rightleftharpoons Ca^{2+}(p) + SO_4^{2-}(p)$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,01	-	?	?	?	?	293
13	$2NO_2 \rightleftharpoons 2NO_{(r)} + O_{2(r)}$	?	?	?	0,00 6	-	0,024	?	500
14	$CO_{(r)} + Cl_{2(r)} \rightleftharpoons COCl_{2(r)}$	20	1,4	1,6	?	?	?	-	340
15	$N_{2(r)} + 3H_{2(r)} \rightleftharpoons 2NH_{3(r)}$	?	?	?	3	9	4	-	450

2. Для обратимой реакции, протекающей в соответствии с уравнением типа $aA + bB \leftrightarrow qQ + dD$, на основе принципа Ле-Шателье и термодинамических уравнений изотермы, изобары и уравнения, выражающее влияние общего давления на константу химического равновесия через изменение числа моль газообразных веществ $\Delta\nu$, определите, как будет изменяться равновесный выход продуктов реакции Q и D при следующих изменениях факторов:

1. увеличении концентрации вещества A и B;
2. уменьшении концентрации вещества A и B;
3. увеличении концентрации вещества Q и D;
4. уменьшении концентрации вещества Q и D;
5. повышении температуры;
6. понижении температуры;
7. повышении давления;
8. понижении давления;
9. добавлении инертного газа.

№ варианта	Реакция типа $aA + bB \leftrightarrow qQ + dD$
1	$C_2H_4(г) + H_2(г) \leftrightarrow C_2H_6(г) - Q$
2	$2C(графит) + O_2(г) \leftrightarrow 2CO_2(г) + Q$
3	$2H_2O(г) + 2Cl_2(г) \leftrightarrow 4HCl(г) + O_2(г) + Q$
4	$N_2(г) + 3H_2(г) \leftrightarrow 2NH_3(г) + Q$
5	$NH_4Cl(к) \leftrightarrow NH_3(г) + HCl(г) - Q$
6	$2CO_2(г) \leftrightarrow 2CO(г) + O_2(г) + Q$
7	$2NO(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2NO_2(г) - Q$
8	$C(графит) + 2H_2(г) \leftrightarrow CH_4(г) - Q$
9	$CH_3CHO(г) + H_2(г) \leftrightarrow C_2H_5OH(г) - Q$
10	$2HCl(г) + O_2(г) \leftrightarrow 2H_2O(г) + 2Cl_2(г) + Q$
11	$4H_2(г) + 2SO_2(г) \leftrightarrow 4H_2O(ж) + S_2(г) + Q$
12	$N_2H_4(г) \leftrightarrow 2NO_2(г) - Q$
13	$2CO(г) + 2H_2(г) \leftrightarrow CH_4(г) + CO_2(г) - Q$
14	$SiO_2(к) + 4HF(г) \leftrightarrow SiF_4(г) + 2H_2O(г) + Q$
15	$SO_2(г) + Cl_2(г) \leftrightarrow SO_2Cl_2(г) + Q$

3. В гетерогенной системе протекает обратимая химическая реакция при температуре Т

1. Рассчитайте энергию Гиббса реакции ΔG^0_{298} при стандартной температуре 298 К.

2. Рассчитайте константу равновесия K_p при температуре Т, принимая, что $\Delta G^0(T) = \Delta H^0(T) - T\Delta S^0(T)$

3. Рассчитайте по уравнению изотермы химической реакции энергию Гиббса ΔG_T , отнесенную к началу реакции, если исходные давления газообразных веществ В и С соответственно равны P_1 и P_2 . Определите направление протекания реакции.

№ вари- анта	Реакция $A + B = C + D$	Т, К	$P_1 \cdot 10^{-2},$ Н/м ²	$P_2 \cdot 10^{-2},$ Н/м ²
1	$C(\text{графит}) + 2H_2 = CH_4$	600	186	100
2	$C(\text{графит}) + 2H_2 = CH_4$	700	84	50
3	$2C(\text{графит}) + 2H_2 = C_2H_4$	1400	480	300
4	$2C(\text{графит}) + O_2 = 2CO$	773	705	800
5	$2CuCl + H_2 = 2Cu + 2HCl$	373	361	500
6	$Sn + 2H_2O = SnO_2 + 2H_2$	500	690	800
7	$SnO_2 + 2H_2 = Sn + 2H_2O$	450	152	200
8	$SnS + H_2 = Sn + H_2S$	470	745	900
9	$SnS + H_2 = Sn + H_2S$	490	670	700
10	$PbS + H_2 = Pb + H_2S$	610	755	900
11	$PbS + H_2 = Pb + H_2S$	550	745	800
12	$PbS + CO = Pb + COS$	590	758	800
13	$PbS + CO = Pb + COS$	510	747	800
14	$PbCl_2 + H_2 = Pb + 2HCl$	450	284	400
15	$PbCl_2 + H_2 = Pb + 2HCl$	390	350	500

РАЗДЕЛ 4

Химическая кинетика

Химической кинетикой называется учение о скорости химических реакций и ее зависимости от различных факторов – природы и концентрации реагирующих веществ, давления, температуры, катализаторов.

Под *скоростью химической реакции* понимается изменение концентраций реагирующих веществ в единицу времени.

Различают среднюю скорость, то есть конечное изменение концентрации, относящееся к промежутку времени, и истинную, то есть изменение концентрации к бесконечно малому промежутку времени:

$$V = - \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = - \frac{\Delta c}{\Delta t}.$$

Пример 1: Определить среднюю скорость химической реакции, если за 4 минуты концентрация вещества, образующегося в результате реакции, увеличилась с 0,1 до 0,26 моль/л?

Решение:

$$V = - \frac{0,26 - 0,1}{4 - 1} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ моль/(л} \cdot \text{мин)}$$

Знак $(-)$ означает, что концентрация в зависимости от объекта может возрастать $(+)$ или убывать $(-)$; однако скорость реакции при этом всегда положительна.

Факторами, влияющими на скорость химических реакций, являются: концентрация, природа реагирующих веществ, катализатор, природа растворителей и температура.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ:

Закон действующих масс (Гульдберг, Вааге, 1867): скорость химической реакции, проходящей в изотермических условиях ($T = \text{const}$), прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ. Тогда в общем виде для реакции типа: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$- \frac{dC}{dt} = k C_A^a C_B^b$$

C - концентрация реагирующих веществ (г-моль/л);

k - коэффициент пропорциональности, который зависит от природы реагирующих веществ и температуры, но не зависит от концентрации реагирующих веществ. Закон можно выразить через давления реагирующих веществ, если они являются газообразными:

$$- \frac{dP}{dt} = k P_A^a P_B^b$$

Этот закон справедлив для гомогенных реакций, скорость протекания гетерогенных процессов зависит от площади поверхности раздела фаз и от степени дисперсности реагирующих веществ.

Пример 2: Во сколько раз изменится скорость прямой реакции $N_2(г) + 3H_2(г) \rightleftharpoons 2NH_3(г)$, если давление в системе увеличить в 2 раза?

Решение.

Увеличение давления в системе в 2 раза равносильно уменьшению объема системы в 2 раза. При этом концентрации реагирующих веществ возрастут в 2 раза. Согласно закону действующих масс, начальная скорость реакции равна $V_n = k \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3$. После увеличения давления в 2 раза концентрации азота и водорода увеличатся в 2 раза, и скорость реакции станет равна $V_k = k \cdot 2[N_2] \cdot 2^3[H_2]^3 = k \cdot 32[N_2] \cdot [H_2]^3$.

Отношение V_k/V_n показывает, как изменится скорость реакции после изменения давления. Следовательно, $v_k/v_n = k \cdot 32[N_2] \cdot [H_2]^3 / k \cdot [N_2] \cdot [H_2]^3 = 32$. Ответ: скорость реакции увеличится в 32 раза.

Пример 3. В реакции $C(т) + 2H_2(г) \rightleftharpoons CH_4(г)$ концентрацию водорода уменьшили в 3 раза. Как изменится скорость реакции?

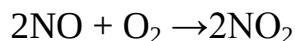
Решение.

Согласно закону действующих масс, начальная скорость реакции равна $V_n = k \cdot [H_2]^2$. После уменьшения концентрации водорода в 3 раза скорость станет равна $V_k = k \cdot \left(\frac{1}{3}\right)^2 [H_2]^2 = \frac{1}{9} k [H_2]^2$. После изменения концентрации водорода скорость изменится следующим образом:

$$\frac{V_k}{V_n} = \frac{1}{9} k [H_2]^2 / k [H_2]^2 = \frac{1}{9}.$$

Ответ: скорость реакции уменьшится в 9 раз.

Пример 4. Для реакции



начальные концентрации веществ NO и O_2 соответственно равны 1,5 и 3,0 моль/дм³. Во сколько раз скорость реакции при $C_{NO} = 1,0$ моль/дм³ меньше начальной скорости?

Решение. Начальная скорость реакции равна: $V_0 = k C_{NO}^2 C_{O_2} = k \cdot 1,5^2 \cdot 3,0 = 6,75k$

.

Если в реакцию к моменту времени t вступило 0,5 моль/дм³ NO, то O_2 вступило в реакцию 0,25 моль/дм³. Концентрация O_2 к моменту времени t станет равна 2,75 моль/дм³ (3 - 0,25).

Скорость реакции к моменту времени t равна: $V = k C_{NO}^2 C_{O_2} = k \cdot 1,0^2 \cdot 2,75 = 2,75k$.

Отношение скоростей будет равно: $\frac{V_0}{V} = \frac{6,75k}{2,75k} = 2,45$

Порядок реакции равен сумме показателей степеней концентраций в уравнении, выражающем зависимость скорости реакции от концентраций реагирующих веществ.

Химические реакции разделяются на реакции первого, второго, третьего порядка. Известны реакции дробного порядка – это сложные реакции, протекающие через промежуточные стадии. Нулевой порядок наблюдается в гетерогенных реакциях, в которых скорость подвода вещества больше скорости его расходования, скорость реакции нулевого порядка постоянная.

Методы определения порядка реакции различны. Способы определения порядка реакции подразделяются на *дифференциальные* и *интегральные*.

Дифференциальный метод определения порядка реакции был впервые предложен Вант-Гоффом. Метод основан на численном определении скорости реакции, которое возможно при переходе от бесконечно малых приращений концентрации и времени к конечным приращениям. Тогда получим следующее приближенное выражение для каждого интервала времени протекания реакции:

$$V = - \frac{dC}{dt} \approx - \frac{\Delta C_i}{\Delta t_i} \approx -k \bar{C}^n$$

где $\Delta C_i = C_{i+1} - C_i$ — изменение концентрации вещества за период времени $\Delta t_i = t_{i+1} - t_i$; $\bar{C}^n = \frac{C_{i+1} + C_i}{2}$ — средняя за данный промежуток времени концентрация реагирующего вещества; n — порядок реакции. Формула тем точнее, чем меньший промежуток времени (Δt) рассматривается.

Рассмотрим выражение для двух интервалов времени. Разделим полученные выражения друг на друга, прологарифмируем полученное выражение и выразим n . Тогда порядок реакции можно оценить по следующему выражению:

$$n = \frac{(-\ln \Delta C_1 / \Delta t_1) - (-\ln \Delta C_2 / \Delta t_2)}{\ln \bar{C}_1 - \ln \bar{C}_2}$$

где $\bar{C}_1$ и $\bar{C}_2$ — средние за данные промежутки времени концентрации

реагирующего вещества. Фактически $\ln \bar{c}_1 - \ln \bar{c}_2$ - это логарифм средней скорости протекания реакции на данном интервале времени. Если промежутки времени для наблюдения за изменением концентрации одинаковы, то расчетная формула упрощается:

$$n = \frac{(\ln \Delta C_1) - (\ln \Delta C_2)}{\ln \bar{c}_1 - \ln \bar{c}_2}$$

Пример 5. Изучалась реакция взаимодействия меди с надсернистым аммонием:



протекающая в растворе. Начальная концентрация $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ была равна 0,219 моль/дм³. За ходом этой реакции следили, изучая изменение содержания в растворе CuSO_4 . Получены следующие результаты:

t , мин	5	10	25
$C(\text{CuSO}_4)$	0,010	0,020	0,048

Определите порядок данной реакции.

Решение: В общем виде весь процесс можно представить схемой:



если $t = 0$, C_0 0 0

если $t > 0$ $C_0 - x$ x x

Для определения порядка реакции используем дифференциальный метод Вант-Гоффа, который позволяет определять порядок реакции по уравнению:

$$n = \frac{(-\ln \Delta C_1 / \Delta t_1) - (-\ln \Delta C_2 / \Delta t_2)}{\ln \bar{c}_1 - \ln \bar{c}_2}$$

1. Рассчитаем концентрацию исходного реагента $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ через 5, 10 и 25 минут от начала реакции. Так как из каждого моля $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ образуется 1

моль CuSO_4 , то количество израсходованного $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ равно количеству полученного CuSO_4 :

$$C_1 = C_0 - x = 0,219 - 0,010 = 0,209 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C_2 = 0,219 - 0,020 = 0,199 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C_3 = 0,219 - 0,048 = 0,171 \text{ моль/дм}^3.$$

2. Рассчитаем значение изменения концентраций исходного вещества для различных моментов времени

$$-\ln \Delta C_1 / \Delta t_1 = - (0,199 - 0,209) / 5 = 0,020 \text{ моль} / (\text{дм}^3 \cdot \text{мин}).$$

$$-\ln \Delta C_2 / \Delta t_2 = - (0,171 - 0,199) = 0,0187 \text{ моль} / (\text{дм}^3 \cdot \text{мин}).$$

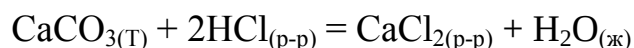
3. Среднее значение концентрации на интервалах времени:

$$\text{от } t_1 \text{ до } t_2 \quad \bar{C}_1 = \frac{0,209 + 0,199}{2} = 0,204 \text{ моль/дм}^3;$$

$$\text{от } t_2 \text{ до } t_3 \quad \bar{C}_2 = \frac{0,199 + 0,187}{2} = 0,193 \text{ моль/дм}^3.$$

4. Порядок реакции равен $n = \frac{\ln 0,020 - \ln 0,0187}{\ln 0,204 - \ln 0,193} = 0,77$.

Пример 6. За ходом химической реакции взаимодействия $\text{CaCO}_3 (\text{т})$ с разбавленной соляной кислотой:

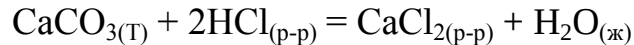


следали по изменению объема выделенного газа CO_2 за равные промежутки времени. Были получены следующие данные:

$t, \text{с}$	0	15	30	45	50	100	∞
$V\text{CO}_2, \text{см}^3$	0	27	47	57	69	75	80

Рассчитайте константу скорости реакции, считая ее реакцией первого порядка по HCl и нулевого порядка по $\text{CaCO}_{3(\text{т})}$.

Решение. Рассчитаем как изменяются во времени концентрации соляной кислоты и количество выделенного $\text{CO}_2 (\text{г})$:



$$\text{если } t = 0, \quad n_0 \quad 0$$

$$\text{если } t > 0, \quad n_0 - 2x \quad x$$

Согласно стехиометрическим коэффициентам в уравнении, количество моль выделенного CO_2 вдвое меньше количества моль HCl , вступившей в реакцию. То есть по условию задачи нам известно значение x в различные промежутки времени в объемах выделенного газа от объема газа легко перейти к числу моль, используя уравнение Менделеева- Клайперона. Однако, если это реакция первого порядка, то такой пересчет делать не надо, так как отношение концентраций равно отношению объемов. Максимальное количество CO_2 для времени $t = \infty$ пропорционально количеству моль HCl , взятых для реакции (n_0, n_{HCl}).

константу скорости реакции рассчитываем по уравнению:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{n_0}{n_0 - 2x} = \frac{1}{t} \ln \frac{V^{\infty, \text{CO}_2}}{V^{\infty, \text{CO}_2} - V_{\text{CO}_2}}.$$

Например, для времени $t = 15 \text{ с}$ константа скорости

$$k_1 = \frac{1}{15} \ln \frac{80}{80 - 27} = 2,74 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}.$$

Определение порядка реакции по периоду полураспада (метод Оствальда– Нойеса). Метод основан на определении времени, в течение которого концентрация или количества исходных веществ в ходе реакции уменьшаются в два раза ($c_x = c_0/2$). Период полураспада для реакции n - порядка:

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)c_0^{n-1}} = \frac{\text{const}}{c_0^{n-1}}$$

Прологарифмировав данное уравнение и записав его для двух опытов с разными начальными концентрациями компонентов, можно получить формулу для расчета порядка реакции по периоду полураспада:

$$n = \frac{\ln t''_{1/2} - \ln t'_{1/2}}{\ln C'_0 - \ln C''_0} + 1,$$

где n - порядок реакции, $t''_{1/2}$ и $t'_{1/2}$ - периоды полураспада второй и первой реакций, C'_0 и C''_0 - начальные концентрации компонентов.

После вычисления порядка реакции можно вычислить константу скорости реакции по формуле:

$$k = \frac{2^{n-1} - 1}{t_{1/2}(n-1)c_0^{n-1}}$$

Пример 7. В некоторой реакции целого порядка $nA \rightarrow B$ концентрация исходного вещества $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ была достигнута за 4 минуты при начальной концентрации $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и за 5 минут при начальной концентрации $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Установить порядок реакции. Определить константы скоростей реакций.

Решение: Из опыта 1 следует, что период полураспада $t'_{1/2} = 4$ минуты при начальной концентрации $C'_0 = 1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (т.к. $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ - это половина вещества). В опыте 2 при $C''_0 = 2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ $t''_{1/2} = 1$ минута (т.к. от $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ до $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ - за 5 минут, из них от $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ до $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ - 4 минуты, следовательно, на превращение от $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ до $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ потребовалась 1 минута).

$$n = \frac{\ln t''_{1/2} - \ln t'_{1/2}}{\ln C'_0 - \ln C''_0} + 1 = \frac{\ln 1 - \ln 4}{\ln 1 - \ln 2} + 1 = \frac{0 - 1,386}{0 - 0,693} + 1 = 3$$

$$k_1 = \frac{2^{n-1} - 1}{t'_{1/2}(n-1)c_0^{n-1}} = \frac{2^{3-1} - 1}{4(3-1) \cdot 1^3} = \frac{3}{8} = 0,375$$

$$k_2 = \frac{2^{n-1} - 1}{t''_{1/2}(n-1)c_0^{n-1}} = \frac{2^{3-1} - 1}{1(3-1) \cdot 2^3} = \frac{3}{16} = 0,1875$$

Большинство химических реакций состоит из нескольких стадий, называемых *элементарными реакциями*. Число частиц, участвующих в элементарном акте реакции определяет *молекулярность* реакции.

Молекулярность — число частиц, участвующих в одном элементарном акте химической реакции. В случае мономолекулярной реакции в элементарном акте участвует одна частица, в случае бимолекулярной реакции — две, тримолекулярной — три. Тримолекулярные реакции встречаются очень редко. Четырехмолекулярные реакции не встречаются, так как одновременная встреча четырех частиц — событие исключительно маловероятное. Для простых реакций общий порядок реакции равен молекулярности, а порядки по веществам равны коэффициентам в уравнении реакции.

Кинетическое уравнение для реакций первого порядка $A \rightarrow P$.

$$k = \frac{2,303}{t} \cdot \lg \frac{a}{a-x} \quad \text{или} \quad k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$$

k – константа скорости;

a - начальная концентрация;

$(a-x)$ – концентрация вещества в момент времени t .

Для реакций первого порядка характерной величиной является время полупревращения (полураспада) $t_{1/2}$ реакции, то есть время, которое необходимо, чтобы концентрация реагирующих веществ уменьшилось вдвое по сравнению с исходным значением.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Константа скорости реакции первого порядка обратно пропорциональна периоду полураспада $t_{1/2}$:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,6932}{t_{1/2}}.$$

Уравнение кинетики реакции второго порядка $A+B \rightarrow P$:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)}, \text{ если концентрации веществ равны.}$$

Период полураспада для реакции второго порядка:

$$t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$$

$$k = \frac{2,303}{t(a-b)} \cdot \frac{\lg b(a-x)}{a(b-x)}, \text{ если концентрации веществ не равны.}$$

Для реакций третьего порядка кинетическое уравнение имеет вид:

$$k = \left(\frac{1}{2t} \cdot \frac{1}{(a-x)^2} \right) - \frac{1}{a^2}$$

Период полураспада для реакции третьего порядка:

$$t_{1/2} = \frac{3}{2kC_0^2}$$

Константы скоростей химических реакций имеют размерность, зависящую от порядка реакции, размерности концентрации и размерности времени. В общем случае

$$[k] = [\text{концентрация}]^{1-n} [\text{время}]^{-1}.$$

Например:

1) для реакции нулевого порядка: $[k] = \text{моль}/(\text{дм}^3 \cdot [\text{время}])$ $[\text{время}] = (\text{с}, \text{мин}, \text{ч и т. п.})$;

2) для реакции первого порядка: $[k] = [\text{время}]^{-1}$ (с^{-1} , мин^{-1} , ч^{-1} и т. п.);

3) для реакции второго порядка: $[k] = \text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) = 10^{-3} \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с}) = 0,166 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3/\text{с}$;

4) для реакции третьего порядка: $[k] = \text{см}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с}) = 10^{-6} \text{ дм}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{с}) = 2,76 \cdot 10^{-48} \text{ см}^6/\text{с}$.

Пример 8. Период полураспада радиоактивного изотопа $^{14}\text{C} = 5730$ лет. При археологических раскопках найдено дерево, содержание ^{14}C в котором составляет 72% от нормального. Каков возраст дерева?

Решение. Радиоактивный распад- реакция 1-го порядка. Константа скорости реакции равна:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

Время жизни дерева можно найти из решения кинетического уравнения с учетом того, что начальная концентрация изотопа, $a = 1$ (100%), $(a-x)$ - 0,72 (72%):

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{a}{a-x} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{a}{a-x} = \frac{5730 \cdot \ln\left(\frac{1}{0,72}\right)}{\ln 2} = 2720 \text{ лет} \quad \left(\frac{1}{k} = \frac{t_{1/2}}{\ln 2}\right)$$

Пример 9. Исследование α -радиоактивного изотопа полония показало, что за 14 дней его активность уменьшилась на 6,85 %. Определить период полураспада и рассчитать, в течение какого времени он разлагается на 90 %. По условию задачи известно: c_0 (a)= 100 %; $x = 6,85$ %; $t = 14$ дней.

Решение. Эта реакция относится к реакциям первого порядка.

1. Константу скорости можно рассчитать по уравнению:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{a}{a-x}$$

$$k = \frac{1}{14} \cdot \ln \frac{100}{100 - 6,85} = 5,07 \cdot 10^{-3} \text{ дней}^{-1}$$

2. Период полураспада рассчитаем по уравнению:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{5,07 \cdot 10^{-3}} = 137 \text{ дней}$$

3. Рассчитаем промежуток времени, за который изотоп разложится на 90 %:

$$t = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{5,07 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{100}{100-90} = 454 \text{ дня}$$

На скорость химической реакции кроме концентрации влияют и другие факторы (природа реагирующих веществ, температура, присутствие катализатора).

Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения - правило Вант - Гоффа и уравнение Аррениуса.

Правило Вант- Гоффа: при повышении температуры на каждые 10°C скорость реакции увеличивается в 2-4 раза. Математически это означает, что скорость реакции зависит от температуры степенным образом:

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

γ - температурный коэффициент скорости ($\gamma = 2 \div 4$).

Гораздо более точным является уравнение Аррениуса, описывающее температурную зависимость константы скорости реакции:

$$k(T) = A \cdot \exp \left[\frac{-E_a}{RT} \right],$$

где

R- универсальная газовая постоянная;

A- предэкспоненциальный (экспоненциальный) множитель, который не зависит от температуры, а определяется только природой реакции; E_a - энергия активации, которая не зависит от температуры. Уравнение может иметь вид:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Экспоненциальный множитель A- доля молекул, энергия которых превышает E_a при температуре T. Предэкспоненциальный множитель A имеет ту же размерность, что и константа скорости, и для реакций первого порядка может быть выражена в обратных секундах.

$$\ln A = \ln k + \frac{E_a}{RT}$$

Энергию активации можно определить, измерив константу скорости при двух температурах:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \cdot (\ln k_2 - \ln k_1) \quad \text{или} \quad E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

Пример 10. Константа скорости некоторой реакции с увеличением температуры изменялась следующим образом: $t_1 = 20^\circ\text{C}$; $k_1 = 2,76 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$; $t_2 = 50^\circ\text{C}$; $k_2 = 137,4 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Определите температурный коэффициент константы скорости химической реакции.

Р е ш е н и е. Правило Вант-Гоффа позволяет рассчитать температурный коэффициент константы скорости по соотношению

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

$$\gamma = \frac{\frac{T_2 - T_1}{10} \sqrt[k_1]{k_2}}{\sqrt[k_1]{k_1}} = \sqrt[3]{\frac{137,4 \cdot 10^{-4}}{2,76 \cdot 10^{-4}}} = 3,64$$

Ответ находится в хорошем соответствии с правилом Вант-Гоффа.

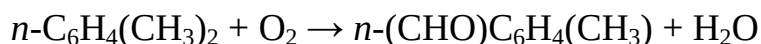
Пример 11. Темперный коэффициент скорости реакции равен 2,8. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 20 до 75° С?

Решение. Обозначим скорости реакций при 20 и 75°С соответственно V_1 и V_2 . Разница температур составляет $\Delta t = 55^\circ$. тогда

$$\frac{V_2}{V_1} = 2,8^{5,5}; \lg \frac{V_2}{V_1} = 5,5 \lg 2,8 = 5,5 \cdot 0,447 = 2,458$$

$$\text{Отсюда } \frac{V_2}{V_1} = 287$$

Пример 12. При окислении параксилола кислородом (кислород взят в большом избытке) образуется паратолуиловый альдегид по реакции



Экспериментально были получены следующие значения опытной константы скорости при разных температурах: $k_1 = 0,114 \text{ мин}^{-1}$ ($T_1 = 433 \text{ K}$); $k_2 = 0,215 \text{ мин}^{-1}$ ($T_2 = 453 \text{ K}$); $k_3 = 0,383 \text{ мин}^{-1}$ ($T_3 = 473 \text{ K}$); $k_4 = 0,653 \text{ мин}^{-1}$ ($T_4 = 493 \text{ K}$).

Вычислите энергию активации и предэкспоненциальный множитель для данной реакции.

Р е ш е н и е.

1. Рассчитаем энергии активации для двух диапазонов температур по формуле и их среднее значение:

$$E_{a,1} = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,314 \cdot 453 \cdot 433}{20} \ln \frac{0,215}{0,114} = 51731,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$E_{a,2} = \frac{RT_3T_4}{T_4 - T_3} \ln \frac{k_4}{k_3} = \frac{8,314 \cdot 493 \cdot 473}{20} \ln \frac{0,653}{0,383} = 51719,8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

$$E_{a, \text{ср}} = \frac{E_{a,1} + E_{a,2}}{2} = \frac{51731,7 + 51719,8}{2} = 51725,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

2. Предэкспоненциальный множитель для данной реакции рассчитаем по формуле:

$$\ln A = \ln k_1 + \frac{E_{a, \text{ср}}}{RT_1} = \ln 0,114 + \frac{51725,4}{8,314 \cdot 433} = 12,2; A = 1,98 \cdot 10^5 \text{ мин}^{-1}$$

Пример 13. Реакция разложения спазмолитина в растворе является реакцией первого порядка. Период полупревращения спазмолитина при 25 °С равен 104 ч, а при 35 °С равен 39 ч. Определите энергию активации, температурный коэффициент и константу скорости при 45 °С.

Р е ш е н и е.

1. Константа скорости реакции первого порядка связана с периодом полупревращения следующим соотношением:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,6932}{t_{1/2}}.$$

Отношение констант скоростей для двух температур можно заменить отношением их периодов полупревращения:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{t_{1/2}^1}{t_{1/2}^2} = \frac{104}{39} = 2,625$$

2. Энергию активации данной реакции рассчитаем по соотношению:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{t_{1/2}^1}{t_{1/2}^2} = \frac{8,314 \cdot 298 \cdot 308}{10} \ln \frac{104}{39} = 74846 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}.$$

3. Так как разница температур составляет десять градусов (в отличие от примера 8), то температурный коэффициент константы скорости равен:

$$\gamma = \frac{k_2}{k_1} = \frac{t_{1/2}^1}{t_{1/2}^2} = \frac{104}{39} = 2,625.$$

4. Найдем константу скорости реакции при 45 °С:

$$k_3 = k_1 e^{\frac{E_a(T_3 - T_1)}{R \cdot T_1 \cdot T_3}} = 0,0446 \text{ ч}^{-1}$$

Пример 14. Энергия активации некоторой реакции в отсутствии катализатора равна 75,24 кДж/моль, а с катализатором 50,14 кДж/моль. Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 25°С?

Решение. Обозначим энергию активации реакции без катализатора через E_a , а с катализатором E'_a ; соответственно константы скорости реакции обозначим через k и k' . Используя уравнение Аррениуса, находим:

$$\frac{k'}{k} = \frac{e^{-\frac{E'_a}{RT}}}{e^{-\frac{E_a}{RT}}} = e^{\frac{E_a - E'_a}{RT}}$$

$$\text{Отсюда: } \ln \frac{k'}{k} = 2,3 \lg \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{RT}; \quad \lg \frac{k'}{k} = \frac{E_a - E'_a}{2,3RT};$$

Подставляя в последнее уравнение данные задачи, выражая энергию активации в джоулях и учитывая, что $T=298 \text{ К}$, получим:

$$\lg \frac{k'}{k} = \frac{(75,24 - 50,14) \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = \frac{25,1 \cdot 10^3}{2,3 \cdot 8,314 \cdot 298} = 4,4$$

$$\text{Окончательно находим: } \frac{k'}{k} = 2,5 \cdot 10^4.$$

Таким образом, снижение энергии активации на 25,1 кДж привело к увеличению скорости реакции в 25 тысяч раз.

Задачи

1. Определение скорости химической реакции

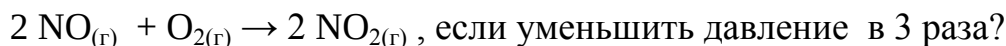
1. Как измениться скорость химической реакции



2. Как измениться скорость химической реакции



3. Как измениться скорость химической реакции



4. В реакции $\text{C}(\text{т}) + 2\text{H}_2(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{г})$ концентрацию водорода уменьшили в 3 раза. Как изменится скорость реакции?

5. Во сколько раз изменится скорость прямой реакции



6. Как изменится скорость протекающей в водном растворе реакции



7. Во сколько раз уменьшится скорость простой реакции $\text{A} + 2\text{B} = \text{C}$, когда прореагирует половина вещества А, по сравнению с начальной скоростью? Начальные концентрации: 1 моль/л вещества А и 3 моль/л вещества В.

8. Во сколько раз изменится скорость химической реакции $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{A}_2\text{B}$. если концентрацию вещества А увеличить в 2 раза, а концентрацию вещества В уменьшить в 2 раза?

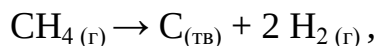
9. В системе $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ концентрацию СО увеличили от 0,03 до 0,12 моль/л, а концентрацию хлора- от 0,02 до 0,06 моль/л. Во сколько раз возросла скорость прямой реакции?

10. Как изменится скорость реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{г})$, если повысить концентрацию NO в 3 раза?

11. Как изменится скорость реакции синтеза аммиака $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$,

если уравнение реакции записать $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$?

12. В реакции 2-го порядка $A + B \rightarrow 2D$ начальные концентрации вещества А и В равны по 1,5 моль/л. Скорость реакции равна $2,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л·с при $[A] = 1,0$ моль/л. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при $[B] = 0,2$ моль/л.
13. Скорость реакции 2-го порядка $A + B \rightarrow D$ равна $2,7 \cdot 10^{-7}$ моль/л·с при концентрациях веществ А и В, соответственно $3,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л и $2,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Рассчитайте константу скорости реакции.
14. Во сколько раз увеличится скорость прямой и обратной элементарных реакций $A \leftrightarrow 2D$ в газовой фазе при увеличении давления в 3 раза?
15. Как изменится скорость химической реакции разложения метана



при увеличении объема реагирующей смеси в 4 раза?

2* Определение порядка реакции и константы скорости реакции

1. В некоторой реакции целого порядка $nA \rightarrow B$ концентрация исходного вещества 1,5 моль/л была достигнута за 5 минут при начальной концентрации 3,0 моль/л и за 6,25 мин при начальной концентрации 6,0 моль/л. Установить порядок реакции.
2. При изучении кинетики гидролиза сахарозы были получены следующие данные:

t, мин	0	30	90	130	180
$[C_{12}H_{22}O_{11}]$, моль	0,5	0,451	0,363	0,315	0,267

Определить порядок реакции и константу скорости.

3. При изучении гомогенно- каталитического разложения перекиси водорода получены следующие данные:

$t \cdot 10^2$, сек	0	5,00	8,40	12,84	19,50	31,08	39,30
$[H_2O_2]$, моль·л ⁻¹	0,350	0,227	0,160	0,110	0,061	0,025	0,0114

Определить порядок реакции и константу скорости.

4. При изучении разложения бромистого нитрозила получены следующие данные:

t , сек	0	6	12	18	24
$[\text{NOBr}]$, моль·л ⁻¹	0,0286	0,0253	0,0229	0,0208	0,0190

Определить порядок реакции

4. Оксид азота (V) при 67°C разлагается по уравнению:



Зависимость концентрации реагента от времени описывается следующими данными:

t , мин	0	1	2	3	4	5
$[\text{N}_2\text{O}_5]$, моль·л ⁻¹	1,000	0,705	0,497	0,349	0,246	0,173

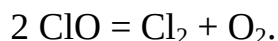
Определить порядок реакции, константу скорости и время полураспада N_2O_5 .

5. Кинетику реакции $2\text{A} \rightarrow \text{B}$, протекающей в жидкой фазе, изучили спектрофотометрически и получили следующие данные.

t , мин	0	10	20	30	40	∞
$[\text{B}]$, моль·л ⁻¹	0	0,089	0,153	0,200	0,230	0,312

Определить порядок реакции и константу скорости.

6. Радикал ClO быстро распадается в результате реакции:



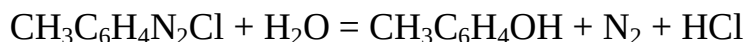
Были получены следующие кинетические данные

$t \cdot 10^3$, сек	0,12	0,62	0,96	1,60	3,20	4,00	5,75
$[\text{ClO}] \cdot 10^6$, моль·л ⁻¹	8,49	8,09	7,10	5,79	5,20	4,77	3,95

Определить порядок реакции и константу скорости данной реакции.

7. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 0.502 до 1,007 моль·л⁻¹ период полураспада уменьшился с 51 до 26 секунд. Определить порядок реакции и константу скорости.

8. Соль диазония разлагается в соответствии с уравнением



процесс разложения представляет реакцию первого порядка. Константы скорости реакции при 24,7°C и при 30°C соответственно равны $9 \cdot 10^{-3}$ и $13 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹. Вычислить константу скорости реакции при 35°C и время в течении, которого распадается 99% соли диазония при этой температуре.

9. Фенилдиазохлорид разлагается по уравнению:



При температуре 323 К и начальной концентрации 10 г·л⁻¹ были получены следующие результаты:

t , мин	6	9	12	14	18	22	24	26	30	∞
$V \text{ N}_2$, см ³	19,3	26,0	32,6	36,0	41,3	45,0	46,5	48,3	50,4	58,3

Рассчитайте константу скорости реакции и порядок реакции.

10. Найти порядок и константу скорости реакции, протекающей при температуре 25°C, пользуясь данными о ходе процесса во времени t .



t , часы	4	6	22	∞
$V \text{ N}_2$, мл	10	13	26	28,5

11. Найти порядок и константу скорости реакции, протекающей при температуре 20°C, пользуясь данными о ходе процесса во времени t .



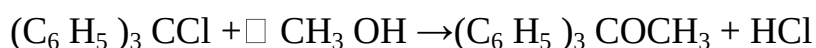
t , часы	0	70	110	140	165	200	250	360	450	600	750
V , RaA, мл	0,102	0,062	0,044	0,033	0,025	0,019	0,016	0,007	0,003	0,002	0,000

12. Реакция $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$

протекает как реакция третьего порядка. При температуре 570 К константа скорости этой реакции равна $2,68 \cdot 10^3 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$. Определите период полураспада компонентов, если их начальные концентрации равны $0,5 \text{ моль/дм}^3$.

12. Период полураспада одного из радиоактивных изотопов кобальта равен 5,3 года. Рассчитайте константу скорости этого процесса и определите, за сколько лет содержание этого изотопа кобальта в образце уменьшится на 25 %.

13. Процесс взаимодействия трифенилметилхлорида с метиловым спиртом протекает в среде бензола по уравнению



Экспериментально установлено, что эта реакция относится к реакциям третьего порядка, так как в элементарном акте принимает участие еще одна молекула CH_3OH , играющая роль катализатора. Рассчитайте период полураспада, если начальные концентрации компонентов равны $0,106 \text{ моль/дм}^3$, а константа скорости при температуре 298К равна $2,61 \cdot 10^{-3} \text{ дм}^6/(\text{моль}^2 \cdot \text{мин})$.

14. В процессе β -излучения 1 г ^{99}Mo распадается до 1/8 г за 200 часов. Считая, что процесс является реакцией первого порядка, рассчитайте константу скорости и определите период полураспада ^{99}Mo

3. Влияние температуры на скорость химической реакции

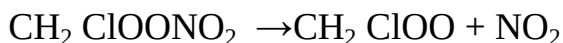
1. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры с 10 до 30°C ($\gamma=3$)?
2. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2,3. Во сколько раз увеличится скорость некоторой реакции, если повысить температуру на 25 градусов?
3. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2. Во сколько раз увеличится скорость некоторой реакции, если повысить температуру на 50 градусов?
4. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 3,2. Во сколько раз увеличится скорость некоторой реакции в интервале температур от 20 до 60 градусов?
5. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 3,4. Во сколько раз увеличится скорость некоторой реакции в интервале температур от 10 до 40 градусов?
6. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2,8. Во сколько раз увеличится скорость некоторой реакции в интервале температур от 20 до 65 градусов?
7. Чему равен температурный коэффициент реакции, если скорость реакции возрастает в 16 раз в интервале температур от 10 до 50 градусов?
8. Константы скорости синтеза йодоводорода из простых веществ равны: при 302 °C $k_1 = 0,475 \text{ дм}^3/(\text{моль ч})$, при 374 °C $k_2 = 18,8 \text{ дм}^3/(\text{моль ч})$. Рассчитайте температурный коэффициент скорости реакции.
9. С помощью правила Вант-Гоффа вычислите, при какой температуре реакция закончится за 15 мин, если при температуре 20 °C потребовалось 120 мин. Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.
10. Темперный коэффициент скорости реакции равен 2,8. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 20 до 75° C?

11. Две реакции протекают при 25°C с одинаковой скоростью. Температурный коэффициент скорости первой реакции равен 2,0, а второй -2,5. Найти отношение скоростей реакций при 95°C .
12. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при увеличении температуры на 30 градусов скорость реакции возрастает в 15,6 раза?
13. Температурный коэффициент скорости некоторой реакции равен 2,3. Во сколько раз увеличится скорость реакции, если повысить температуру на 25 градусов?
14. При 150°C некоторая реакция заканчивается за 16 минут. Принимая температурный коэффициент скорости равным 2,5, рассчитать, через какое время реакция закончится, если проводить ее при а) 200°C ; б) 80°C .
15. При температуре 80°C реакция заканчивается за 30 минут. Принимая температурный коэффициент скорости равным 1,8, рассчитать, через какое время реакция закончится, если проводить ее при а) 100°C ; б) 40°C .

4. Определение энергии активации

1. Для некоторой реакции первого порядка при температурах 613 К, 633 К и 653 К константы скорости реакции, соответственно, равны 1,183; 2,251 и $3,956\text{ ч}^{-1}$. Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель данного процесса.
2. Константы скорости синтеза иодоводорода из простых веществ равны: при 302°C $k_1 = 0,475\text{ дм}^3/(\text{моль ч})$, при 374°C $k_2 = 18,8\text{ дм}^3/(\text{моль ч})$. Рассчитайте температурный коэффициент скорости и энергию активации данного процесса. Вычислите константу скорости при температуре 500°C .
3. Для реакции $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ константа скорости при температуре 986 К равна $6,72\text{ дм}^3/(\text{моль мин})$, а при температуре 1165 К равна $977,0\text{ дм}^3/(\text{моль мин})$. Рассчитайте энергию активации и константу скорости при 1053 К. Чему равен период полураспада N_2O при температуре 1053 К, если начальное давление закиси азота равно 104 Па?

4. Разложение $\text{CH}_2\text{ClOONO}_2$ (пероксинитрат) протекает в среде азота (N_2) по уравнению

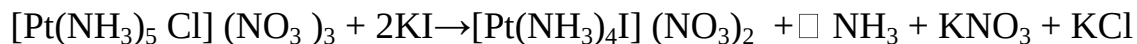


Константа скорости этой реакции при 298 К равна $0,55 \text{ с}^{-1}$, а при температуре 338 К равна $46,2 \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте значение энергии активации и предэкспоненциального множителя данной реакции.

6. Константа скорости разложения оксида азота (V) при 35 °С равна

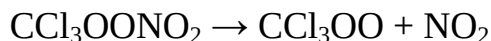
$8,76 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, а при 45 °С равна $2,99 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Рассчитайте значение энергии активации и предэкспоненциального множителя данной реакции в указанном интервале температур.

6. Константа скорости реакции



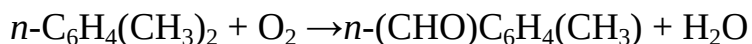
при $t_1 = 22 \text{ °С}$ равна $2,85 \cdot 10^{-2} \text{ моль дм}^{-3} \text{ с}^{-1}$, при $t_2 = 40 \text{ °С}$ равна $0,22 \text{ моль дм}^{-3} \text{ с}^{-1}$, а при $t_3 = 50 \text{ °С}$ равна $0,68 \text{ моль дм}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте значение энергии активации и предэкспоненциального множителя данной реакции.

7. Разложение $\text{CCl}_3\text{OONO}_2$ (пероксинитрат) протекает в среде азота (N_2) по уравнению



Константа скорости этой реакции при 298 К равна $0,19 \text{ с}^{-1}$, а при температуре 308 К равна $1,32 \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте значение энергии активации и предэкспоненциального множителя данной реакции.

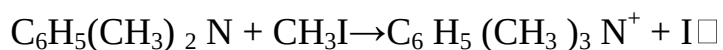
8. При окислении пароксилола кислородом (кислород взят в большом избытке) образуется паротолуиловый альдегид по реакции



Экспериментально были получены следующие значения опытной константы скорости при разных температурах: $k_1 = 0,114 \text{ мин}^{-1}$ ($T_1 = 433 \text{ K}$); $k_2 = 0,215 \text{ мин}^{-1}$ ($T_2 = 453 \text{ K}$); $k_3 = 0,383 \text{ мин}^{-1}$ ($T_3 = 473 \text{ K}$); $k_4 = 0,653 \text{ мин}^{-1}$ ($T_4 = 493 \text{ K}$).

Вычислите энергию активации и предэкспоненциальный множитель для данной реакции.

9. При исследовании кинетики взаимодействия диметилбензиламина с йодистым метилом в нитробензоле



были получены следующие данные:

$T, \text{ K}$	273,2	283,2	293,3	303,0
$k \cdot 10^3, \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$	0,922	1,640	2,800	4,610

Вычислите энергию активации и предэкспоненциальный множитель для данной реакции.

10. Для газофазной реакции $\text{HI} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$ энергия активации $140 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Константа скорости при 227°C равна $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитать константу скорости реакции при 310°C . При какой температуре константа скорости будет равна $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$?

11. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ константа скорости реакции при температуре 683 K равна $0,0659 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а при температуре 716 K равна $0,375 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Найти энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 700 K .

12. Для реакции $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ константа скорости реакции при температуре 986 К равна $6,72 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а при температуре 1165 К равна $977,0 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Найти энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 1053 К.

13. Для реакции $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ константа скорости реакции при температуре 282,6 К равна $2,307 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а при температуре 318,1 К равна $21,65 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Найти энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 343 К.

14. Для реакции $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ константа скорости реакции при температуре 298,2 К равна $0,765 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а при температуре 328,2 К равна $35,5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Найти энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 313,2 К.

15. Энергия активации реакции $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}_2$ равна 10 кДж/моль . Во сколько раз изменится скорость реакции при повышении температуры от 27 до 37°C?

РАЗДЕЛ 5

Свойства растворов неэлектролитов

Растворами называют многокомпонентные гомогенные системы, в которых одно или несколько веществ распределены в виде молекул, атомов или ионов в среде другого вещества – растворителя.

Свойства, зависящие от количества частиц растворенного вещества, но не от его природы, называются *коллигативными*.

Для бесконечно разбавленных растворов свойствами являются:

1. Понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором.
2. Понижение температуры замерзания растворов.
3. Повышение температуры кипения растворов.
4. Осмотическое давление.

Давление насыщенного пара над растворами

Давление пара, при котором наступает динамическое равновесие, характеризующееся равенством скоростей испарения и конденсации жидкости, называется *давлением насыщенного пара*. Если к чистому растворителю прилить нелетучее вещество, то давление пара растворителя над раствором меньше, чем давление пара над чистым растворителем. Причинами понижения давления пара растворителя над раствором являются:

1. Уменьшение относительной концентрации растворителя из-за присутствия молекул растворенного вещества. Таким образом, в единицу времени с единицы поверхности раствора в пар переходит меньшее количество молекул растворителя.

2. В результате процесса сольватации часть молекул растворителя связываются с молекулами растворенного вещества и неспособна к переходу в пар.

I закон Рауля (1886) : давление пара растворителя над раствором равно давлению пара над чистым растворителем при данной температуре, умноженному на отношение числа молей растворителя к общему числу молей

$$P = P^{\circ} \cdot \frac{n^{\circ}}{n + n^{\circ}}, \text{ где}$$

P° - Давление насыщенного пара над чистым растворителем,

P – Давление насыщенного пара над раствором,

n° - Число молей растворителя,

n - Число молей растворённого вещества.

Пример 1. Вычислить давление пара воды над раствором, содержащим 45 г глюкозы в 720 г воды при 25°C. Давление пара воды при этой температуре составляет 3168 Па.

Решение:

$$M_{\text{воды}} = 18 \text{ г/моль}, M_{\text{глюкозы}} = 180 \text{ г/моль}$$

$$\text{По формуле } p = p^{\circ} \cdot \frac{n^{\circ}}{n + n^{\circ}} = 3168 \cdot \frac{\frac{720}{18,0}}{\frac{45}{180} + \frac{720}{18,0}} = 3148 \text{ Па}$$

Ответ: давление пара воды над раствором составляет 3148 Па

Замерзание и кипение растворов

Понижение давления насыщенного пара влечет понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворителем.

II закон Рауля (1882):

В достаточно разбавленных растворах разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора пропорциональна понижению давления пара и, следовательно, пропорциональна концентрации растворенного вещества в растворе.

В достаточно разбавленных растворах повышение температуры кипения пропорциональна понижению давления насыщенного пара и, следовательно, пропорциональна концентрации раствора.

$$\Delta T_3 = K_3 \cdot m \quad \Delta T_{\zeta} = \frac{K \cdot 1000g}{MG} \quad \Delta T_K = E \cdot m \quad \Delta T_K = \frac{E \cdot 1000g}{MG}$$

ΔT_3 – Понижение температуры замерзания (°C)

ΔT_K – Повышение температуры кипения (°C)

K – Криоскопическая постоянная

E – Эбуллиоскопическая постоянная

m – Моляльная концентрация

Коэффициент K – константа замерзания или криоскопическая постоянная (греч. Kρυος – холод). Физический смысл: величина, характерная для данного растворителя и показывает понижение температуры замерзания, вызываемое растворением 1 моль вещества неэлектролита в 1 кг растворителя. Криоскопическая постоянная не зависит от природы растворенного вещества, а зависит от природы растворителя.

Для воды K=1,86 значит, что одномоляльные растворы замерзают при температуре –1,86 °C.

Криоскопия – метод определения молекулярной массы растворенного вещества по понижению температуры замерзания.

$$M = \frac{K \cdot 1000g}{\Delta T_3 \cdot G}$$

Эбуллиоскопия – метод определения молекулярной массы по повышению температуры кипения.

$$M = \frac{E \cdot 1000g}{\Delta T_e \cdot G}$$

M – Молекулярная масса (г/моль)

g – Масса растворённого вещества (г)

G – Масса растворителя (г)

$$E = \frac{R(T_K^0)^2}{1000 \cdot l_{исп}}$$

T_K^0 – Температура кипения чистого растворителя (°K)

T_3^0 – Температура замерзания чистого растворителя (°K)

$l_{исп}$ – Удельная теплота испарения (кал/г)

Константа кипения E – эбуллиоскопическая постоянная (лат. *Ebulyo* – вскипать). Физический смысл: показывает, на сколько градусов повышается температура кипения при растворении 1 моля неэлектролита в 1 кг растворителя. Эбуллиоскопическая постоянная воды $E = 0,52$ значит, что одномоляльные водные растворы кипят при температуре 100,52 °C.

Пример 2. Вычислить температуру кипения раствора, содержащего 4,6 г глицерина в 100 г воды.

Решение:

$$\text{По формуле } \Delta T_E = \frac{E \cdot 1000g}{MG} = \frac{0,52 \cdot 1000 \cdot 4,6}{92 \cdot 100} = 0,26^\circ\text{C}$$

$$T_K = 100 + 0,26 = 100,26^\circ\text{C}$$

Ответ: температура кипения раствора 100,26° C

Осмоз

Осмоз – это явление самопроизвольного перехода растворителя в раствор, отделенный от него полупроницаемой перегородкой. Механическое давление, которое надо приложить к раствору, чтобы осмос прекратился, называется осмотическим давлением. Осмотическое давление раствора зависит от концентрации. Закон осмотического давления сформулировал Вант-Гофф (1887).

Закон Вант-Гоффа: осмотическое давление разбавленного раствора численно равно тому давлению, которое производило бы данное количество растворенного вещества, занимая в виде газа при данной температуре объем, равный объему раствора.

$$\text{Уравнение Вант-Гоффа : } \quad \Pi = CRT$$

С – Молярная концентрация

П – Осмотическое давление (Па)

При постоянной температуре осмотическое давление прямо пропорционально концентрации и обратно пропорционально молярному объему растворенного вещества. При одинаковой температуре и одинаковой концентрации разные вещества имеют одно и тоже осмотическое давление.

Осмометрия – это метод, позволяющий определить молекулярную массу неэлектролита по осмотическому давлению.

$$M = \frac{1000g}{\Pi \cdot G} \cdot RT$$

Применение больших концентраций солей, сахара для консервирования объясняется тем, что в условиях повышения осмотического давления (34-54 Мпа) микроорганизмы подвергаются плазмолизу и становятся не жизнедеятельными.

Растворы, подчиняющиеся законам Рауля и Вант-Гоффа, называются *идеальными растворами*.

Пример 3. Вычислить осмотическое давление раствора при 22°C, в 1,2 л которого содержится 20,5 мг сахара C₁₂H₂₂O₁₁(M =342).

Решение: концентрация раствора составит

$$20,5 \cdot 10^{-3} / 1,2 \cdot 342 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л или } 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/м}^3$$

$$\Pi = CRT = 5 \cdot 10^{-2} \cdot 8,314 \cdot 295 = 122 \text{ Па}$$

Ответ: осмотическое давление раствора 122 Па

Задачи.

1. Используя I закон Рауля $P = P^0 \cdot \frac{n^0}{n + n^0}$, определить неизвестные величины.

N	Вещество	Р-ль	n^0	n	m^0	m	P^0	P
1.	Фенол C_6H_6O	Эфир $C_4H_{10}O$	60	5			?	507 кПа
2.	Глицерин $C_3H_8O_3$	Вода			90	1,5	977,3 гПа	?
3.	Анилин $C_6H_5NH_2$	Эфир $C_4H_{10}O$			45	3	520	
4.	Пиридин C_5H_5N	Толуол C_7H_8	25	6			?	670
5.	Салициловая к-та	Ацетон C_3H_6O			120	10	780	?
6.	Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	Вода	20	3			990,7	?
7.	Камфора $C_{10}H_{16}O$	Ацетон C_3H_6O			60	0,5	?	778
8.	Анилин $C_6H_5NH_2$	Эфир $C_4H_{10}O$			100	0,4	589,7	?
9.	Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$	Вода	30	0.5			?	987
10.	Нафталин $C_{10}H_8$	Бензол C_6H_6		?	234		100,2	99,53
11.	Мальтоза $C_{12}H_{22}O_{11}$	Вода		?	270		123,3	122,6
12.	Фруктоза $C_6H_{12}O_6$	Вода	25	1,5			?	985,3
13.	Дифениламин $(C_6H_5)_2NH$	Бензол C_6H_6			50,0	0,51	100,2	?
14.	Мочевин $(NH_2)_2(CO)$	Вода	?	6,0			31,67	31,1
15.	Бензойная к-та $C_7H_6O_2$	Сероуглерод CS_2		?	100,0		397,2	390,8

2. Используя II закон Рауля, определить, при какой температуре замерзнет раствор.

N	Вещество	Р-ль	K °C	g г.	G г.	ω %	T° _з °C
1.	Глицерин C ₃ H ₈ O ₃	Вода	1.86	1.5	90		0
2.	Ацетон C ₃ H ₆ O	Фенол	7,27	5	85		40,6
3.	Фосфор	Бензол	5.12	2.5	100		5.5
4.	Этиленгликоль C ₂ H ₆ O ₂	Вода	1.86			40	0
5.	Муравьиная к-та CH ₂ O ₂	Бензол	5,12	25	160		5,5
6.	Глюкоза C ₆ H ₁₂ O ₆	Вода	1.86			15	0
7.	Бензойная к-та C ₇ H ₆ O ₂	Ацетон	2,40	30	250		-95,4
8.	Мочевина (NH ₂) ₂ (CO)	Вода	1.86			25	0
9.	Антрацен C ₁₄ H ₁₀	Камфора	40.27	0.001	0,09		151.5
10.	Метанол CH ₄ O	Вода	1,86	60	120		0
11.	Камфора C ₁₀ H ₁₆ O	Ацетон	2,40	22	140		-95,4
12.	Сахароза C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Вода	1,86			20	0
13.	Анилин C ₆ H ₅ NH ₂	Фенол	7,27	0,5	100		40,6
14.	Пиридин C ₅ H ₅ N	Бензол C ₆ H ₆	5,12			30	5,5
15.	Нафталин C ₁₀ H ₈	Бензол C ₆ H ₆	5,12			25	5,5

3. Используя II закон Рауля, определить неизвестные величины.

$$M = \frac{E \cdot 1000g}{\Delta T_k \cdot G}$$

№	Вещество	Р-ль	E	M	g г.	G г.	ΔT_k °C	T_k °C	T_k^0 °C
1.	Камфора $C_{10}H_{16}O$	ацетон	1,72	?	3	50	0,73	56,2	
2.	Глицерин $C_3H_8O_3$	вода	0,52		?	95		100	101,7
3.	Нафталин $C_{10}H_8$	бензол	2,64	?	1,3	100		80,1	80,37
4.	Этиленгликоль $C_2H_6O_2$	вода	0,52		25	?		100	101,4
5.	Бензойная к-та $C_7H_6O_2$	ацетон	1,72		?	180	1,17		
6.	Салициловая к-та $C_7H_6O_3$	этанол	1,20		36	250		78,4	?
7.	Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	вода	0,52		5	?		100	100,3
8.	Муравьиная К-та CH_2O_2	пропан ол	1,68		?	300	14,6		
9.	Анилин $C_6H_5NH_2$	толуол	3,37	?	30	150	7,25		
10.	Щавелевая к-та $C_2H_2O_4$	вода	0,52		0,2	30	?		
11.	Дифенил $C_{12}H_{10}$	бензол	2,64		?	300		80,1	82,96
12.	Антрацен $C_{14}H_{10}$	толуол	3,37	?	10	90	2,1		
13.	Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$	вода	0,52		30	100		100	?
14.	Мочевина $(NH_2)_2(CO)$	фенол	3,60		12	120	?		
15.	Мальтоза $C_{12}H_{22}O_{11}$	вода	0,52		50	200		100	?

4. Определить осмотическое давления раствора, используя следующие величины:

$$\Pi = CRT$$

$$M = \frac{1000g}{\Pi \cdot G} \cdot RT$$

№	Вещество	g г.	G г.	ω, %	C	T К
1.	Метанол CH ₄ O	10,0	90,0			273
2.	Глицерин C ₃ H ₈ O ₃				15,0	298
3.	Муравьиная к-та CH ₂ O ₂			40,0		300
4.	Этиленгликоль C ₂ H ₆ O ₂	8,0	40,0			273
5.	Бензойная к-та C ₇ H ₆ O ₂	20,0	100,0			283
6.	Салициловая к-та C ₇ H ₆ O ₃			20,0		293
7.	Глюкоза C ₆ H ₁₂ O ₆				0,1	298
8.	Муравьиная к-та CH ₂ O ₂	40,0	200,0			303
9.	Анилин C ₆ H ₅ NH ₂			16,0		320
10.	Щавелевая к-та C ₂ H ₂ O ₄	4,0	90,0			273
11.	Дифенил C ₁₂ H ₁₀				10,0	293
12.	Антрацен C ₁₄ H ₁₀			15,0		298
13.	Сахароза C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	0,5	500,0			273
14.	Мочевина (NH ₂) ₂ (CO)				0,05	303
15.	Мальтоза C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	15,0	85,0			320

РАЗДЕЛ 6

Свойства растворов электролитов. Электрохимия

Диссоциация электролитов (распад молекул на ионы) способствует увеличению числа частиц в растворе и, как следствие, возрастанию относительного понижения давления насыщенного пара, осмотического давления, температур кипения и замерзания. Поэтому для расчета Δp , Π , ΔT_3 и ΔT_K и по законам Вант-Гоффа и Рауля необходимо применять поправку Вант-Гоффа или изотонический коэффициент (i):

$$\Pi = i \cdot C \cdot R \cdot T; \quad \Delta T_3 = i \cdot K \cdot m; \quad \Delta T_K = i \cdot E \cdot m;$$

Изотонический коэффициент можно рассчитать, зная степень электролитической диссоциации α или как меру отклонения опытных и теоретических значений:

$$i = \frac{\Delta p_{\text{оп}}}{\Delta p_{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{\text{оп}}}{\Delta T_{\text{теор}}} = \frac{\Delta T_{K,\text{оп}}}{\Delta T_{K,\text{теор}}} = \frac{\dot{I}_{\text{оп}}}{\dot{I}_{\text{теор}}} \quad \dot{i} = \frac{M_{\text{теор}}}{M_{\text{опыт}}}$$

$$i = \alpha(n - 1) + 1, \quad \text{где } n - \text{число ионов, на которые диссоциирует}$$

молекула электролита;

$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

Закон разбавления Оствальда:
$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) \cdot V},$$

где K - константа диссоциации электролита, C - концентрация, Моль/л, V - разбавление раствора.

Для разбавленных растворов $K = \alpha^2 C$.

Пример 1. Степень диссоциации уксусной кислоты в 0,1 М растворе равна $1,32 \cdot 10^{-2}$. Найти константу диссоциации.

Решение. Подставим данные задачи в уравнение разбавления.

$$K = \frac{\alpha^2 \cdot C}{1 - \alpha} = \frac{(1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1}{1 - 1,32 \cdot 10^{-2}} = 1,77 \cdot 10^{-5}$$

Расчёт по приближённой формуле $K = \alpha^2 C$ приводит к близкому значению K :

$$K = (1,32 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 0,1 = 1,74 \cdot 10^{-5}.$$

Пример 2. Вычислить при 100 °С давление насыщенного пара воды над раствором, содержащим 5 г гидроксида натрия в 180 г воды. Кажущаяся степень диссоциации NaOH равна 80 %. Давление насыщенного пара над водой при 100 °С равно 101,33 кПа.

Решение. Находим изотонический коэффициент i :

$$i = \alpha(n - 1) + 1 = \frac{80}{100} (2 - 1) + 1 = 1,8$$

Понижение давления пара над раствором вычисляем по уравнению:

$$\Delta p = p_0 \frac{i n_2}{n_1 + n_2}$$

$$n_1 = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{180}{18} = 10 \text{ моль}; \quad n_2 = \frac{m(\text{NaOH})}{M(\text{NaOH})} = \frac{5}{40} = 0,125 \text{ моль}$$

$$\Delta p = 101,33 \frac{1,8 \cdot 0,125}{10 + 1,8 \cdot 0,125} = 2,23 \text{ кПа} \quad p = p^0 - \Delta p = 101,33 - 2,23 = 99,1 \text{ кПа}.$$

Пример 3. Раствор, содержащий 0,2394 г аммиака в 1000 г воды замерзает при температуре -0,0142 °С. Вычислите кажущуюся степень электролитической диссоциации этого раствора.

Решение. Вычислим опытное значение молекулярной массы аммиака:

$$M_{\text{опыт}} = \frac{K \cdot g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_3} = \frac{1,86 \cdot 0,2394 \cdot 1000}{1000 \cdot 0,0142} = 31,3$$

$$i = \frac{M_{\text{теор}}}{M_{\text{опыт}}} = \frac{35}{31,3} = 1,119$$

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{1,119-1}{2-1} = 0,119, \text{ или } 11,9\%.$$

Для концентрированных растворов электролитов, необходимо учитывать силы взаимодействия ионов, поэтому в выражении подставляют не значение концентраций, а активности ионов (a): $a = f \cdot C$,

где a - активность, f - коэффициент активности, C - моляльность.

Характеристикой этих растворов помимо активности может служить ионная сила раствора I : $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_n z_n^2)$,

где c_i - концентрация каждого из присутствующих ионов в растворе,

z - заряд иона.

Концентрация иона определяется по уравнению: $C_i = C \cdot \alpha \cdot n$,

где C - концентрация электролита, n - число ионов, на которые диссоциирует одна молекула электролита.

Пример 4. Раствор содержит 0,002 моль H_2SO_4 и 0,003 моль $CuSO_4$ на 1 кг воды. Вычислить ионную силу I при $T = 298$ К. Определить коэффициенты активности и активность ионов.

Решение. Расчет проводим, предполагая, что степень диссоциации для H_2SO_4 и $CuSO_4$ равна единице. Тогда

$$c_{H^+} = 0,002 \cdot 2 = 0,004 \text{ моль/л}; \quad c_{Cu^{2+}} = 0,003 \text{ моль/л};$$

$$c_{SO_4^{2-}} = 0,002 + 0,003 = 0,005 \text{ моль/л}.$$

$$I_m = 0,5(c_{H^+} \cdot z_{H^+}^2 + c_{Cu^{2+}} \cdot z_{Cu^{2+}}^2 + c_{SO_4^{2-}} \cdot z_{SO_4^{2-}}^2 =$$

$$= 0,5(0,004 \cdot 1^2 + 0,003 \cdot 2^2 + 0,005 \cdot 2^2) = 0,018. \text{ Принимаем } I = 0,02.$$

По справочной таблице определим: $f_{H^+} = 0,88$; $f_{Cu^{2+}} = 0,57$; $f_{SO_4^{2-}} = 0,55$.

$$a = f \cdot C \quad a_{H^+} = 0,88 \cdot 0,004 = 0,0035 \text{ моль/л; } a_{Cu^{2+}} = 0,57 \cdot 0,003 = 0,0017 \text{ моль/л;}$$

$$a_{SO_4^{2-}} = 0,55 \cdot 0,005 = 0,0028 \text{ моль/л.}$$

Основным отличительным свойством растворов электролитов является их способность проводить электрический ток, т.е. их электропроводность.

Удельная электропроводность раствора электролита χ ($\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ или $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, 1 Сименс (См) = Ом^{-1}) обратно пропорциональна удельному электрическому сопротивлению ρ : $\chi = 1/\rho$.

Значения удельной χ , эквивалентной или молярной электропроводности при данном разбавлении λ и бесконечном разбавлении λ_∞ связаны между собою следующими законами и уравнениями:

$$\lambda = \frac{\chi}{c}; \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

$$\text{Закон Кольрауша: } \lambda_\infty = \lambda_{K^+} + \lambda_{A^-}$$

где λ_{K^+} и λ_{A^-} — подвижности катионов и анионов, имеющих в растворе.

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении равна сумме подвижностей ионов.

Подвижности ионов пропорциональны их скоростям:

$$\lambda_{K^+} = F U_{K^+} \quad \lambda_{A^-} = F U_{A^-}$$

где F — число Фарадея, равное 96500 Кл/моль; U_{K^+} и U_{A^-} — абсолютные скорости движения катионов и анионов, зависящие от природы иона, растворителя, напряжённости поля и температуры.

Количество электричества, переносимое ионами при прохождении тока через раствор, зависит от их скоростей. Доля электричества, переносимого ионами данного знака, равна числу переноса T_{K^+} или T_{A^-} :

$$T_{K^+} = \frac{U_{K^+}}{U_{K^+} + U_{A^-}} = \frac{\lambda_{K^+}}{\lambda_{K^+} + \lambda_{A^-}} = \frac{\lambda_{K^+}}{\lambda_{\infty}} T_{A^-} = \frac{U_{A^-}}{U_{K^+} + U_{A^-}} = \frac{\lambda_{A^-}}{\lambda_{K^+} + \lambda_{A^-}} = \frac{\lambda_{A^-}}{\lambda_{\infty}}$$

Число переноса равно отношению подвижности иона к сумме подвижностей ионов.

$$T_{K^+} + T_{A^-} = 1$$

Пример 5. Для 0,01н раствора KCl удельное сопротивление ρ равно 7,09 Ом·м. Вычислите удельную и эквивалентную электрические проводимости.

Решение. Удельную электропроводность вычисляем по уравнению

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{7,09} = 0,141 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Эквивалентная электрическая проводимость выражается уравнением:

$$\lambda = \frac{\chi}{c} = \frac{0,141}{0,01} = 14,1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2/\text{моль}.$$

Пример 6. Предельная электрическая проводимость водного раствора NH_4Cl равна $150 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$. Подвижности ионов NH_4^+ и Cl^- соответственно равны $73,6 \cdot 10^{-4}$ и $76,4 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ (см. справочную таблицу). Вычислить числа переноса и абсолютную скорость движения ионов в растворе при бесконечном разведении.

Решение. $T_{\text{NH}_4^+} = \frac{\lambda_{\text{NH}_4^+}}{\lambda_{\infty}} = \frac{73,6 \cdot 10^{-4}}{150 \cdot 10^{-4}} = 0,49$

Тогда $T_{\text{Cl}^-} = 1 - T_{\text{NH}_4^+} = 1 - 0,49 = 0,51$

Согласно уравнениям $\lambda_{K^+} = F U_{K^+}$ и $\lambda_{A^-} = F U_{A^-}$

$$U_{\text{NH}_4^+} = \frac{\lambda_{\text{NH}_4^+}}{F} = \frac{73,6 \cdot 10^{-4}}{96500} = 7,6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{сек} \cdot \text{В}$$

$$U_{\text{Cl}^-} = \frac{\lambda_{\text{Cl}^-}}{F} = \frac{76,4 \cdot 10^{-4}}{96500} = 7,9 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{сек} \cdot \text{В}$$

При погружении металла в раствор электролита происходит сложное взаимодействие металла с компонентами раствора (электродная реакция), которое приводит к установлению равновесия и возникновению электродного потенциала ϕ , определяемого по уравнению Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{Me^{z+}}$$

или для разбавленных растворов при $T=298\text{ К}$ и $a_{Me^{z+}} = C_{Me^{z+}}$ □

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{Z} \lg C_{Me^{z+}}$$

где φ^0 – стандартный электродный потенциал; $a_{Me^{z+}}$ – активность ионов металла; $C_{Me^{z+}}$ – концентрация ионов металла в растворе; Z – заряд иона.

Превращение химической энергии в электрическую возможно при помощи электрохимического (гальванического) элемента, состоящего из двух электродов. На катоде (электроде с бóльшим электродным потенциалом) протекает реакция восстановления, на аноде (с меньшим φ) – реакция окисления. Электродвижущая сила (E) гальванического элемента равна разности равновесных электродных потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_K - \varphi_A = \varphi_+ - \varphi_-$$

Если ЭДС элемента положительна, то реакция протекает самопроизвольно.

В концентрационных цепях, в которых оба электрода одинаковы по своей природе, но различны по концентрации (активности), электрическая энергия возникает за счет выравнивания концентраций:

$$E = \frac{0,059}{Z} \lg \frac{a_2}{a_1}$$

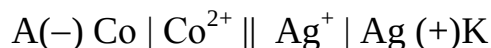
ЭДС элемента связана с изобарно-изотермическим потенциалом протекающей в элементе реакции:

$$\Delta G = -ZFE$$

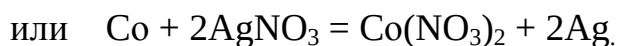
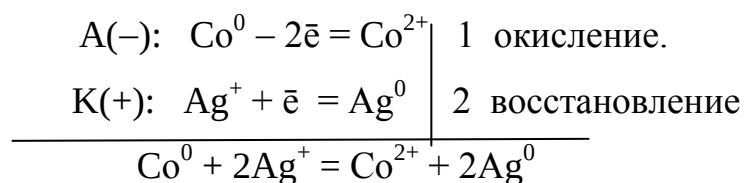
Пример 7. Гальванический элемент состоит из кобальтовой пластины в 1 М растворе нитрата кобальта и серебряной пластины в 0,1 М растворе нитрата серебра. Составьте схему, напишите электронные уравнения электродных процессов и токообразующей реакции, вычислите ЭДС гальванического элемента.

Решение. $\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 = -0,277 \text{ В}$; $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80 \text{ В}$ (см. справочную таблицу).

Так как $\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 < \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$, Ag – является катодом Co – анодом:



Запишем электронные уравнения анодного и катодного процессов и уравнение токообразующей реакции.



Равновесные электродные потенциалы определим по уравнению Нернста при заданных концентрациях ионов металлов:

Поскольку $a_{\text{Co}^{2+}} = [\text{Co}(\text{NO}_3)_2] = 1 \text{ моль/л}$, $\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = \varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^0 = -0,277 \text{ В}$

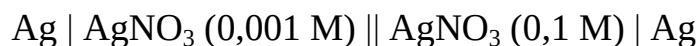
$a_{\text{Ag}^+} = [\text{AgNO}_3] = 0,1 = 10^{-1} \text{ моль/л}$.

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = \varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg a_{\text{Ag}^+} = 0,80 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-1} = 0,859 \text{ В}$$

Рассчитаем ЭДС гальванического элемента:

$$\text{ЭДС} = E_{\text{K}} - E_{\text{A}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = 0,859 - (-0,277) = 1,136 \text{ В}.$$

Пример 8. Определите ЭДС гальванического элемента



Решение. $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = +0,80 \text{ В}$. $a_{\text{Ag}^+} = [\text{AgNO}_3]$

$$E = \frac{0,059}{Z} \lg \frac{a_2}{a_1} = \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,1}{0,001} = 0,12 \text{ В}$$

Задачи

1. Напишите уравнения электролитической диссоциации электролита и выражение константы его диссоциации. Вычислите константу диссоциации в растворе с массовой долей, равной ω %, если степень диссоциации электролита в этом растворе равна α . Плотность раствора электролита принять равной единице. Диссоциацией по второй ступени пренебречь.

Вариант	Электролит	ω , %	α , %	Вариант	Электролит	ω , %	α , %
1	CH ₃ COOH	3,0	0,6	9	HBrO	2,9	0,0084
2	CH ₂ ClCOOH	0,95	1,18	10	NH ₄ OH	1,0	0,55
3	HCOOH	2,7	1,75	11	CH ₂ ICOOH	9,0	3,75
4	HCOOH	0,46	4,21	12	CH ₃ COOH	0,6	1,35
5	HClO	1,05	0,045	13	HCN	0,54	0,0063
6	HF	1,0	3,63	14	H ₂ CO ₃	3,1	0,095
7	H ₂ Se	4,05	1,84	15	H ₂ S	1,7	0,035
8	H ₂ SeO ₃	6,45	8,37				

2. Осмотическое давление раствора, содержащего вещество X, с молярной концентрацией, равной C моль/л, при t°C равно П паскалей. Вычислите кажущуюся степень диссоциации α вещества в растворе.

Вариант	Вещество X	C, моль/л	t, °C	П, Па
1	MgCl ₂	0,212	18	$3,2 \cdot 10^5$
2	KBr	0,125	25	$5,63 \cdot 10^5$
3	NaNO ₃	0,08	19	$3,495 \cdot 10^5$
4	K ₂ SO ₄	0,04	0	$2,18 \cdot 10^5$
5	CaCl ₂	2,02	17	$30,4 \cdot 10^5$
6	NaCl	0,10	0	$4,13 \cdot 10^5$
7	Na ₂ SO ₄	0,424	17	$6,87 \cdot 10^5$
8	KNO ₃	0,16	21	$7,425 \cdot 10^5$
9	Ca(NO ₃) ₂	0,1	0	$1,474 \cdot 10^5$
10	KIO ₃	0,05	17,5	$2,21 \cdot 10^5$
11	MgSO ₄	0,02	18	$2,01 \cdot 10^5$
12	BaCl ₂	0,05	17	$3,04 \cdot 10^5$
13	MnSO ₄	0,03	15	$3,33 \cdot 10^5$
14	ZnCl ₂	0,025	0	$1,48 \cdot 10^5$
15	KI	0,1	27	$4,86 \cdot 10^5$

3. Кажущаяся степень диссоциации вещества X в растворе равна α . Массовая доля вещества X в растворе равна $\omega(x)$. Найдите температуру кипения этого раствора и вычислите давление водяного пара над ним при 20°C. Давление насыщенного водяного пара при 20°C равно 2337,8 Па.

Вариант	Вещество X	$\omega(x)$, %	α , %	Вариант	Вещество X	$\omega(x)$, %	α , %
1	Ca(NO ₃) ₂	3,4	65	9	MgCl ₂	0,5	76
2	KIO ₃	2,5	71	10	KBr	4,5	80
3	MgSO ₄	0,015	80	11	NaNO ₃	8,5	69
4	BaCl ₂	11	56	12	K ₂ SO ₄	1,2	62
5	MnSO ₄	5	64	13	CaCl ₂	2,2	55
6	ZnCl ₂	1,1	84	14	NaCl	1,5	85
7	KI	3,2	58	15	Na ₂ SO ₄	0,5	64
8	MgCl ₂	0,06	66				

4. Раствор, содержащий соль X массой, равной g грамм, в воде массой G грамм, замерзает при температуре t_3 °C. Вычислите кажущуюся степень диссоциации соли в этом растворе.

Вариант	Вещество X	g (X), г	G (X), г	t_3 , °C
1	Na ₂ CO ₃	0,56	200	-0,13
2	KOH	2,1	250	-0,519
3	BaCl ₂	25,5	750	-0,756
4	NaNO ₃	84,9	1000	-3,16
5	CaCl ₂	11,04	500	-0,74
6	ZnCl ₂	55,8	5000	-0,385
7	KCl	4,47	100	-2,0
8	NaCl	14,62	500	-1,67
9	CaCl ₂	11,04	500	-0,74
10	ZnCl ₂	55,8	5000	-0,385
11	Na ₂ CO ₃	0,53	200	-0,13
12	KOH	2,1	250	-0,519
13	BaCl ₂	25,5	750	-0,756
14	NaNO ₃	84,9	1000	-3,16
15	KCl	4,47	100	-2,0

5. Используя формулы, описывающие свойства растворов электролитов, найти неизвестную величину. Привести необходимые расчёты.

Вариант	Вещество X	C	$\rho, \text{г/см}^3$	T, °C	$\chi, \text{Ом}^{-1}/\text{см}$	$\lambda, \text{Ом}^{-1}/\text{см}$	$\lambda_{\infty}, \text{Ом}^{-1}/\text{см}^2$	K_1	α
1	CaCl ₂	10 %	1,08	18	$11,4 \cdot 10^{-2}$	?	116	-	?
2	NH ₄ Cl	20 %	1,057	18	0,337	?	130	-	?
3	NH ₄ OH	0,08%	0,996	18	$6,86 \cdot 10^{-4}$	-	?	$1,8 \cdot 10^{-5}$	-
4	HCOOH	9,55%	1,024	22	$7,56 \cdot 10^{-3}$	-	?	$1,8 \cdot 10^{-4}$	-
5	HNO ₂	0,05H	-	13	-	-	-	$4,6 \cdot 10^{-4}$	?
6	NH ₄ OH	0,4 %	1	18	$4,9 \cdot 10^{-4}$	-	-	?	-
7	C ₃ H ₇ COOH	1 %	1	18	$4,79 \cdot 10^{-4}$	-	344	?	-
8	CH ₃ COOH	0,1H	-	-	$4,6 \cdot 10^{-2}$	?	-	-	-
9	NH ₂ C ₆ H ₅	0,02H		25	$1,3 \cdot 10^{-4}$	-	215,8	?	-
10	CH ₃ COONa	0,02H	-	-	$16,2 \cdot 10^{-2}$	-	-	-	?
11	NH ₂ CH ₃	0,07H	-	25	$1,31 \cdot 10^{-3}$	-	250	?	-
12	NH ₂ C ₃ H ₇	0,02H	-	18	-	35,4	-	$4,7 \cdot 10^{-4}$	?
13	CH ₂ ClCOOH	0,03H	-	25	-	77,2	?	$1,4 \cdot 10^{-3}$	-
14	H ₃ BO ₃	0,04H	-	25	-	-	-	$5,8 \cdot 10^{-10}$	?
15	NH ₂ C ₆ H ₅	0,06H	-	25	$2,56 \cdot 10^{-4}$		215,8	-	?

6. Для раствора вещества X в воде концентрации C моль/л при 298 К удельное сопротивление равно ρ Ом·м. Вычислите удельную χ и эквивалентную λ электрические проводимости раствора.

Вариант	Вещество X	C, моль/л	ρ Ом·м	Вариант	Вещество X	C, моль/л	ρ Ом·м
1	HCl	0,1	0,256	9	HNO ₃	0,01	2,78
2	HI	0,05	0,500	10	KBrO ₃	0,005	14,5
3	HNO ₃	0,02	1,245	11	CH ₃ COONa	0,002	57,0
4	KBrO ₃	0,01	8,250	12	CH ₃ COOK	0,001	87,6
5	CH ₃ COONa	0,005	23,4	13	HCl	0,02	1,230
6	CH ₃ COOK	0,002	44,5	14	HI	0,01	2,430
7	HCl	0,05	0,501	15	HNO ₃	0,005	4,900
8	HI	0,02	1,220				

7. Вычислите абсолютные скорости движения U и числа переноса T аниона и катиона, если эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении водного раствора вещества X при 298 К равна λ_{∞} Ом⁻¹·см²·г·экв⁻¹. Данные о предельных подвижностях анионов и катионов возьмите из справочной таблицы.

Вариант	Вещество X	λ_{∞} , Ом ⁻¹ ·см ² ·г·экв ⁻¹	Вариант	Вещество X	λ_{∞} , Ом ⁻¹ ·см ² ·г·экв ⁻¹
1	Ag ₂ SO ₄	141,9	9	MgBr ₂	131,2
2	BaCl ₂	140,0	10	KI	152,3
3	MgSO ₄	133,0	11	NaNO ₃	121,6
4	KBr	151,6	12	MgCl ₂	129,0
5	NaCl	126,5	13	KCl	149,9
6	AgNO ₃	133,4	14	NH ₄ NO ₃	145,0
7	AlI ₃	141,8	15	CaI ₂	138,3
8	NH ₄ OH	271,9			

8. Составьте схему гальванического элемента, образованного двумя металлами, погружёнными в растворы солей с известной активностью ионов; рассчитайте ЭДС этого элемента и ΔG°_{298} .

Вариант	Металл	Соли	Активности
1	Cr, Al	CrCl ₃ , AlI ₃	$a_{Zn^{2+}} = 0,1 \text{ M}$; $a_{Al^{3+}} = 0,01 \text{ M}$
2	Mn, Co	MnCl ₂ , CoCl ₂	$a_{Mn^{2+}} = 0,05 \text{ M}$; $a_{Co^{2+}} = 0,01 \text{ M}$
3	Fe, Cd	FeCl ₂ , CdBr ₂	$a_{Fe^{2+}} = 0,1 \text{ M}$; $a_{Cd^{2+}} = 0,3 \text{ M}$
4	Cu, Ag	CuSO ₄ , AgNO ₃	$a_{Cu^{2+}} = 0,1 \text{ M}$; $a_{Ag^+} = 0,01 \text{ M}$
5	Sn, Al	SnBr ₂ , AlCl ₃	$a_{Sn^{2+}} = 0,1 \text{ M}$; $a_{Al^{3+}} = 0,01 \text{ M}$
6	Au, Fe	AuCl ₃ , FeCl ₂	$a_{Au^{3+}} = 0,1 \text{ M}$; $a_{Fe^{2+}} = 0,05 \text{ M}$
7	Cd, Ti	CdBr ₂ , TiCl ₃	$a_{Cd^{2+}} = 0,02 \text{ M}$; $a_{Ti^{3+}} = 0,01 \text{ M}$
8	Ni, Co	NiF ₂ , CoCl ₂	$a_{Ni^{2+}} = 0,12 \text{ M}$; $a_{Co^{2+}} = 0,2 \text{ M}$
9	Cd, Ni	CdCl ₂ , NiSO ₄	$a_{Cd^{2+}} = 0,2 \text{ M}$; $a_{Ni^{2+}} = 0,4 \text{ M}$
10	Fe, Co	FeCl ₃ , Co(NO ₃) ₂	$a_{Fe^{3+}} = 0,2 \text{ M}$; $a_{Co^{2+}} = 0,05 \text{ M}$
11	Pd, Cd	PdSO ₄ , CdI ₂	$a_{Pd^{2+}} = 0,1 \text{ M}$; $a_{Cd^{2+}} = 0,03 \text{ M}$
12	Ti, Co	TiBr ₃ , CoSO ₄	$a_{Ti^{3+}} = 0,01 \text{ M}$; $a_{Co^{2+}} = 0,1 \text{ M}$
13	Cr, Sn	CrBr ₃ , SnCl ₄	$a_{Cr^{3+}} = 0,05 \text{ M}$; $a_{Sn^{4+}} = 0,1 \text{ M}$
14	Pd, Mn	PdCl ₂ , MnSO ₄	$a_{Pd^{2+}} = 0,1 \text{ M}$; $a_{Mn^{2+}} = 0,02 \text{ M}$
15	Sn, Cd	SnBr ₂ , CdSO ₄	$a_{Sn^{2+}} = 0,02 \text{ M}$; $a_{Cd^{2+}} = 0,1 \text{ M}$

9. Для концентрационного элемента, составленного из металла X в растворах электролита Y с концентрациями C_1 и C_2 моль/1000 г, рассчитайте ЭДС при 298 К. Активности вычислите по ионной силе раствора.

Вариант	Вещество		C_1	C_2	Вариант	Вещество		C_1	C_2
	X	Y				X	Y		
1	Co	Co(NO ₃) ₂	0,1	0,7	9	Zn	Zn(NO ₃) ₂	0,5	0,01
2	Co	Co(NO ₃) ₂	0,02	0,7	10	Zn	ZnSO ₄	0,01	0,1
3	Ni	Ni(SO ₄) ₂	0,1	0,7	11	Ag	AgNO ₃	0,01	0,1
4	Ni	Ni(SO ₄) ₂	1,5	0,2	12	Ag	AgNO ₃	0,1	0,05
5	Cu	CuCl ₂	0,2	0,05	13	Cd	CdSO ₄	0,005	0,2
6	Cu	Cu(NO ₃) ₂	0,02	0,6	14	Cd	Cd(NO ₃) ₂	0,2	0,6
7	Cu	CuSO ₄	0,1	0,5	15	Pb	Pb(NO ₃) ₂	0,002	0,02
8	Zn	ZnCl ₂	0,005	0,1					

РАЗДЕЛ 7

Поверхностные явления. Адсорбция

Молекулы, находящиеся на поверхности раздела фаз, за счет некомпенсированности межмолекулярного взаимодействия будут не полностью реализовывать свою способность к взаимодействию и в связи с этим обладают избытком энергии. Этот избыток, отнесенный к единице площади раздела фаз S , характеризует свободную поверхностную энергию F :

$$F = \sigma \cdot S,$$

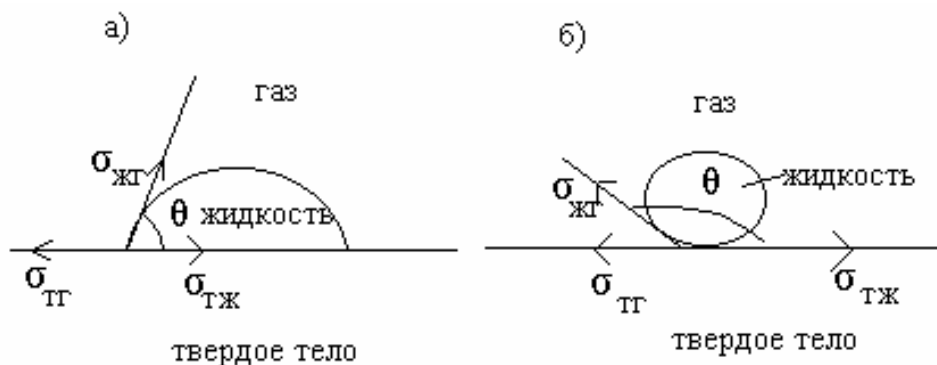
где σ – поверхностное натяжение, (Дж/м²). Поверхностное натяжение определяется природой взаимодействующих фаз гетерогенной системы и при данной температуре есть величина постоянная.

Величина поверхностного натяжения на границе двух конденсированных фаз определяется межмолекулярным взаимодействием этих фаз, т.е. – *адгезией*. *Работа адгезии* – это затрата энергии на отрыв молекул одной фазы от молекул другой фазы. При разрыве двух контактирующих фаз общая поверхностная энергия увеличивается в результате образования двух новых поверхностей и уменьшается за счет исчезновения исходной межфазной поверхности (*уравнение Дюпре*):

$$A_A = \sigma_{T_1\Gamma} + \sigma_{T_2\Gamma} - \sigma_{T_1T_2}$$

Когезия – взаимодействие (сцепление) молекул, атомов, ионов внутри одной фазы (гомогенной части системы). *Работа когезии* – затрата энергии на изотермический разрыв тела по сечению, равному единице площади. Так, если при разрыве образуется поверхность в две единицы площади, то работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения на границе с газом: $A_k = 2 \sigma$. Полная работа против сил когезии, приходящаяся на всю площадь разрыва (S), равна: $A_k = 2\sigma S$.

При нанесении капли жидкости на твердую поверхность капля может неограниченно растекаться по поверхности, смачивая ее, частично разливаться по поверхности, образуя с ней угол (а) или сохранять сферическую форму (б). Положение капли зависит от соотношения интенсивности межмолекулярных сил, действующих на поверхности раздела трех контактирующих фаз: твердой (Т), жидкой (Ж) и газообразной (Г).



Когда сумма векторов этих сил будет равна нулю, наступает равновесие, условие которого описывается **уравнением Юнга**:

$$\sigma_{ТГ} = \sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} \cos \theta \quad \cos \theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}}$$

где угол θ (тэта) между твердой поверхностью и касательной в точке соприкосновения трех фаз (со стороны фазы с большей полярностью) – краевой угол смачивания.

Равновесный краевой угол θ является абсолютной мерой смачивания: чем меньше θ , тем лучше смачивание. Косинус краевого угла ($\cos \theta$) показывает степень смачивания: чем больше $\cos \theta$, тем больше степень смачивания.

При $\theta < 90^\circ$, то есть $0 < \cos \theta < 1$, поверхность смачивается данной жидкостью. Если $\theta = 0^\circ$, то $\cos \theta = 1$ наступает полное смачивание (степень смачивания 100%). При $\theta > 90^\circ$, то есть $\cos \theta < 0$, поверхность не смачивается жидкостью.

Мерой растекания служит разность работ адгезии и когезии:

$$S = A_A - A_K = \sigma_1 - (\sigma_2 + \sigma_{1-2}).$$

где S – коэффициент растекания. Если $S > 0$, то жидкость с σ_2 растекается по поверхности с σ_1 **неограниченно**. Такое состояние является неравновесным и к нему неприменимо уравнение Юнга. При $S < 0$ жидкость растекается по поверхности твердого тела или другой жидкости лишь **частично**, смачивая ($\theta < 90^\circ$), или не смачивая поверхность ($\theta > 90^\circ$).

Для того чтобы вычислить работу адгезии по экспериментально измеренным значениям поверхностного натяжения $\sigma_{жг}$ и краевого угла θ , используют объединённое **уравнение Дюпре – Юнга**: $A_A = \sigma_{жг}(1 + \cos \theta)$

Пример 1. Выясните, растекаются ли по воде жидкости: машинное масло и циклоалкан. Плотность жидкостей меньше плотности воды. Если жидкости не растекаются по воде, то вычислите краевой угол смачивания и работу адгезии. Поверхностные натяжения на границе с воздухом: воды $\sigma_B = 72,75$ мДж/м²; масла $\sigma_M = 32,6$ мДж/м²; циклоалкана $\sigma_{Ца} = 27,0$ мДж/м². Межфазные натяжения на границе с водой: масла $\sigma_{B-M} = 29,3$ мДж/м²; циклоалкана $\sigma_{B-Ца} = 52,0$ мДж/м². Взаимной растворимостью воды и жидкостей пренебречь.

Решение. Вычислим коэффициенты растекания:

$S_1 = \sigma_B - (\sigma_M + \sigma_{B-M}) = 72,75 - (32,6 + 29,3) = 10,9$ мДж/м² > 0 – масло растекается по воде.

$S_2 = \sigma_B - (\sigma_{Ца} + \sigma_{B-Ца}) = 72,75 - (27,0 + 52,0) = - 6,3$ мДж/м² < 0 – циклоалкан не растекается по воде.

Вычислим краевой угол по уравнению Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_B - \sigma_{B-Ца}}{\sigma_{Ца}} = \frac{72,75 - 52,0}{27,0} = 0,769$$

Откуда $\theta = 39,7^\circ$ – циклоалкан смачивает поверхность воды.

Работу адгезии рассчитаем по уравнению Дюпре-Юнга:

$$A_A = \sigma_{Ца}(1 + \cos \theta) = 27,0 (1 + 0,769) = 47,763 \text{ мДж/м}^2.$$

Пример 2. Выясните, растекается ли вода по жидкости – «маслу» (нитропроизводное ароматического углеводорода, плотность которого больше

плотности воды). Если вода не растекается по «маслу», то вычислите краевой угол смачивания. Поверхностные натяжения на границе с воздухом: воды $\sigma_B = 72,75 \text{ мДж/м}^2$; «масла» $\sigma_M = 45,0 \text{ мДж/м}^2$; межфазное натяжение «масла» на границе с водой; $\sigma_{B-M} = 29,0 \text{ мДж/м}^2$

Решение. Вычислим коэффициент растекания воды по «маслу».

$\alpha = \sigma_M - (\sigma_B + \sigma_{B-M}) = 45,0 - (72,75 + 29,0) = -56,8 \text{ мДж/м}^2 < 0$ – вода не растекается по «маслу». Вычислим краевой угол по уравнению Юнга:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_M - \sigma_{B-M}}{\sigma_B} = \frac{45,0 - 29,0}{72,75} = 0,220$$

Откуда $\theta = 77,3^\circ$ – вода плохо смачивает поверхность нитропроизводного углеводорода.

Изменение кривизны поверхности ведет к появлению избыточного давления, направленного в сторону той фазы, по отношению к которой поверхность вогнута. Этим объясняет подъем или опускание жидкости в капиллярах с вогнутым или выпуклым мениском соответственно. Разность давлений Δp , возникающая по обе стороны искривлённой поверхности, называется капиллярным давлением, которое для сферической поверхности радиусом r описывается уравнением Лапласа:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}$$

Вследствие существования лапласова давления величина давления насыщенного пара жидкости при данной температуре зависит от формы поверхности. Повышение давления насыщенного пара над мелкими каплями жидкости описывается уравнением Томсона (Кельвина):

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\sigma V_M}{RT_r}$$

где p_0 – давление пара жидкости над плоской поверхностью, p_r – над капельками жидкости радиуса r , V_M – молярный объём жидкости.

Пример 2. Рассчитайте давление насыщенного пара над капельками воды диаметром 10,6 нм при температуре 10,9 °С, если давление пара воды при этой температуре равно 9,8 мм рт. ст., поверхностное натяжение воды – 0,07408 Дж/м². Плотность воды при данной температуре 999,5 кг/м³.

Решение. Воспользуемся уравнением Кельвина, для чего вычислим молярный объём воды и радиус капле:

$$V_M = \frac{M}{\rho} = \frac{0,018(\text{кг/моль})}{999,5(\text{кг/м}^3)} = 1,801 \cdot 10^{-5} (\text{м}^3/\text{моль})$$

Радиус капелек равен $d/2 = 5,3 \cdot 10^{-9}$ м.

$$\ln \frac{p_r}{p_0} = \frac{2\sigma V_M}{RT r} = \frac{2 \cdot 0,07408 \cdot 1,801 \cdot 10^{-5}}{8,314 \cdot 284 \cdot 5,3 \cdot 10^{-9}} = 0,2132$$

$$\frac{p_r}{p_0} = 1,238, \text{ следовательно } p_r = 1,238 \cdot 9,8 = 12,1 \text{ мм рт. ст.}$$

Следствием некомпенсированности поверхностной энергии является адсорбция – самопроизвольное изменение концентрации вещества у поверхности раздела фаз по сравнению с объёмной фазой. Влияние адсорбции на поверхностное натяжение выражается *уравнением Гиббса*:

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad \text{или} \quad \Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$$

где Γ – избыточная адсорбция (избыток числа молей компонента в объёме поверхностного слоя по сравнению с объёмом фазы), c – равновесная концентрация компонента (адсорбата) в объёмной фазе.

Из этого уравнения следует, что если $\Gamma > 0$, т.е. если адсорбат переходит из объёмной фазы в поверхностный слой, производная $d\sigma/dc$ отрицательна и это означает, что адсорбция вызывает снижение поверхностного натяжения (*вещество поверхностно-активно*).

Пример 3. При исследовании поверхностной активности растворов уксусной кислоты при 20 °С установили, что при концентрации 0,1 моль/л

раствор имеет поверхностное натяжение $66,88 \cdot 10^3$ Дж/моль, при 0,5 моль/л – $61,66 \cdot 10^3$ Дж/моль. Найдите величину адсорбции Γ .

Решение. Чтобы найти величину адсорбции, воспользуемся фундаментальным уравнением Гиббса: $\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$

Здесь равновесная концентрация c - полусумма концентраций двух следующих друг за другом растворов: $c = \frac{c_1 + c_2}{2} = \frac{0,1 + 0,5}{2} = 0,3$ моль/л

$$\Gamma = \frac{0,3}{8,314 \cdot 298} \left(\frac{61,66 \cdot 10^3 - 68,88 \cdot 10^3}{0,5 - 0,1} \right) = 1,58 \cdot 10^{-6} \text{ моль/м}^3$$

Не учитывая характеристик поверхностного слоя величину адсорбции можно рассчитать по *уравнению Ловица*:

$$a = \frac{V(c_0 - c)}{S} \quad \text{или} \quad a = \frac{V(c_0 - c)}{m}$$

где a – количество адсорбированного вещества, приходящееся на единицу площади S или массы адсорбента m , V – объем фазы, включающий поверхностный слой; c_0 – начальная концентрация адсорбата в объеме фазы (до адсорбции), c – равновесная концентрация адсорбата.

Пример 4. После адсорбции 0,66 молярной пропионовой кислоты на 1 г угля из раствора объёмом 100 мл, равновесная концентрация оказалась равной 0,54 моль/л. Найти адсорбцию кислоты.

Решение. Для вычисления адсорбции воспользуемся уравнением Ловица:

$$a = \frac{V(c_0 - c)}{m} = \frac{0,1(0,66 - 0,54)}{1} = 0,012 \text{ моль/г.}$$

В случае мономолекулярной адсорбции ПАВ на энергетически однородной поверхности применяют *уравнение Ленгмюра*:

$$a = a_{max} \frac{bp}{1+bp} \text{ или для растворов } a = a_{max} \frac{bc}{1+bc}$$

где a_{∞} - предельная величина адсорбции (ёмкость монослоя), b - константа равновесия адсорбционного процесса.

Пример 4. Определить адсорбцию пропионовой кислоты на угле, если концентрация кислоты в растворе 0,5 моль/л, максимальное насыщение 4,179 моль/л, константа адсорбционного равновесия 7,73 л/моль.

Решение. $a = a_{max} \frac{bc}{1+bc} = 4,179 \cdot \frac{7,73 \cdot 0,5}{1+7,73 \cdot 0,5} = 3,32$ моль/л.

При средних давлениях (концентрациях) адсорбата адсорбция может быть выражена эмпирическим **уравнением Фрейндлиха**:

$$a = \beta \cdot p^{1/n} \text{ или для растворов } a = \beta \cdot c^{1/n}$$

где β и n – эмпирические константы. Постоянная β зависит от природы адсорбента и адсорбата и равна величине адсорбции при единичной равновесной концентрации. Значение адсорбционного показателя $1/n$ лежит в пределах $0,1 \div 1$ и зависит от температуры и природы адсорбата.

Пример 5. Определить графическим способом константы (β и $1/n$) в уравнении изотермы адсорбции Фрейндлиха, если при адсорбции уксусной кислоты на активированном угле были получены данные:

Равновесная концентрация C, моль/л	0,018	0,039	0,062	0,126
Адсорбция a, моль/кг	0,467	0,660	0,801	1,111

Рассчитать величину адсорбции при равновесной концентрации C_x
 $= 0,047$ моль/л

Решение. Для нахождения констант уравнения Фрейндлиха строят график зависимости $\lg a = f(\lg C)$. Для этого логарифмируют исходные данные и строят по ним график.

$\lg C$	- 1,74	- 1,41	- 1,21	- 0,89
$\lg a$	- 0,33	- 0,18	- 0,09	0,05

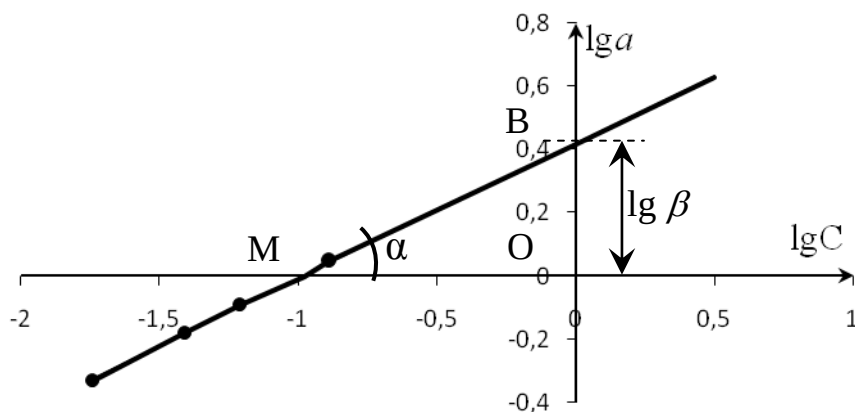


График отсекает от оси ординат отрезок OB равный $\lg \beta = 0,42$;

$\beta = 10^x = 2,63$. По угловому коэффициенту графика находят коэффициент $1/n$.

$$1/n = \operatorname{tg} \alpha = \frac{\hat{A}\hat{I}}{\hat{H}\hat{I}} = \frac{0,42}{0,98} = 0,429$$

Проводят расчет величины адсорбции при C_x по уравнению Фрейндлиха:

$$a = \beta C^{1/n} = 2,63 \cdot 0,047^{0,429} = 0,708 \text{ моль/кг.}$$

Задачи

1. Имеются три жидкости: А, В и С. Плотности жидкостей А и В меньше, а плотность жидкости С больше плотности воды. Используя данные справочной таблицы поверхностного и пограничного натяжения жидкостей, решите следующие задачи.

1) Выясните, растекаются ли жидкости А и В по воде. Если жидкости не растекаются по воде, то вычислите краевой угол смачивания.

2) Выясните, растекается ли вода по жидкости С. Если вода нет, вычислите краевой угол смачивания.

3) Вычислите работу адгезии между жидкостями А, В и водой.

Поверхностное натяжение воды равно $72,75 \text{ мДж/м}^2$. Взаимной растворимостью воды и жидкостей пренебречь.

Вариант	Жидкость		
	А	В	В
1	гексан	октан	дибромэтан
2	гептан	декан	анилин
3	бензол	циклогексан	нитробензол
4	толуол	декалин	хлорбензол
5	декалин	гептан	нитробензол
6	керосин	октан	ацетофенон
7	масло оливковое	декан	хлороформ
8	октан	гептан	анилин
9	декан	бензол	нитробензол
10	циклогексан	гексан	хлорбензол
11	керосин	бензин	дибромэтан
12	тетралин	керосин	хлороформ
13	гептан	циклогексан	ацетофенон
14	толуол	октан	нитробензол
15	октан	бензол	хлорбензол

2. Рассчитайте для заданной температуры давление насыщенного пара над капельками указанной жидкости диаметром d нм. Давление насыщенного пара жидкости при этой температуре равно P_0 мм рт. ст., плотность жидкости – ρ кг/м³, поверхностное натяжение – σ Дж/м².

Вариант	t, °C	d, нм	Вещество	P ₀ , мм рт. ст.	ρ , кг/м ³	σ , Дж/м ²
1	1,8	11,0	Ацетон	74,6	810,5	0,02598
2	2,9	11,4	Гексан	52,9	674,4	0,02025
3	8,0	11,8	Метанол	48,3	802,6	0,02371
4	1,0	12,2	Сероуглерод	132,6	1291,2	0,03529
5	20,6	12,6	Толуол	22,6	868,0	0,02844
6	13,3	13,0	Вода	11,4	999,3	0,07373
7	3,0	13,4	Ацетон	79,4	809,1	0,02583
8	4,1	13,8	Гексан	56,0	673,4	0,02013
9	9,8	14,2	Метанол	53,7	801,1	0,02354
10	1,6	14,6	Сероуглерод	136,3	1290,3	0,03520
11	23,0	15,0	Толуол	25,7	865,8	0,02815
12	15,7	15,4	Вода	13,3	999,0	0,07338
13	4,2	15,8	Ацетон	84,4	807,8	0,02568
14	5,3	16,2	Гексан	59,6	672,4	0,02000
15	11,6	16,6	Метанол	59,6	799,3	0,02337

3. Получены опытные данные по изменению поверхностного натяжения $\sigma \cdot 10^3$ Дж/м² водного раствора ПАВ с ростом концентрации от C_1 до C_2 моль/л при 20°C. Рассчитайте величину адсорбции Γ .

№	1		2		3		4		5	
ПАВ	Пентанол				Гексанол				Гептанол	
C ₁ C ₂	3,98	6,31	1,58	2,51	0,39	1,26	2,51	3,98	0,50	0,80
σ ₁ σ ₂	68,6	67,2	69,9	69,4	70,0	67,9	64,4	60,5	68,2	67,2
№	6		7		8		9		10	
ПАВ	Октанол		Нонанол				Капроновая кислота			
C ₁ C ₂	0,25	0,40	0,01	0,02	0,04	0,05	0,01	0,02	0,03	0,05
σ ₁ σ ₂	66,0	64,2	71,4	70,4	66,0	64,7	60,1	53,0	48,1	38,2
№	11		12		13		14		15	
ПАВ	Себациновая кислота				Пропионовая кислота					
C ₁ C ₂	0,30	0,40	0,74	1,24	0,24	0,55	0,10	0,24	0,95	2,00
σ ₁ σ ₂	63,84	62,33	59,4	57,1	60,00	52,00	65,6	60,0	45,7	38,8

4. Рассчитайте адсорбцию a (моль/г) вещества из раствора при равновесной концентрации C моль/л, если навеску угля массой m г поместили в V мл раствора с концентрацией C_0 моль/л.

Вариант	C_0	C	m , г	V , мл	Вариант	C_0	C	m	V , мл
1	1,29	1,126	2,0	63	9	1,21	1,097	11,6	151
2	1,28	1,238	3,2	74	10	1,17	1,123	74	1,17
3	1,27	1,216	4,4	85	11	1,16	1,100	85	1,16
4	1,26	1,195	5,6	96	12	1,15	1,078	96	1,15
5	1,25	1,174	6,8	107	13	1,14	1,057	107	1,14
6	1,24	1,155	8,0	118	14	1,13	1,037	118	1,13
7	1,23	1,135	9,2	129	15	1,12	1,024	129	1,12
8	1,22	1,116	10,4	140					

5. При адсорбции a моль/г, характеризуемой константой равновесия b , установилась равновесная концентрация C моль/л. Полное насыщение составляет a_∞ , моль/г. Произведите вычисления и определите неизвестные величины.

Вариант	a , моль/г	a_∞ , моль/г	b , л/моль	C , моль/л
1	?	$1,57 \cdot 10^{-3}$	5,8	1,024
2	?	$1,65 \cdot 10^{-3}$	6,2	1,005
3	$1,50 \cdot 10^{-3}$	?	6,6	0,985
4	$1,58 \cdot 10^{-3}$	?	7,0	0,965
5	?	$1,89 \cdot 10^{-3}$	7,4	0,946
6	?	$1,17 \cdot 10^{-3}$	7,8	1,037
7	$1,11 \cdot 10^{-3}$	?	8,2	1,012
8	$1,37 \cdot 10^{-3}$	?	12,2	1,037
9	$1,31 \cdot 10^{-3}$	?	11,8	1,057
10	?	$1,33 \cdot 10^{-3}$	11,4	1,078
11	?	$1,25 \cdot 10^{-3}$	11,0	1,100
12	?	$1,18 \cdot 10^{-3}$	10,6	1,123
13	$1,47 \cdot 10^{-3}$	?	9,0	1,097
14	$1,40 \cdot 10^{-3}$	?	8,6	1,116
15	$1,33 \cdot 10^{-3}$	?	8,2	1,135

6. По данным таблицы графическим способом определите константы в уравнении Фрейндлиха ($1/n$ и β).

Вариант	Вещество	Равновесная концентрация С, моль/л	Равновесное давление Р, Па	Адсорбция а, моль/кг
1	Капроновая кислота на угле	0,62; 1,26; 4,71; 8,82	-	8,01; 11,1; 20,4; 24,8
2	Альгинат натрия на угле	0,08; 0,27; 0,55; 1,20	-	4,6; 8,0; 10,6; 14,6
3	Пектин на угле	0,11; 0,04; 0,08; 0,18	-	0,68; 1,19; 1,58; 2,18
4	Пары метанола на угле	-	5140; 6420; 7700; 9020	8,9; 9,7; 10,5; 11,7
5	Пары метанола на угле	-	1180; 2460; 3740; 5020	7,0; 7,5; 7,8; 8,1
6	Валериановая кислота на угле	0,006; 0,025; 0,053; 0,118	-	0,44; 0,78; 1,04; 1,44
7	Диоксид углерода на угле	-	1000; 4480; 10000; 14400	0,73; 1,52; 2,19; 2,66
8	Диоксид углерода на угле	-	3000; 5000; 7500; 10000	0,36; 0,52; 0,70; 0,80
9	Уксусная кислота на почве	0,009; 0,029; 0,078; 0,224	-	0,60; 1,17; 1,34; 1,90
10	Азот на слюде	-	0,28; 0,61; 1,73; 1,38	0,01500; 0,02375; 0,03525; 0,03850
11	Азот на рутиле	-	6094; 11641; 16984; 21865	0,367; 0,417; 0,467; 0,512
12	Бензол на угле	0,006; 0,025; 0,053; 0,111	-	0,44; 0,78; 1,04; 1,44
13	Метанол на силикагеле	-	1600; 3200; 6400; 7900	0,0025; 0,0035; 0,0048; 0,0063
14	Уксусная кислота на угле	0,018; 0,031; 0,062; 0,126	-	0,467; 0,624; 0,801; 1,110
15	Бензол на непористой саже	-	1,03; 1,29; 1,74; 2,50	0,0157; 0,0194; 0,0255; 0,0351

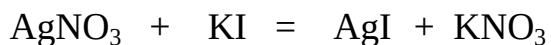
РАЗДЕЛ 8

Коллоидное состояние вещества. Коагуляция

Дисперсными системами называются системы, состоящие из множества частиц различных размеров, распределенных в жидкой, твердой или газообразной среде. Среда, содержащая вещества в раздробленном состоянии, называется *дисперсионной*. Раздробленное вещество есть *дисперсная фаза*. Понятие «дисперсная система» шире, чем понятие «коллоидная система». К коллоидным системам относят дисперсные системы с высокой степенью раздробленности вещества дисперсной фазы. Основными признаками дисперсных систем являются высокая раздробленность (дисперсность) и гетерогенность.

Строение коллоидных частиц лиофобных золей

Мицелла – это структурная коллоидная единица, то есть частица дисперсной фазы, окруженная двойным электрическим слоем. Частицы дисперсной фазы лиофобных золей имеют сложную структуру, которая зависит от условий получения золей.

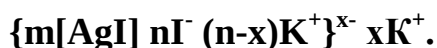


золь

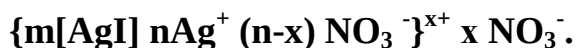
При образовании золя иодида серебра в ходе химической реакции между нитратом серебра и иодидом калия основу коллоидных частиц составят микрокристаллы труднорастворимого AgI, включающие в себя m молекул AgI. Эти микрокристаллы называют *ядром*. Если реакция протекает в присутствии избытка иодида калия, то на поверхности агрегата возникает отрицательно заряженный слой в результате избирательной адсорбции n ионов I^- . Ионы иодида являются *потенциалобразующими (ПОИ)*. Ядро вместе с потенциалобразующими ионами называют *агрегатом*. Под действием электростатических сил к ядру притягивается число n ионов противоположного знака – *противоионов*. В данном случае эту роль выполняют ионы K^+ . Часть противоионов ($n - x$) испытывает действие не только электростатических, но и ван-дерваальсовых сил ядра, поэтому прочно удерживаются около него и

образуют *адсорбционный слой противоионов*. Остальные x противоионов под влиянием теплового движения располагаются в жидкой фазе диффузно и носят название *диффузного слоя*. Все это образование является мицеллой. Мицеллы золей электронейтральны.

Мицелла золя иодида серебра с отрицательно заряженными частицами имеет вид:



Мицелла золя иодида серебра с положительно заряженными частицами имеет вид:



Факторы, вызывающие коагуляцию

Процесс укрупнения частиц (коагуляция) протекает самопроизвольно, так как он ведет к уменьшению удельной поверхности и снижению поверхностной энергии Гиббса. Увеличение размера частиц может идти как за счет коагуляции, так и за счет термической перегонки, или эффекта Кельвина. Этот эффект заключается в том, что вещество из мелких частиц переносится в крупные, у которых химический потенциал меньше. Постепенно мелкие частицы исчезают, а крупные увеличиваются. Коагуляция и изотермическая перегонка вызывают нарушение седиментационной устойчивости и разделение фаз (образование хлопьев, выпадение осадков, расслоение). В концентрированных системах коагуляция может привести к образованию пространственных структур и не сопровождаться разделением фаз. При коагуляции изменяются физико-химические свойства систем: появляется мутность, снижается осмотическое давление, изменяются электрическая проводимость и характер вязкости.

Факторы, вызывающие коагуляцию:

1) изменение температуры (сильное нагревание или охлаждение вплоть до замораживания);

2) механическое воздействие (интенсивное встряхивание, перемешивание, перекачивание по трубам);

3) действие света, различного рода излучений, электрических разрядов.

Но самым важным фактором, вызывающим коагуляцию, является действие электролитов.

Коагуляция под действием электролитов

Коагуляция золь электролитами подчиняется определенным закономерностям.

1. *Порогом коагуляции* называется минимальная концентрация электролита в растворе, вызывающая коагуляцию.

$$\gamma = \frac{V_{эл} \cdot C_{эл}}{V_{эл} + V_z}$$

γ - порог коагуляции (моль/м³ или ммоль/л),

$V_{эл}$ - объём прилитого электролита (м³),

$V_{золь}$ - объём коагулирующего золя (м³),

$C_{эл}$ – молярная концентрация эквивалента электролита (Моль/м³).

Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей способностью электролита*: $P = \frac{1}{\gamma}$.

$$\gamma = \frac{n}{V_{эл}} + V_z$$

n – количество ионов-коагуляторов (моль).

2. Г.Шульце (1882) обнаружил следующую закономерность: коагулирующая способность иона – коагулятора возрастает с увеличением его заряда. М.Гарди (1900) нашел, что заряд коагулирующего иона противоположен заряду коллоидной частицы. Известно *правило Шульце-Гарди*, или *правило значности*: коагулирующим действием обладает тот ион

электролита, который имеет заряд, противоположный заряду гранулы; коагулирующее действие тем сильнее, чем выше заряд иона-коагулятора.

Это правило носит приближенный характер, так как некоторые органические однозарядные основания (катионы морфина) обладают более сильным коагулирующим действием, чем двухзарядные ионы. Органические ионы обладают большей адсорбируемостью и легче входят во внутреннюю часть ДЭС коллоидных частиц.

3. В ряду органических ионов коагулирующее действие возрастает с повышением адсорбционной способности.

В ряду неорганических ионов одинаковой зарядности их коагулирующая активность возрастает с уменьшением гидратации. Это можно объяснить тем, что развитая гидратная оболочка значительно увеличивает общий радиус иона и препятствует его вхождению в адсорбционный слой. Ионы щелочных металлов по их порогам коагуляции располагаются в следующий ряд:

$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$. Для ионов щелочно-земельных металлов лиотропный ряд проявляется не так закономерно:

$\text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Анионы тоже можно расположить в лиотропный ряд: $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$.

4. Ход коагуляции можно подразделить на две стадии: медленную и быструю. При медленной коагуляции изменение концентрации коагулирующего электролита сопровождается резким изменением скорости коагуляции. В области быстрой коагуляции увеличение концентрации коагулирующего электролита не вызывает изменения скорости коагуляции, достигшей своего максимального значения. Кинетика быстрой коагуляции лиофобных коллоидных систем подчиняется теории М. Смолуховского. Теория дает для константы скорости быстрой коагуляции формулу:

$$K_6 = 4kT/3\eta, \text{ где } \eta - \text{вязкость среды.}$$

5. При увеличении концентрации электролита в растворе уменьшается электрокинетический потенциал коллоидных частиц и коагуляция наступает при его определенном значении – *критическом потенциале* (0,03 В).

Пример 1. Для коагуляции 20 мл золя хлорида серебра требуется 1 мл раствора нитрата бария молярной концентрации эквивалента 0,2 моль/л или 0,4 мл раствора хлорида алюминия молярной концентрации эквивалента 0,003 моль/л или 3 мл раствора нитрата аммония молярной концентрации 1 моль/л. Определить пороги коагуляции и заряд частиц золя.

Решение. Пороги коагуляции определяем по уравнению:

$$\gamma = \frac{V_{эл} \cdot C_{эл}}{V_{эл} + V_з}$$

пренебрегая объёмом электролита в знаменателе.

$$\Gamma(\text{Ba}(\text{NO}_3)_2) = 1 \cdot 10^{-6} \cdot 0,2 \cdot 10^{-3} / 20 \cdot 10^{-6} = 10 \text{ моль/м}^3$$

$$\gamma(\text{AlCl}_3) = 0,4 \cdot 10^{-6} \cdot 0,03 \cdot 10^{-3} / 20 \cdot 10^{-6} = 0,6 \text{ моль/м}^3$$

$$\gamma(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 3 \cdot 10^{-6} \cdot 1 \cdot 10^{-3} / 20 \cdot 10^{-6} = 150 \text{ моль/м}^3$$

Разница в порогах коагуляции велика. Если принять во внимание, что анион во всех электролитах одновалентен, то столь большая разница может быть связана только с коагулирующей способностью катионов. Следовательно, гранулы несут отрицательный заряд.

Разность потенциалов между подвижной (диффузной) и неподвижной (адсорбированной) частями двойного электрического слоя называется электрокинетическим потенциалом или ζ – потенциалом.

$$\zeta = \frac{4\pi \cdot U}{H \cdot D} \eta \qquad \xi = \frac{4\pi U l}{E \cdot D} \eta$$

ξ - электрокинетический потенциал (В), η - вязкость дисперсионной среды (Па·с), D - диэлектрическая постоянная, H - градиент внешнего поля (напряжение) (В/см), U – средняя скорость перемещения частиц под действием электрического поля (см/с).

$H = \frac{E}{l}$ E - напряжённость электрического поля (В), l –длина электрофоретической трубки.

Электроосмос – это движение дисперсионной среды относительно частиц дисперсной фазы при наложении электрического поля.

Электрофорез- это перемещение частиц дисперсной фазы относительно дисперсионной среды электрическом поле.

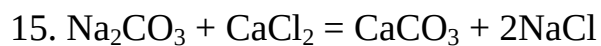
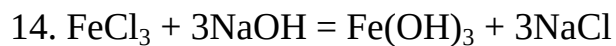
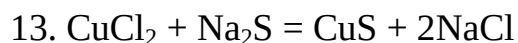
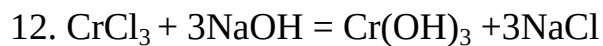
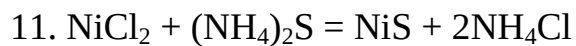
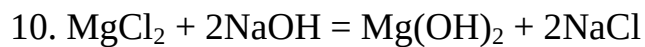
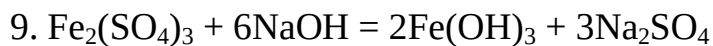
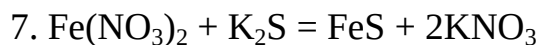
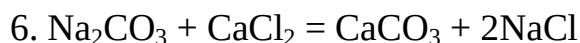
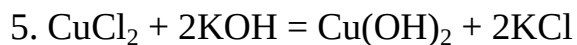
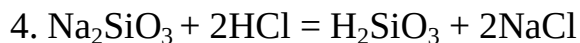
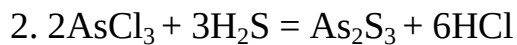
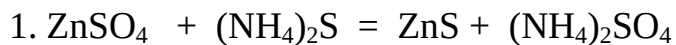
Пример 2. Вычислить величину электрокинетического потенциала гидрозоля трёхсернистого мышьяка, если градиент внешнего поля при электрофорезе составил 3,5 В/см, а скорость перемещения частиц золя равнялась 0,002 см/с. Вязкость воды 0,01 пуаз, диэлектрическая проницаемость 81.

Решение: Величину ξ - потенциала находят по данным электрофореза с использованием формулы $\xi = \frac{4\pi \cdot U}{H \cdot D} \eta$,

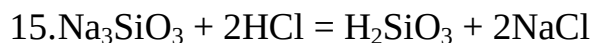
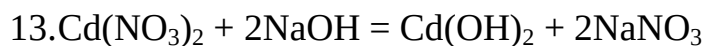
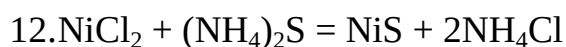
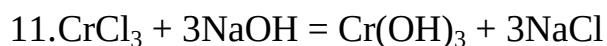
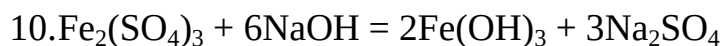
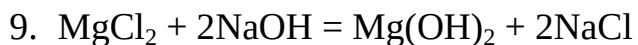
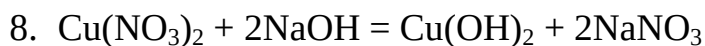
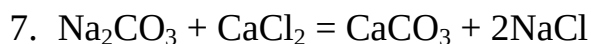
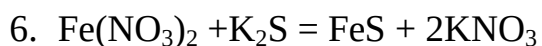
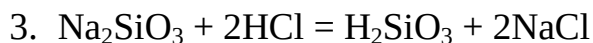
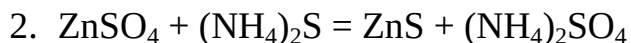
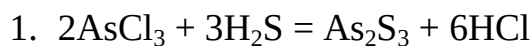
$$\xi = 4 \cdot 3,14 \cdot 0,01 \cdot 0,002 / 3,5 \cdot 81 = 8,86 \cdot 10^{-7} \text{ В.}$$

Задачи:

1. Написать формулу и описать строение мицеллы, образованной реакцией двойного обмена при избытке первого вещества.



2. Написать формулу мицеллы при избытке второго вещества. Какой из электролитов: AlCl_3 , CuSO_4 , Na_3PO_4 имеет наименьший порог коагуляции для данного золя?



3. Используя формулу $\gamma = \frac{V_{эл} \cdot C_{эл}}{V_{эл} + V_{з}}$, определить неизвестные величины:

№	Электролит	$C_{эл.}$ (моль/л)	$V_{эл.}$ (мл)	$V_{золь}$ (мл)	γ (моль/л)
1.	KCl	0,3	1,2	30	?
2.	NaCl	0,04	0,3	20	?
3.	Ca(NO ₃) ₂	0,1	2	?	0,166
4.	Al(NO ₃) ₃	0,01	6,25	10	?
5.	Na ₂ SO ₄	?	2,1	15	0,2
6.	NaNO ₃	0,02	?	10	5,45
7.	KNO ₃	0,005	0,9	16	?
8.	K ₂ SO ₄	0,0025	?	40	2,05
9.	Na ₂ SO ₄	0,01	2,1	?	0,63
10.	CaCl ₂	0,05	4,5	10	?
11.	CaSO ₄	0,02	0,9	?	2,05
12.	Al ₂ (SO ₄) ₃	0,1	1,05	10	?
13.	KBr	0,2	1,25	?	3,25
14.	MgNO ₃	?	0,6	5	5,45
15.	K ₃ PO ₄	0,01	3,25	25	?

4. Определить величину электрокинетического потенциала, используя следующие величины.

№	U (см/с)	H (В/см)	E (В)	D	η (пуаз)	L (м)
1.	$2,5 \cdot 10^{-4}$		200	80	0,01	0,2
2.	$6,6 \cdot 10^{-4}$	3		34	$6,12 \cdot 10^{-3}$	
3.	$9,5 \cdot 10^{-4}$	3		81	0,01	
4.	$3,5 \cdot 10^{-4}$		80	81	0,01	0,245
5.	$3,6 \cdot 10^{-4}$	10		34	10^{-2}	
6.	$6,1 \cdot 10^{-4}$		100	81	$5,1 \cdot 10^{-3}$	0,5
7.	$7,6 \cdot 10^{-4}$	5		25	0.06	
8.	$4,4 \cdot 10^{-4}$		50	40	$6,5 \cdot 10^{-3}$	0,734
9.	$5,7 \cdot 10^{-4}$	15		34	$3,15 \cdot 10^{-3}$	
10.	$7,1 \cdot 10^{-4}$		75	81	0,04	0,62
11.	$8,3 \cdot 10^{-4}$	8		34	$3,1 \cdot 10^{-3}$	
12.	$5,2 \cdot 10^{-4}$		150	20	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,1
13.	$4,9 \cdot 10^{-4}$	20		65	0,05	
14.	$3,8 \cdot 10^{-4}$		120	30	0,01	0,95
15.	$8,6 \cdot 10^{-4}$	12		81	$6,12 \cdot 10^{-3}$	

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Некоторые единицы международной системы (СИ)

Величина	Единица измерения в СИ	Связь с другими единицами
масса	кг	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг}$
молярная масса	кг/моль	$1 \text{ кг/моль} = 10^3 \text{ г/моль}$
объем	м ³	$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ см}^3$
давление	Па	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 0.987 \text{ атм} = 750 \text{ Торр}$
		$1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ Торр}$
		$1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм рт ст} = 133.32 \text{ Па}$
температура	К	$273 \text{ °K} = 1 \text{ °C}$
время	с	$1 \text{ мин} = 60 \text{ сек}$ $1 \text{ ч} = 3600 \text{ сек}$
Энергия, работа, количество теплоты	Дж	$1 \text{ Дж} = 2390 \text{ кал} = 10^{-3} \text{ кДж}$
		$1 \text{ кал} = 4.1868 \text{ Дж}$ $1 \text{ ккал} = 4186.8 \text{ Дж}$
Сила, вес	Ньютон (н)	$1 \text{ н} = 0.101971 \text{ кг}$
мощность	Ватт (Вт)	
Количество электричества	Кулон (Кл)	
Электрическое напряжение, электрический потенциал, ЭДС	Вольт (В)	
плотность	кг/м ³	
Сила электрического тока	Ампер (А)	

Единицы измерения физических величин

В соответствии с ГОСТ 9867-61 с 1 января 1963 года в СССР применяется Международная система единиц (**СИ**).

Наряду с единицами СИ допускается:

1. использовать некоторые внесистемные единицы, производные от них и их сочетания с единицами СИ.
2. использовать единицы, представляющие собой десятичные кратные и дольные от единиц СИ и других единиц, допускаемых к применению.

Величина	Единицы СИ			Единицы, допускаемые к применению	
	Наименование	Обозначение		название и обознач.	значение в единицах СИ
		русское	международное		
Основные единицы					
Длина	метр	м	m	дециметр (дм)	10^{-1} м
				сантиметр (см)	10^{-2} м
				микрометр (мкм)	10^{-6} м
				нанометр (нм)	10^{-9} м
				ангстрем (А°)	10^{-10} м
Масса	килограмм	кг	Kg	грамм (г)	10^{-3} кг
				гамма (γ)	10^{-9} кг
Время	секунда	с	s	минута (мин)	60 с
				час (ч)	3600 с
				сутки (сут)	86400 с
Сила электрического тока	ампер	А	А	миллиампер (мА)	10^{-3} А
Термодинамическая температура Кельвина	кельвин	К	К	шкала Цельсия (°C)	1 К
Сила света	кандела	кд	cd		
Количество вещества	моль	моль	mol		
Некоторые производные единицы					
Площадь	Квадратный метр	м ²	m ²	квадратный сантиметр (см ²)	10^{-4}
Объем, вместимость	кубический метр	м ³	м ³	литр (л)	10^{-3} м ³
				миллилитр (мл)	10^{-6} м ³
				кубический дециметр (дм ³)	10^{-3} м ³
				кубический сантиметр (см ³)	10^{-6} м ³

Скорость	метров в секунду	м/с	m/s		
Плотность	Килограмм на кубический метр	кг/м ³	kg/m ³	грамм на кубический сантиметр (г/см ³)	
Сила, вес	ньютон	Н	N	Килограмм-сила (кгс)	9,80665 Н
				Дина(дин)	10 ⁻⁵ Н
Удельный вес	ньютон на кубический метр	Н/м ³	N/m ³		
Давление	ньютон на квадратный метр	Н/м ²	N/m ²	физическая атмосфера (атм)	1,01325·10 ⁵ Н/м ²
				мм рт. ст. (тор)	133,322 Н/м ²
				Паскаль (Па)	1 Н/м ²
				Бар	105 Н/м ²
Поверхностное натяжение	ньютон на метр	Н/м	N/m		
Работа, энергия	Джоуль	Дж	j	Эрг	10 ⁻⁷ Дж
				термохимическая калория (кал)	4,18400 Дж
				электрон-вольт	1,60219·10 ⁻¹⁹ Дж
Мощность	ватт	Вт	W		
Динамическая вязкость	ньютон · секунда на квадратный метр	Н·с/м ²	N·s/m ²	Пуаз (П)	10 ⁻¹ Н·с/м ²
				Паскаль-секунда (Па·с)	1 Н·с/м ²
Количество электричества, электрический заряд	элект-кулон	Кл	С		
Электрическое напряжение, электрический потенциал Электродвижущая сила	вольт	В	V		
Напряженность электрического поля	вольт на метр	В/м	V/m		

Электрическое сопротивление	Ом	Ом	ω		
Электрическая проводимость	Сименс	См	S		
Колич. Теплоты, термодинамический потенциал	джоуль	Дж	J		
Теплоемкость	джоуль на кельвин	Дж/к	J/K		
Удельная теплоемкость	джоуль на килограмм-кельвин	Дж/кг·К	J/kg·K		
Энтропия	джоуль на кельвин	Дж/К	J/K		

Примечания:

- не следует ставить точку после сокращенной записи названия единиц (правильно: г , см , м);
- значок ° при использовании шкалы температур Кельвина опускается (273 K);
- не следует использовать в названиях единиц окончаний, соответствующих множественному числу.

Приложение 2

Фундаментальные физические постоянные

Величина	Символ	Значение	Размерность
Скорость света в вакууме	c	299 792 458	м·с ⁻¹
Постоянная Планка	h	$6.626\,075 \cdot 10^{-34}$	Дж·с
Число Авогадро	N_a	$6.022\,137 \cdot 10^{23}$	Моль ⁻¹
Константа Больцмана	k	$1.380658 \cdot 10^{-23}$	Дж·К ⁻¹
Газовая постоянная	R	8.314510	Дж·К ⁻¹ · моль ⁻¹
		1.987 216	кал·К ⁻¹ · моль ⁻¹
		0.082 058	л·атм·К ⁻¹ · моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	F	96 485.31	Кл· моль ⁻¹

Приложение 3

Кратные или дольные единицы

10^{12}	тера	Т
10^9	гига	Г
10^6	мега	М
10^3	кило	к
10^2	гекто	г
10^{-1}	деци	Д
10^{-2}	санти	с
10^{-3}	милли	м
10^{-6}	микро	мк
10^{-9}	нано	н

Константы Ван-дер-Ваальса некоторых газов

Название	Формула	a	b
<i>Простые вещества и неорганические соединения</i>			
Азот	N ₂	0,00277	0,001747
Азота(I) оксид	N ₂ O	0,00754	0,001971
Азота(II) оксид	NO	0,00267	0,001245
Аммиак	NH ₃	0,00831	0,001655
Аргон	Ar	0,00268	0,001437
Вода	H ₂ O	0,01089	0,001362
Водород	H ₂	0,00487	0,001188
Водорода бромид	HBr	0,00887	0,001978
Водорода селенид	H ₂ Se	0,01050	0,002070
Водорода сульфид (сероводород)	H ₂ S	0,00883	0,001914
Водорода хлорид	HCl	0,00731	0,001822
Гелий	He	0,000068	0,001058
Диазота тетраоксид	N ₂ O ₄	0,01053	0,001975
Кислород	O ₂	0,00271	0,001421
Криптон	Kr	0,00462	0,001776
Ксенон	Xe	0,00816	0,002279
Неон	Ne	0,000422	0,000763
Радон	Rn	0,01293	0,002770
Ртуть	Hg	0,01613	0,000757
Серы диоксид	SO ₂	0,01338	0,002516
Силан	SiH ₄	0,00861	0,002583
Тетрахлоргерман	GeCl ₄	0,04504	0,006630
Тетрафторсилан	SiF ₄	0,00836	0,002487
Тетрахлорстаннан	SnCl ₄	0,05363	0,007332
Углерода диоксид	CO ₂	0,00716	0,001905
Углерода монооксид	CO	0,00296	0,001779
Углерода дисульфид (сероуглерод)	CS ₂	0,02316	0,003431
Фосфин (фосфан)	PH ₃	0,00923	0,002302
Фосфония хлорид	PH ₄ Cl	0,00808	0,002029
Хлор	Cl ₂	0,01294	0,002510
<i>Органические соединения</i>			
Анилин	C ₆ H ₇ N	0,05282	0,006113
Ацетилен	C ₂ H ₂	0,00875	0,002293
Ацетон	C ₃ H ₆ O	0,02774	0,004437
Ацетонитрил	C ₂ H ₃ N	0,03277	0,005216

Бензол	C_6H_6	0,03588	0,005150
Бромбензол	C_6H_5Br	0,05692	0,006872
Бутан	C_4H_{10}	0,02884	0,005472
Бутан-1-ол	$C_4H_{10}O$	0,03394	0,005103
Бутиронитрил	C_4H_7N	0,05125	0,007126
Гексан	C_6H_{14}	0,04928	0,007850
Гептан	C_7H_{16}	0,06280	0,011850
<i>N,N</i> -Диметиланилин	$C_8H_{11}N$	0,02069	0,003826
<i>N,N</i> -Диметилметанамин (триметиламин)	C_3H_9N	0,02594	0,004841
Диметиловый эфир	C_2H_6O	0,02381	0,004369
Диэтиловый эфир	$C_4H_{10}O$	0,03464	0,006002
<i>N,N</i> -Диэтилэтанамин (триэтиламин)	$C_6H_{15}N$	0,05415	0,008176
Изобутан	C_4H_{10}	0,02564	0,005098
Изобутилацетат	$C_6H_{12}O_2$	0,05680	0,008185
Иодбензол	C_6H_5I	0,06592	0,007395
<i>m</i> -Крезол	C_7H_8O	0,6592	0,007395
Метан	CH_4	0,00449	0,001910
Метанамин (метиламин)	CH_5N	0,01421	0,002675
Метанол	CH_4O	0,02998	0,002992
Метантиол	CH_4S	0,02564	0,004113
Метилацетат	$C_3H_6O_2$	0,03047	0,004870
2-Метилбутан (изопентан)	C_5H_{12}	0,03651	0,006409
Метилбутират	$C_5H_{10}O_2$	0,05083	0,007407
Метилизобутират	$C_5H_{10}O_2$	0,004883	0,007308
<i>N</i> -Метилметанамин (диметиламин)	C_2H_7N	0,02069	0,003826
Метилпропионат	$C_4H_8O_2$	0,04027	0,006145
Метилформиат	$C_2H_4O_2$	0,02266	0,003764
Нафталин	$C_{10}H_8$	0,07923	0,008648
Оксалонитрил (дициан)	C_2N_2	0,01528	0,003081
Октан	C_8H_{18}	0,07440	0,010570
Пентан	C_5H_{12}	0,03788	0,006516
Пентилформиат	$C_6H_{12}O_2$	0,05496	0,007724
Пропан	C_3H_8	0,001727	0,003693
Пропан-1-амин (пропиламин)	C_3H_9N	0,02988	0,004865
Пропан-1-ол	C_3H_8O	0,02395	0,03753
Пропан-2-ол	C_3H_8O	0,02747	0,004377
Пропен	C_3H_6	0,01670	0,003693
Пропилацетат	$C_5H_{10}O_2$	0,05144	0,007577
<i>N</i> -Пропилпропан-1-амин(дипропиламин)	$C_6H_{15}N$	0,05524	0,008124
Пропилформиат	$C_4H_8O_2$	0,04086	0,006144

Пропионовая кислота	$C_3H_6O_2$	0,04008	0,005297
Пропиононитрил	C_3H_5N	0,03277	0,004750
Тетрахлорметан	CCl_4	0,03892	0,005661
Тиофен	C_4H_4S	0,04130	0,005670
Толуол	C_7H_8	0,04795	0,006533
Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	0,03505	0,004767
Уксусный ангидрид	$C_4H_6O_3$	0,03967	0,005639
Фторбензол	C_6H_5F	0,03972	0,005742
Хлорбензол	C_6H_5Cl	0,05068	0,006485
Хлорметан	CH_3Cl	0,01489	0,002894
Хлороформ	$CHCl_3$	0,03023	0,004562
1-Хлорпропан	C_3H_7Cl	0,03170	0,005098
Хлорэтан	C_2H_5Cl	0,02174	0,003862
Циклогексан	C_6H_{12}	0,04347	0,006359
Этан	C_2H_6	0,01074	0,002848
Этанамин (этиламин)	C_2H_7N	0,02113	0,003754
Этанол	C_2H_6O	0,02395	0,03753
Этилацетат	$C_4H_8O_2$	0,04776	0,006303
Этилбутират	$C_6H_{12}O_2$	0,05993	0,008567
Этилен	C_2H_4	0,00891	0,002551
Этилизобутират	$C_6H_{12}O_2$	0,05754	0,008410
Этилпропионат	$C_5H_{10}O_2$	0,04861	0,007209
Этилформиат	$C_3H_6O_2$	0,02949	0,004714
N-Этилэтанамин (диэтиламин)	$C_4H_{11}N$	0,03816	0,006216
Название	Формула	a	b

Газ	$a, \frac{атм \cdot л^2}{моль}$	$b, \frac{л}{моль}$	$P_{кр.}, \frac{л}{моль}$	$V_{кр.}, \frac{л}{моль}$	$T_{кр.}, K$
H ₂	0,244	0.0266	12,8	0,0650	33,3
N ₂	1,39	0,391	33,5	0,090	126,1
O ₂	1,36	0,0318	49,7	0,0744	154,4
CO ₂	3,59	0,0427	73,0	0,0957	304,2
NH ₃	4,17	0,0371	111,5	0,0724	405,6
CH ₄	2,25	0,0428	45,6	0,0988	190,2
H ₂ O	5,46	0,0305	219,5	0,0450	647,6
He	0,034	0,0237	2,26	0,0576	5,3

Стандартные электродные потенциалы φ^0 в водных растворах при 25°C

Электрод	Электродная реакция	E^0 , В
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3.045
K^+/K	$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2.925
Ba^{2+}/Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2.906
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2.866
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2.714
La^{3+}/La	$\text{La}^{3+} + 3e = \text{La}$	-2.522
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2.363
Be^{2+}/Be	$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1.847
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1.662
Ti^{2+}/Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-1.628
Zr^{4+}/Zr	$\text{Zr}^{4+} + 4e = \text{Zr}$	-1.529
V^{2+}/V	$\text{V}^{2+} + 2e = \text{V}$	-1.186
Mn^{2+}/Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1.180
$\text{WO}_4^{2-}/\text{W}$	$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{W} + 8\text{OH}^-$	-1.05
Se^{2-}/Se	$\text{Se} + 2e = \text{Se}^{2-}$	-0.77
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0.763
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0.744
Ga^{3+}/Ga	$\text{Ga}^{3+} + 3e = \text{Ga}$	-0.529
S^{2-}/S	$\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$	-0.51
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0.440
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0.408
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0.403
$\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$	-0.369
Tl^+/Tl	$\text{Tl}^+ + e = \text{Tl}$	-0.3363
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0.277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0.250
Mo^{3+}/Mo	$\text{Mo}^{3+} + 3e = \text{Mo}$	-0.20
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0.136
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0.126
$\text{Ti}^{4+}, \text{Ti}^{3+}/\text{Pt}$	$\text{Ti}^{4+} + e = \text{Ti}^{3+}$	-0.04
$\text{D}^+/\text{D}_2, \text{Pt}$	$\text{D}^+ + e = \frac{1}{2} \text{D}_2$	-0.0034
$\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}^+ + e = \frac{1}{2} \text{H}_2$	0.000
Ge^{2+}/Ge	$\text{Ge}^{2+} + 2e = \text{Ge}$	+0.01

$\text{Br}^-/\text{AgBr}/\text{Ag}$	$\text{AgBr} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0.0732
$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	+0.15
$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+/\text{Pt}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{e} = \text{Cu}^+$	+0.153
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	+0.337
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Pt}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0.36
$\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Pt}$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = 2\text{OH}^-$	+0.401
Cu^+/Cu	$\text{Cu}^+ + \text{e} = \text{Cu}$	+0.521
$\text{J}/\text{J}_2, \text{Pt}$	$\text{J}_2 + 2\text{e} = 2\text{J}^-$	+0.5355
Te^{4+}/Te	$\text{Te}^{4+} + 4\text{e} = \text{Te}$	+0.56
$\text{MnO}_4^-, \text{MnO}_4^{2-}/\text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	+0.564
Rh^{2+}/Rh	Rh^{2+}/Rh	+0.60
$\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} = 2\text{Hg}$	+0.788
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$	+0.7991
Hg^{2+}/Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}$	+0.854
$\text{Hg}^{2+}, \text{Hg}^+/\text{Pt}$	$\text{Hg}^{2+} + \text{e} = \text{Hg}^+$	+0.91
Pd^{2+}/Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pd}$	+0.987
$\text{Br}^-/\text{Br}_2, \text{Pt}$	$\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Br}^-$	+1.0652
Pt^{2+}/Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pt}$	+1.2
$\text{Mn}^{2+}, \text{H}^+/\text{MnO}_2, \text{Pt}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+/\text{Pt}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{Tl}^{3+}, \text{Tl}^+/\text{Pt}$	$\text{Tl}^{3+} + 2\text{e} = \text{Tl}^+$	+1.25
$\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	+1.3595
$\text{Pb}^{2+}, \text{H}^+/\text{PbO}_2, \text{Pt}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.455
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} = \text{Au}$	+1.498
$\text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{MnO}_2, \text{Pt}$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.695
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}/\text{Pt}$	$\text{Ce}^{4+} + \text{e} = \text{Ce}^{3+}$	+1.61
$\text{SO}_4^{2-}, \text{H}^+/\text{PbSO}_4, \text{PbO}_2, \text{Pb}$	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.682
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + \text{e} = \text{Au}$	+1.691
$\text{H}/\text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}_2 + 2\text{e} = 2\text{H}^-$	+2.2
$\text{F}^-/\text{F}_2, \text{Pt}$	$\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$	+2.87

Термодинамические свойства неорганических веществ

Название вещества (формула)	Стандартная теплота образования, кДж/моль	Энтропия, Дж/К·моль	Энергия Гиббса, кДж/моль	Молярная теплоемкость, Дж/моль·К
Ag (s)	0	0	42.55	25.351
Ag ⁺ (aq)	+105.58	+77.11	72.68	21.8
Al (s)	0	0	28.33	24.35
Al ³⁺ (aq)	-531	-485	-321.7	
Ba (s)	0	0	62.8	28.07
Ba ²⁺ (aq)	-537.64	-560.77	9.6	
Br ₂ (l)	0	0	152.23	75.689
Br ₂ (g)		+30.907	+3.110	245.46
Br ⁻ (aq)	-121.55	-103.96	82.4	-141.8
HBr (g)	-36.40 -53.45	198.70	29.142	
C (s, графит)	0	0	5.740	8.527
C (s, алмаз)	+1.895	+2.900	2.377	6.113
C (g)	+716.68	+671.26	158.10	20.838
CO (g)	-110.53	-137.17	197.67	29.14
CO ₂ (g)	-393.51	-394.36	213.74	37.11
HCO ₃ ⁻ (aq)	-691.99	-586.77	91.2	
CO ₃ ²⁻ (aq)	-677.14	-527.81	-56.9	
Ca (s)	0	0	41.42	25.31
Ca ²⁺ (aq)	-542.83	-553.58	-53.1	
CaO (s)	-635.09	-604.03	39.75	42.80
CaCO ₃ (s, кальцит)	-1206.9	-1128.8	92.9	81.88
CaCO ₃ (s, арагонит)	-1207.1	-1127.8	88.7	81.25
Cl ₂ (g)	0	0	223.07	33.91
Cl (g)	+121.68	+105.68	165.20	21.84
Cl ⁻ (aq)	-167.16	-131.23	56.5	-136.4
HCl (g)	-92.31	-95.30	186.91	29.12
Cu (s)	0	0	33.150	24.44

Cu^+ (aq)	+71.67	+49.98	40.6	
Cu^{2+} (aq)	+64.77	+65.49	-99.6	
F_2 (g)	0	0	202.78	31.30
F (g)	+78.99	+61.91	158.75	22.74
F^- (aq)		-332.63	-278.79	-13.8
HF (g)	-271.1	-273.2	173.78	29.13
Fe (s)	0	0	27.28	25.10
Fe^{2+} (aq)	-89.1	-78.90	-137.7	
Fe^{3+} (aq)	-48.5	-4.7	-315.9	
Fe_3O_4 (s, магнетит)	-1118.4	-1015.4	146.4	143.43
Fe_2O_3 (s, гематит)	-824.2	-742.2	87.40	103.85
H_2 (g)	0	0	130.684	28.824
H (g)	+217.97	+203.25	114.71	20.784
H^+ (aq)	0	0	0	0
H_2O (l)	-285.83	-237.13	69.91	75.291
H_2O (g)	-241.82	-228.57	188.83	33.58
Hg (l)	0	0	76.02	27.983
Hg^{2+} (aq)	+171.1	+164.40	-32.2	
Hg_2^{2+} (aq)	+172.4	+153.52	84.5	
I_2 (s)	0	0	116.135	54.44
I_2 (g)	+62.44	+19.33	260.69	36.90
I (g)	+106.84	+70.25	180.79	20.786
I^- (aq)	-55.19	-51.57	111.3	-142.3
HI (g)	+26.48	+1.70	206.59	29.158
K (s)	0	0	64.18	29.58
K^+ (aq)	-252.38	-283.27	102.5	21.8
KOH (s)	-424.76	-379.08	78.9	64.9
Mg (s)	0	0	32.68	24.89
Mg^{2+} (aq)	-466.85	-454.8	-138.1	
MgO (s)	-601.70	-569.43	26.94	37.15
MgCO_3 (s)	-1095.8	-1012.1	65.7	75.52
N_2 (g)	0	0	191.61	29.125
N (g)	+472.70	+455.56	153.30	20.786
NO (g)	+90.25	+86.55	210.76	29.844

NO ₂ (g)	+33.18	+51.31	240.06	37.20
N ₂ O ₅ (s)	-43.1	+113.9	178.2	143.1
HNO ₃ (l)	-174.10	-80.71	155.60	109.87
NO ₃ ⁻ (aq)	-205.0	-108.74	146.4	-86.6
NH ₃ (g)	-46.11	-16.45	192.45	35.06
NH ₄ ⁺ (aq)	-132.51	-79.31	113.4	79.9
Na (s)	0	0	51.21	28.24
Na ⁺ (aq)	-240.12	-261.91	59.0	46.4
NaOH (s)	-425.61	-379.49	64.46	59.54
O ₂ (g)	0	0	205.138	29.355
O ₃ (g)	+142.7	+163.2	238.93	39.20
O (g)	+249.17	+231.73	161.06	21.912
OH ⁻ (aq)	-229.99	-157.24	-10.75	-148.5
P (s, белый)	0	0	41.09	23.840
PH ₃ (g)	+5.4	+13.4	210.23	37.11
H ₃ PO ₄ (s)	-1279.0	-1119.1	110.50	106.06
PO ₄ ³⁻ (aq)	-1277.4	-1018.7	-222	
P ₄ O ₁₀ (s)	-2984.0	-2697.0	228.86	211.71
S (s, ромбич.)	0	0	31.80	22.64
S (s, моноклин.)	+0.33	+0.1	32.6	23.6
S ₂ ⁻ (aq)	+33.1	+85.8	-14.6	
SO ₂ (g)	-296.83	-300.19	248.22	39.87
SO ₃ (g)	-395.72	-371.06	256.76	50.67
H ₂ SO ₄ (l)	-813.99	-690.00	156.90	138.9
SO ₄ ²⁻ (aq)	-909.27	-744.53	20.1	-293
HSO ₄ ⁻ (aq)	-887.34	-755.91	131.8	-84
H ₂ S (g)	-20.63	-33.56	205.79	34.23
HS ⁻ (aq)	-17.6	+12.08	62.08	
Zn (s)	0	0	41.63	25.40
Zn ²⁺ (aq)	-153.89	-147.06	-112.1	46
ZnO (s)	-348.28	-318.30	43.64	40.25

Термодинамические свойства органических веществ

Название вещества (формула)	Стандартная теплота образования, кДж/моль	Энтропия, Дж/К·моль	Энергия Гиббса, кДж/моль	Молярная теплоемкость, Дж/моль·К
CH ₄ (g)	-74.81	-50.72	186.26	35.31
C ₂ H ₂ (g)	+226.73	+209.20	200.94	43.93
C ₂ H ₄ (g)	+52.26	+68.15	219.56	43.56
C ₂ H ₆ (g)	-84.68	-32.82	229.60	52.63
C ₃ H ₈ (g), пропен	+20.42	+62.78	267.05	63.89
C ₃ H ₆ (g), циклопропан	+53.30	+104.45	237.55	55.94
C ₃ H ₈ (g), пропан	-103.85	-23.49	269.91	73.5
C ₄ H ₈ (g), 1- бутен	-0.13	+71.39	305.71	85.65
C ₄ H ₈ (g), <i>цис</i> -2- бутен	-6.99	+65.95	300.94	78.91
C ₄ H ₈ (g), <i>транс</i> -2-бутен	-11.17	+63.06	296.59	87.82
C ₄ H ₁₀ (g), бутан	-126.15	-17.03	310.23	97.45
C ₅ H ₁₂ (g), пентан	-146.44	-8.20	348.40	120.2
C ₆ H ₆ (g)	+82.93	+129.72	269.31	81.67
C ₆ H ₆ (l)	+49.0	+124.3	173.3	136.1
C ₆ H ₁₂ (g), циклогексан	-123.14	+31.91	298.35	106.27
C ₆ H ₁₄ (g), гексан	-167.19	-0.07	388.51	143.09
C ₆ H ₅ CH ₃ (g), толуол	+50.0	+122.10	320.77	103.64
C ₈ H ₈ (g), стирол	+147.22	+213.89	345.21	122.09
C ₈ H ₁₀ (g), этилбензол	-29.79	+130.70	360.56	128.41

C_8H_{18} (g), октан	-208.45	+16.64	466.84	188.87
$C_{10}H_8$ (s), нафталин	+78.53			
CH_3OH (l)	-238.66	-166.27	126.8	81.6
CH_3OH (g)	-200.66	-161.96	239.81	43.89
C_2H_5OH (l)	-277.69	-174.78	160.7	111.46
C_2H_5OH (g)	-235.10	-168.49	282.70	65.44
C_2H_5OH (s)	-164.85	-50.21	144.01	134.70
$HCOOH$ (l)	-424.72	-361.35	128.95	99.04
CH_3COOH (l)	-484.5	-389.9	159.8	124.3
$CH_3CO_2^-$ (aq)	-486.01	-369.31	86.6	-6.3
C_6H_5COOH (s)	-385.1	-245.3	167.6	146.8
$HCHO$ (g)	-115.90	-109.94	218.77	35.40
CH_3CHO (g)	-166.19	-128.86	250.3	57.3
CH_3COCH_3 (g)	-217.57	-153.05	294.93	74.90
$C_6H_{12}O_6$ (s), α - D-глюкоза	-1274.45	-910.56	212.13	218.87
$C_6H_{12}O_6$ (s), β - D-глюкоза	-1268.05	-908.89	228.03	
$C_{12}H_{22}O_{11}$ (s), сахароза	-2222.12	-1544.70	360.24	425.00
$CO(NH_2)_2$ (s), мочевина	-333.51	-197.33	104.60	93.14
CH_3NH_2 (g)	-22.97	+32.16	243.41	53.1
$C_6H_5NH_2$ (g)	+86.86	+166.67	319.20	108.40

Приложение 7

Стандартные энтальпии плавления и испарения при температуре фазового перехода, кДж·моль⁻¹

Вещество	$T_{пл}, K$	$\Delta_{пл} H^\circ$	$T_{кип}, K$	$\Delta_{исп} H^\circ$
<i>Простые вещества</i>				
Aq	1234	11.30	2436	250.6
Ar	83.81	1.188	87.29	6.506
Br ₂	265.9	10.57	332.4	29.45
Cd	594.2	6.23	1039.7	99.6
Cl ₂	172.1	6.41	239.1	20.41
F ₂	53.6	0.51	85.0	6.54
H ₂	13.96	0.117	20.38	0.916
He	3.5	0.0072	4.22	0.084
Hq	234.3	2.292	629.7	59.30
I ₂	386.8	15.52	458.4	41.80
N ₂	63.15	0.719	77.35	5.586
Na	371.0	2.601	1156	90.1
O ₂	54.36	0.444	90.18	6.820
S	119.3	1.72	717.6	9.2
Xe	161	2.30	165	12.6
<i>Неорганические соединения</i>				
CCL ₄	250.3	2.47	349.9	30.00
CO ₂	217.0	8.33	194.6	25.23
CS ₂	161.2	4.39	319.4	26.74
H ₂ O	273.15	6.008	373.15	40.66
H ₂ SO ₄	283.5	2.56		
H ₂ S	187.6	2.377	212.8	18.67
NaCl	1074	28.2	1763	138
NH ₃	195.4	5.652	239.7	23.35
<i>Органические соединения</i>				
CH ₄	90.68	0.941	111.7	8.18
C ₂ H ₆	89.85	2.86	184.6	14.7
C ₆ H ₆	278.61	10.59	353.2	30.8
C ₇ H ₈	178.2	6.62	383.8	37.9
CH ₃ OH	175.2	3.16	337.2	38.45
C ₂ H ₅ OH	159	5.02	352	42.3
C ₃ H ₆ O	177.8	5.69	329.4	29.67

Приложение 8

Поверхностное натяжение воды при различных температурах

t, °C	σ , мДж/м ²	t, °C	σ , мДж/м ²
10	74.22	24	72.13
12	73.93	26	71.82
14	73.64	28	71.50
16	73.34	30	71.18

Поверхностное натяжение органических жидкостей при 20 °C

жидкость	σ , мДж/м ²	жидкость	σ , мДж/м ²
этанол	22.4	тетрахлорид углерода	27.0
гексан	18.4	уксусная кислота	27.6
толуол	28.5	хлорбензол	33.3
хлороформ	27.3	ацетон	24.0

Поверхностное и пограничное натяжение жидкостей при 20°C

Жидкость	Поверхностное натяжение на границе с воздухом, мДж/м ²	Пограничное натяжение на границе с водой, мДж/м ²
Гексан	18,41	50,96
Гептан	20,29	51,0
Октан	21,78	51,05
Декан	23,9	51,24
Циклогексан	27,3	51,0
Бензол	28,9	35,0
Толуол	28,5	35,7
Декалин	29,9	51,7
Тетралин	36,3	38,8
Аналин	43,7	4,8
Ацетофенон	38,0	12,08
Бензин	24,0	48,0
Дибромэтан	37,5	37,2
Керосин	26,6	48,3
Масло оливковое	33,0	18,2
Нитробензол	42,5	26,0

Хлорбензол	33,2	38,0
Хлороформ	27,14	31,5
Спирт бутиловый	24,6	1,8
Спирт изоамиловый	24,0	5,4
Спирт октиловый	27,5	8,7

Приложение 9

Криоскопические и эбулиоскопические постоянные

Растворитель	K ($K \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$)	E ($K \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$)
Уксусная кислота	3.90	3.07
Бензол	5.12	2.53
Камфара	40	
CS ₂	3.8	2.37
CCl ₄	30	4.95
Нафталин	6.94	5.8
Фенол	7.27	3.04
Вода	1.86	0.51

Приложение 10

Классификация электролитов в водных растворах

Электролиты	Сильные электролиты ($K > 10^{-2}$)	Слабые электролиты и электролиты средней силы ($K < 10^{-2}$)
Основания	LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, TlOH, Ba(OH) ₂ , Sr(OH) ₂ , Ca(OH) ₂	Все остальные, например: Cu(OH) ₂ , Mg(OH) ₂ , Fe(OH) ₂ , Cd(OH) ₂ , Ni(OH) ₂ , NH ₄ OH и др.
Кислоты	HCl, HNO ₃ , HI, HBr, HClO ₄ , HClO ₃ , HMnO ₄ , HIO ₃ , HBrO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ SeO ₄ , HMnO ₄ , H ₂ CrO ₄ , H ₂ Cr ₂ O ₇	HF, HCN, H ₂ Te, H ₂ S, H ₂ Se, HClO ₂ , HClO, HIO, HBrO, HNO ₂ , HIO ₃ , CH ₃ COOH, H ₂ CO ₃ , H ₂ C ₂ O ₄ , H ₂ SeO ₃ , H ₂ TeO ₃ , H ₂ SO ₃ , H ₃ PO ₄ , H ₃ PO ₃ , H ₃ AsO ₄ , H ₃ BO ₃ , и др.
Амфолиты (амфотерные гидроксиды)	□	H ₂ O, Zn(OH) ₂ , Be(OH) ₂ , Sn(OH) ₂ , Pb(OH) ₂ , Al(OH) ₃ , Ga(OH) ₃ , Cr(OH) ₃ , Fe(OH) ₃ , Sn(OH) ₄ , Pb(OH) ₄ , Ti(OH) ₄ , Mn(OH) ₄ и др.
Соли	Почти все средние (нормальные), кислые и основные соли	HgCl ₂ , Fe(SCN) ₃ и др.

Приложение 11

Предельные подвижности λ_i^0 ионовв водном растворе при 25°C, Ом⁻¹·см²·г-экв⁻¹

катионы	λ_i^0	анионы	λ_i^0
H ⁺	349.8	OH ⁻	198.3
Li ⁺	36.68	F ⁻	55.4
Na ⁺	50.10	Cl ⁻	76.35
K ⁺	73.50	Br ⁻	78.14
Rb ⁺	77.81	I ⁻	78.84
Ag ⁺	61.90	ClO ₃ ⁻	64.6
NH ₄ ⁺	73.55	ClO ₄ ⁻	67.36
N(CH ₃) ₄	44.92	BrO ₃ ⁻	55.74
$\frac{1}{2}$ Mg ²⁺	53.05	CN ⁻	78
$\frac{1}{2}$ Ca ²⁺	59.50	NO ₃ ⁻	71.46
$\frac{1}{2}$ Ba ²⁺	63.63	CH ₃ COO ⁻	40.90
$\frac{1}{2}$ Zn ²⁺	56.6	$\frac{1}{2}$ SO ₄ ²⁻	80.02
$\frac{1}{2}$ Cd ²⁺	54	H ₂ PO ₄ ⁻	36
$\frac{1}{3}$ Al ³⁺	63	C ₆ H ₅ COO ⁻	35.8

Приложение 12

Коэффициенты активности различных ионов

Ионы	Значение коэффициента активности при ионной силе I							
	0.0005	0.001	0.0025	0.005	0.01	0.025	0.05	0.1
H ⁺	0.975	0.967	0.950	0.933	0.914	0.88	0.86	0.83
NH ₃ ⁺ , Ag ⁺	0.975	0.964	0.945	0.924	0.898	0.85	0.80	0.75
K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₃ ⁻	0.975	0.964	0.945	0.925	0.899	0.85	0.805	0.755
OH ⁻ , F ⁻ , HS ⁻ , BrO ₃ ⁻ , SCN ⁻	0.975	0.964	0.946	0.926	0.900	0.855	0.81	0.76
Na ⁺ , HCO ₃ ⁻	0.975	0.964	0.947	0.928	0.902	0.86	0.82	0.775
Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻	0.903	0.867	0.803	0.740	0.660	0.545	0.445	0.355
Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻	0.903	0.868	0.805	0.742	0.665	0.55	0.455	0.37
Sr ²⁺ , Ba ²⁺ ,	0.903	0.868	0.805	0.744	0.64	0.555	0.465	0.38

$\text{Cd}^{2+}, \text{S}^{2-}$								
$\text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+},$ $\text{Zn}^{2+}, \text{Sn}^{2+},$ $\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+},$ $\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	0.905	0.870	0.809	0.749	0.675	0.57	0.485	0.405
$\text{Mg}^{2+}, \text{Be}^{2+}$	0.906	0.872	0.813	0.755	0.69	0.595	0.52	0.45
PO_4^{3-}	0.796	0.725	0.612	0.505	0.395	0.25	0.16	0.095
$\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+},$ $\text{Cr}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$	0.802	0.738	0.632	0.54	0.445	0.325	0.245	0.18
HCOO^-	0.975	0.964	0.964	0.926	0.900	0.855	0.81	0.76
$\text{CH}_3\text{COO}^-,$ $\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	0.975	0.964	0.947	0.928	0.902	0.86	0.82	0.775

Приложение 13

Формулы пересчета одних способов выражения состава растворов на основании других

Принятые обозначения:

M_B – молярная масса растворенного вещества В, г/моль;

$Z = \frac{M_B}{M_3}$ – число эквивалентности растворенного вещества В;

ρ – плотность раствора, г/см³ (мл)

Способ выражения состава раствора вещества В	ω	M	N	m
Массовая доля, процентная, % $\omega =$	ω	$\frac{MM_B}{10\rho}$	$\frac{NM_B}{10\rho Z}$	$\frac{100mM_B}{1000 + mM_B}$
Молярная концентрация (молярность), моль/л $M =$	$\frac{10\omega\rho}{M_B}$	M	$\frac{N}{Z}$	$\frac{1000m\rho}{1000 + mM_B}$
Молярная концентрация эквивалентов (нормальность), моль экв/л $N =$	$\frac{10\omega\rho Z}{M_B}$	$M \cdot Z$	N	$\frac{1000m\rho Z}{1000 + mM_B}$
Моляльная концентрация (моляльность), моль/кг $m =$	$\frac{1000\omega}{(100 - \omega)M_B}$	$\frac{1000M}{1000\rho - MM_B}$	$\frac{1000N}{1000\rho Z - NM_B}$	m

Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева										VII		VIII							
		I		II		III		IV		V		VI		(H)		He			
		H 1,00794 водород		Be 9,01218 бериллий		B 10,811 бор		C 12,011 углерод		N 14,0067 азот		O 15,9994 кислород		F 18,998403 фтор		Ne 20,179 неон			
3		Na 22,98977 натрий		Mg 24,305 магний		Al 26,98154 алюминий		Si 28,0855 кремний		P 30,97376 фосфор		S 32,066 сера		Cl 35,453 хлор		Ar 39,948 аргон			
4		K 39,0983 калий		Ca 40,078 кальций		Sc 44,95591 скандий		Ti 47,88 титан		V 50,9415 ванадий		Cr 51,9961 хром		Mn 54,9380 марганец		Fe 55,847 железо			
5		Cu 63,546 медь		Zn 65,39 цинк		Ga 69,723 галлий		Ge 72,59 германий		As 74,9216 мышьяк		Se 78,96 селен		Br 79,904 бром		Kr 83,80 криптон			
6		Rb 85,4678 рубидий		Sr 87,62 стронций		Y 88,9059 иттрий		Zr 91,224 цирконий		Nb 92,9064 ниобий		Mo 95,94 молибден		Tc [98] технеций		Ru 101,07 рутений			
7		Ag 107,8682 серебро		Cd 112,41 кадмий		In 114,82 индий		Sn 118,710 олово		Sb 121,75 сурьма		Te 127,60 теллур		I 126,9045 йод		Xe 131,29 ксенон			
8		Cs 132,9054 цезий		Ba 137,33 барий		La* 138,9055 лантан		Hf 178,49 гафний		Ta 180,9479 тантал		W 183,85 вольфрам		Re 186,207 рений		Os 190,2 осмий			
9		Au 196,9665 золото		Hg 200,59 ртуть		Tl 204,383 таллий		Pb 207,2 свинец		Bi 208,9804 висмут		Po [209] полоний		At [210] астат		Rn [222] радон			
10		Fr [223] франций		Ra [226] радий		Ac** [227] актиний		Rf [261] резерфордий		Db [262] дубний		Sg [263] сигборгий		Bh [262] борий		Hs [265] гасий			
11		Rg [272] ренгений		Uub [285] унубий		Uut [] унунтрий		Uuq [287] унунквадий		Uup [] унунпентий		Uuh [292] унунгексий		Uus [] унунсептий		Uuo [293] унуноктий			
										* Л а н т а н о и д ы									
Ce 58		Pr 59		Nd 60		Pm 61		Sm 62		Eu 63		Gd 64		Tb 65		Dy 66			
140,12		140,9077		144,24		[145]		130,36		151,96		157,25		158,9254		162,50			
церий		празеодим		неодим		прометий		самарий		европий		гадолиний		тербий		диспрозий			
										* А к т и н о и д ы									
Th 90		Pa 91		U 92		Np 93		Pu 94		Am 95		Bk 96		Cf 97		Es 98			
232,0381		[231]		238,0289		[237]		[244]		[243]		[247]		[251]		[252]			
торий		проактиний		уран		нептуний		плутоний		америсиий		курий		берклий		калifornий			
Ce 58		Pr 59		Nd 60		Pm 61		Sm 62		Eu 63		Gd 64		Tb 65		Dy 66			
140,12		140,9077		144,24		[145]		130,36		151,96		157,25		158,9254		162,50			
церий		празеодим		неодим		прометий		самарий		европий		гадолиний		тербий		диспрозий			
Th 90		Pa 91		U 92		Np 93		Pu 94		Am 95		Bk 96		Cf 97		Es 98			
232,0381		[231]		238,0289		[237]		[244]		[243]		[247]		[251]		[252]			
торий		проактиний		уран		нептуний		плутоний		америсиий		курий		берклий		калifornий			
Ce 58		Pr 59		Nd 60		Pm 61		Sm 62		Eu 63		Gd 64		Tb 65		Dy 66			
140,12		140,9077		144,24		[145]		130,36		151,96		157,25		158,9254		162,50			
церий		празеодим		неодим		прометий		самарий		европий		гадолиний		тербий		диспрозий			
Th 90		Pa 91		U 92		Np 93		Pu 94		Am 95		Bk 96		Cf 97		Es 98			
232,0381		[231]		238,0289		[237]		[244]		[243]		[247]		[251]		[252]			
торий		проактиний		уран		нептуний		плутоний		америсиий		курий		берклий		калifornий			
Ce 58		Pr 59		Nd 60		Pm 61		Sm 62		Eu 63		Gd 64		Tb 65		Dy 66			
140,12		140,9077		144,24		[145]		130,36		151,96		157,25		158,9254		162,50			
церий		празеодим		неодим		прометий		самарий		европий		гадолиний		тербий		диспрозий			
Th 90		Pa 91		U 92		Np 93		Pu 94		Am 95		Bk 96		Cf 97		Es 98			
232,0381		[231]		238,0289		[237]		[244]		[243]		[247]		[251]		[252]			
торий		проактиний		уран		нептуний		плутоний		америсиий		курий		берклий		калifornий			
Ce 58		Pr 59		Nd 60		Pm 61		Sm 62		Eu 63		Gd 64		Tb 65		Dy 66			
140,12		140,9077		144,24		[145]		130,36		151,96		157,25		158,9254		162,50			
церий		празеодим		неодим		прометий		самарий		европий		гадолиний		тербий		диспрозий			
Th 90		Pa 91		U 92		Np 93		Pu 94		Am 95		Bk 96		Cf 97		Es 98			
232,0381		[231]		238,0289		[237]		[244]		[243]		[247]		[251]		[252]			
торий		проактиний		уран		нептуний		плутоний		америсиий		курий		берклий		калifornий			
Ce 58		Pr 59		Nd 60		Pm 61		Sm 62		Eu 63		Gd 64		Tb 65		Dy 66			
140,12		140,9077		144,24		[145]		130,36		151,96		157,25		158,9254		162,50			
церий		празеодим		неодим		прометий		самарий		европий		гадолиний		тербий		диспрозий			
Th 90		Pa 91		U 92		Np 93		Pu 94		Am 95		Bk 96		Cf 97		Es 98			
232,0381		[231]		238,0289		[237]		[244]		[243]		[247]		[251]		[252]			
торий		проактиний		уран		нептуний		плутоний		америсиий		курий		берклий		калifornий			
Ce 58		Pr 59		Nd 60		Pm 61		Sm 62		Eu 63		Gd 64		Tb 65		Dy 66			
140,12		140,9077		144,24		[145]		130,36		151,96		157,25		158,9254		162,50			
церий		празеодим		неодим		прометий		самарий		европий		гадолиний		тербий		диспрозий			
Th 90		Pa 91		U 92		Np 93		Pu 94		Am 95		Bk 96		Cf 97		Es 98			
232,0381		[231]		238,0289		[237]		[244]		[243]		[247]		[251]		[252]			
торий		проактиний		уран		нептуний		плутоний		америсиий		курий		берклий		калifornий			
Ce 58		Pr 59		Nd 60		Pm 61		Sm 62		Eu 63		Gd 64		Tb 65		Dy 66			
140,12		140,9077		144,24		[145]		130,36		151,96		157,25		158,9254		162,50			
церий		празеодим		неодим		прометий		самарий		европий		гадолиний		тербий		диспрозий			
Th 90		Pa 91		U 92		Np 93		Pu 94		Am 95		Bk 96		Cf 97		Es 98			
232,0381		[231]		238,0289		[237]		[244]		[243]		[247]		[251]		[252]			
торий		проактиний		уран		нептуний		плутоний		америсиий		курий		берклий		калifornий			
Ce 58		Pr 59		Nd 60		Pm 61		Sm 62		Eu 63		Gd 64		Tb 65		Dy 66			
140,12		140,9077		144,24		[145]		130,36		151,96		157,25		158,9254		162,50			
церий		празеодим		неодим		прометий		самарий		европий		гадолиний		тербий		диспрозий			
Th 90		Pa 91		U 92		Np 93		Pu 94		Am 95		Bk 96		Cf 97		Es 98			
232,0381		[231]		238,0289		[237]		[244]		[243]		[247]		[251]		[252]			
торий		проактиний		уран		нептуний		плутоний		америсиий		курий		берклий		калifornий			
Ce 58		Pr 59		Nd 60		Pm 61		Sm 62		Eu 63		Gd 64		Tb 65		Dy 66			
140,12		140,9077		144,24		[145]		130,36		151,96		157,25		158,9254		162,50			
церий		празеодим		неодим		прометий		самарий		европий		гадолиний		тербий		диспрозий			
Th 90		Pa 91		U 92		Np 93		Pu 94		Am 95		Bk 96		Cf 97		Es 98			
232,0381		[231]		238,0289		[237]		[244]		[243]		[247]		[251]		[252]			
торий		проактиний		уран		нептуний		плутоний		америсиий		курий		берклий		калifornий			
Ce 58		Pr 59		Nd 60		Pm 61		Sm 62		Eu 63		Gd 64		Tb 65		Dy 66			
140,12		140,9077		144,24		[145]		130,36		151,96		157,25		158,9254		162,50			
церий		празеодим		неодим		прометий		самарий		европий		гадолиний		тербий		диспрозий			
Th 90		Pa 91		U 92		Np 93		Pu 94		Am 95		Bk 96		Cf 97		Es 98			
232,0381		[231]		238,0289		[237]		[244]		[243]		[247]		[251]		[252]			
торий		проактиний		уран		нептуний		плутоний		америсиий		курий		берклий		калifornий			
Ce 58		Pr 59		Nd 60		Pm 61		Sm 62		Eu 63		Gd 64		Tb 65		Dy 66			
140,12		140,9077		144,24		[145]		130,36		151,96		157,25		158,9254		162,50			
церий		празеодим		неодим		прометий		самарий		европий		гадолиний		тербий		диспрозий			
Th 90		Pa 91		U 92		Np 93		Pu 94		Am 95		Bk 96		Cf 97		Es 98			
232,0381		[231]		238,0289		[237]		[244]		[243]		[247]		[251]		[252]			
торий		проактиний		уран		нептуний		плутоний		америсиий		курий		берклий		калifornий			
Ce 58		Pr 59		Nd 60		Pm 61		Sm 62		Eu 63		Gd 64		Tb 65		Dy 66			
140,12		140,9077		144,24		[145]		130,36		151,96		157,25		158,9254		162,50			
церий		празеодим		неодим		прометий		самарий		европий		гадолиний		тербий		диспрозий			
Th 90		Pa 91		U 92		Np 93		Pu 94		Am 95		Bk 96		Cf 97		Es 98			
232,0381		[231]		238,0289		[237]		[244]		[243]		[247]		[251]		[252]			
торий		проактиний		уран		нептуний		плутоний		америсиий		курий		берклий		калifornий			
Ce 58		Pr 59		Nd 60		Pm 61		Sm 62		Eu 63		Gd 64		Tb 65		Dy 66			
140,12		140,9077		144,24		[145]		130,36		151,96		157,25		158,9254		162,50			
церий		празеодим		неодим		прометий		самарий		европий		гадолиний		тербий		диспрозий			
Th 90		Pa 91		U 92		Np 93		Pu 94		Am 95		Bk 96		Cf 97		Es 98			
232,0381		[231]		238,0289		[237]		[244]		[243]		[247]		[251]		[252]			
торий		проактиний		уран		нептуний		плутоний		америсиий		курий		берклий		калifornий			
Ce 58		Pr 59		Nd 60		Pm 61		Sm 62		Eu 63		Gd 64		Tb 65		Dy 66			
140,12		140,9077		144,24		[145]		130,36		151,96		157,25		158,9254		162,50			
церий		празеодим		неодим		прометий		самарий		европий		гадолиний		тербий		диспрозий			
Th 90		Pa 91		U 92		Np 93		Pu 94		Am 95		Bk 96		Cf 97		Es 98			
232,0381		[231]		238,0289		[237]		[244]		[243]		[247]		[251]					

Список литературы

1. Белявский С.Ф. Сборник вопросов и задач по физической химии для самоконтроля.- М.: «Высшая школа», 1979.- 121 с.
2. Гельфман М.И. Коллоидная химия / М.И. Гельфман, И.В. Ковалевич, В.П. Юстратов.- СПб.: изд. «Лань», 2003.- 275 с.
3. Задачи по физической химии: учебное пособие/ В. В. Еремин, С. И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин.- М.:Издательство «Экзамен», 2003.- 320 с.
4. Колпакова Н.А. Сборник задач по химической кинетике / Н.А. Колпакова, С.В. Романенко, В.А. Колпаков. — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. — 280 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. - М. ООО «ТИД «Аз-book», 2009. - 240 с.
- 6 . Основы электрохимии: учеб. пособие для студентов высш. учеб. заведений / В. М, Байрамов; под ред. В. В. Лунина. - М.: Из-дат. центр «Академия», 2005. - 240 с.
7. Основы кинетики и катализа: учеб. пособие для студентов высш. учеб. заведений / В. М, Байрамов; под ред. В. В. Лунина. - М.: Издат. центр «Академия», 2003. - 256 с.
8. Основы физической химии. Теория и задачи: учеб. пособие для вузов / В. В. Еремин, С. И. Каргов, И. А. Успенская, Н. Е. Кузьменко, В. В. Лунин. - М.: Экзамен, 2005. - 480 с.
9. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. - М.: Высш. шк., 1999. - 528 с.
10. Физическая химия: в 2 кн. / под ред. К. С. Краснова. - М.: Высш. шк., 2001. - Кн. 1. - 512 с. Кн. 2. - 320 с.
11. Химическая кинетика и катализ. Примеры и задачи с решениями: учеб. пособие для студентов высш. учеб. заведений / В. М, Байрамов; под ред. В. В. Лунина. - М.: Издат. центр «Академия», 2003. -320 с.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
Раздел 1. Молекулярно- кинетическая теория газов. Идеальные газы	4
Раздел 2. Химическая термодинамика. Термохимия	20
Раздел 3. Термодинамика химического равновесия	37
Раздел 4. Химическая кинетика	50
Раздел 5. Свойства растворов неэлектролитов	75
Раздел 6. Свойства растворов электролитов. Электрохимия	84
Раздел 7. Поверхностные явления. Адсорбция	96
Раздел 8. Коллоидное состояние вещества. Коагуляция	108
Приложения	118
Список литературы	143

*Васюкова Александра Николаевна,
Задачаина Ольга Павловна,
Насонова Наталья Владимировна,
Перепёлкина Любовь Ивановна*

ТИПОВЫЕ РАСЧЕТЫ
ПО ФИЗИЧЕСКОЙ И КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

В редакции составителей

Лицензия ЛР 020427 от 25.04.1997 г.
Подписано к печати 01.11.2012 г. Формат 60×90/16.
Уч.-изд.л. – 6,7. Усл.-п.л. – 9,0.
Тираж 200 экз. Заказ 217.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии издательства ДальГАУ
675005, г. Благовещенск, ул. Политехническая, 86

