

Предисловие

Учебное пособие предназначено для студентов специальности 260502 Технология продукции общественного питания по дисциплине «Физическая и коллоидная химия».

Технология производства пищевых продуктов полностью основывается на физико-химических процессах, поэтому физическая и особенно коллоидная химия играют ведущую роль в этой отрасли производства.

Учитывая то, что на весь курс дисциплины отведено относительно небольшое количество часов, а в программе есть темы, требующие овладения техникой химических расчетов, выработкой навыков и умений самостоятельно проводить химические анализы, измерения и определения физико-химических величин, в учебном пособии предусмотрено краткое теоретическое описание тем, подробное рассмотрение решения типовых задач по темам и индивидуальные задания для самоконтроля.

Важнейшие единицы измерения системы СИ, СГС и соотношение с единицами других систем*

Физическая величина	Единица		Соотношение с единицами других систем
	СИ обозначение (размерность)	СГС обозначение (размерность)	
Длина	ОСНОВНЫЕ ЕДИНИЦЫ		
	метр (<i>м</i>)	сантиметр (<i>см</i>)	1 м = 100сантиметров (см) =1,0936 ярда; 1 см = 0,3937 дюйма, 1 дюйм = 0,0254м; 1 ангстрем (А) = 10^{-10} м
Масса	килограмм (<i>кг</i>)	грамм (г)	1 кг = 1000 г (г) = 2,205 фунта, 1 фунт = 453,6 грамма (г), 1 атомная единица массы (а.е.м.) = $1,6605310^{-24}$ г.
Время	секунда (с)	секунда (<i>с</i>)	1 минута (мин) = 60 с; 1 час, (ч) = 360 с 1 сутки (с) = 86400 с
Температура	Градус Кельвина (<i>К</i>)	Градус Кельвина (К)	$^{\circ}\text{К} = -273,15 \text{ }^{\circ}\text{С}$ (Цельсия) = $459,67^{\circ}$ F (Фаренгейта), $^{\circ}\text{F} = (9/5)^{\circ}\text{С} + 32^{\circ}$, $^{\circ}\text{С} = (5/9)^{\circ}\text{F} - 32^{\circ}$; $\text{К} = ^{\circ}\text{С} + 273,15^{\circ}$
<u>ПРОИЗВОДНЫЕ ЕДИНИЦЫ</u>			
Сила	Ньютон (н)	Дина (<i>дин</i>)	1 н = 10^{-5} дин, 1 дин = 10^{-5} н
Давление	Паскаль (Па)	1 дин/см ² = = 1 г/см с ²	1 Па = н/м ² , кг/м ² = 1 атм = 760 мм рт.ст = 14,70 фунт/дюйм = 760 тор.
Мощность	Ватт (<i>Вт</i>)	эрг в секунду (<i>эрг/с</i>)	1 ватт = 1 дж/с = 0, 1 39 кал/с = $1,36 \cdot 10^{-3}$ л с , 1 эрг/с = 1 гсм ² с ³
Работа (энергия)	Джоуль (<i>Дж</i>)	Эрг (<i>эрг</i>)	1 эрг = 10^{-7} Дж = $2,39 \cdot 10^{-8}$ кал= 1 дин см = 1 гсм ² /с ² ; 1 Дж = 1 н 1 м ³ = 10^7 эрг = 0,239 кал; 1 кал = 4,1 84 Дж.
Скорость	<i>м/с</i>	1 <i>см/с</i>	1 фут/сек = 30,48 см/с = 1 8,29 м/мин = 60 фут/мин

Объем	Кубический метр (m^3)	Кубический сантиметр (cm^3)	1 дециметр = 1000 cm^3 = 1л = $10^{-3}m^3$ = 1,057 кварты; 1 дюйм ³ = 16,4 cm^3 .
Ускорение	$lм/с^2$ ФУНЛАМЕ	$1 см/с^2$	
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ КОНСТАНТЫ			
Атомная единица массы	а.е.м.	—	1 а.е.м. = $1,66057 \cdot 10^{-27}$ кг; $6,0022169 \cdot 10^{23}$ а.е.м. = 1 г
Авогадро число (N)	$6,0225 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹	$6,0225 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹	$N = 6,022045 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Больцмана Константа (к)	$1,3805 \cdot 10^{-23}$ Дж/К	$1,3805 \cdot 10^{16}$ эрг/К	$K = 1,38066 \cdot 10^{-23}$ Дж/К
Газовая постоянная универсальная	8,314 Дж/(Кмоль)	$8,314 \cdot 10^7$ эрг/(Кмоль)	$R = 0,082057$ атм/(К моль)

I СТРОЕНИЕ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ

1. Атомное ядро, его строение. Нуклоны. Протонно-нейтронная теория строения ядра Иваненко — Гапона. Атом — мельчайшая частица химического элемента. Атомы принято рассматривать как мельчайшие шарики, радиусы которых изменяются от 0,3 до 3 Å . Объемы атомов изменяются от $1,13 \cdot 10^{-25}$ до $1,30 \cdot 10^{-22}$ см^3 . Средняя масса атома находится делением массы грамм-атома элемента на число Авогадро $N_a = 6,0228 \cdot 10^{23}$. Масса атомов различных элементов колеблется в пределах от $1,67 \cdot 10^{-24}$ до $4,28 \cdot 10^{-22}$ г.

Английский физик Резерфорд экспериментально установил, что атом состоит из двух частей: из положительно заряженного ядра и электронной оболочки, в которой сосредоточены нейтрализующие заряд ядра отрицательно заряженные электроны, вращающиеся по замкнутым орбитам. *Электрон* — отрицательно заряженная элементарная частица с массой $e^- = 9,1085 \cdot 10^{-28}$ г, или 0,000548 углеродных единиц (у. е.), что составляет всего 1/1837,5 часть массы атома водорода. Заряд электрона равняется $1,602 \cdot 10^{-19}$ к, или $4,803 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед., и является элементарным; это — наименьший электрический заряд, известный в природе. В химии его заряд принят за единицу $e^- = -1$.

По общепризнанной в настоящее время теории, предложенной в 1932 г. советскими учеными Д. Д. Иваненко и А. Н. Районом, основными элементарными частицами ядерной структуры являются протоны и нейтроны. *Протон* — частица положительного заряда в ядре и обозначается $\frac{1}{1}p$. Нижний индекс обозначает заряд, верхний — массу частицы. Заряд его по величине равен заряду электрона, но противоположен по знаку (+1). Масса протона составляет 1,007805 у. е. и практически равна массе атома водорода.

Нейтрон — электронейтральная частица, обозначается $\frac{1}{0}n$, масса его равна 1,008665 у. е., т. е. практически равна массе протона.

Нейтрон — неустойчивая элементарная частица, способная при определенных условиях выбрасывать электрон, превращаясь в протон.

Протоны и нейтроны собирательно называют *нуклонами* (лат. nucleus — ядро); их общая масса по существу равна массе атома, так как даже в атоме, содержащем 100 электронов, доля массы всех электронов составляет всего 0,0548 у. е.

Радиус ядра выражается в единицах *ферми* ($1 \text{ Ферми} = 10^{-13}$ см; термин принят в честь известного итальянского физика Энрико Ферми) и равен $r = 1,45 \sqrt[3]{A} \text{ ферми}$, где A — атомная масса. Радиусы атомов составляют величины порядка 10^{-8} см; например, радиус атома водорода равен $0,53 \cdot 10^{-8}$ см, или 0,53 Å .

Общее число протонов в ядре атома, а следовательно, и электронов в электронной оболочке отвечает порядковому номеру или заряду ядра Z атома элемента в периодической системе элементов Д. И. Менделеева.

2 Электронная оболочка атома водорода. В 1911 г. Э. Резерфорд разработал планетарную модель атома. Однако модель даже самого простого по структуре атома водорода, несмотря на свою наглядность, оказалась несовершенной. При своем вращении около ядра электрон должен излучать энергию в виде электромагнитных волн. Отсюда следует, что движение электрона должно замедляться, он должен приближаться к ядру и наконец упасть на него, В этом случае атом разрушился бы. С другой стороны, вследствие непрерывного и постепенного излучения спектр водорода должен быть сплошным. В действительности же водород имеет линейчатый спектр. Атомная модель Э. Резерфорда не могла разрешить эти противоречия.

В 1913 г. Н. Бор разработал теорию строения атома водорода с привлечением законов обычной механики и новой квантовой теории излучения, предложенной еще в 1900 г. немецким физиком М. Планком. По этой теории энергия световых лучей излучается и поглощается не непрерывным потоком, а отдельными порциями, или *квантами*. Частица света, содержащая эту порцию света, называется *фотоном*.

Величина кванта E различна для разных излучений и пропорциональна частоте колебаний ν , т. е. $\epsilon = h\nu$ эрг, где h — константа Планка или квант действия, равная $6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг; ν — частота колебаний, равная численно отношению скорости света к длине волны $\frac{c}{\lambda}$

Бор объяснил, почему электрон не падает на ядро. Движущийся электрон имеет центробежную силу $\frac{mu^2}{r}$, где m — масса электрона; u — скорость движения его; r — радиус орбиты; с другой стороны, между электроном и ядром действуют кулоновские силы притяжения $\frac{e^2}{r^2}$, где e — заряд электрона. Обе эти силы при вращении электрона уравниваются друг друга. $\frac{mu^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$ (1.1)

Решить это уравнение с двумя неизвестными u и r невозможно. Тогда Бор обращается к квантовой теории. Момент количества движения электрона, вращающегося вокруг ядра, равен произведению количества движения mu (масса на скорость) на радиус орбиты mur (рис. 1). Он равен целому числу n , умноженному на отношение постоянной Планка к 2π . Это отношение тоже называют квантом действия, оно равно $1,05 \cdot 10^{-27}$ эрг/сек, т. е.



Рис. 1. Определение момента количества движения электрона

$$mur = \frac{h}{2\pi} n, \text{ или } mu 2\pi r = hn. \quad (1.2)$$

Следовательно, орбиты электрона должны удовлетворять еще и этому равенству,

что возможно, конечно, лишь для определенных стационарных орбит. Решим оба уравнения (I) и (1,2) относительно r_n и u_n

$$rn = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} n^2 \text{ и } u_n = \frac{2\pi e^2}{h} \frac{1}{n}$$

Подставляя численные значения: $h=6,62 \cdot 10^{-27}$ эрг/сек.; $\pi = 3,141$; $m=9,1085 \cdot 10^{-28}$ г; $e=4,8 \cdot 10^{-10}$ эл.-ст. ед., получим $r_n=0,53 \cdot n^2$ А и $u_n=2187 \frac{1}{n}$ км/сек.

Для первой стационарной орбиты число $n_1=1$, $r_1=0,53$ А и $u_1=2187$ км/сек. Для второй стационарной орбиты $n_2=2$, $r_2=2,12$ А и $u_2=1093,5$ км/сек; для третьей $n_3=3$, $r_3=4,75$ А и $u_3=729$ км/сек и т. д.

Следовательно, радиусы стационарных орбит относятся между собой, как квадраты целых чисел: $r_1 : r_2 : r_3 = 1^2 : 2^2 : 3^2$, Скорости движения электрона по этим орбитам относятся между собой, как величины, обратные целым числам: $u_1 : u_2 : u_3 = 1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$.

Согласно первому положению квантовой теории строения атома Бора, электрон может вращаться вокруг ядра не по любым орбитам, а только по вполне определенным стационарным.

Электрон обладает волновыми свойствами — это значит, что его движение в атоме можно описать волновым уравнением, подобно тому как, описываются световые и звуковые волны, колебания струны и т. п. Такое уравнение было предложено в 1926 г. австрийским ученым Шредингером и носит его имя. Это дифференциальное уравнение в частных производных для одного электрона в трехмерной пространстве; оно имеет вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{dx^2} + \frac{\partial^2 \psi}{dy^2} + \frac{\partial^2 \psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

где h — постоянная Планка; m — масса; E — полная энергия и V — потенциальная энергия электрона; x, y, z — координаты. Величину ψ , количественно характеризующую амплитуду трехмерной волны, связанной с электроном, называют *волновой функцией* или *функцией «пси»*.

Электронные волны (как и все квантовомеханические волны) — это волны амплитуды вероятности. Колеблется не сам электрон, а вероятность обнаружения его в том или ином околоядерном пространстве атома изменяется по волновому закону.

Это околоядерное пространство в дальнейшем будем называть *атомной орбиталью* (АО). Занимая ту или иную атомную орбиталь, электрон образует электронное, облако, которое у электронов одного и того же атома может иметь различную форму. Формы электронных облаков аналогичны АО, поэтому их также называют электронными или атомными орбиталями. Нельзя охарактеризовать движение электрона его положением и скоростью, как нельзя говорить и о круговой или эллиптической орбите электрона.

Основная характеристика, определяющая состояние электрона в поле ядра

атома, — это его энергия. Энергия электрона, как и энергия частицы светового потока — фотона, принимает не любые, а лишь определенные дискретные (прерывистые), квантующиеся значения.

АО, как любая геометрическая фигура, характеризуется тремя параметрами (координатами): n , l и m_l , т. е. $\Psi = F(n, l, m_l)$. Электронная орбиталь, или электронное облако, характеризуется четырьмя параметрами, так как электрон обладает собственным механическим и магнитным моментами, возникающими за счет вращения электрона вокруг собственной оси (m_s).

Следовательно, для полной характеристики состояния электрона в атоме необходимо и достаточно иметь четыре параметра. Эти параметры получили название *квантовых чисел*. Квантовые числа, так же как и энергия электрона, могут принимать не все, а только определенные значения. Соседние значения квантовых чисел различаются на единицу.

Главное квантовое число n характеризует общую энергию электрона в атоме водорода и в первом приближении общую энергию любого электрона в атоме — его энергетический уровень. Оно определяет размеры атомной орбитали. Ясно, что чем электрон меньше связан с ядром, тем большей энергией он обладает. Главное квантовое число может принимать значения целых чисел от 1 до ∞ . Для электронов, находящихся в невозбужденных атомах, n изменяется от 1 до 7 (соответственно номеру периода в периодической системе элементов Менделеева). Энергетические уровни при $n=1, 2, 3, 4; 5, 6, 7$ соответственно называются *K-, L-, M-, N-, O-, P-, Q-*уровнями. Если, например, $n=4$, то электрону соответствует энергия четвертого энергетического уровня или, как часто говорят, он находится на четвертом или на N-уровне.

Орбитальное квантовое число l (иногда его называют побочным) также характеризует энергию электрона в многоэлектронном атоме. В многоэлектронных атомах энергии электронов, обладающих одинаковыми значениями n , но разными l , различны, т. е. электроны занимают разные по форме орбитали. Электроны данного энергетического уровня группируются в подуровни. Орбитальное квантовое число определяет форму электронных орбиталей атома и связано с моментом количества движения, электрона при его движении относительно ядра атома. Оно характеризует, таким образом, различное энергетическое состояние электронов в данном уровне. Орбитальные квантовые числа для электронов с данным главным, квантовым числом могут принимать все целочисленные значения от 0 до $(n-1)$. Например, при $n=4$ l принимает значения 0, 1, 2 и 3. Число подуровней в каждом энергетическом уровне равно его главному квантовому числу.

Атомные орбитали, а также электроны, для которых $l=0, 1, 2$ и 3, соответственно называются *s-, p-, d-* и *f-*орбиталями или *s-, p-, d-* и *f-*электронами. Первый энергетический уровень ($n=1$) состоит из одного *s-* подуровня, второй ($n=2$), третий ($n=3$) и четвертый ($n=4$) энергетические уровни состоят соответственно из двух (*s, p*), трех (*s, p, d*) и четырех (*s, p, d, f*) подуровней. Больше четырех подуровней не заполняются, так как значения $l=0, 1, 2, 3$ описывают электроны всех 106 известных сейчас элементов.

Магнитное квантовое число m_l связано с магнитным моментом

электрона, обусловленным его движением в поле ядра, и указывает на ориентацию электронного облака относительно избранного направления или относительно направления магнитного поля. Магнитное квантовое число m_l может принимать все целочисленные значения от $-l$ до $+l$, включая и 0. Например, если $l=2$, то m_l имеет значения $-2, -1, 0, +1, +2$, т. е. всего $2l+1=2\cdot 2+1=5$ значений.

Следует отличать количество значений, которое может принимать магнитное квантовое число при данном l , от самих значений его. Число значений магнитного квантового числа, равное $2l+1$, — это число энергетических состояний (орбиталей), в которых может находиться электрон данного подуровня (с данным значением l). При данных n и l может быть несколько состояний электрона с одинаковой энергией. Такие состояния называют *вырожденными*. Таким образом, s-электроны имеют лишь 1 состояние ($2l+1=1$), p-электроны — 3 состояния ($2l+1=3$), d- и f-электроны — соответственно 5 и 7 состояний, т. е. s-электроны однократно вырождены, p-электроны трехкратно вырождены, d- и f-электроны вырождены соответственно пятикратно и семикратно.

Энергетические состояния электрона схематически обозначают в виде квантовых (энергетических) ячеек — прямоугольников □, линеек — и т. д. Электроны в этих ячейках обозначают стрелками.

Это и есть схематический символ атомной орбитали (АО).

Спиновое квантовое число m_s характеризует внутреннее движение электрона — *спин*. Оно связано с собственным магнитным моментом электрона, обусловленным его движением вокруг своей оси. Это квантовое число может принимать только два значения: $+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$ в зависимости от того, параллельно или антипараллельно магнитному полю, обусловленному движением электрона относительно ядра, ориентируется магнитное поле спина электрона. Таким образом, квантовые числа определяют размер (n), форму (l) и ориентацию (m_l) АО в пространстве и связаны с физическими характеристиками движущегося электрона. Два электрона с одинаковыми значениями квантовых чисел n, l, m_l и с противоположно направленными спинами $\uparrow\downarrow$ называют *спаренными* или *неподеленной парой электронов*. Электроны с некомпенсированными спинами $\uparrow\uparrow$ называют *неспаренными*.

Распределение электронов в атомах элементов по АО определяется тремя положениями: принципом Паули, принципом наименьшей энергии и правилом Хунда.

Принцип Паули: в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел, или два любых электрона в атоме должны отличаться по крайней мере значениями одного квантового числа; так как АО характеризуется тремя квантовыми числами: n, l и m_l , то в ней могут находиться не более двух электронов, причем с противоположными спинами $\uparrow\downarrow$. Поскольку квантовая ячейка есть схематическое изображение АО, то в квантовой ячейке может быть не более двух электронов, имеющих противоположные спины. Нахождение в одной квантовой ячейке третьего электрона противоречит принципу Паули, так как у двух из них были бы одинаковыми все четыре квантовых числа.

Число возможных состояний (орбиталей) электронов на данном подуровне

равно числу значений m_l для этого подуровня, т. е. $2l+1$. Максимальное число электронов на этом подуровне согласно принципу Паули будет $2(2l+1)$. Таким образом, на s-подуровне возможно 2 электрона [$2(2 \cdot 0 + 1) = 2$]; на p-подуровне — 6 электронов [$2(2 \cdot 1 + 1) = 6$]; на d-подуровне 10 электронов [$2(2 \cdot 2 + 1) = 10$]; на f-подуровне — 14 электронов [$2(2 \cdot 3 + 1) = 14$].

Число возможных состояний электронов на каком-либо уровне равно n^2 , а максимальное число электронов на этом уровне $N = 2n^2$.

Принцип наименьшей энергии. Правило Клечковского. Последовательность размещения электронов по АО в невозбужденном атоме должна отвечать наибольшей связи их с ядром, т. е. электрон должен обладать наименьшей энергией.

В природе все стремится к устойчивому состоянию, т. е. к меньшему запасу энергии. Поэтому электрону не обязательно занимать вышележащий энергетический уровень, если в нижележащем есть места, располагаясь на которых электрон будет обладать меньшей энергией.

Так как энергия электрона в основном определяется значениями главного (n) и орбитального (l) квантовых чисел, то сначала заполняются те подуровни, для которых сумма значений $n+l$ является меньшей. Например, запас энергии на подуровне $4s(n+l=4+0=4)$ меньше, чем на $3d(n+l=3+2=5)$; на $5s(n+l=5+0=5)$ меньше, чем на $4d(n+l=4+2=6)$; на $5p(n+l=5+1=6)$ меньше, чем на $4f(n+l=4+3=7)$. Если для двух подуровней суммы значений $n+l$ равны, то сначала идет заполнение подуровня с меньшим значением n . Например, на подуровнях $3d$, $4p$ и $5s$ $n+l=5$; в этом случае сначала заполняются подуровни с меньшими значениями главного квантового числа n , т. е. в такой последовательности: $3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$. Исключение из этого правила наблюдается тогда, когда энергии близких подуровней очень мало отличаются друг от друга. Так, подуровень $5d$ заполняется одним электроном $5d^1$ раньше $4f$; $6d^{1-2}$ — раньше $5f$.

Заполнение электронами энергетических уровней и подуровней идет в такой последовательности (см. схему 1):

$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow$
 $\rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \rightarrow 6s \rightarrow (5d^1) \rightarrow 4f \rightarrow 5d \rightarrow$
 $\rightarrow 6p \rightarrow 7s \rightarrow (6d^{1-2}) \rightarrow 5f \rightarrow 6d \rightarrow 7p$

или

$4f^{14} 5f^{14}$
 $3d^{10} 4d^{10} 5d^{10} 6d^{10}$
 $2p^6 3p^6 4p^6 5p^6 6p^6 7p^6$
 $\underline{1s^2 2s^2 3s^2 4s^2 5s^2 6s^2 7s^2 8s^2}$
 $n + 1 = 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ 7 \ 8$

Правило Хунда. Орбитали в пределах данного подуровня заполняются сначала по одному электрону, т. е. каждый электрон располагается в отдельной квантовой ячейке (неспаренные электроны). Иными словами: *при данном значении l электроны располагаются так, что суммарное спиновое*

число их (Σm_s) максимально. Суммарный спин спаренных электронов равен нулю. Например, если три р-орбитали p_x , p_y , p_z заполнены тремя р-электронами, то они распределятся по одному в каждой отдельной орбитали. Схематически это распределение можно представить так:



$$\Sigma m_s = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +\frac{3}{2} \qquad \Sigma m_s = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -\frac{3}{2}$$

При всяком другом распределении суммарный спин был бы меньше, поэтому оно неосуществимо:



$$\Sigma m_s = 0 + \frac{1}{2} = +\frac{1}{2} \qquad \Sigma m_s = 0 - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2}$$



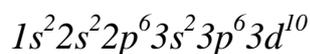
$$\Sigma m_s = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = +\frac{1}{2} \qquad \Sigma m_s = -\frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -\frac{1}{2}$$

Отсюда следует, что электроны данного подуровня располагаются таким образом, чтобы распределение электронной плотности в пространстве было наиболее симметричным.

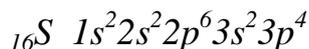
На основании рассмотренных положений можно представить распределение электронов по энергетическим уровням и подуровням (орбиталям) в атомах любого элемента. Это распределение электронов в атоме записывается в виде так называемых *электронных формул*. Электронная конфигурация обозначается группой символов nl^x , где n — главное квантовое число (в конкретной формуле оно указывается цифрой); l — орбитальное квантовое число (в конкретной формуле вместо него приводят соответствующее буквенное обозначение: s, p, d, f); x — число электронов в данном подуровне (орбитали). Иными словами, в электронных формулах буквами s, p, d, f обозначаются энергетические подуровни электронов; цифры впереди букв означают энергетический уровень, в котором находится данный электрон, а индекс вверху справа — число электронов на данном подуровне. Например, запись $5p^3$ означает, что 3 электрона располагаются на р-подуровне (занимают р-орбитали) пятого энергетического уровня.

Чтобы составить электронную формулу атома любого элемента, следует знать номер данного элемента в периодической системе и выполнить требования основных положений, определяющих распределение электронов в атоме по АО. Электронные формулы, например, для атомов элементов серы, кальция, скандия и церия будут составлять следующим образом. Сера находится в третьем периоде, порядковый номер 16, значит, ее 16 электронов расположены на трех энергетических уровнях. Общая формула

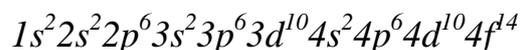
для трех энергетических уровней.



Таким образом, для атомов серы электронная формула

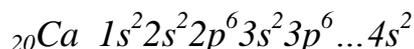


Кальций находится в четвертом периоде, порядковый номер 20, значит, его 20 электронов расположены на четырех энергетических уровнях. Общая формула для четырех энергетических уровней.

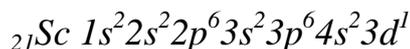


Согласно принципу наименьшей энергии после заполнения подуровня 3p будет заполняться подуровень $4s(n+l=4)$, а не $3d(n+l=5)$.

Отсюда для атомов кальция электронная формула



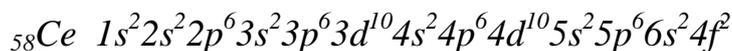
Скандий (четвертый период, порядковый номер 21). Так как после подуровня 4s заполняется подуровень 3d, то электронная формула скандия



или, как обычно пишут, ${}_{21}Sc \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$

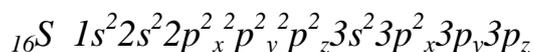
Церий (шестой период, порядковый номер 58) принадлежит к группе элементов, получившей название лантаноидов, у которых, за исключением гадолиния и лютеция, после заполнения подуровней.

$5s^2, 4d^{10}, 5p^6, 6s^2$ будет заполняться подуровень 4f. Электронная формула церия



Церий имеет $4f^2$ электрона, а не $4f^1$, так как происходит провал $5d^1$ электрона, который появляется у 57-го элемента лантана, на 4f-подуровень. Так как f-электронов может быть 14, то становится ясным, почему группа лантаноидов включает в себя именно 14 -элементов ($4f^{14}$).

Учитывая, что, например, p-электроны имеют три состояния: p_x, p_y, p_z , электронную формулу серы правильнее было бы записать так:

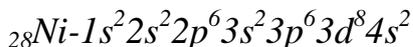


Подобная запись имеет особое значение при изучении теории химической связи.

Электронная структура атома может, быть изображена также в виде схемы

размещения электронов в квантовых ячейках (атомных орбиталях). Например, для атомов никеля

	<i>S</i>												
1.	↑↓	<i>p</i>											
2.	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	<i>d</i>								
3.	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	<i>f</i>			
4.	↑↓												



На этой схеме наглядно видно выполнение правила Хунда. На 3d-подуровне максимальное число ячеек (две) заполнено неспаренными электронами ($\sum m_s=1$). Изображение структуры электронной оболочки атомов в виде электронных формул наглядно не отражает волновых свойств электронов. Однако следует помнить, что для каждого s-, p-, d- и f-электрона характерна своя форма электронного облака.

В зависимости от того, на какой энергетический подуровень в атоме поступает последний электрон, элементы делятся на s-, p-, d- и f-элементы (исключением являются d-элементы: Zn, Cd, Hg, у которых идет восстановление s-подуровня). Из рассмотренных элементов кальций— s-элемент, сера — p-элемент, скандий и церий — соответственно d- и f-элементы.

Примеры решения типовых задач

Задача 1. Какой энергетический подуровень атома заполняется электронами раньше:

а) 4s или 3d; б) 5p или 4d; в) 6p или 4f?

РЕШЕНИЕ. Порядок заполнения энергетических подуровней электронами определяется правилами Клечковского, согласно которому подуровни заполняются электронами последовательного увеличения суммы главного и квантовых чисел ($n+l$), а при одинаковых значениях этой суммы - в порядке возрастания главного квантового числа n . Найдем сумму ($n+l$) для перечисленных в условии задачи энергетических подуровней.

Подуровень	4s	3d	5p	4d	6p	4f
Сумма $n+l$	$4+0=4$	$3+2=5$	$5+1=6$	$4+2=6$	$6+1=7$	$4+3=7$

Следовательно, в случае (а) сначала электронами заполняется подуровень 4s, а затем 3d; в случае (б) - сначала 4d, затем 5p; в случае (в) - сначала 4f, затем 6p.

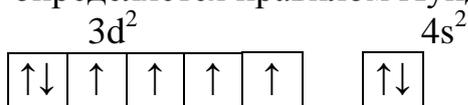
Задача 2. Распределить электроны по уровням, написать электронную формулу атома Fe, указать квантовые состояния его валентных электронов и распределить их по квантовым ячейкам.

РЕШЕНИЕ. Решение этой задачи необходимо начать с определения числа уровней, которые будут заняты электронами в невозбужденном атоме железа. Их число определяется номером периода, в котором находится элемент. Для

железа оно равно 4. На первых двух уровнях максимальное число электронов - 2 и 8 соответственно (определяется удвоенным квадратом главного квантового числа $2n^2$). Максимальное число валентных электронов определяется номером группы, в которой расположен элемент (VIII). Так как железо расположено в побочной подгруппе, то валентные электроны его распределяются между s -подуровнем внешнего энергетического уровня и (1 - подуровнем предвнешнего уровня. Так, в 4s состоянии находится 2 электрона, а в 3d-состоянии - 6 (номер группы минус 2). Общее число электронов предпоследнего энергетического уровня атома железа равно 14.

Итак, электроны в невозбужденном атоме железа по уровням распределяются следующим образом : Fe +26)2)8)14)2.

Каждый n-й уровень расщепляется на n подуровней. При написании электронной формулы атома подуровни располагают в порядке возрастания главного квантового числа n: $1s-2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$. Валентные электроны - $3d^6 4s^2$. Порядок заполнения квантовых ячеек подуровня электронами определяется правилом Хунда по принципу наибольшего суммарного спина:



Зада 3. Указать положение элемента в периодической системе (период, группу, подгруппу), если последний электрон в его атом попал в состояние: а) $3d^6$; б) $4p^2$. Ответ обосновать.

РЕШЕНИЕ а) Если последний электрон попал в атом в d - состояние, то это элемент побочной подгруппы. В атомах элементов побочных подгрупп последний валентный электрон попадает на d - подуровень предпоследнего энергетического уровня. Из этого следует, что $n-l=3$, а $n=4$. Величина главного квантового числа - 4 - определяет номер периода - 4. Так как 4s-состояние заполняется электронами раньше, чем 3d, то общее число электронов, которые могут быть валентными равно 4: $3d^2 4s^2$. Значит, это элемент 4-го периода IV группы побочной подгруппы - титан, (Ti).

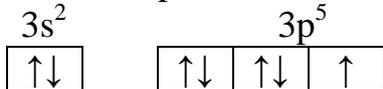
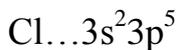
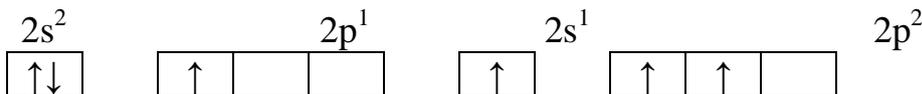
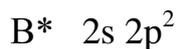
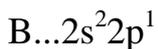
б) Если последний электрон попал в атом в p - состояние , то это элемент главной подгруппы.

В атомах элементов главных подгрупп валентные электроны расположены на внешнем энергетическом уровне. Отсюда величина главного квантового числа - 4 - определяет номер периода. Так как p-подуровень внешнего уровня заполняется электронами после s -подуровня, то общее число валентных электронов, равное 4. и определяет номер группы. Следовательно, это элемент 4-го периода IV группы, главной подгруппы - германий (Ge).

Задача 4. Определить, перекрытием каких электронных облаков образованы связи в молекуле BCl_3 , какой валентный угол имеет молекула, полярна или нет молекула BCl_3 . Ответ обосновать, рассмотреть схему строения молекулы BCl_3 , с позиций метода ВС (валентных связей).

РЕШЕНИЕ. По положению элемента в периодической системе указать квантовые состояния валентных электронов в атомах и распределить их по квантовым ячейкам: $B...2s^2 2p^1$, но так как атом бора образует три химические

связи, то он находится в возбуждённом состоянии: B^*
 $2s^1 2p^2$, и происходит sp^2 гибридизация электронных орбиталей;
 образуются три sp^2 -гибридных электронных облака ($<120^\circ$).



В образовании связи у хлора участвует p-электрон.

Связи B-Cl образованы перекрытием гибридного электронного облака атома B и p-электронного облака, атома Cl.

Направленность гибридных электронных облаков трехвалентного атома B определяет направленность связей и форму молекулы BCl_3 . Связи B-Cl направлены под углом 120° . молекула BCl_3 имеет форму плоского треугольника. Схема образования связей в молекуле показана на рис.2 (ядра всех атомов лежат в одной плоскости).

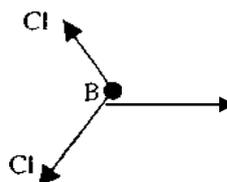
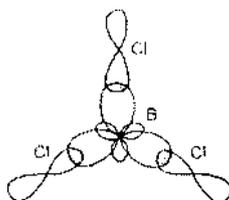


Рис. 2.

Векторы дополнительных моментов связей $P_{\text{м}} > 0$ направлены в сторону атома с большей электроотрицательностью (ЭО). Суммарный дипольный момент молекулы $P_{\text{м}}$ равен 0, т.е. молекула неполярна. хотя все связи B-Cl полярны.

2. Индивидуальные задания по теме "Строение вещества"

Задания даны повариантно в Табл.1. Номер варианта соответствует строке, номер задания соответствует столбцу.

Задание 1. Распределите электроны по энергетическим уровням, напишите электронную формулу предложенного в задании атома, укажите квантовые состояния валентных элементов, распределите их по квантовым ячейкам в невозбужденном и возбужденном состояниях, укажите, к какому электронному семейству относится заданный элемент?

Задание 2. Напишите электронные формулы предложенных ионов, укажите квантовые состояния валентных электронов и распределите их по квантовым ячейкам.

Задание 3. В какой последовательности заполняются электронами предложенные в задании подуровни. Дайте объяснение.

Задание 4. По квантовому состоянию последнего электрона, попавшего в атом, укажите положение элемента в периодической таблице (период, группу, подгруппу).

Задание 5. Рассмотрите строение предложенных в задании молекул с позиции метода валентных связей, укажите квантовые состояния валентных электронов в атомах, образующих связи в молекулах; форму и валентные углы между связями; нарисуйте модели, и определите полярны или неполярны молекулы, предложенные в задании.

Задание 6. Определите, какой тип кристаллической решетки по характеру частиц, строящих кристалл, и по виду химической связи между ними имеют предложенные вещества, какими свойствами они обладают?

Таблица № 1

№ вариант	Задание 1	Задание 2	Задание 3	Задание 4	Задание 5	Задание 6
	Элементы	Ионы	Энергетические подуровни	Периодическая таблица	строение молекул	Вещества
1.	Cu-	$Sc^{3+}I^{-1}$	4s, 4d, 2s, 3p	3d, 4s ²	BF ₃ , PH ₃ , SnCl ₄	Li, LiF, F ₂ ,
2.	Zn	Cr^{3+} , Cl	4p, 2p, 3d, 4f	5d ² , 6p ¹	H ₂ , Se, BBr ₃ , TeCl ₂	Be, BeCl ₂ , Ag
3.	Ag-	$Sb^{3+}P^{3-}$	4d, 3s, 3d 5d,	3d ² , 5p ⁵	Bcl ₃ , GeCl ₄ H ₂ S	BCl ₃ , Si, ; Al
4.	Cd	Bi^{3+}, V^{2+}	4f, 3p, 4s 5p,	3d ⁵ 6s ¹	NH ₃ , H ₂ Te. CH ₂ O	Ge, GeCl ₄ , CdSe

5.	Au	Fe ²⁺ , Te ²⁻	5s, 4s, 4d, 5p	4d ¹ , 4p ²	AsCl ₃ , SiCl ₄ , CO ₂	Zn, ZnS, S
6.	Sc	As ³⁺ , s ⁻²	5d, 6s, 4d, 4p	3d ³ , 4p ³	BBr ₃ , BeF ₂ , C ₂ Cl ₄	Ga, GaCl ₃ , GaAs
7.	Y	Sn ²⁺ , Se ²⁻	5p, 4p, 4s, 3d	3d ⁷ , 5p ³	SnCl ₄ , CS ₂ , BeCl ₂	N ₂ , NH ₃ , AlP
8.	La	Pb ²⁺ , Ti ⁺	6s, 4f, 5d, 3d	4d ² , 6p ⁴	SiCl ₂ , SiCl ₄ , SBr ₂	Na; NaCl, Ge
9.	Tl	Ge ²⁺ , N ³⁻	6d, 5s, 5p, 4f	5d ¹ , 4p ²	C ₂ Cl ₄ , HgCl ₂ , PCl ₃	α-Sn, β-Sn, SnCl ₂
10.	Zr	Ga ¹⁺ , Br ¹⁻	4s, 2s, 3d, 2p	7s ¹ , 4d ⁵	BeI ₂ , BBr ₃ , GeH ₄	Fe, FeCl ₂ , CdTe
11.	Sn	Pt ²⁺ , Co ²⁺	4d, 4p, 3d, 4f	Sd ² , 6p ⁵	CH ₂ O, CCl ₄ , SiCl ₂	Co, CoCl ₂ , Xe
12.	Hf	Mg ²⁺ , H ¹⁻	4p, 5s, 3d, 3p	5d ³ , 5p ⁶	PBr ₃ , CS ₂ , H ₂ Se	CH ₄ , C _{алим.} , SiC
13.	At	Fe ¹⁺ , Ti ⁴⁺	7s, 6d, 6p, 5f	5d ⁴ , 4p ⁴	H ₂ Te, CH ₃ Br, SF ₂	CaF ₂ , F ₂ , Ca
14.	Ac	Ga ¹⁺ , O ²⁻	6p, 5f, 7s, 4d	4p ⁶ , 5d ⁵	BCl ₃ , C ₂ F ₄ , CCl ₄	W, CsCl, CS ₂
15.	Ta	Mn ²⁺ , Ni ¹⁺	3s, 4p, 4s, 3p	4p ⁶ , 6d ¹	NCl ₃ , C ₆ H ₆ , H ₂ Te	CO ₂ , Pd, GaSb
16.	W	Al ³⁺ , Cl ⁻	4s, 3p, Ts, 3d	4p ¹ , 5d ⁷	H ₂ Se, GeBr ₄ , CHCl ₃	Au, NaH, H ₂
17.	Nb	Hg ²⁺ , Se ²⁻	5s, 4p, 4d, 4s	3p ⁵ , 5d ²	COS, H ₂ S, AsF ₃	Ca, CaH ₂ , CaCl ₂
18.	Mo	Au ³⁺ , Au ¹⁺	6s, 5p, 5d, 4f	3d ¹ , 5p ⁴	OF ₂ , Cl ₂ , C ₂ Cl ₄	PCl ₃ , Ge, Na ₂ SO ₄
19.	Cr	Cd ²⁺ , As ¹⁻	6p, 5d, 5f, 4d	3p ⁶ , 3d ²	CdCl ₂ , SbCl ₃ , C ₂ H ₂	C _{тп.} SiCl ₄ , Si
20.	Tc	Cu ²⁺ , Jn ³⁺	6d, 4f, 4p, 4s	6p ⁴ , 6d ²	Hg Cl ₂ , PH ₃ , H ₂ Te	Al, AlP, Kr
21.	Os	Ca ²⁺ , Sb ¹⁻	7s, 5d., 6s, 6d	3d ⁸ , 6p ¹	GeH ₄ , CS ₂ , SbI ₃	In, InCl ₃ , InSb
22.	Rh	Ti ²⁺ , Na ⁺	6p, 6s, 5d, 7s	6p ⁶ 4d ²	C ₂ H ₂ Br ₂ , BCl ₃ , NH ₃	Mn, MnCl ₂ , CdS
23.	Pd	Ba ²⁺ , Zn ²⁺	3d, 4p, 4f, 5s	5d ⁴ , 6p ³	SeCl ₂ , SbCl ₃ , C ₂ F ₂	HgSe, Ge, Xe
24.	Pt	Al ³⁺ , Ni ³⁺	5p, 4f, 5s, 6s	4d ⁵ , 6s ²	CCl ₄ , CO ₂ , ZnCl ₂	Ar, H ₂ O, Bi
25.	Te	Co ²⁺ , Cl ⁻	3d, 2s, 4s, 2p	3d ¹ , 5p ³	PF ₃ , TeBr ₂ , SnCl ₄	Ti, RbF ₂ , RbF, C ₆ H ₆

II Термодинамика. Термохимия.

1 ПЕРВЫЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ

Термодинамика изучает взаимные переходы различных форм энергии.

Каждая термодинамическая система обладает определенным запасом энергии. Энергия данного тела, зависящая только от его внутреннего состояния, называется внутренней энергией (U). Внутренняя энергия представляет собой однозначную функцию независимых переменных, определяющих состояние системы (p, v, T). Изменение внутренней энергии системы (ΔU) при том или ином процессе определяют по разности

$\Delta U = U_2 - U_1$, где U_1 — внутренняя энергия системы в начальном состоянии, а U_2 — в конечном состоянии.

Изменение внутренней энергии может происходить при поглощении или выделении системой теплоты или при совершении работы системой или над системой. При поглощении системой извне некоторого количества теплоты Q увеличивается внутренняя энергия ΔU , а также при изменении объема системы может совершаться работа A :

$$Q = \Delta U + A \quad (2.1)$$

В уравнении (2.1) величина Q считается положительной, если теплота поглощается системой, и отрицательной, если теплота выделяется. Работа A является положительной, если система совершает работу, и отрицательной, если работа затрачивается на систему. Величина ΔU положительна при условии возрастания внутренней энергии системы и отрицательна, если внутренняя энергия системы убывает. При различных термодинамических процессах работа изменения объема одного киломоля газа от v_1 до v_2 неодинакова и вычисляется по формулам:

при изобарном расширении ($p = \text{const}$)

$$A_p = p (v_2 - v_1), \quad (2.2)$$

$$A_p = R (T_2 - T_1), \quad (2.3)$$

в изохорных процессах ($v = \text{const}$)

$$v_1 = v_2; \quad \Delta v = 0 \quad \text{и} \quad A_v = 0. \quad (2.4)$$

При изотермическом расширении ($t = \text{const}$) 1 кмоль газа работа равна:

$$A_T = 2,303RT \cdot \lg \frac{v_2}{v_1}$$

$$A_T = 2,303RT \cdot \lg \frac{c_1}{c_2} \quad (2.5)$$

$$A_T = 2,303RT \cdot \lg \frac{P_1}{P_2}$$

где T — температура, при которой протекает процесс; v_1 и v_2 — начальный и конечный объемы газа; C_1 и C_2 — начальная и конечная концентрации газа; P_1 и P_2 — начальное и конечное давление газа; R — универсальная газовая постоянная.

Применительно к различным термодинамическим процессам математические уравнения первого закона термодинамики записываются так: для изобарного процесса

$$Q_p = \Delta U + p(v_2 - v_1), \quad (2.6)$$

для изохорного

$$Q_p = \Delta U, \quad (2.7)$$

для изотермического

$$\Delta U = 0, \quad Q_T = A = 2,303RT \cdot \lg \frac{v_2}{v_1} \quad (2.8)$$

или

$$Q_T = A = 2,303RT \cdot \lg \frac{P_1}{P_2} \quad (2.9)$$

В технологических расчетах широко применяется метод определения количества затраченной или выделенной при том или ином процессе теплоты по энтальпии (теплосодержанию) данного вещества. При нагревании единицы массы вещества (кг, кмоль и т. д.) от T_1 до T_2 при постоянном давлении ($p = \text{const}$), согласно

$$C = \frac{Q}{T_2 T_1}$$

$$Q_p = C_p (T_2 - T_1) = C_p T_2 - C_p T_1$$

Это же количество теплоты можно определить, используя формулу первого закона термодинамики для изобарного процесса: (6)

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(v_2 - v_1) = (U_2 + p v_2) - (U_1 + p v_1)$$

Обозначим $U_2 + p v_2 = H_2$ и $U_1 + p v_1 = H_1$

Тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 \quad (2.10)$$

Функция $H = U + pv$, зависящая, как и внутренняя энергия, только от состояния системы, называется энтальпией или теплосодержанием. Таким образом, если известна энтальпия вещества при данных условиях, то совершенно отпадает необходимость вычислять теплоемкость его для тех же условий.

Значения энтальпий берут или из таблиц, или из диаграмм, которые

строятся на основе опытных данных или подсчетов и носят название энтропийных ($T - S$) и тепловых ($H - T$) или ($H - P$) диаграмм. Обычно оперируют в расчетах не с абсолютными величинами энтальпий, а с относительными. Для этого условно выбирают нулевое состояние системы, от которого и исчисляют ее энтальпию. Энтальпию в нулевом состоянии условно принимают равной нулю. Почти во всех таблицах энтальпий за нулевое состояние взяты нормальные условия (0°C и $P = 101,325\text{кН/м}^2$). При этом величина H° вещества равна нулю, а все остальные значения H при температуре $t^\circ\text{C}$ даны в соответствии с тепловыми закономерностями данного тела по отношению к этому нулевому состоянию.

Для определения энтальпии газовых смесей ($H_{\text{смеси}}$) пользуются правилом смешения:

$$H_{\text{смеси}} = \frac{1}{100} (a_0 H_1 + b_0 H_2 + c_0 H_3 + \dots), \quad (2.11)$$

где a_0, b_0, c_0 — содержание отдельного газа в смеси, об. %; H_1, H_2, H_3 — соответствующие энтальпии газов.

2 ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ

Второй закон термодинамики устанавливает, возможен или невозможен при данных условиях тот или иной процесс, до какого предела он может протекать и какая наибольшая полезная работа совершается при этом.

Установлено, что всякая тепловая машина может производить работу только лишь при наличии разности температур между теплоотдатчиком (T_1) и теплоприемником (T_2). Если обозначить количество теплоты, поглощенное рабочим телом от теплоотдатчика Q_1 , а количество теплоты, отданное телу с более низкой температурой (теплоприемнику) Q_2 , то в работу превращается

$$A = Q_1 - Q_2.$$

Отношение количества произведенной работы A к количеству теплоты Q_1 , полученной рабочим телом от теплоотдатчика, называется термическим коэффициентом полезного действия (к. п. д.) машины (η_t):

$$\eta_t = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}. \quad (2.12)$$

Из термодинамического цикла идеальной машины Карно вытекает, что

$$\eta_t = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

или

$$\eta_t = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2.13)$$

т. е. наибольший термический к. п. д. тепловой машины не зависит от природы и вида тел и веществ, участвующих в работе машины, а зависит только от температур теплоотдатчика T_1 и теплоприемника T_2 . Пользуясь формулами можно вычислять к.п.д. машины, количество теплоты, сообщенное машине или отданное машиной за цикл, и количество произведенной работы. На основании второго закона термодинамики внутреннюю энергию системы представляют как сумму двух слагаемых

$$U = F + TS, \quad F=U-TS, \quad (2.14)$$

где F — свободная энергия системы, т. е. часть внутренней энергии, которая может преобразовываться в полезную работу при постоянной температуре; TS — связанная энергия, т. е. часть внутренней энергии, не способной превращаться в работу при постоянной температуре; S — термодинамическая функция, зависящая от состояния системы, называется энтропией. Рост функции S свидетельствует об уменьшении «работоспособности» системы. Энтропия определяется по уравнению

$$dS = \frac{dQ}{dT},$$

где dQ — элементарное количество теплоты, поглощающееся в обратимом процесс.

Обычно определяют не абсолютное значение энтропии, а ее изменение ($S_2 - S_1$) в том или ином процессе. Для вычисления изменения энтропии при переходе одного моля идеального газа из одного состояния в другое пользуются формулами:

$$S_2 - S_1 = R \cdot \ln \frac{v_2}{v_1} + C_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (2.15)$$

$$S_2 - S_1 = R \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} + C_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}, \quad (2.16)$$

где C_p и C_v — постоянные величины. Изменение энтропии при нагревании единицы массы вещества, находящегося в твердом или жидком состояниях, рассчитывают по формуле

$$S_2 - S_1 = C \cdot \ln \frac{T_2}{T_1}$$

где c — удельная теплоемкость вещества.

При переходе вещества из одного агрегатного состояния в другое изменение энтропии определяют по формуле

$$S_2 - S_1 = \frac{L}{T},$$

где L — скрытая теплота обратимого фазового превращения (испарения, плавления и др.); T — температура фазового превращения. Энтропия выражается в дж/моль · град или кдж/кмоль · град. В справочных таблицах приводится значение энтропии веществ при стандартных условиях (S°_{298}).

К термодинамическим потенциалам относятся внутренняя энергия, энтальпия, свободная энергия при постоянных объеме и температуре (изохорно-изотермический потенциал F) и свободная энергия при постоянных давлении и температуре (изобарно-изотермический потенциал G).

Убыль термодинамических потенциалов в равновесном процессе, протекающем при постоянстве тех или иных термодинамических параметров (p , T , v , S), равна максимальной полезной работе, произведенной системой. При $t = \text{const}$ и $v = \text{const}$

$$F = U - TS \quad \text{согласно (2.14)} \quad (2.17)$$

и

$$\Delta F = \Delta U - T \Delta S \quad (2.18)$$

Максимальная работа процесса

$$A_M = -\Delta F$$

При $t = \text{const}$ и $p = \text{const}$

$$G = H - TS$$

или

$$G = U - TS + p v$$

Учитывая (2.14)

$$G = F + p v \quad (2.19)$$

Для изобарного процесса

$$\Delta G = \Delta F + p \Delta v$$

или

$$\Delta G = \Delta H + T \Delta S \quad (2.20)$$

Эта формула позволяет по тепловому эффекту реакции или ΔH реакции и соответствующему изменению энтропии системы рассчитывать изменение изобарного потенциала:

$$A'_M = -\Delta G$$

Тогда

$$A'_M = A_M - p \Delta v$$

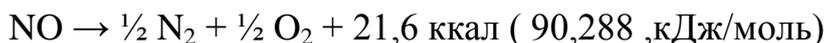
т. е. максимальная полезная работа изобарно-изотермического процесса A'_M равна максимальной работе A_M за вычетом работы против внешнего давления.

Применительно к химическим процессам второй закон термодинамики можно сформулировать так: в изолированной системе всякое химическое взаимодействие между веществами протекает в направлении уменьшения свободной энергии системы. Пределом протекания химических реакций является достижение некоторого минимального для данных условий значения свободной энергии системы.

Процессы протекают самопроизвольно, если $\Delta F < 0$ или $\Delta G < 0$. Если $\Delta F > 0$ и $\Delta G > 0$, то процессы не могут при заданных условиях (vT и pT) протекать самопроизвольно и возможны лишь при получении работы извне (например, реакции при электролизе, фотохимические реакции и др.). Изменения термодинамических функций ΔU , ΔF , ΔH , ΔG и ΔS для любых реакций рассчитывают по закону Гесса аналогично вычислению тепловых эффектов реакций. Значения термодинамических функций при стандартных условиях $t=25^\circ\text{C}$ и $p=101\,325\text{ н/м}^2$ приводятся в справочных таблицах.

3 Термохимия

Следует отметить, что наука, изучаются тепловые эффекты химической реакции называется термохимией. Основы термохимии как самостоятельной науки заложил ещё в конце XVIII века Антуан Лавуазье определив, что тепловой эффект разложения вещества равен тепловому эффекту его образования, но с противоположным знаком. Это следствие из 1-го начала термодинамики. Например, разложение 1 моля оксида азота сопровождается выделением 21,6 ккал тепла:

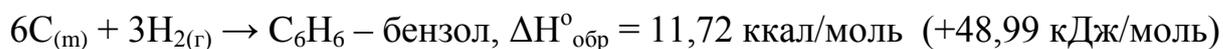
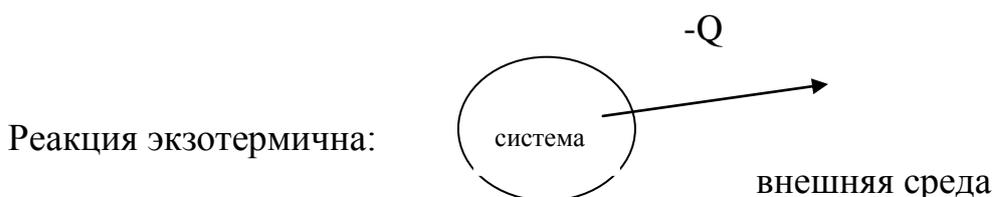
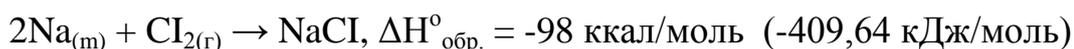


Образование же моля NO, наоборот требует затрат эквивалентного количества тепла:



Напомним, что в термодинамике принято считать, что сообщение системе дополнительной, например, тепловой энергии – положительно, а теплота выделяемая из системы – отрицательна. В термохимии же, если реакция

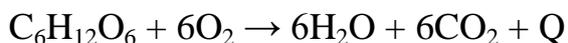
сопровождается выделением тепла в окружающую среду (экзотермический процесс), а изменение энтальпии ΔH считается отрицательным, хотя тепло при этом из системы и выделяется. Для случая же эндотермических реакций, требующих дополнительного введения тепла в систему извне, в термохимии все обстоит с точностью до наоборот. Рассмотрим для иллюстрации сказанного два возможных процесса:



Наиболее важным для химической науки следствием из первого начала термодинамики является открытый в 1840 г российским академиком Германом Ивановичем Гессом закон постоянства количества тепла: «Тепловой эффект последовательных реакций равен суммарному тепловому эффекту и не зависит от форм и способов их протекания, а зависит только от исходного и конечного состояния данной системы».

Этот, сформулированный Гессом, закон действителен при условии, что система пребывает в изохорно-изобарических условиях (при V и $P = \text{const}$) и, помимо расширения, иной работы не выполняет. Широкая применимость и значимость закона Гесса становятся понятными, если вспомнить, что изменения энтальпии ΔH является функцией состояния. Вот почему, изменения ΔH системы при переходе ее из одного состояния в другое всегда одинаково независимы от числа стадий и путей перехода. Математически же, с использованием понятия энтальпия образования, закон Гесса выражается следующим соотношением:

эффекты каждой из промежуточных стадий реакции. Особенно это важно для изучения биоэнергетики живой клетки. Так, известно, что основное энергетическое вещество организма - глюкоза в результате сложных, каскадных биохимических превращений в мышцах образует конечные продукты — CO_2 и H_2O . Количество выделяемой в этом процессе энергии, руководствуясь законом Гесса, можно определить и без измерения тепловых эффектов многочисленных промежуточных реакций, определив лишь тепловой эффект Q суммарной реакции:



Другими словами, чтобы узнать сколько энергии выделяется при съедании 1 г/моля глюкозы, достаточно сжечь это количество глюкозы в калориметрической бомбе и экспериментально замерить количество выделившейся при этом энергии Q . Вот почему, такие расчеты особенно нужны и просто незаменимы при определении, например, калорийности пищевого рациона.

Исходя из того, что энтальпия процесса - функция состояния, закон Гесса дает возможность даже без проведения специальных экспериментов рассчитывать значения таких важных величин, как теплоты образования, растворения и сгорания различных веществ.

Теплотой образования сложного вещества называют тепловой эффект его образования из простых веществ в стандартных условиях.

Теплотой сгорания называют количество теплоты, выделяемого при полном сгорании одного моля вещества.

Обычно, экспериментально найденную теплоту сгорания органических соединений используют для расчета теплоты их образования. При этом нужно помнить, что тепловые эффекты химических процессов зависят от температуры, при которой они происходят, поскольку, теплоемкость исходных веществ и продуктов реакции неодинаковы. С повышением температуры разница в количестве аккумулированной теплоты в исходных соединениях и конечных продуктах - возрастает, а это ведёт к изменению теплового эффекта во времени.

1. Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов ($Q_{\text{образ. прод}}$) и суммой теплот образования исходных веществ ($Q_{\text{образ. исходн}}$) с учетом стехиометрических коэффициентов веществ в реакции

$$Q_{\text{Реакции}} = Q_{\Sigma \text{ образ прод}} - Q_{\Sigma \text{ образ исходн}} \quad (2.21)$$

2. Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ ($Q_{\text{сгор. исходн}}$) и суммой теплот сгорания продуктов реакции ($Q_{\text{сгор. прод}}$) с учетом стехиометрических коэффициентов веществ в реакции *

$$Q_{\text{Реакции}} = \Sigma Q_{\text{сгор. исходн}} + Q_{\Sigma \text{ образ исходн}} \quad (2.22)$$

Закон Гесса и 1-е и 2-е следствия позволяют вычислять тепловые

эффекты различных реакций на основе сравнительно небольшого числа табличных данных о теплотах образования неорганических веществ и теплотах сгорания органических соединений при стандартных условиях ($p=101325 \text{ н/м}^2$, $t = 25^\circ\text{C}$ или 298°K). Поскольку расчеты в химии и химической технологии чаще всего приходится производить для изобарных процессов, то можно использовать табличные значения ΔH_{298} . Согласно формуле

$$\Delta H_{298}^o = -Q_p^{обp} \quad (2.23)$$

Для простых веществ условно $\Delta H_{298}^o = 0$. В основе расчетов тепловых эффектов по энергиям связей атомов, входящих в состав данного химического соединения, лежат следующие положения:

1) каждая определенная химическая связь между атомами имеет более или менее постоянную энергию независимо от того, в какое химическое соединение эти атомы входят;

2) атомные связи обладают свойством аддитивности, т. е. энергия образования молекулы из свободных атомов в газообразном состоянии приблизительно равна сумме энергий связей отдельных ее частиц.

Теплоты образования, вычисленные по энергиям связи атомов в молекуле, в ряде случаев не всегда совпадают с действительными данными, так как не соблюдается аддитивность свойств энергии связей.

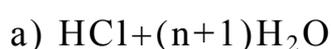
Теплотой растворения ($Q_{\text{раств}}$) называется теплота (*дж, кдж*), которая выделяется или поглощается при растворении единицы массы (1 *кмоль*, 1 *кг*, 1 *моль* и т. д.) данного вещества в большом количестве растворителя, т. е. в таком его количестве, когда дальнейшее разбавление раствора уже не влияет на тепловой эффект растворения. Теплоты растворения определяют экспериментально. Имеются таблицы значений $Q_{\text{раств}}$ для многих веществ. Если растворитель и растворимое вещество при растворении вступают между собой в химическое взаимодействие или вещество, растворяясь, подвергается ионизации, то теплоты растворения, указанные в справочниках, включают в себя теплоту сольватации (гидратации) или теплоту ионизации.

Под интегральной теплотой растворения понимают теплоту растворения 1 *моль* вещества в большом количестве растворителя (число молей растворителя $n \rightarrow \infty$). При измерении $Q_{\text{раств}}$ растворяют g *г* исследуемого вещества в G *г* растворителя и определяют при помощи термометра Бекмана изменение температуры ($\pm \Delta t$). Расчет ведут по формуле

$$Q_{\text{раств}} = \frac{(c_p m + c_{\text{калор}}) \Delta t M}{g} \quad (2.24)$$

где m — масса раствора, $m = G + g$; M — молекулярный вес растворяемого вещества; c_p и $c_{\text{калор}}$ — теплоемкости раствора и калориметра.

Для вычисления теплоты растворения 1 *моль* минеральной кислоты в n *моль* воды пользуются эмпирическими формулами:



$$Q_{раств}^{HCl} = \left(\frac{50,1n}{n+1} + 22,5 \right) \text{кДж/моль}, \quad (2.25)$$

б) $\text{H}_2\text{CO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$

$$Q_{раств}^{H_2SO_4} = \frac{74,8n}{n+1,7983} \text{кДж/моль}, \quad (2.26)$$

в) $\text{HNO}_3 + n\text{H}_2\text{O}$

$$Q_{раств}^{HNO_3} = \frac{37,6n}{n+1,737} \text{кДж/моль}, \quad (2.27)$$

Теплотой сгорания называется теплота (кДж), выделяющаяся при полном сгорании 1 моль вещества в токе кислорода. Теплоты сгорания веществ определяют калориметрически или приближенно рассчитывают по формуле Д. П. Коновалова

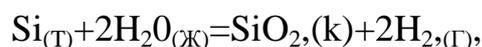
$$Q_v^{сгор} = 204,2n + 44,4m + x, \quad (2.28)$$

где n — число грамм-атомов кислорода, необходимых для полного сгорания одного моля данного вещества (по уравнению реакции); m — число молей воды, образующихся при сгорании (по уравнению реакции); x — термическая характеристика — величина постоянная для всех членов гомологического ряда. Чем больше неопределенность, тем больше x . Для углеводородов ацетиленового ряда $x=213,4$ кДж/моль. У предельных органических соединений $x=0$. Для этиленовых углеводородов $x^* = 87,9$ кДж/моль.

Если в молекулу входят различные группы и типы связей, то термическую характеристику находят суммированием (Σx).

Примеры решения типовых задач по теме «Химическая термодинамика».

Задача 1. Рассчитать тепловой эффект ΔH_{298}° , реакции окисления кремния протекающей согласно уравнению



если известны стандартные теплоты образования веществ

$$\Delta H_{298}^{\circ} (\text{SiO}_2(k)) = -859,3 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} (\text{SiO}_2(ж)) = -285,8 \text{ кДж/моль};$$

Тепловой эффект реакции рассчитываем по уравнению первого следствия из закона Гесса:

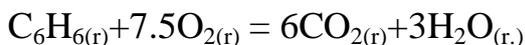
$$\Delta H = \sum n_{np} \Delta H_{298,обр}^{\circ} - \sum n_{исх} \Delta H_{298,обр}^{\circ}$$

где n_{np} $n_{исх}$ - стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и

исходных веществ: учитывая, что теплоты образования простых веществ равны нулю, находим тепловой эффект реакции

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ}(\text{SiO}_2) - 2\Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O})_{(\text{ж})} = -859.3 - 2(-285.8) = -287.7 \text{ кДж}$$

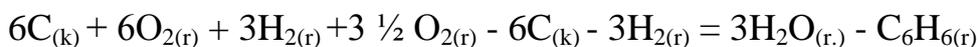
Задача 2. Вычислить тепловой эффект реакции



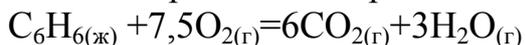
Исходя из следующих термохимических уравнений:



РЕШЕНИЕ. На основании закона Гесса с термохимическими уравнениями можно оперировать так же, как и с алгебраическими. Следовательно, уравнение (1) можно получить, сложив уравнения (3) и (4) предварительно умножив их на коэффициенты 6 и 3 соответственно, и вычтя уравнение (2):



После сокращения и приведения подобных получим

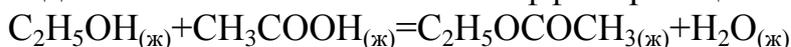


Точно таким же образом поступаем с тепловыми эффектами реакций

$$\Delta H_1 = 6\Delta H_3 + 3\Delta H_4 - \Delta H_2$$

$$\Delta H_1 = 6(-393,51) + 3(-241,83) - 82,93 = -3135,58 \text{ кДж}$$

Задача 3. Рассчитать тепловой эффект реакции



по теплотам сгорания органических веществ:

$$\Delta H_{298\text{исх}}^{0\text{сгор}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}) = -1366,91 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{298\text{исх}}^{0\text{сгор}}(\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})}) = -873,79 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta H_{298\text{исх}}^{0\text{сгор}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_3_{(\text{ж})}) = -2254,21 \text{ кДж/моль}$$

РЕШЕНИЕ. В этом случае используем второе следствие из закона Гесса: тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции:

$$\Delta H = \sum n_{\text{исх}} \Delta H_{298\text{исх}}^{0\text{сгор}} - \sum n_{\text{прод}} \Delta H_{298\text{исх}}^{0\text{сгор}};$$

$$\Delta H = \Delta H_{298\text{исх}}^{0\text{сгор}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}) + \Delta H_{298\text{исх}}^{0\text{сгор}}(\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})}) - \Delta H_{298\text{исх}}^{0\text{сгор}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOCH}_3_{(\text{ж})});$$

$$\Delta H = -1366,91 + (-873,79) - (-2254,21) = 13,51 \text{ кДж}$$

Задача 4. При восстановлении 12,7 г. оксида меди (II) углем с образованием CO поглощается 8,24 кДж. Определить теплоту образования оксида меди.

РЕШЕНИЕ. Уравнение реакции



Определим тепловой эффект реакции восстановления 1 моля CuO: $M(\text{CuO}) = 79,5 \text{ г/моль}$; из условия задачи следует, что 12,7 г CuO поглощает 8,24 кДж., а 79,5 г CuO – x кДж

$$x = \frac{79,5 \cdot 8,24}{12,7} = 50,58 \text{ кДж}$$

Следовательно, тепловой эффект реакции равен 50,58 кДж. Согласно первому следствию из закона Гесса, тепловой эффект реакции равен $\Delta H_{х.р.} = \Delta H_{298}^{0обр}(\text{CO}_{(г)}) - \Delta H_{298}^0(\text{CuO}_{(к)})$

Отсюда теплота образования CuO равна:

$$\Delta H_{298}^0(\text{CuO}_{(к)}) = \Delta H_{298}^{0обр}(\text{CO}_{(г)}) - \Delta H_{х.р.} = -110,5 - 50,58 = -161,08 \text{ кДж/моль}$$

Пример 5. Найти изменение внутренней энергии при испарении 20 г спирта при температуре его кипения, если удельная теплота парообразования спирта 858,95 дж/г, удельный объем пара 607 см³/г (объемом жидкости пренебречь).

Решение Используем уравнение первого закона термодинамики (2.1): $Q = q \text{ дж/г} = 858 \text{ дж/г}$. Так как спирт кипит, то упругость его паров равна атмосферному давлению $P = 101\,325 \text{ н/м}^2$.

При решении необходимо учесть количество граммов спирта, работу расширения выразить в джоулях, а объем в м³/г. Процесс протекает изобарически Согласно (2.2)

$$A_p = p (v_2 - v_1) = p \Delta v,$$

$$A_p = 101325 - 0,607 \cdot 10^{-3} = 61,48 \text{ дж},$$

$$\Delta U = 20 (858,95 - 61,48) = 15\,949 \text{ дж} = 15,95 \text{ кдж}.$$

Поскольку ΔU положительно, то, следовательно, при испарении поглощаемая теплота увеличивает внутреннюю энергию системы

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad U_2 > U_1.$$

Пример 6. Найти изменение внутренней энергии при испарении 100 г воды при 20° С, если пары воды подчиняются законам идеальных газов и объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара. Удельная теплота

парообразования воды равна 2451 дж/г.

Решение Используем уравнение состояния идеального газа

$$p\Delta v = nRT, \text{ но } p\Delta v = A,$$
$$A = nRT = \frac{100}{18} 8,314 \cdot 293,$$

$$\Delta U = 100 \left(2451 - \frac{8,314 \cdot 293}{18} \right) = 231,57 \text{ кдж.}$$

Увеличение внутренней энергии происходит на 231,57 кдж.

Пример 7. При постоянном давлении 98 600 н/м² нагревают 0,5 м³ кислорода. Определить совершенную работу (кдж), если газ, расширяясь, занял объем 5 м³.

Решение. Используем формулу (2.2):

$$A = p(v_2 - v_1) = 98\,600 (5 - 0,5) = 443\,700 \text{ дж} = 443,7 \text{ кдж.}$$

Пример 8. Какое количество теплоты выделится при изотермическом сжатии 10 л идеального газа, взятого при 27° С и нормальном атмосферном давлении, если объем его уменьшится в 10 раз?

Решение. Выделенное количество теплоты рассчитываем по формуле (2.9) с учетом числа молей газа:

$$\text{при } t = \text{const } \Delta U = 0 \quad Q = A = 2,303nRT \lg \frac{v_2}{v_1}$$

Число молей газа n определяем по уравнению состояния идеального газа:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 300} = 0,4061$$

$$Q = 2,303 \cdot 0,4061 \cdot 8,314 \cdot 300 \lg \frac{1}{10} = -2332 \text{ дж}$$

Пример 9. Подсчитать энтальпию 100 кг жидкого алюминия при 800° С, если: а) скрытая теплота плавления алюминия $l_{пл} = 361 \text{ кдж/кг}$; б) удельная теплоемкость жидкого алюминия $c_{жидк} = 1,19 \text{ кдж/кг-град}$; в) температура плавления алюминия 659° С; г) истинная удельная теплоемкость твердого алюминия в интервале от 0 до 659° С:

$$c_{ТВ} = 0,887 + 5,18 \cdot 10^{-4} t$$

Решение. Энтальпию жидкого алюминия при 800° С находим суммированием: а) энтальпии H_1 при нагревании твердого алюминия от 0° С до температуры плавления (659° С), б) скрытой теплоты плавления ($t_{пл}$), в) энтальпии H_2 при нагревании алюминия от температуры плавления до 800° С (с учетом количества килограммов алюминия):

$$H_{Al} = H_1 + l_{пл} + H_2$$

$$\begin{aligned}
H_1 &= 100 \int_0^{659} (0,887 + 5,18 \cdot 10^{-4} t) dt = \\
&= 100 \left[0,887 \cdot 659 + \frac{5,18 \cdot 10^{-4}}{2} 659^2 \right] = 69700 \text{ кДж}, \\
t_{нл} &= 100 \cdot 361 = 36100 \text{ кДж}, \\
H_2 &= 100 \cdot 1,19(800 - 659) = 16779 \text{ кДж}, \\
H_{Al} &= 69700 + 36100 + 16779 = 122579 \text{ кДж}.
\end{aligned}$$

Пример 10. Воспользовавшись значениями энтальпий (табл. справочника), определить количество теплоты, отданное при охлаждении 100 кг водяных паров от 500 до 100° С. Давление нормальное.

Решение. Находим количество *кмоль* водяных паров:

$$\frac{100}{18} = 5,55 \text{ кмоль}$$

Энтальпии водяных паров при 100° С $H_{100} = 3320 \text{ кДж/кмоль}$, а при 500° С $H_{500} = 17850 \text{ кДж/кмоль}$:

$$H_{100} = 3320 - 5,55 = 18426 \text{ кДж}; \quad H_{500} = 17850 - 5,55 = 99067,5 \text{ кДж}.$$

Количество отданной теплоты 100 г водяного пара при охлаждении от 500 до 100° С равно

$$\Delta H = H'_{500} - H'_{100} = 99067,5 - 18426 = 80641,5 \text{ кДж}.$$

Этот расчет можно сделать также с использованием средних теплоемкостей в пределах от 0 до 100° и от 0 до 500° С.

Пример 11. Рассчитать количество теплоты, необходимое для нагревания от 100 до 500° С смеси газов, состоящей из 25 об. % азота и 75 об. % водорода. Давление нормальное (энтальпии газов найти в табл. справочника).

Решение. По формуле (2.11) вычисляем энтальпию смеси указанного состава (объемное содержание для газов совпадает с мольными процентами) при 100 и 500° С.

$$H_{см}^{100} = \frac{1}{100} (25 \cdot 2870 + 75 \cdot 2900) = 2892,5 \text{ кДж},$$

$$H_{см}^{500} = \frac{1}{100} (25 \cdot 14980 + 75 \cdot 14650) = 14732,5 \text{ кДж}.$$

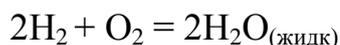
Для 100 *кмоль* смеси, состоящей из 25 *кмоль* азота и 75 *кмоль* водорода на нагревание от 100 до 500° С потребуется следующее количество тепла:

$$\Delta H = H_{см}^{500} - H_{см}^{100} = 14732,5 - 2892,5 = 11840 \text{ кДж}$$

Пример 12. Определить разность между Q_p и Q_v при 25°С для реакции горения водорода с образованием воды в жидком состоянии.

Решение. Определяем изменение числа молей газообразных веществ для

реакции



$$\Delta n = 0 - 3 = -3.$$

Из формулы

$$Q_p - Q_v = -\Delta nRT = 3 * 8,314 * 298 = 7432 \text{ Дж.}$$

Пример 13. Тепловой эффект реакции $\text{C} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO}$ при постоянном объеме равен 108,9 кДж/моль при 20°C. Определить тепловой эффект этой же реакции при постоянном давлении.

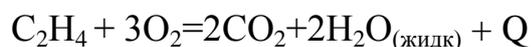
Решение. Определяем изменение числа молей газов при реакции

$$\Delta n = -\frac{1}{2} + 1 = \frac{1}{2}$$

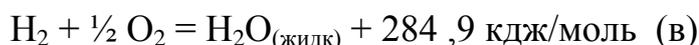
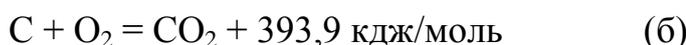
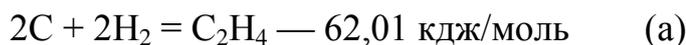
Согласно

$$Q_p = Q_v - \Delta nRT = 108,9 - \frac{1}{2} * 293 * \frac{8,314}{1000} = 107,68 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 14. Определить теплоту сгорания этилена



исходя из следующих данных:

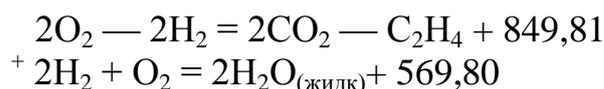


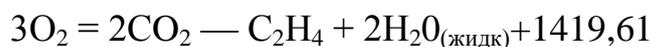
Решение. Данный пример можно выполнить тремя методами:

I метод. Комбинируем заданные термохимические уравнения и исключаем водород и углерод, которые не участвуют в реакции горения этилена. Для этого уравнение (б) умножаем на 2 и из него вычитаем уравнение (а):



Полученный результат складываем почленно с уравнением (в), предварительно умножив его на 2:





или

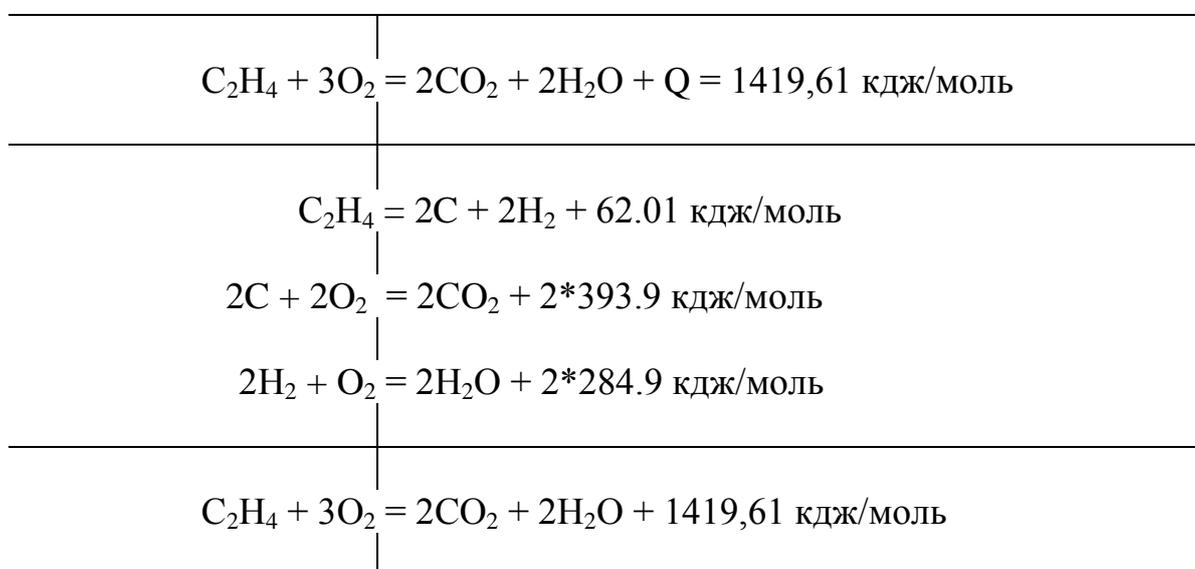


Следовательно, теплота сгорания этилена $Q = 1419,61$ кДж/моль.

II метод. 1. Записываем уравнение основной реакции, тепловой эффект которой необходимо определить. Отделяем вертикальной чертой исходные вещества и продукты реакции (знак равенства пишем на вертикальной черте).

2. Записываем все приведенные в условии задачи уравнения реакций с известными тепловыми эффектами таким образом, чтобы исходные вещества, фигурирующие в уравнении основной реакции, оказались слева, а продукты — справа от вертикальной черты. Одновременно уравниваем числа молей веществ умножением на соответствующие коэффициенты.

3. Вычисляем тепловой эффект суммированием всех реакций, производим сокращения одинаковых веществ и записываем полное уравнение основной реакции с найденным тепловым эффектом.



III метод. Применяем 1-е следствие из закона Гесса (2.21), поскольку все приведенные в условии задачи тепловые эффекты являются теплотами образования соответственно этилена, двуокиси углерода и жидкой воды из простых веществ углерода, водорода и кислорода:

$$Q = \sum Q_{\text{обр.прод}} - \sum Q_{\text{обр.исход}}$$

$$Q = 2 \cdot 393,9 + 2 \cdot 284,9 - (-62,01) = 1419,61 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 15. Вычислить теплоту образования этилового спирта при 18°C и нормальном давлении:



Теплота сгорания углерода в этих условиях 395,23, водорода до воды 285,95, а этилового спирта с образованием двуокиси углерода и воды 1368 кдж/моль (вода образуется в жидком состоянии).

Решение. Для вычисления Q используем 2-е следствие закона Гесса (2.22), учитывая стехиометрические коэффициенты реагирующих веществ в заданном уравнении реакции

$$Q = \sum Q_{\text{сгор.исходн}} - \sum Q_{\text{сгор.прод}}$$

$$Q = 2 \cdot 395,25 + 3 \cdot 285,95 - 1368,0 = 280,31 \text{ кдж/моль.}$$

Пример 16. Вычислить ΔH° и Q_p для реакции



Решение. Изменение энтальпии для реакции находим алгебраическим сложением ΔH°_{298} участвующих веществ с учетом стехиометрических коэффициентов (ΔH°_{298} полученных веществ берем со знаком «+», а исходных — со знаком «-»):

$$\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = \Delta H^\circ_{\text{Ca}(\text{OH})_2} + \Delta H^\circ_{\text{C}_2\text{H}_2} - \Delta H^\circ_{\text{CaC}_2} - \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$$

Находим по таблице значения ΔH° всех участвующих в реакции веществ (кдж/моль) :

$$\Delta H^\circ_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = -986,2;$$

$$\Delta H^\circ_{\text{C}_2\text{H}_2} = 226,75;$$

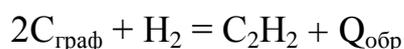
$$\Delta H^\circ_{\text{CaC}_2} = -62,7;$$

$$\Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = -285,84.$$

$$\Delta H^\circ_{\text{реакции}} = -986,2 + 226,75 + 62,7 + 2 \cdot 285,84 = -125,07 \text{ кдж.}$$

С учетом $Q_p = H_1 - H_2 = -\Delta H$,
 $Q_p = 125,07$ кдж на 1 моль CaC_2 .

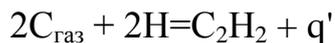
Пример 17. Определить теплоту образования ацетилена



по энергиям связей отдельных его атомов. Сравнить полученный результат со справочным значением.

Решение. В молекуле ацетилена $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ имеется 2 связи $\text{C} - \text{H}$ и одна связь $\text{C} \equiv \text{C}$. По энергиям связей определяем теплоту образования

ацетилена q' из свободных атомов углерода и водорода, находящихся в газообразном состоянии:



Из таблиц справочника находим, что энергия связи C — H 358,2 кДж/моль, а энергия связи C ≡ C 536 кДж/моль:

$$q' = 2 \cdot 358,2 + 536 = 1252,4 \text{ кДж/моль.}$$

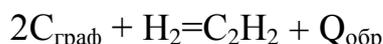
Следовательно,



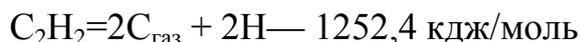
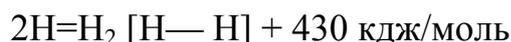
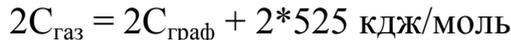
Преобразуем полученное уравнение:



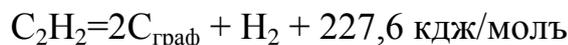
Теперь по полученному значению q' определим теплоту образования ацетилена из простых веществ:



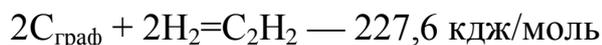
Находим по справочнику значения энергии связей реагирующих веществ. Напишем уравнения всех процессов:



Сложив почленно левые и правые части уравнений и сократив подобные члены, получим:

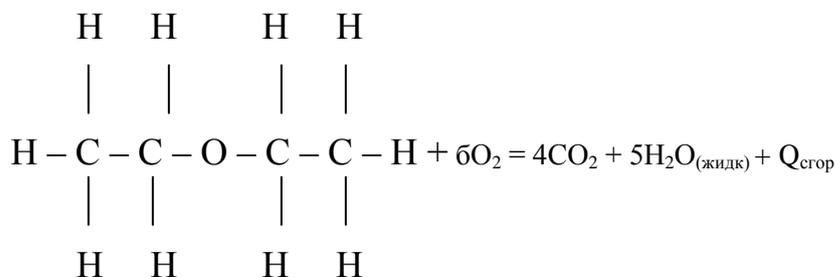


или



Теплота образования ацетилена, вычисленная по энергиям связи, равна $Q_{\text{обр}} = -227,6$ кДж/моль. Для ацетилена табличная величина $\Delta H_{298}^{\circ} = 226,75$ кДж/моль, а $Q_p^{\text{обр}} = -226,75$ кДж/моль (при стандартных условиях).

Пример 18. Рассчитать тепловой эффект сгорания диэтилового эфира $(C_2H_5)_2O$ по энергиям разрыва связей при 298°K- Теплота испарения эфира 26,2 кДж/моль ($q_{исп}^{\text{эф}}$), а теплота испарения воды 44,0 кДж/моль ($q_{исп}^{H_2O}$).
Решение. Реакция горения диэтилового эфира протекает по уравнению



Тепловой эффект реакции равен разности теплоты испарения и энергий разрыва связей продуктов реакции и исходных веществ. Из таблиц справочника находим энергии отдельных связей и подсчитываем энергии разрыва связей на 1 моль каждого компонента, участвующего в данной реакции.

Связь	Энергия связи г, кДж/моль	Связь	Энергия связи г, кДж/моль
C—H	358,2	O=O	490,4
C—C	262,8	C=O (в CO ₂)	702,9
C—O	374,0	O—H (в воде)	460,0

В молекуле эфира имеются связи: 10C—H, 2C—C и 2C—O

$$Q_{\text{сгор}}^{\text{эф}} = 8\varepsilon_{\text{C=O}} + 10\varepsilon_{\text{O-H}} + 5q_{\text{испар}}^{\text{H}_2\text{O}} - 10\varepsilon_{\text{C-H}} - 2\varepsilon_{\text{C-C}} - 2\varepsilon_{\text{C-O}} - 6\varepsilon_{\text{O=O}} - q_{\text{исп}}^{\text{эф}}$$

$$Q_{\text{сгор}}^{\text{эф}} = 8 \cdot 702,9 + 10 \cdot 460,0 + 5 \cdot 44,0 - 10 \cdot 358,2 - 2 \cdot 262,8 - 2 \cdot 374,0 - 6 \cdot 490,4 - 26,2 = 3144,6 \text{ кДж/моль.}$$

Пример 19. Вычислить интегральную теплоту растворения NH₄Cl, если при растворении 1,473 г этой соли в 528,5 г воды температура понизилась на 0,174°. Удельная теплоемкость полученного раствора 4,109 дж/г*град. Теплоемкость калориметра 181,4 дж/град.
Решение. Рассчитаем Q_{раств} по формуле (2.24):

$$Q_{\text{раств}} = \frac{(c_p m + c_{\text{калор}}) \Delta t M}{g},$$

где m = 528,5 + 1,473 ≈ 530 г, Δt = — 0,174

$$Q_{\text{раств}}^{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{(4,109 \cdot 530 + 181,4)(-0,174)53,5}{1,473} = -15110 \text{ дж / моль}$$

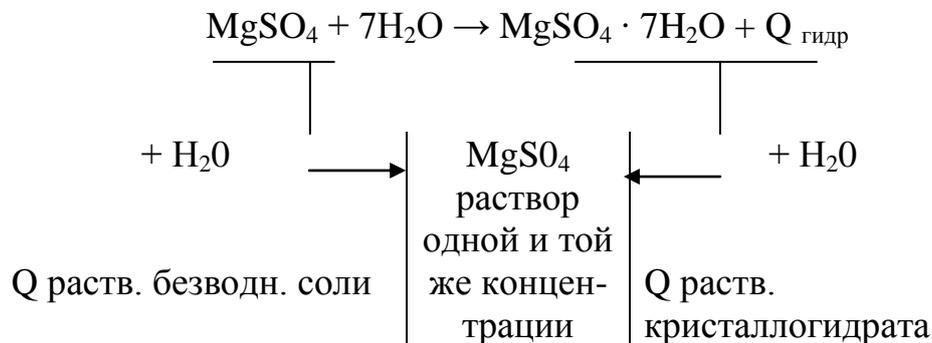
Пример 20. Вычислить тепловой эффект гидратации соли по уравнению



Интегральная теплота растворения при концентрации соли 0,14 моль/1000 г H_2O для MgSO_4 составляет 85,06 кдж/моль,

а для $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ $Q_{\text{раств}} = -16,14$ кдж/моль.

Решение. Теплоту гидратации определяют из интегральных теплот растворения безводной соли и кристаллогидрата в таких количествах воды, чтобы полученный раствор в обоих случаях имел одинаковую концентрацию. Все процессы можно представить следующим образом:



В соответствии с законом Гесса можно записать:

$$Q_{\text{раств. безводн. соли}} = Q_{\text{гидр}} + Q_{\text{раств. кристаллогидрата}}$$

Отсюда $Q_{\text{гидр}} = Q_{\text{раств. безводн. соли}} - Q_{\text{раств. кристаллогидрата}}$

$$Q_{\text{гидр}}^{\text{MgSO}_4} = 85,06 - (-16,14) = 101,2 \text{ кдж/моль}$$

Пример 21. Сколько выделится теплоты при растворении 200 г моногидрата H_2SO_4 в 350 см^3 воды?

Решение. Для вычисления $q_{\text{раств}} \text{H}_2\text{SO}_4$ (кдж/моль) воспользуемся эмпирической формулой (2.26) предварительно определив число молей воды и число молей серной кислоты:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{350}{18} = 19,4 \text{ моль}; \quad n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{200}{98} = 2,04 \text{ моль}$$

На 1 моль H_2SO_4 приходится $19,4/2,04=9,50$ моль H_2O .

$$q_{\text{раств}} = \frac{74,8n}{n + 1,7983} = \frac{74,8 \cdot 9,50}{9,50 + 1,7983} = \frac{74,8 \cdot 9,50}{11,298} = 62,88 \text{ кдж (на 1 моль H}_2\text{SO}_4\text{)}.$$

При растворении 200 г H_2SO_4 в 350 см^3 воды выделится теплоты $q = 62,88 \cdot 2,04 = 128,28$ кдж.

Задача 22. Проанализируйте изменение энтропии в соединениях:

а) $\text{O}_1; \text{O}_2; \text{O}_3$;

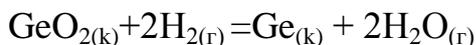
б) $\text{HClO}; \text{HClO}_2; \text{HClO}_3; \text{HClO}_4$.

РЕШЕНИЕ. При анализе однотипных молекул, находящихся в одинаковом

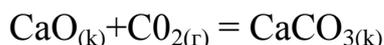
агрегатном состоянии, с ростом числа атомов в молекуле энтропия увеличивается.

Следовательно: а) $S(O_3) > S(O_2) > S(O)$; б) $S(HClO_4) > S(HClO_3) > S(HClO_2) > S(HClO)$.

Задача 23. Не производя вычислений, установить знак изменения энтропии ΔS следующих процессов:



$$C_{(граф)} = C_{(аморфный)}$$



РЕШЕНИЕ. Термодинамическая функция-энтропия характеризует степень беспорядка ($S = k \cdot \ln W$) в системе. Чем больше беспорядок, тем больше энтропия данной системы. При переходе от твёрдого к жидкому и газообразному состояниям вещества значение энтропии увеличивается.

В процессе (1) изменение энтропии $\Delta S = 0$, так как количество молей газа в результате процесса не изменяется:

В процессе (2) изменение энтропия $\Delta S > 0$, так как у веществ в аморфном состоянии беспорядок больше, чем в твёрдом состоянии.

В процессе (3) изменение энтропии $\Delta S < 0$, так как уменьшается в результате реакции число молей газа.

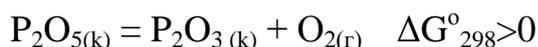
Задача 24. Не производя вычислений, сделать вывод, какая из реакций возможна при стандартных условиях:



РЕШЕНИЕ. При стандартных условиях самопроизвольно протекают реакции, сопровождающиеся выделением тепла ($\Delta H^{\circ} < 0$) и возрастанием энтропии ($\Delta S^{\circ} > 0$). Определим изменение энтропии в каждой из реакции: в случае (а) вступают в реакцию 3 моля газа, образуется 2 моля газа, следовательно, $\Delta S^{\circ} < 0$; в случае (б) вступают в реакцию 2 моля газа, образуется также 2 моля газа, следовательно, $\Delta S^{\circ} = 0$; в случае (в) вступает в реакцию 9 молей газа, образуется 10 молей газа, следовательно, $\Delta S^{\circ} > 0$; в случае (г), вступают в реакцию 1.5 молей газа, образуется 1 моль газа, следовательно, $\Delta S^{\circ} < 0$.

На основании изменения энтропии в приведённых реакциях следует, что при стандартных условиях будет протекать реакция (в).

Задача 25 Исходя из знака следующих реакции:



сделать вывод о том, какие степени окисления наиболее характерны для азота и фосфора.

РЕШЕНИЕ. При $\Delta G^{\circ}_{298} < 0$ процессы протекают самопроизвольно.

Следовательно, в первой реакции будет происходить процесс окисления NO в NO₂, то есть степень окисления +4 более характерна для азота. Во второй реакции будет протекать обратный процесс - образование оксида P₂O₅ из P₂O₃, то есть степень окисления +5 более характерна для фосфора.

Задача 26. Определить изменение энтропии при фазовом превращении осуществимом при переходе серебра из кристаллического состояния в жидкое, если $T_{\text{перехода}} = 1234 \text{ K}$, а $\Delta H^{\circ}_{\text{перехода}} = 11,92 \text{ кДж/моль}$

РЕШЕНИЕ,
$$\Delta S^{\circ}_{\text{переходн}} = \frac{\Delta H^{\circ}_{\text{переходн}}}{T_{\text{переходн}}} = \frac{11920}{1234} = 9.63 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}}$$

Индивидуальные задания № 1

1. Найти изменение внутренней энергии при испарении 90 г воды при температуре ее кипения. Скрытая теплота парообразования воды 40714,2 дж/моль, удельный объем водяного пара 1,699 л/г. Давление нормальное, объемом жидкости пренебречь.

2. Найти изменение внутренней энергии при испарении 50 г толуола при 30°C, приняв, что пары толуола подчиняются законам идеальных газов и объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара. Скрытая теплота испарения толуола 347,8 дж/г.

3. Найти изменение внутренней энергии при испарении 200 г бензола при 20°C, приняв, что пары бензола подчиняются законам идеальных газов и что объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара. Мольная теплота испарения бензола 30,92 кдж/моль.

4. Какая работа (дж) будет совершена, если 51 г аммиака, занимавшего при 27°C объем 25 л, расширяется при постоянной температуре до 75 л?

5. Определить количество работы в джоулях при расширении 110 г двуокиси углерода от 50 до 175 л при 17°C.

6. Нагреваются 2 м³ кислорода при постоянном давлении 98340 н/м². Определить произведенную газом работу, если объем его достиг 7 м³.

7. Какая работа (дж) совершается при расширении объема системы на 5 л при постоянном давлении 87 520 н/м²?

8. Под давлением $1,325 \cdot 10^6 \text{ н/м}^2$ 200 г воздуха занимают объем 80 л. Определить произведенную воздухом работу, если объем его при постоянном

давлении увеличится в два раза.

9. Какую работу могут совершить 12 кг водорода при повышении температуры на 12° при постоянном давлении?

10. Имеется 0,5 м³ кислорода при 20°C 98600 н/м^2 . После нагревания газ, расширяясь, занял объем 3 м³. Какая работа (кдж) была при этом произведена?

11. При 180°C 4,032 г водорода занимают объем 3 л. Определить работу при изотермическом расширении этого количества водорода до объема 4,8 л.

12. Какое количество теплоты выделится при изотермическом сжатии идеального газа от 24 до 3 л, если он был взят при 17°C и $1,454 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$?

13. Вычислить количество теплоты, выделяющееся при изотермическом сжатии 15 л идеального газа, взятого при давлении 97280 н/м^2 и 20°C , если объем газа уменьшится в 3 раза.

14. При $2,142 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ и 25°C 10 кг воздуха подвергаются изотермическому сжатию до $1/3$ первоначального объема. Какое при этом установится давление, какую работу необходимо затратить и сколько теплоты при этом отводится? Средний молекулярный вес воздуха равен 29.

15. При 17°C 10 кг воздуха изотермически расширяются от $1,025 \cdot 10^6$ до $1,342 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$. Определить объемы в начале и конце процесса расширения, совершенную работу (дж) и количество подведенной теплоты.

16. При изотермическом процессе к азоту, занимающему объем $0,5 \text{ м}^3$ и находящемуся под давлением $4,182 \cdot 10^6 \text{ н/м}^2$, подводится 2514 кдж теплоты. Определить объем и давление азота к концу процесса.

17. При изотермическом расширении при 50°C объем 2 кг воздуха увеличился в 8 раз. Определить количество затраченной теплоты. Средний молекулярный вес воздуха равен 29.

18. Какое количество теплоты выделится при изотермическом сжатии 100 г двуокиси углерода при 0°C от 50 до 10 л?

19. Определить работу (дж), необходимую для изотермического сжатия при 15°C 60 г кислорода от объема 20-л до 1 л.

20. Вычислить энтальпию 100 кг жидкой меди при нагревании от 0 до 1500°C , если: а) скрытая теплота плавления меди /пл = 206 кдж/кг, б) удельная теплоемкость жидкой меди $0,494 \text{ кдж/кг} \cdot \text{град}$, в) температура плавления меди 1084°C , г) истинная удельная теплоемкость твердой меди в интервале $0 — 1084^\circ \text{C}$

$$C_{\text{ТВ}} = 0,382 + 1,13 \cdot 10^{-4} t + 3,8 \cdot 10^{-9} t^2.$$

21. Подсчитать энтальпию 1т металлургического шлака при 1500°C , если скрытая теплота плавления шлака $t_{\text{пл}} = 190 \text{ кдж/кг}$, удельная теплоемкость жидкого шлака $1,2 \text{ кдж/кг} \cdot \text{град}$, температура плавления металлургического шлака 1400°C , истинная удельная теплоемкость твердого металлургического шлака в интервале от 0° до температуры плавления

$$C_{\text{ТВ}} = 0,777 + 2,62 \cdot 10^{-4} t$$

22. Воспользовавшись значениями энтальпий (таблицы справочника), определить количество теплоты, отданное при охлаждении 100 кг аммиака от 500 до 100°C при нормальном давлении.

23. Используя величины энтальпий (см. табл. справочника), рассчитать количество теплоты, которое необходимо для нагревания 100 м³ этилена от 0 до 300°C при нормальном давлении.

24. По энтальпиям (см. справочник) вычислить количество теплоты, необходимое для нагревания 1 м³ двуокиси серы при нормальном давлении от 100 до 500° С.

25. Используя табличные данные энтальпий газов (см. справочник), рассчитать количество теплоты, необходимое для нагревания от 100 до 700°C 100 кмоль смеси газов, содержащей 20 об.% окиси углерода и 80 об.% двуокиси углерода. Давление нормальное.

26. Рассчитать (при нормальном давлении) количество теплоты, необходимое для нагревания от 500 до 800°C 100 кмоль смеси газов состава (об.%):

H₂ 52, CO₂ 30, N₂ 15 и CO 3. Энтальпии газов при указанных температурах взять в табл. 4 приложения.

27. Воспользовавшись данными табл. справочника вычислить количество теплоты, необходимое для нагревания от 300 до 500°C (при нормальном давлении) 100кг смеси газов, содержащей 82 вес.% азота, 8 вес.% двуокиси серы и 10вес.% кислорода.

Индивидуальные задания №2.

В задачах 1-10 Определить стандартную энтальпию образования веществ, подчеркнутых в уравнениях реакций, пользуясь разностью энтальпий реакций и стандартными энтальпиями веществ взятыми из табл. 2.

Таблица 2

№ задачи	Уравнение реакции	
1.	<u>H₂S</u> _(газ) + 3/2 O ₂ = H ₂ O _(г) + SO ₂ _(г)	-518,59
2.	<u>2PH₃</u> _(г) + 4O _{2(г)} = P ₂ O _{5(к)} + 3H ₂ O _(ж)	-2360,0
3.	<u>4NH₃</u> _(г) + 3O _{2(г)} = 6H ₂ O _(г) + 2N _{2(г)}	- 1266,28
4.	2FeO _(к) + <u>Ti</u> _(к) = 2Fe _(к) + <u>TiO₂</u> _(к)	-416,54
5.	<u>Fe₂O₃</u> + 3CO _(г) = 2Fe _(к) + 3CO _{2(г)}	-27,71
6.	2 <u>PH₃</u> _(г) + 4O _{2(г)} = <u>P₂O₅</u> _(к) + 3H ₂ O _(ж)	- 2383,17
7.	<u>C₂H₄</u> + 3O ₂ = 2CO ₂ + 2H ₂ O _(ж)	- 1410,98
8.	NH _{3(г)} + HCl _(г) = <u>NH₄Cl</u> _(к)	-179,0
9.	C _(граф.) + <u>2N₂O</u> _(г) = CO _{2(г)} + 2N ₂ _(г)	-560,0
10.	Fe ₂ O ₃ + 2Al = 2Fe + <u>Al₂O₃</u>	-863,68

В задачах 11-15 вычислить тепловой эффект реакции по стандартным теплотам сгорания органических веществ.

Таблица №3

№ задачи	Уравнение реакции	Вещество	$\Delta H^{\circ}_{\text{сгор}} \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$
11	$\text{C}_5\text{H}_{12(\text{г})} + 8\text{O}_{2(\text{г})} = 5\text{CO}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$\text{C}_7\text{H}_{8(\text{ж})}$	-3910,28
12	$\text{C}_7\text{H}_{8(\text{ж})} + 1,5\text{O}_{2(\text{г})} = \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_{2(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$\text{C}_7\text{H}_{6(\text{к})}$	-3227,54
13	$\text{C}_5\text{H}_{12(\text{г})} = \text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + \text{C}_3\text{H}_{8(\text{г})}$	$\text{C}_5\text{H}_{12(\text{г})}$	-3536,15
14	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + 3\text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})}$	-1410,97
15	$\text{C}_3\text{H}_{8(\text{г})} + 5\text{O}_{2(\text{г})} = 3\text{CO}_{2(\text{г})} + 4\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$\text{C}_3\text{H}_{8(\text{г})}$	-2220,03

В задачах 16-20 определить изменение энтропии при фазовом превращении (см. табл. 4)

Таблица 4

№ задачи	Вещество	Вид перехода	Температура перехода. К	ΔH° кДж/моль
16	SiO_2	β кр-ж	1883	851
17	Au	β кр-ж	1336	1 2.30
18	Ag	кр.-ж	1234	11,92
19	H_2O	ж. -г.	373.15	40.7
20	NaCl	Кр.-ж.	1073.8	28.7

В задачах 21-25 рассчитать температуру, при которой выполняется условие термодинамического равновесия (см. табл. 5).

Таблица 5

№ задачи	Уравнение реакции
21	$\text{TiO}_{2(\text{к})} + 2\text{C}_{(\text{граф})} \leftrightarrow \text{Ti}_{(\text{к})} + 2\text{CO}_{(\text{г})}$
22	$\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{к})} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 3\text{FeO}_{(\text{к})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$
23	$\text{SiF}_{4(\text{г})} + 2\text{H}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{Si}_{(\text{к})} + 4\text{HF}_{(\text{г})}$
24	$4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})}$
25	$\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(\text{г})} + 2\text{H}_2(\text{г})$

Индивидуальные задания №3

Для указанных реакций, не производя вычислений, определите изменение энтропии ΔS° . Сделайте качественную оценку изменения свободной энергии Гиббса и вывод о возможности протекания реакций (см. табл. 6).

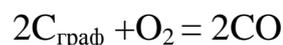
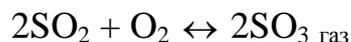
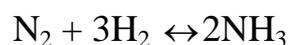
Таблица 6

№ задачи	Химическая реакция	ΔH°_{298}
1	$2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{OF}_{2(\text{г})} = 2\text{HF}_{(\text{ж})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$\Delta H^{\circ} < 0$
2	$4\text{NH}_{3(\text{г})} + 3\text{OF}_{2(\text{г})} = 2\text{N}_{2(\text{г})} + 6\text{HF}_{(\text{ж})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$\Delta H^{\circ} < 0$
3	$4\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})}$	$\Delta H^{\circ} < 0$
4	$\text{TiO}_{2(\text{к})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{TiCl}_{4(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$	$\Delta H^{\circ} > 0$

5	$\text{TiO}_{2(\text{к})} + 2\text{Cl}_{(\text{граф.})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{TiCl}_{4(\text{г})} + 2\text{CO}_{(\text{г})}$	$\Delta H^{\circ} < 0$
6	$\text{CaO}_{(\text{к})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{Ca}(\text{OH})_{2(\text{к})}$	$\Delta H^{\circ} < 0$
7	$\text{SiCl}_{4(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{SiO}_{2(\text{кр})} + 4\text{HCl}_{(\text{г})}$	$\Delta H^{\circ} > 0$
8	$\text{SiH}_{4(\text{г})} + 4\text{N}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{SiO}_{2(\text{кр})} + 4\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})}$	$\Delta H^{\circ} > 0$
9	$\text{SiH}_{4(\text{г})} = \text{Si}_{(\text{к})} + 2\text{H}_{2(\text{г})}$	$\Delta H^{\circ} > 0$
10	$\text{N}_{2(\text{г})} + 3\text{H}_{2(\text{г})} = 2\text{NH}_{3(\text{г})}$	$\Delta H^{\circ} > 0$
11	$2\text{CO}_{(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{CO}_{2(\text{г})}$	$\Delta H^{\circ} < 0$
12	$\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$	$\Delta H^{\circ} > 0$
13	$4\text{GaP}_{(\text{тв})} + 2\text{I}_{2(\text{г})} = 4\text{GaI}_{(\text{г})} + \text{P}_{4(\text{г})}$	$\Delta H^{\circ} > 0$
14	$\text{GeO}_{2(\text{тв})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{Ge}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	$\Delta H^{\circ} > 0$
15	$\text{SiHCl}_{3(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} = 3\text{HCl}_{(\text{г})} + \text{Si}_{(\text{кр})}$	$\Delta H^{\circ} > 0$
16	$\text{Al}_4\text{Cl}_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{тв})} + 3\text{CH}_{4(\text{г})}$	$\Delta H^{\circ} > 0$
17	$\text{CS}_{2(\text{тв})} + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$\Delta H^{\circ} < 0$
18	$2\text{B}_{(\text{кр})} + \text{N}_{2(\text{г})} = 2\text{BN}_{(\text{тв})}$	$\Delta H^{\circ} > 0$
19	$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{ж})} = 2\text{NO}_{2(\text{г})}$	$\Delta H^{\circ} > 0$
20	$\text{CH}_{4(\text{г})} + 4\text{SO}_2\text{Cl}_{2(\text{ж})} = \text{CCl}_{4(\text{ж})} + 4\text{SO}_{2(\text{г})}$	$\Delta H^{\circ} > 0$
21	$\text{CaCO}_{3(\text{г})} = \text{CaO}_{(\text{г})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$	$\Delta H^{\circ} > 0$
22	$\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 4\text{H}_{2(\text{г})}$	$\Delta H^{\circ} > 0$
23	$\text{CH}_{4(\text{г})} + 2\text{O}_{2(\text{г})} = \text{CO}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	$\Delta H^{\circ} < 0$
24	$\text{Ti}_{(\text{к})} + 2\text{I}_{2(\text{г})} = \text{TiI}_{4(\text{г})}$	$\Delta H^{\circ} < 0$
25	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{г})} + 6\text{O}_{2(\text{г})} = 6\text{CO}_{2(\text{г})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$\Delta H^{\circ} < 0$

Индивидуальные задания №4

1. Определить разность между Q_p и Q_v при 25°C для следующих реакций:



2. Определить разность между Q_p и Q_v при 25°C в реакциях полного сгорания с образованием двуокиси углерода и воды (в жидком состоянии), бензола C_6H_6 , нафталина C_{10}H_8 и этилена C_2H_4

3. Определить при 500°C разность между Q_p и Q_v для реакции

$$\text{CO}_2 = \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$$

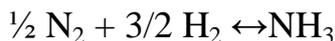
4. Определить при 500°C разность между Q_p - Q_v для реакции

$$3\text{C}_2\text{H}_2_{(\text{газ})} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6_{(\text{жидк})}$$

5. Тепловой эффект образования метана из простых веществ при 25°C

$Q_p = 74,95 \text{ кДж/моль}$. Определить Q_v этой же реакции при той же температуре.

6. Тепловой эффект реакции



при постоянном давлении $Q_p = 46,26 \text{ кДж/моль}$ при 25°C . Определить Q_v для этой реакции при той же температуре.

7. Тепловой эффект реакции

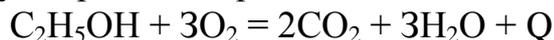


при 18°C $Q_p = 823,3 \text{ кДж/моль}$. Определить Q_v для этой реакции при той же температуре.

8. Тепловой эффект сгорания нафталина до двуокиси углерода и воды (в жидком состоянии) при постоянном объеме и 18°C равен 5162 кДж/моль .

Определить тепловой эффект сгорания нафталина при постоянном давлении и той же температуре.

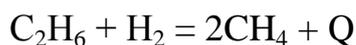
9. Определить теплоту сгорания спирта



исходя из следующих данных:

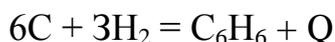


10. Вычислить тепловой эффект реакции



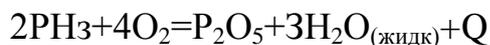
если теплоты сгорания этана, метана и водорода соответственно равны (кДж/моль) 1562 ; $891,2$; $286,3$.

11. Вычислить теплоту образования бензола

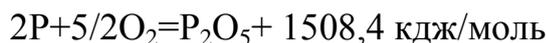


если теплоты сгорания водорода, углерода и бензола соответственно равны (кДж/моль) 285 ; 394 и $3282,4$ (вода образуется в жидком состоянии).

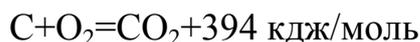
12. Определить теплоту сгорания фосфористого водорода



используя следующие термохимические данные:



13. Определить теплоту образования сероуглерода, используя следующие данные:

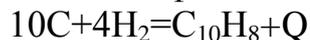


14. Определить тепловой эффект реакции разложения карбоната кальция

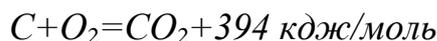


если теплоты образования окиси кальция, двуокиси углерода и углекислого кальция из простых веществ соответственно равны (кДж/моль) 636,9; 394 и 1208,6.

15. Определить теплоту образования нафталина

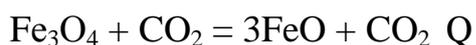


при постоянном давлении и 18°C, если



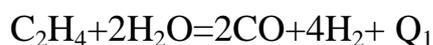
Теплота сгорания нафталина дана при постоянном объеме и 18°C, теплоты образования CO₂ и H₂O — при постоянном давлении и той же температуре.

16. Определить тепловой эффект реакции



если теплоты образования FeO и Fe₃O₄ равны 263,7 и 1117,7 кДж/моль, а теплота сгорания окиси углерода 283,4 кДж/моль. Рассчитать тепловой эффект этой же реакции, используя величины ΔH° участвующих веществ.

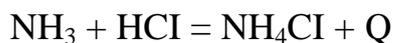
17. Вычислить тепловые эффекты следующих реакций:



используя величины ΔH° веществ при стандартных условиях.

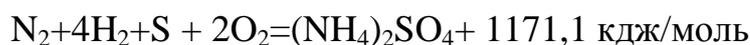
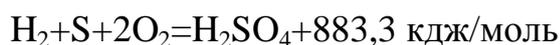
18. Рассчитать теплоту перехода ромбической серы в моноклинную, если теплота сгорания ромбической серы 297,96, а моноклинной 300,53 кДж/г-атом.

19. Определить теплоту образования хлорида аммония по реакции

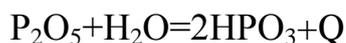


если теплоты образования аммиака, хлористого водорода и хлорида аммония из простых веществ соответственно равны 46,09; 92,18; 317,6 кДж/моль.

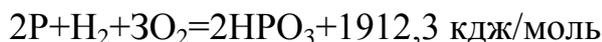
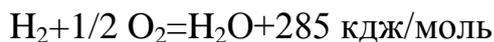
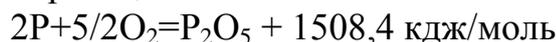
20. Определить теплоту, выделяемую при нейтрализации 100 л аммиака (измеренных при нормальных условиях) серной кислотой, если



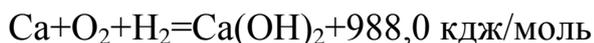
21. Определить, какое количество теплоты выделится при взаимодействии 30 кг фосфорного ангидрида с водой:



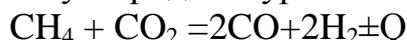
если тепловые эффекты реакций



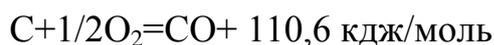
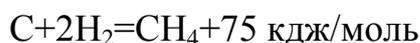
22. Определить количество теплоты, выделяющейся при гашении 500 кг извести водой, если



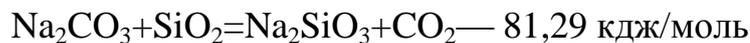
23. Рассчитать расход теплоты на 100 м³ водорода (условия нормальные) при конверсии метана двуокисью углерода по уравнению



если

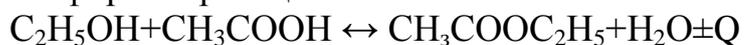


24. На основании термохимических уравнений



определить расход тепла на разложение 5 кг безводной соды с образованием окиси натрия и двуокиси углерода.

25. Определить, какое количество теплоты потребуется для образования 100 г уксусноэтилового эфира по реакции



если теплота сгорания этилового спирта 1374 кДж/моль, уксусной кислоты 871,6 кДж/моль, а уксусноэтилового эфира 2256 кДж/моль.

III Кинетика химических реакций

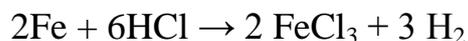
1 Основные понятия химической кинетики.

Эмпирические наблюдения позволили еще алхимикам в свое время заключить, что химическая реакция - это процесс, характеризующийся различной скоростью протекания. Существуют химические процессы, протекающие в течение многих месяцев (например, коррозия металлов), некоторые же - протекают неделями (ферментативное превращение сахара в этанол), существуют и химические процессы, протекающие со взрывом (горение смеси водород: кислород; горение смеси CH_4 : O_2 и т.н.).

Скорость каждой рассматриваемой реакции может зависеть от многих факторов (например, от типа растворителя и агрегатного состояния среды, концентрации исходных реагентов и температуры процесса, от привнесения в систему дополнительной энергии или катализатора и т.д.). Если реагирующие соединения и растворитель находятся в одной фазе - такие реакции называют гомогенными. Например, катализируемая минеральной кислотой реакция этерификации:



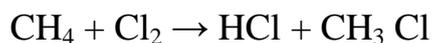
протекает в жидкой гомогенной среде и относится к гомогенным. Если же реагенты находятся в разном агрегатном состоянии, то такие реакции называют гетерогенными, например, взаимодействие металлов с минеральной кислотой:



протекает для реагентов, находящихся в разных агрегатных состояниях: железо - твердое, а HCl - газообразное или жидкое).

Не менее важны и знания о механизме данной реакции. Так, процесс

хлорирования метана идёт по общей схеме:



и он сопровождается выделением хлористого водорода и образованием метила хлористого. Для протекания этого процесса необходимо разорвать неполярную ковалентную связь в молекуле галогена Cl: Cl и очень прочную сигма-связь -C-H в метане, а затем, для образования целевых продуктов, соединить атомы водорода с хлором, а хлора с углеродом. В обычных условиях г-моль исходных в этой реакции реагировал бы много тысяч лет, а при УФ-облучении - реакция идет со взрывом, за мили секунды. Как при этом разрушаются одни связи и образуются другие, какова последовательность протекающих реакций?

Термодинамика не способна дать ответ на эти вопросы, а вот кинетика даёт на них ответ.

Таким образом, химическая кинетика это наука, изучающая скорость химических реакций, факторы, влияющие на них, механизм и закономерности рассматриваемых химических процессов.

Все известные химические реакции классифицируют по их молекулярности и кинетическому порядку.

2. Зависимость скорости от концентрации

Химическое взаимодействие между реагирующими молекулами происходит лишь при условии их столкновения, а также при наличии у молекул определенного запаса энергии (подробнее об этом будет сказано ниже). Следовательно, количество прореагировавших за определенное время молекул, которые и определяют скорость процесса, пропорционально числу столкновений, а последнее - пропорционально общей концентрации молекул в системе. Эти умозаключения и лежат в истоках широко известного закона действующих масс, согласно которому - скорость химической реакции, происходящей в изотермических условиях (при $T = \text{const}$), прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ.

Математически этот закон можно выразить нижеследующим образом:

$$V = -\frac{dC}{dt} = kC_1C_2\dots, \quad (3.1)$$

Тогда в общем виде для реакций типа: $m\text{A} + n\text{B} \rightarrow p\text{C}$ это уравнение принимает более понятный вид:

$$V = -\frac{dC}{dt} = kC_A^m C_B^n \quad (3.2)$$

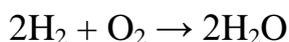
Это математическая зависимость скорости реакции от концентрации и

называется кинетическим уравнением в котором: C - концентрация реагирующих веществ в г-моль/л; k - коэффициент пропорциональности, который зависит как от природы реагирующих веществ, так и от температуры и называется константой скорости химической реакции.

При условии, что концентрации реагирующих веществ равны единице, константа k будет численно равна скорости данной реакции. Зная величины k , мы можем сравнивать разные реакции между собой и судить о влиянии природы реагентов, температуры и других факторов на скорость химических реакций. Однако для полноты сведений, необходимо знать еще и порядок реакции. Ниже мы рассмотрим, что же включает в себя понятие о порядке реакции.

3. Влияние температуры на скорость химических реакций

Давно известно, что скорость химических процессов изменяется с температурой: снижение температуры ведет к снижению скорости химических реакций и наоборот, с увеличением температуры скорость реакций возрастает. Если при обычной температуре уже рассмотренная реакция горения водорода:



практически вообще не идет, то повышение температуры до 1273 К приводит к мгновенному (со взрывом) протеканию этого процесса. Вот почему и константа скорости химического процесса имеет физический смысл и постоянное значение только в изотермических условиях, при $T = \text{const}$.

Голландский химик Якоб Вант-Гофф в 1880 г. эмпирическим путем установил, что: «...с повышением температуры на 10К скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза» (правило Вант-Гоффа). Если, например, принять, что с повышением температуры на 10К, скорость реакции увеличивается в 3 раза, то несложно подсчитать, что при увеличении температуры на 100К, скорость реакции должна увеличиться в $3^{10} = 1536$ раза. Это говорит о возможности экспоненциального роста скорости реакции с увеличением температуры; т.е. температура растет в арифметической, а скорость реакции - в геометрической прогрессии.

Однако правило Вант-Гоффа справедливо лишь в узком температурном интервале, а при температурах выше 373К наблюдаются сильные отклонения от него: причем, отклонения тем сильнее, чем выше температура. Более точную зависимость скорости реакции от температуры в 1889 г. установил шведский физикохимик Сванте Аррениус.

4 Теория Аррениуса. Энергия активации

Первое известное условие протекания любой химической реакции - необходимость контакта по меньшей мере двух молекул, который с учетом высокой скорости движения молекул происходит в виде столкновения. Однако не каждое столкновение молекул приводит к химическому

взаимодействию их.

Еще в 1889 г. Сванте Аррениус выдвинул гипотезу о том, что реакция происходит только в случае эффективного столкновения молекул, т.е. реагируют лишь те молекулы, энергия которых больше определенной величины E_a . Если средняя энергия молекул (E), которая определяется температурой, составляет $E < E_{\text{взаимод}}$, то в реакцию вступают лишь те молекулы, энергия которых больше, чем $E_{\text{взаимод}}$. Всякое столкновение молекул с энергией, меньшей значения $E_{\text{взаимод}}$ будет неэффективным и не закончится химическим взаимодействием.

Разница $E_{\text{взаимод}} - E = E_a$ и представляем собой энергию активации, о существовании которой и говорил С. Аррениус. При этом, чем больше значение E_a , тем медленнее идут химические реакции.

Введение понятия об энергии активации помогает нам понять суть противоречия, заключающегося в том, что с ростом температуры количество столкновений молекул увеличивается незначительно, в сравнении с увеличением скорости химического процесса.

Используя известное математическое выражение:

$$Z = A\sqrt{T} \quad (3.3)$$

где A — постоянная для данных условий и данной реакции, вычислим число столкновений молекул при увеличении температуры от 323 до 333 К. Соотношение числа столкновений при 323 К (z_{323}) к числу столкновений при 333 К (z_{333}) составит:

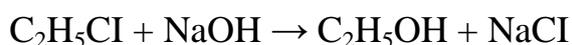
$$\frac{z_{333}}{z_{323}} = \frac{A\sqrt{333}}{A\sqrt{323}} = 1,015. \quad (3.4)$$

Отсюда, и с учетом правила Вант-Гоффа, следует, что увеличение температуры химической реакции увеличивает число столкновений лишь на ~ 1,5%, в то время, как скорость реакции увеличивается на 100 - 300%.

Следовательно, при повышении температуры решающим фактором, определяющим скорость реакции, является увеличение части эффективных столкновений молекул.

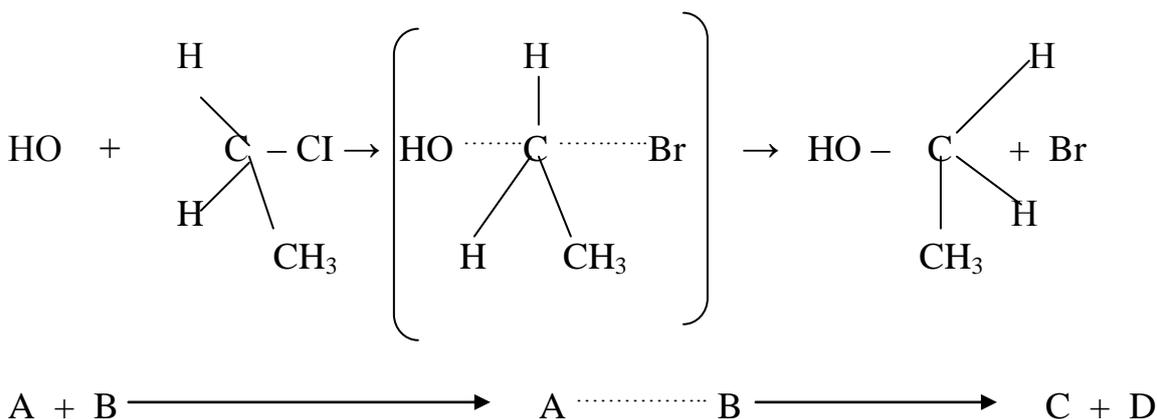
Проиллюстрируем вышесказанное на примере уже рассмотренной реакции щелочного гидролиза хлористого этила водным раствором едкого натра. Напомним, что эта реакция относится к реакциям типа: $A + B \rightarrow C + D$.

Образование конечных продуктов — молекул этанола и NaCl в реакции:



происходит не при каждом столкновении молекул реагентов. Для получения целевых продуктов необходимо, чтобы молекулы реагентов достигли определенных значений энергии, превышающих E_a . На этом уровне энергии молекулы реагента могут образовать «агрегат» или активированный комплекс $[A...B]$, обладающий избытком энергии, дальнейший переход которого в термодинамически устойчивое состояние и приводит к

образованию конечных продуктов С и D. Схему образования промежуточного активизированного комплекса в результате «атаки с тыла» нуклеофильной частицы OH и дальнейший переход всей системы к термодинамически устойчивым продуктам реакции можно выразить такой схемой:



Не следует при этом забывать, что число эффективных столкновений по сравнению с общим числом столкновений молекул очень невелико (в противном случае все реакции протекали бы мгновенно). В разработанной Аррениусом теории этот факт отражается уравнением значения константы скорости (k) в виде :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.5)$$

где, A - постоянный множитель, соответствующий числу эффективных столкновений; e — основание натурального логарифма; T- абсолютная температура; R — константа Больцмана; E_a - энергия активации.

Если уравнение Аррениуса прологарифмировать, то оно принимает вид:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3.6)$$

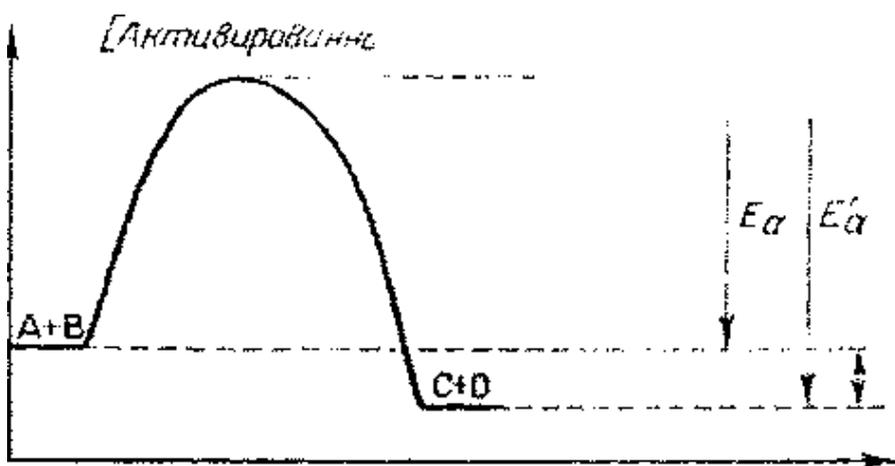
или, после перехода к десятичным логарифмам, его можно представить так:

$$\lg k = \frac{1}{2,303} \left(\frac{E_a}{T} + \lg A \right) \quad (3.7)$$

Значение E_a представляет собой разницу между средней энергией реагирующих частиц (молекул) и той энергией, которую необходимо достичь для того, чтобы столкновение стало эффективным и активированный

комплекс смог бы превратиться в термодинамически устойчивые конечные продукты реакции. В этом и заключается физический смысл понятия энергии активации.

Если энергию активации изобразить в виде гипотетического «барьера», который молекулы реагента должны преодолеть для достижения эффективного столкновения, то мы получим схематическую диаграмму энергии реакции (рис. 3). Значение же E_a здесь - физическая характеристика энергетики данной реакции.



Процесс протекания реакции

Рис.3 Схематическое изображение энергии активации реакции, протекающей без участия катализатора

По предложению Больцмана число молекул (N), которые имеют энергию, превышающую значение E_a (т.е. количество активных молекул), можно рассчитать, используя математическое выражение:

$$N = N_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.8)$$

где N — число активных молекул; N_0 — общее количество молекул в реагирующей системе, а значения других членов этого выражения аналогичны уже обсужденным выше. Из выражения 3.8 следует, что часть находящихся в системе активных молекул может быть вычислена так:

$$\frac{N}{N_0} = e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.9)$$

Количество эффективных столкновений молекул (z) равно

произведению общего количества столкновений (z_0) на частичку эффективных столкновений, соответствующих части активных молекул:

$$z = z_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.10)$$

Как уже было показано выше, увеличением общего числа столкновений с увеличением температуры можно пренебречь, поэтому можно записать, что:

$$\frac{k}{k_0} = \frac{z}{z_0} \quad (3.11)$$

где k - константа скорости реакции при температуре T ; k_0 - константа скорости реакции при условии, что все молекулы в реагирующей системе активны. Отсюда имеем, что константа скорости реакции равна:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.12)$$

После логарифмирования вышеприведенного уравнения получаем выражение:

$$\lg k = \lg k_0 - \frac{E_a}{2.3RT} = \lg k_0 - \frac{E_a}{4.575T}. \quad (3.13)$$

Если в полученном таким образом выражении принять, что $\lg k_0 = B$, а $E/4,575T=A$, то мы получим еще одну, идентичную выражению 3.7 но упрощенную форму уравнения Аррениуса:

$$\lg k = B - \frac{A}{T}. \quad (3.14)$$

где $\lg k$ - логарифм константы скорости реакции; T - термодинамическая температура; а A и B — константы, характерные данной реакции.

Из уравнения 3.6 и 3.13 несложно заметить, что $\lg k$ линейно зависит от обратной температуры, т.е.:

$$\lg k = f - \left(\frac{1}{T} \right). \quad (3.15)$$

Поэтому, если на основе экспериментальных данных построить график

зависимости $\lg k - f(1/T)$, то мы получим прямую (рис.4.), отсекающую на

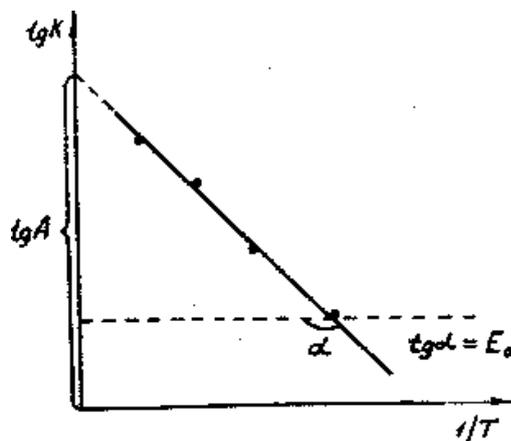


Рис.4. Графическая зависимость $\lg k$ от обратной термодинамической температуры реакции

оси ординат отрезок, равный $\lg A$ (откуда можно легко определить A) и угол λ , тангенс которого численно равен значению энергии активации. Определив тем самым значения A и энергию активации по уравнению 3.7 легко вычислить константу скорости, а значит и скорость реакции. Таким образом мы рассмотрели принцип графического метода определения значения энергии активации.

Однако чаще для определения E_a используют метод сравнения скоростей реакции (или констант скоростей) при двух различных термодинамических температурах T_1 , и T_2 . Тогда для этих условий можем записать, что:

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_1}} \quad k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{RT_2}} \quad (3.16)$$

Разделим теперь первое выражение на второе и получим:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{-\frac{E_a}{RT_1}}}{e^{-\frac{E_a}{RT_2}}} = \frac{E_a}{RT_2} - \frac{E_a}{RT_1} \quad (3.17)$$

В более удобной форме выражение 3.17 можем записать так:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{(T_1 - T_2)}{T_1 T_2} \text{ откуда:} \quad (3.18)$$

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (3.19)$$

Следует отметить, что уравнение Аррениуса можно вывести и другим путем, например, из такого соотношения:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}, \quad (3.20)$$

которое весьма сходно с зависимостью константы равновесия от температуры. Отсюда можно сделать вывод, что чем больше значение E_a и чем ниже T системы, тем сильнее возрастает константа скорости реакции с увеличением температуры.

Интегрирование выражения 3.20 дает уже известное уравнение Аррениуса 3.13. Если же проинтегрировать 3.20 в заданных пределах, то получим уравнение 3.21 вида:

$$\lg \frac{k_a}{k_1} = \frac{E}{4,575} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (3.21)$$

Уравнение 3.21 позволяет вычислить константу скорости k_2 при любой заданной температуре реакции, если значение k_1 при какой-то температуре уже заранее известно.

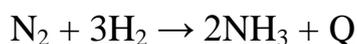
Из вышеизложенного следует, что изучить (или, вернее, количественно подтвердить) предполагаемый механизм реакции с точки зрения кинетики химических процессов - означает определить (или рассчитать) для них значения A и E_a .

5. ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ.

ПОНЯТИЕ О КОНСТАНТЕ ХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

В тех случаях, когда прямая и обратная реакции идут с одинаковой скоростью, наступает состояние химического равновесия.

В качестве примера рассмотрим синтез аммиака:



Согласно закону действующих масс соотношение скоростей прямой (v_1) обратной (v_2) реакций выражается уравнениями:

$$v_1 = k_1 c_{N_2} \cdot c^3_{H_2} \quad (3.22)$$

$$v_2 = k_2 \cdot c^2_{NH_3} \quad (3.23)$$

Если N_2 и H_2 — исходные вещества, то в первый момент скорость прямой реакции определяется их начальными концентрациями, а скорость обратной реакции равна нулю. По мере расходования N_2 и H_2 и образования NH_3 скорость прямой реакции уменьшается, а скорость обратной возрастает. Спустя некоторое время скорости обеих реакций становятся равными и в системе наступает состояние химического равновесия, т. е. сколько молекул NH_3 в единицу времени образуется, столько же распадается.

Так как при химическом равновесии скорости прямой и обратной реакций равны ($v_1 = v_2$), то

$$k_1 c_{N_2} \cdot c^3_{H_2} = k_2 \cdot c^2_{NH_3} \quad (3.24)$$

Отсюда

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C^2_{NH_3}}{C_{N_2} \cdot C^3_{H_2}} \quad (3.25)$$

Отношение констант скоростей прямой и обратной реакций тоже является постоянной величиной, т. е.

$$\frac{k_1}{k_2} = K \quad (3.26)$$

K — константа химического равновесия. Поэтому состояние равновесия данной реакции можно выразить так:

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2] \cdot [H_2]^3}, \quad (3.27)$$

где $[N_2]$, $[H_2]$, $[NH_3]$ — обозначение концентрации в момент равновесия (равновесные концентрации).

Пользуясь законом действующих масс, следует учесть, что этот закон строго соблюдается лишь в идеальных условиях. Наблюдаются значительные отклонения от этого закона, когда для реакции требуется одновременное столкновение трех и более частиц.

В случае реакций, протекающих в гетерогенной среде, константу равновесия определяют, используя значения концентраций только тех веществ, которые находятся в газообразном или жидком состоянии. Например, для реакции $CO_2 + C \rightarrow 2CO$ константа равновесия выражается так:

$$K = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

Величина константы химического равновесия зависит от природы реагирующих веществ и от температуры, но не зависит от их концентрации и участия катализатора. Катализатор лишь ускоряет время наступления

химического равновесия.

Константа равновесия имеет большое теоретическое и практическое значение. По ее величине можно судить о полноте протекания реакции. Если $K > 1$, то равновесие смещается в сторону прямой реакции. Если $K < 1$, то в сторону обратной реакции. Следовательно, численные изменения константы равновесия позволяют судить о сдвиге химического равновесия в ту или иную сторону.

Условия, влияющие на смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье. Состояние химического равновесия может сохраняться в неизменных условиях как угодно долго. При изменении условий состояние равновесия нарушается, так как при этом в разной степени изменяются скорости противоположных процессов. Однако спустя некоторое время система вновь приходит в состояние равновесия в соответствии с новыми изменившимися условиями.

Смещение равновесия в зависимости от изменения условий в общем виде определяется принципом Ле Шателье.

Если на систему, находящуюся в состоянии химического равновесия, оказывать какое-либо воздействие (изменить концентрацию, температуру, давление), то равновесие смещается в таком направлении, которое способствует ослаблению этого воздействия.

Примеры решения типовых задач по теме «Химическая кинетика»

Задача 1. Во сколько раз изменится скорость прямой и обратной реакции в системе



если объем газовой смеси уменьшить в 4 раза?

РЕШЕНИЕ. Запишем выражение закона действующих масс для скорости прямой ($V_{\text{пр}}$) и скорости обратной ($V_{\text{обр}}$) реакции

$$V_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2];$$

$$V_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [\text{SO}_3]^2$$

Уменьшение объема газовой смеси в 4 раза равносильно увеличению концентрации реагентов в 4 раза. Поэтому после уменьшения объема скорость прямой ($V_{\text{пр}}$) и скорость обратной ($V_{\text{обр}}$) реакций будут равны

$$V_{\text{пр}} = k_{\text{пр}} (4[\text{SO}_2])^2 [\text{O}_2] = 64 k_{\text{пр}} [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2];$$

$$V_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} (4[\text{SO}_3])^2 = 16 k_{\text{обр}} [\text{SO}_3]^2$$

Отсюда: $\frac{V_{\text{пр}}}{V_{\text{пр}}} = 64$ и $\frac{V_{\text{обр}}}{V_{\text{обр}}} = 16$, то есть скорость прямой реакции

увеличится в 64 раза, а скорость обратной реакции увеличится только в 16 раз.

Задача 2. Реакция между оксидом азота (II) и кислородом выражается уравнением



Равновесие установилось при следующих концентрациях веществ:

$$[\text{NO}]_p = 0,02 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}; [\text{O}_2]_p = 0,3 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}; [\text{NO}_2]_p = 0,06 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}} . \quad \text{Определите}$$

константу равновесия и исходную концентрацию кислорода.

РЕШЕНИЕ. Запишем выражение для константы равновесия K заданной реакции:

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]_p^2}{[\text{NO}]_p^2 [\text{O}_2]_p}$$

где $[\text{NO}_2]_p$ $[\text{NO}]_p$ $[\text{O}_2]_p$ – равновесные концентрации веществ NO_2 NO и O_2 соответственно.

$$K_c = \frac{(0,06)^2}{(0,02)^2 * 0,3} = 30$$

Чтобы определить исходную концентрацию кислорода, рассчитаем количество кислорода, вступившего в реакцию к моменту наступления равновесия. Так как в начальный момент времени концентрация NO_2 была равна 0, то по уравнению реакции можно определить количество израсходованного кислорода:

из 1 моля O_2 образуется 2 Моля NO_2 а из x молей O_2 образуется 0.06 моля NO_2 , тогда:

$$x = \frac{1 * 0.06}{2} = 0.03 \text{ моля} \quad \text{это то количество кислорода, которое вступило в}$$

реакцию с образованием 0.06 молей NO_2 . Тогда исходная концентрация

кислорода составляла $0.3 + 0,03 = 0,33 \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{Л}}$.

Задача 3. Во сколько раз увеличится скорость химической реакции, если повысить температуру с 25°C до 45°C ? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

РЕШЕНИЕ. Согласно правилу Вант Гоффа, скорость большинства химических реакций увеличивается в среднем в 2-4 раза при повышении температуры на каждые 10°C . Поэтому

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

где V_{T_2} - скорость химической реакции при температуре T_2 ;

V_{T_1} - скорость химической реакции при температуре T_1 ;
 γ - температурный коэффициент скорости реакции.

$$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = 3^{\frac{45-25}{10}} = 3^2 = 9$$

Таким образом, при повышении температуры с 25°C до 45°C скорость реакции возрастает в 9 раз.

Задача 4. Равновесие реакции по уравнению $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ установилось при следующих концентрациях участвующих в ней веществ:

$$[\text{H}_2]_p = 0,004 \frac{\text{моль}}{\text{л}}; [\text{I}_2]_p = 0,025 \frac{\text{моль}}{\text{л}}; [\text{HI}]_p = 0,08 \frac{\text{моль}}{\text{л}}. \quad \text{Определите}$$

исходные концентрации водорода и йода и константу равновесия!

РЕШЕНИЕ. Запишем выражение для константы равновесия K_c данной реакции:

$$K_c = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]}$$

Подставим значения концентраций реагирующих веществ при равновесии и найдем константу равновесия

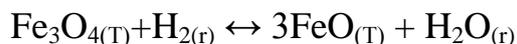
$$K_c = \frac{(0,08)^2}{0,04 * 0,025} = 64$$

Анализ уравнения реакции показывает, что из одной молекулы H_2 и одной молекулы I_2 образуется две молекулы HI . Следовательно, для образования 0.08 моль HI требуется 0 04 моля H_2 и 0.04 моля I_2 . Тогда исходные концентрации веществ равны

$$[\text{H}_2] = 0,004 + 0,04 = 0,044 \text{ моль/л};$$

$$[\text{I}_2] = 0,025 + 0,04 = 0,065 \text{ моль/л}$$

Задача 5. Равновесие реакции



устанавливается, когда 85% исходного количества водорода превращается в водяной пар. Вычислите значение K_p в этих условиях.

РЕШЕНИЕ. Из уравнения реакции видно, что эта реакция является гетерогенной. Поэтому нужно учитывать, что в выражения для констант равновесия K_p и K_c не входят парциальные давления и концентрации твердых компонентов, а учитываются только равновесные парциальные давления и равновесные концентрации газообразных компонентов

$$K_p = \frac{p(H_2O)}{p(H_2)} \quad \text{и} \quad K_r = \frac{C(H_2O)}{C(H_2)}$$

Для расчета K_C необходимо знать равновесные концентрации H_2 и H_2O . Примем исходную концентрацию H_2 , равной 1 моль/л, тогда в соответствии с уравнением реакции из 0.85 моля водорода к моменту равновесия образуется 0.85 моля H_2O . Равновесная концентрация H_2O составит 0.85 моль/л, а H_2 : $1 - 0.85 = 0.15$ моль/л. Тогда:

$$K_r = \frac{0,85}{0,15} = 5,67$$

Для расчета K_p воспользуемся формулой

$$K_C (RT)^{\Delta n} = K_p$$

где R - универсальная газовая постоянная;

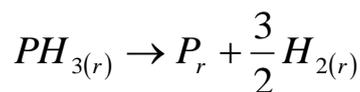
T – температура процесса $T = 298K$;

Δn - разность между числом молей конечного количества и исходного количества газообразных веществ.

Так как исходное количество газообразных компонентов равно 1 моль, а количество газообразных продуктов редкими тоже равно 1 моль, то $\Delta n = 1 - 1 = 0$

Тогда $K_C = K_p = 5,67$.

Задача 6. Определить энергию активации реакции



Если известно, что константа скорости этой реакции при температуре $T_1 = 918.2 K$ равна $0.0038 \text{ мин}^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ л}$, а при температуре $T_2 = 953.2 K$ - $0.0183 \text{ мин}^{-1} \text{ моль}^{-1} \text{ л}$.

РЕШЕНИЕ. Запишем уравнение Аррениуса для расчета констант скоростей при T_1 и T_2

$$k_{T_1} = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT_1}} \quad k_{T_2} = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT_2}}$$

где k_{T_1} - константа скорости реакции при температуре T_1 ;

k_{T_2} - константа скорости реакции при температуре T_2 ;

A - предэкспоненциальный множитель;

E_A - энергия активации реакции.

Разделим 1-е уравнение на 2-е, прологарифмируем и запишем выражение для расчета энергии активации

$$\frac{k_{T1}}{k_{T2}} = \frac{e^{\frac{-E_A}{RT_1}}}{e^{\frac{-E_A}{RT_2}}} = e^{R\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad E_A = \frac{R \cdot \ln \cdot \frac{k_{T1}}{k_{T2}}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}$$

Подставляем исходные данные и находим энергию активации

$$E_A = \frac{8.314 \cdot \ln \cdot \frac{0.0038}{0.0183}}{\left(\frac{1}{953.2^2} - \frac{1}{918.2^2}\right)} = 15.7 \cdot 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \text{ или } 15,7 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Задача 7. Предскажите условия, при которых равновесие обратимой реакции



сместится в сторону протекания прямой реакции.

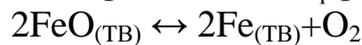
РЕШЕНИЕ. Согласно принципу Ле Шателье, если на систему, находящуюся в равновесии, производится какое-либо внешнее воздействие путем изменения термодинамических параметров (температуры, давления, концентрации), то она благоприятствует протеканию той из двух противоположных реакций, которая ослабляет это воздействие. Рассмотрим влияние температуры на положение равновесия в данной системе. Так как изменение энтальпии данной системы $\Delta H > 0$, следовательно, прямая реакция является эндотермической, то есть протекает с поглощением теплоты. Поэтому повышение температуры будет способствовать ее протеканию, и равновесие реакции сместится в сторону разложения CaCO_3 . Давление оказывает влияние на равновесие обратимой реакции в том случае, когда в результате ее протекания изменяется число молей газообразных веществ. В левой части уравнения изучаемой реакции газообразные вещества отсутствуют, в правой части имеется 1 моль CO_2 . Изменение числа молей газообразных веществ Δn в результате протекания прямой реакции равно: $\Delta n = n_2 - n_1 = 1 - 0 = 1$. Это означает, что прямая реакция протекает с увеличением объема газообразных веществ, поэтому ее протеканию будет благоприятствовать понижение давления в системе.

Влияние концентрации реагирующих веществ на скорость реакции описывается законом действующих масс. Пользуясь этим законом, запишите выражение для скоростей прямой и обратной реакции:

$$V_{\text{пр}} = k_{\text{пр}}, \quad V_{\text{обр}} = k_{\text{обр}} [\text{CO}_2].$$

Концентрации твердых веществ – CaCO_3 и CaO - не входят в выражение для расчета скоростей прямой и обратной реакции, так как они изменяются незначительно, и это изменение включено в соответствующую константу скорости. Из полученных уравнений для расчета скоростей прямой и обратной реакций видно, что сместить равновесие в сторону протекания прямой реакции можно только снижением скорости обратной реакции, то есть уменьшением концентрации CO_2 путем вывода его из сферы реакции. Катализатор и равной степени изменяет скорость обеих противоположных реакции, поэтому не оказывает влияния на смещение равновесия.

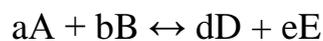
Задача 8. При 1000К константа равновесия K_p реакции



равна $3.14 \cdot 10^{-3}$ Па. Определить, в каком направлении пойдет процесс при следующих значениях парциальных давлений кислорода:

- а) $P_{\text{O}_2} = 4.0 \cdot 10^{-3}$ Па;
- б) $P_{\text{O}_2} = 3.14 \cdot 10^{-3}$ Па;
- в) $P_{\text{O}_2} = 2 \cdot 10^{-3}$ Па.

РЕШЕНИЕ. Известно, что для обратимой реакции



уравнение изотермы будет иметь вид

$$\Delta G = RT \left(\ln \frac{P_D^d \cdot P_E^e}{P_A^a \cdot P_B^b} \right) - \ln K_p$$

где ΔG - изменение изобарно-изотермического потенциала указанной реакции:

P_D, P_E, P_A, P_B - неравновесные парциальные давления компонентов D, E, A, B - соответственно;

d, e, a, b - стехиометрические коэффициенты при веществах D, E, A, B - соответственно, в указанной реакции.

При переходе от натуральных логарифмов к десятичным, уравнение изотермы примет вид:

$$\Delta G = 2,3RT \left(\ln \frac{P_D^d \cdot P_E^e}{P_A^a \cdot P_B^b} - \ln K_p \right)$$

Реакция восстановления железа из оксида железа (II) является гетерогенной, поэтому парциальные давления твердых веществ не учитываются при написании уравнения изотермы реакции

$$\Delta G = 2,3RT (\ln P_{\text{O}_2} - \ln K_p)$$

Тогда:

$$а) \Delta G = 8.314 - 1000 - 23(\lg 4 \cdot 10^{-3} - \lg 3.14 \cdot 10^{-3}) = 2,010 \text{ (кДж/моль)}, \text{ так}$$

как $\Delta G > 0$, то реакция будет протекать в обратном направлении, то есть справа налево;

$$\text{б) } \Delta G = 8.314 - 1000 - 23(\lg 3.14 \cdot 10^{-3} - \lg 3.14 \cdot 10^{-3}) = 0,$$

$\Delta G = 0$, то есть система находится в состоянии равновесия;

$$\text{в) } \Delta G = 8.314 - 1000 - 23(\lg 2 \cdot 10^{-3} - \lg 3.14 \cdot 10^{-3}) = 3.74 \text{ (кДж/моль),}$$

$\Delta G < 0$, это означает, что реакция будет идти слева направо.

Индивидуальные задания №1

В задачах 1-5 рассчитать, как изменится скорость реакции, если изменить объем газовой смеси системы (см. табл. 7).

Таблица 7

№ задачи	Уравнение реакции	Изменение объема газовой смеси
1	$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ $2\text{NO} = \text{N}_2\text{O}_4$	увеличить в 2 раза уменьшить в 2 раза
2	$3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ $\text{BN}_{(к)} + 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{B}_2\text{O}_{3(к)} + 2\text{N}_{2(г)}$	уменьшить в 2 раза увеличить в 3 раза
3	$3\text{Al}_{(к)} + 3\text{Cl}_{(г)} = 2\text{AlCl}_{3(г)}$ $\text{SiH}_{4(г)} + 2\text{O}_{2(г)} = \text{SiO}_{2(к)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$	увеличить в 4 раза увеличить в 2 раза
4	$\text{CO}_{2(г)} + \text{C} = 2\text{CO}_{(г)}$ $\text{H}_{2(г)} + \text{Cl}_{2(г)} = 2\text{HCl}_{(г)}$	уменьшить в 3 раза увеличить в 10 раз
5	$2\text{SO}_{2(г)} + \text{O}_{2(г)} = 2\text{SO}_{3(г)}$ $\text{S}_{(к)} + \text{O}_{2(г)} = \text{SO}_{2(г)}$	увеличить в 5 раз уменьшить в 3 раза

В задачах 6-10 рассчитать, как изменится скорость химической реакции в момент, уравнение, когда парциальное реагента, отмеченного в уравнении, будет равна значению, давление указанному в задании (см. табл. 8).

Таблица 8

№ задачи	Уравнение реакции	Концентрация реагента
6	$\underline{\text{GeI}_2} + \text{I}_2 = \text{GeI}_4$	50%
7	$3\text{Al}_{(к)} + \underline{3\text{Cl}_{2(г)}} = 2\text{AlCl}_{3(г)}$	40%
8	$\text{KCl} + \underline{\text{H}_2\text{SO}_4} = \text{KHSO}_4 + \text{HCl}$	70%
9	$\underline{4\text{HCl}} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$	20%
10	$\underline{\text{N}_2} + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$	90%

В задачах 11-15, используя правило Вант Гоффа, рассчитать неизвестный параметр некоторой реакции, по известным значениям других параметров этой реакции (см. табл. 9).

Таблица 9

№ задачи	Известные параметры	Неизвестные параметры
11	$T_1 = 150^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 90^{\circ}\text{C}$, $\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = 64$	$\gamma = ?$
12	$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = 729$ $\gamma = 3$	$\Delta T = ?$
13	$k_{T_1} = 0.004 \frac{\text{л}}{\text{мин} \cdot \text{моль}}$, $T_1 = 570 \text{ К}$ $k_{T_2} = 0.8 \frac{\text{л}}{\text{мин} \cdot \text{моль}}$, $T_2 = 670 \text{ К}$	$\gamma = ?$
14	$\gamma = 2.5$, $T_1 = 25^{\circ}\text{C}$, $T_2 = 75^{\circ}\text{C}$	$\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} = ?$
15	$\gamma = 4$, $T_1 = 30^{\circ}\text{C}$? $T_2 = 60^{\circ}\text{C}$	$\frac{V_{T_2}}{V_{T_1}} = ?$

В задачах 16-19, используя уравнение Аррениуса, рассчитать значения искомого параметра, если даны значения известных параметров этой реакции (см. табл. 10).

Таблица 10

№ задачи	Известные параметры	Неизвестные параметры
16	$E_a = 219 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $T = 1251 \text{ К}$ $k_T = 1073 \frac{\text{л}}{\text{мин} \cdot \text{моль}}$,	A=?
17	$T_1 = 823 \text{ К}$ $T_2 = 833 \text{ К}$ $k_{T_1} = 2.5 * 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $k_{T_2} = 4.7 * 10^{-5} \text{ с}^{-1}$	$E_a = ?$
18	$A = 120.76 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, $T = 298 \text{ К}$ $k_T = 2 * 10^{-3} \frac{\text{л}}{\text{мин} \cdot \text{моль}}$,	$E_a = ?$
19	$T_1 = 574 \text{ К}$, $T_2 = 974 \text{ К}$, $k_{T_1} = 0.8 \frac{\text{л}}{\text{мин} \cdot \text{моль}}$, $k_{T_2} = 0.004 \frac{\text{л}}{\text{мин} \cdot \text{моль}}$,	$E_a = ?$, $\gamma = ?$

Задача 20. Две реакции одинакового порядка имеют равные предэкспоненциальные множители, но их энергии активации различаются на

41.5 $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$. Рассчитайте соотношение констант скоростей этих реакций при 600К.

Задача 21. Через некоторое время после начала реакции, протекающей по уравнению $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$, концентрации веществ стали равны $[\text{HCl}] = 0.25 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $[\text{O}_2] = 0.2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $[\text{Cl}_2] = 0.1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Найдите концентрации исходных веществ в начальный момент.

Задача 22. Средняя скорость реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ равна при комнатной температуре $0.02 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$. Каковы будут концентрации H_2 , I_2 и HI через 5с после начала реакции, если начальные концентрации H_2 и I_2 равны соответственно 1 и 2 моль?

Задача 23. Концентрации веществ для реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ равны $[\text{N}_2] = 0.8 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $[\text{H}_2] = 1.5 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $[\text{NH}_3] = 0.1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Вычислите концентрацию водорода и аммиака, когда концентрация азота стала равной $0.5 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$

Задача 24. Средняя скорость реакции $\text{SiCl}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SiCl}_4$ равна $0,004 \frac{\text{моль}}{\text{л} \cdot \text{с}}$. Какова будет концентрация SiCl_2 и Cl_2 через 20с, если их начальные концентрации составляют 2 и 3 $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$?

Задача 25. Реакция проткнет по уравнению $\text{SiCl}_{2(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{SiHCl}_{3(\text{г})} + \text{HCl}_{(\text{г})}$. Исходные концентрации равны $[\text{SiCl}_2] = 2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $[\text{H}_2] = 3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Как изменится скорость реакции к моменту, когда прореагирует 25% водорода?

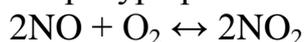
Индивидуальные задания №2

Задача 1. Исходная концентрация хлора составляет $0.04 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Вычислите константу равновесия процесса



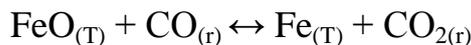
если 5% молекулярного хлора разложилось на атомы к моменту наступления равновесия.

Задача 2. При некоторой температуре равновесие гомогенной системы



установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ
 $[\text{NO}]_p = 0.2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $[\text{O}_2]_p = 1.0 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $[\text{NO}_2]_p = 0.1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации NO и O₂.

Задача 3. При 1000°C Константа равновесия реакции



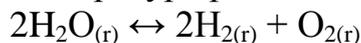
равна 0.5. Определите равновесные концентрации CO и CO₂, если их начальные концентрации $[\text{CO}] = 0.05 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $[\text{CO}_2] = 0.01 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$,

Задача 4. Исходные концентрации SO₂ и O₂ в гомогенной системе



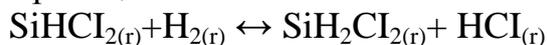
соответственно равны 0.06 и $0.07 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Рассчитайте константу равновесия, если к моменту его наступления концентрация SO₃ составила $0.02 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

Задача 5. При некоторой температуре равновесие реакции



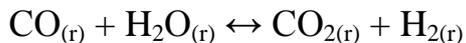
установилось при следующих концентрациях: $[\text{H}_2\text{O}] = 0.06 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$; $[\text{H}_2] = 0.24 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$; $[\text{O}_2] = 0.12 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Рассчитайте константу равновесия и исходную концентрацию H₂O.

Задача 6. Равновесие реакции



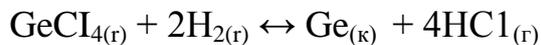
установилось при следующих концентрациях: $[\text{SiHCl}_3]_p = 0.4 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$; $[\text{H}_2] = 0.5 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$; $[\text{SiH}_2\text{Cl}_2] = [\text{HCl}] = 0.3 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Рассчитайте исходные концентрации SiHCl₃ и H₂ и константу равновесия.

Задача 7. Константа равновесия для реакции



равна 0.04. Найдите равновесные концентрации всех веществ, если для проведения реакции были взяты 1 моль CO и 1 моль водяного пара.

Задача 8. Равновесная реакция протекает по уравнению



Как изменятся скорости прямой и обратной реакции, если уменьшить объем реакционной смеси в 2 раза?

Задача 9. Пятихлористый фосфор при нагревании разлагается по уравнению



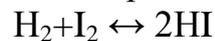
При некоторой температуре из 2 молей PCl_5 находящихся в закрытом сосуде емкостью 10 л. подвергается разложению 1.5 моль. Вычислите константу равновесия при этой температуре.

Задача 10. Константа равновесия для реакции



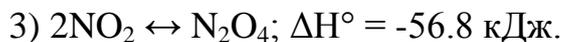
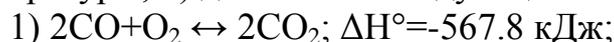
при 850°C равна 1. Исходные концентрации CO_2 и H_2 составляли 0.2 и 0.8 $\frac{\text{моль}}{\text{л}}$ соответственно. Рассчитайте равновесные концентрации всех веществ.

Задача 11. Константа равновесия для реакции

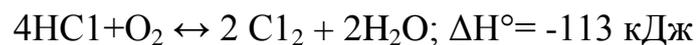


при 45°C равна 50. Сколько молей H_2 нужно взять на 1 моль I_2 , чтобы 90% последнего превратить в HI ?

Задача 12. В какую сторону сместится равновесие при повышении а) температуры, б) давления в следующих системах:

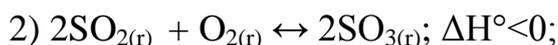


Задача 13. Определите, какое влияние на равновесие реакции



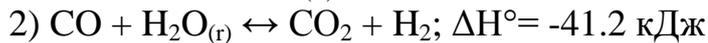
окажут: а) увеличение давления, б) уменьшение концентрации O_2 , в) введение катализатора.

Задача 14. Как влияет повышение: а) давления и б) температуры на равновесие систем:



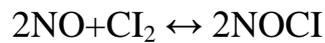
Запишите выражения для констант равновесия данных систем.

Задача 15. В какую сторону сместится равновесие реакций:



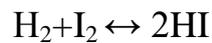
а) при понижении температуры; б) при повышении давления.

Задача 16. Исходные концентрации NO и Cl_2 в гомогенной системе



составляют соответственно 0.5 и $0.2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Вычислите константу равновесия, если к моменту его наступления прореагировало 40% Cl_2 .

Задача 17. В какую сторону сместится равновесие реакции

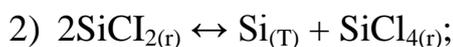
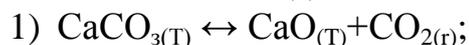


при нагревании от 633К до 717К, если константа равновесия при 633К равна 61.6, а при 717К -46.7?

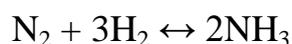
Задача 18. Сформулируйте правило Ле Шателье и объясните, как отразится повышение давления на следующих равновесных системах:



Задача 19. Сформулируйте правило Ле Шателье и объясните, как отразится повышение давления на следующих равновесных системах:

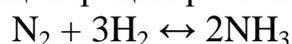


Задача 20. Как изменится давление к моменту наступления равновесия реакции



протекающей в закрытом сосуде при постоянной температуре, если исходные концентраций N_2 и H_2 равны соответственно 2 и $6 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, а равновесие наступает, когда прореагировало 10% азота?

Задача 21. Равновесные концентрации реагентов реакции



составляют $[H_2]_p = 0,6 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $[N_2]_p = 0,5 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $[NH_3]_p = 0,7 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

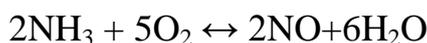
Рассчитайте K_c и K_p ($T = 298\text{K}$).

Задача 22. Обратимая реакция протекает по уравнению



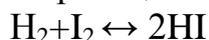
Равновесные концентрации GeI_2 и GeI_4 при 298K равны 10 и $1 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$ соответственно. Найдите значения K_c и K_p при этой-температуре.

Задача 23. Константа равновесия обратимой реакции



при 1000K равна 44.35 , а при 1400K $-7.614 \cdot 10^9$. В какую сторону сместится равновесие этой реакции при повышении температуры от 1000K до 1400K ? Почему?

Задача 24. Константа равновесия реакции



при 717K равна 46.7 . Вычислите количество разложившегося йодистого водорода при нагревании 1 моль HI до 717K .

Задача 25. При 375K константа равновесия реакции



Определите равновесную концентрацию SO_2Cl_2 , если исходные концентрации SO_2 и Cl_2 соответственно равны 1 и $2 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$.

IV Газы и жидкости.

1. ЗАКОНЫ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

Состояние газа характеризуется его температурой T , давлением p и объемом v . Единицей измерения термодинамической температуры (T) в Международной системе единиц (СИ) является градус Кельвина ($^\circ\text{K}$). Для практического измерения температуры (t) применяется градус Цельсия — единица температуры Международной практической температурной шкалы ($^\circ\text{C}$). Температура по термодинамической и Международной практической шкале может быть выражена в градусах Цельсия или Кельвина. Соотношение между ними выражается уравнением

$$T = t + 273,15.$$

В расчетах величину $273,15$ можно округлять до 273 .

Давление газа в СИ выражают в ньютонах на квадратный метр (н/м^2). В Международной системе единиц (СИ) в качестве единицы объема принят кубический метр (м^3). Допускается применение дольных и кратных единиц (дм^3 , см^3 , мм^3 , км^3). В химии в качестве единицы объема используется литр:

$$1 \text{ л} = 1,000028 \text{ дм}^3 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3.$$

При вычислениях с точностью до четвертого знака можно считать, что $1 \text{ л} \approx 1 \text{ дм}^3 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Температура 0°C и давление 101325 н/м^2 (1 ат или 760 мм рт. ст.) характеризуют нормальные условия для газа. Объем, занимаемый газом при этих условиях, обозначают через v_0 . Предельное состояние газа, при котором расстояния между отдельными молекулами сравнительно велики, а межмолекулярные силы сцепления настолько малы, что ими можно пренебречь, называется идеальным. Реальные газы приближаются к идеальному состоянию в области высоких температур и низких давлений. В производственных условиях довольно часто приходится иметь дело с газами, находящимися при низких давлениях и высоких температурах. В этом случае при расчетах без больших погрешностей можно использовать простые закономерности, установленные для идеальных газов. Для данной массы газа при постоянной температуре произведение давления (p) на объем (v) есть величина постоянная (закон Бойля — Мариотта) :

$$(pv)_T = \text{const.}$$

При постоянной температуре объемы данной массы газа обратно пропорциональны давлениям, под которыми находится газ:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{v_2}{v_1} \quad (4.1)$$

Плотности газа ρ и его концентрации c при постоянной температуре прямо пропорциональны давлениям:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (4.2)$$

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{p_1}{p_2} \quad (4.3)$$

При постоянном давлении объемы данной массы газа прямо пропорциональны абсолютным температурам. При постоянном объеме давления данной массы газа прямо пропорциональны абсолютным температурам (законы Шарля и Гей-Люссака):

$$\frac{v_1}{T_1} = \frac{v_2}{T_2} = \frac{v_3}{T_3} = \dots = \frac{v_k}{T_k} \quad (4.4)$$

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} = \frac{p_3}{T_3} = \dots = \frac{p_k}{T_k} \quad (4.5)$$

Плотности и концентрации газа, находящегося под постоянным давлением, изменяются обратно пропорционально абсолютным температурам:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{T_2}{T_1} \quad (4.6)$$

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{T_2}{T_1} \quad (4.7)$$

Пользуясь уравнениями газовых законов, можно вычислять 1) давления газов при изменении объема и температуры; 2) объемы газов при изменении

давления и температуры; 3) плотности и концентрации газов при изменении давления и температуры.

Пример 1. Газ под давлением $1,10^5$ н/м² занимает объем 4,5 л. Каково будет давление, если, не изменяя температуры, увеличить объем до 5,5 л?

Решение.

Дано*: $p_1 = 1,2 \cdot 10^5$ н/м² Используем закон Бойля — Мариотта (4.1)

$$v_1 = 4,5 \text{ л}$$

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{v_2}{v_1},$$

$$v_2 = 5,5 \text{ л} \quad \text{откуда}$$

$$p_2 = \frac{p_1 v_1}{v_2},$$

$$t = \text{const}$$

$$p_2 = ?$$

$$p_2 = \frac{1,2 \cdot 10^5 \cdot 4,5}{5,5} = 9,8 \cdot 10^4 \text{ н/м}^2$$

Пример 2. В стальном баллоне емкостью 12 л находится кислород под давлением $1,415 \cdot 10^7$ н/м² при 0°С. Какой объем (м³) займет то же количество газа при нормальных условиях?

Решение. Так как температура газа постоянна, то можно использовать соотношение (4.1):

$$\frac{p}{p_0} = \frac{v_0}{v}, \quad v_0 = \frac{p v}{p_0}$$

Зная, что 1 л = $1 \cdot 10^{-3}$ м³, находим

$$v_0 = \frac{1,415 \cdot 10^7 \cdot 12 \cdot 10^{-3}}{101325} = 1,676 \text{ м}^3$$

Пример 3. При нормальных условиях плотность двуокиси углерода 1,977 кг/м³. Каким давлением нужно сжать газ, чтобы плотность его при 0° С достигла 10 кг/м³?

Решение. Поскольку температура газа остается постоянной, то можно использовать следствие из закона Бойля — Мариотта (4.2)

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \frac{p_0}{p},$$

откуда

$$p = \frac{\rho_0}{\rho} p_0 = \frac{10 \cdot 101325}{1,977} = 5,122 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$$

Пример 4. Масса 1 м³ азота при 10° С и давлении $9,86 \cdot 10^4$ н/м² равна 1,175 кг. Какова масса этого же объема азота под давлением $1,092 \cdot 10^5$ н/м² при той же температуре?

Решение. Используем следствие из закона Бойля — Мариотта (4.2)

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{p_1}{p_2}, \quad \rho = \frac{m}{v},$$

Так как $v = \text{const}$, то

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{p_1}{p_2},$$

откуда

$$m_2 = \frac{m_1 p_2}{p_1} = \frac{1,175 \cdot 1,092 \cdot 10^5}{9,86 \cdot 10^4} = 1,301 \text{ кг}$$

Пример 5. Азот в количестве 56 г под давлением $4,052 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$ занимает объем 10 л. Какое нужно применить давление, чтобы концентрация азота стала 0,3 моль/л при постоянной температуре?

Решение. Из соотношения (4.3) находим

$$p_2 = \frac{c_2 p_1}{c_1}$$

56 г азота составляют 2 моль. Концентрация азота (c_1) равна 2/10, т. е. 0,2 моль/л. Следовательно,

$$p = \frac{0,3 \cdot 4,052 \cdot 10^5}{0,2} = 6,078 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$$

Пример 6. При 37°С объем газа равен $0,50 \text{ м}^3$. Какой объем займет газ при 100°С , если давление останется постоянным?

Решение. Определяем объем газа, применяя закон Гей-Люссака (4.4):

$$v_2 = \frac{v_1 T_2}{T_1}$$

В градусах термодинамической шкалы температура равна:

$$\begin{aligned} T_1 &= t_1 + 273 = 37 + 273 = 310^\circ \text{ К}, \\ T_2 &= t_2 + 273 = 100 + 273 = 373^\circ \text{ К}, \\ v_2 &= \frac{0,50 \cdot 373}{310} = 0,60 \text{ м}^3 \end{aligned}$$

Пример 7. При 18°С давление в баллоне с азотом $1,62 \cdot 10^6 \text{ н/м}^2$. При какой температуре давление возрастет в два раза?

Решение. Определяем T_2 , применяя закон Шарля (4.5):

$$\begin{aligned} T_1 &= t_1 + 273 = 18 + 273 = 291^\circ \text{ К}, \\ T_2 &= \frac{p_2 T_1}{p_1} = \frac{3,242 \cdot 10^6 \cdot 291}{1,621 \cdot 10^6} = 582^\circ \text{ К}, \\ t_2 &= T_2 - 273 = 582 - 273 = 309^\circ \text{ К}. \end{aligned}$$

Пример 8. Плотность неона при нормальных условиях равна $0,900 \text{ кг/м}^3$. Рассчитать плотность неона, принимая его за идеальный газ, при 27°С и том же давлении.

Решение. Из соотношения (4.6) определяем плотность неона. $T_0 = 273^\circ \text{ К}$

$$\rho = \frac{T_0 \rho_0}{T} = \frac{273 \cdot 0,900}{300} = 0,819 \text{ кг/м}^3$$

Пример 9. При нормальных условиях концентрация метана равна $0,0447 \text{ кмоль/м}^3$. Вычислить, при какой температуре и нормальном давлении масса 10 м^3 метана будет равна 8 кг .

Решение. Из соотношения (4.7) определяем T :

$$T = \frac{c_0 T_0}{c}, T_0 = 273^\circ \text{ К}.$$

Число киломолей метана равно $\frac{8}{16} = 0,5$, а концентрация

$$c = \frac{0,5}{10} = 0,05 \text{ кмоль/м}^3$$

$$T = \frac{0,0447 \cdot 273}{0,05} = 244^\circ \text{ К}$$

$$t = T - 273 = 244 - 273 = -29^\circ$$

2 Уравнение состояния идеального газа

Зависимость между объемами, давлениями и температурами для одной и той же массы газа выражается уравнением, объединяющим законы Бойля — Мариотта, Шарля и Гей-Люссака:

$$\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2} = \frac{p_3 v_3}{T_3} = \dots, \quad (4.8)$$

где v_1 — объем газа при температуре T_1 и давлении p_1 ; v_2 — объем газа при температуре T_2 и давлении p_2 и т. д.

В равных объемах любых газов при одинаковых температуре и давлении содержится одно и то же число молекул (закон Авогадро). Килограмм-молекула (кмоль) любого вещества, находящегося в состоянии идеального газа, при нормальных условиях (0°С , $p = 101325 \text{ н/м}^2$) занимает объем $22,414 \text{ м}^3$ ($\sim 22,4 \text{ м}^3$).

Можно также принять, что 1 грамм-молекула вещества в газообразном (идеальном) состоянии при нормальных условиях занимает объем $\approx 22,40 \text{ л} \approx 0,02240 \text{ м}^3$.

При расчетах газов и газовых смесей широко используется уравнение Клапейрона — Менделеева, выведенное на основе объединенного уравнения (4/8) с применением закона Авогадро (уравнение состояния идеального газа):

$$pV = RT, \quad (4.9)$$

где V — объем одного киломоля идеального газа при давлении p (н/м^2) и температуре T ($^\circ \text{К}$), м^3 ; R — газовая постоянная, не зависящая от природы газа.

Для n киломолей идеального газа уравнение состояния (4.9) записывается так:

$$pV = nRT, \quad (4.10)$$

где $v = nV$ —объем n молей газа при давлении p и температуре T ; $n=m/M$, где m — масса газа; M — молекулярный вес этого же газа. Подставляя в уравнение (4/10) $n = m/M$, получим

$$pv = \frac{m}{M}RT \quad (4.11)$$

Рассчитаем газовую постоянную R , применив уравнение (4.9) для 1 кмоль идеального газа, находящегося при нормальных условиях:

$$R = \frac{pV}{T} = \frac{101325 \cdot 22,414}{273} = 8,314 \cdot 10^3 \text{ дж/кмоль} \cdot \text{град},$$

Или $R=8,3141$ дж/моль·град. Размерность

$$R = \frac{\frac{Н}{М^2} М^3}{\text{кмоль} \cdot \text{град}} = \frac{НМ}{\text{кмоль} \cdot \text{град}} = \frac{\text{дж}}{\text{кмоль} \cdot \text{град}}$$

Уравнение (4.11) позволяет по двум заданным для газа параметрам находить третий (p , v или T). Оно используется также для расчета молекулярных весов газов и легколетучих жидкостей на основе опытных измерений p , v , m и T .

Пример 1. Определить массу 4 м³ двуокиси углерода при нормальных условиях.

Решение. $M_{CO_2}=44$; киломоль $CO_2=44$ кг. Объем 1 кмоль газа при нормальных условиях равен 22,4 м³. Составляем пропорцию:

$$m_{CO_2} : 44 : 22,4; \quad m_{CO_2} = \frac{44 \cdot 4}{22,4} = 7,86 \text{ кг}$$

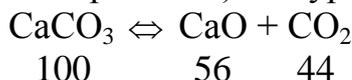
Пример 2. Стальной цилиндр емкостью 20,5 л наполнен кислородом. При 17° С давление газа в цилиндре $8,813 \cdot 10^6$ н/м². Определить массу кислорода, находящегося в баллоне.

Решение. $T=273+17=290^\circ$ К; $R=8,314 \cdot 10^3$ дж/моль-град.

$$m_{O_2} = \frac{8,813 \cdot 10^6 \cdot 0,0205 \cdot 32}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 290} = 2,397 \text{ кг}$$

Пример 3. Сколько кубических метров двуокиси углерода при 22° С и 99280 н/м² можно получить при обжиге 1000 кг известняка с содержанием 90% CaCO₃?

Решение. В 1000 кг известняка содержится 900 кг CaCO₃ (остальное приходится на долю различных примесей). По уравнению реакции



рассчитываем массу полученной двуокиси углерода;

$$m_{CO_2} = \frac{44 \cdot 900}{100} = 396 \text{ кг}$$

Для определения объема этой массы CO_2 при заданных условиях используем уравнение состояния Клапейрона — Менделеева (4.11):

$$v = \frac{m_{\text{CO}_2} RT}{M_{\text{CO}_2} p} = \frac{396 \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 295}{44 \cdot 99280} = 222,3 \text{ м}^3$$

Пример 4. Определить давление, под которым будут находиться 13,5 г окиси углерода в сосуде емкостью 8 л при 150°C . Решение. Используем уравнение (4.11):

$$p = \frac{m_{\text{CO}}}{M_{\text{CO}}} \cdot \frac{RT}{v},$$

так как масса выражена в граммах,
то $R=8,314$ дж/моль-град. $M_{\text{CO}} = 28$; $T = 273 + 150 = 423^\circ \text{K}$,

$$p_{\text{CO}} = \frac{8,314 \cdot 423}{0,008} \cdot \frac{13,5}{28} = 2,118 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$$

Пример 5. При 27°C и 106600 н/м^2 масса 380 см^3 газа равна $0,4550 \text{ г}$. Определить килограмм-молекулярный вес газа и его плотность при 50°C . Решение. Из уравнения (4.11) находим M :

$$M = \frac{mRT}{pv} = \frac{0,4550 \cdot 10^{-3} \cdot 8,314 \cdot 10^3 \cdot 300}{106600 \cdot 380 \cdot 10^{-6}} = 28,00 \text{ кг}$$

Плотность газа при нормальных условиях

$$\rho_0 = \frac{M}{22,4} = \frac{28,00}{22,4} = 1,250 \text{ кг/м}^3$$

Плотность газа при 50°C рассчитываем по формуле (4.6):

$$\rho = \frac{\rho_0 T_0}{T} = \frac{1,250 \cdot 273}{323} = 1,057 \text{ кг/м}^3$$

Пример 6. Определить относительную плотность (Δ) двуокиси углерода по воздуху. Плотность воздуха при нормальных условиях равна $1,293 \text{ кг/м}^3$. Решение. Рассчитываем плотность двуокиси углерода при нормальных условиях.

$$\rho_0 = \frac{44}{22,4} = 1,964 \text{ кг/м}^3$$

Относительная плотность газа по воздуху

$$\Delta = \frac{1,964}{1,293} = 1,519$$

Индивидуальные задания

1. Вычислить объем дымовых газов при нормальном давлении, если их объем при давлении $9,888 \cdot 10^4$ н/м² и постоянной температуре равен 10 м³.
2. При нормальных условиях 1 кг воздуха занимает объем 0,773 м³. Каков будет объем этого же количества воздуха при $93\,280$ н/м² и 0° С?
3. Объем азота под давлением $2,25 \cdot 10^5$ н/м² равен 125 л. Под каким давлением объем станет 10 м³? Температура газа постоянна.
4. Давление газа, занимающего объем 2,6 м³, равно $1,5 \cdot 10^5$ н/м². Каким станет давление, если, не изменяя температуры, сжать газ до 500 л?
5. В стальном баллоне емкостью 12 л находится кислород под давлением $1,418 \cdot 10^7$ н/м² и при 0°С. Какой объем займет это количество кислорода (м³) при нормальных условиях?
6. При нормальных условиях плотность ацетилена 1,16 кг/м³. Определить плотность этого же газа под давлением $1,216 \cdot 10^6$ н/м² и 0°С.
7. При нормальных условиях плотность азота 1,251 кг/м³. Какое давление необходимо приложить, чтобы плотность этого газа при 0° С стала 5 кг/м³?
8. Под каким давлением находится кислород, если плотность его при 0° С равна 6,242 кг/м³? Плотность кислорода при нормальных условиях 1,429 кг/м³.
9. При 0° С и $4,558 \cdot 10^5$ н/м² плотность азота 5,625 кг/м³. Какова плотность азота при 0° С и $1,165 \cdot 10^6$ н/м²?
10. Масса 1 м³ воздуха при нормальных условиях 1,293 кг. Какова масса этого же объема воздуха при 435 н/м² и 0°С?
11. Масса 1 м³ сухого коксового газа при нормальных условиях 0,480 кг. Какова масса этого же объема газа под давлением $93\,300$ н/м² и при 0° С?
12. Масса 1 м³ сухого доменного газа при нормальных условиях 1,24 кг. Какова масса этого же объема газа при 0°С и $1,566 \cdot 10^5$ н/м²?
13. Под давлением $6,078 \cdot 10^5$ н/м² 2,4 кг кислорода занимают объем 3 м³. Вычислить давление, при котором концентрация кислорода стала 0,1 кмоль/м³. Температура постоянна.
14. Под давлением $101\,325$ н/м² и при 0°С концентрация метана 0,04472 кмоль/м³. Под каким давлением масса 4 м³ метана при 0° С составит 32 кг?
15. При 17° С газ занимает объем 680 м³. Какой объем займет этот же газ при 100° С, если давление его останется неизменным?
16. Во сколько раз увеличится объем газа при постоянном давлении, если повысить температуру от 0 до 280° С?
17. Коксовый газ выходит из подводящего пространства камер коксовых печей со средней температурой 700° С. Какой объем займет 1 м³ этого

- газа при охлаждении в газосборнике до 80°C при том же давлении (конденсацией некоторых продуктов пренебречь)?
18. Воздух в регенераторе мартеновской печи нагревается от 20 до 1000°C при постоянном давлении. Определить, во сколько раз при этом увеличивается объем воздуха.
 19. Определить массу (кг) 50 л двуокиси серы при нормальных условиях.
 20. Какой объем занимают 700 кг хлористого водорода при нормальных условиях?
 21. Какой объем аммиака может быть получен при разложении 1 кг чистого нитрида кальция Ca_3N_2 водой при нормальных условиях?
 22. Какой объем ацетилена получится при взаимодействии с водой 10 кг карбида кальция, содержащего 10% примесей? Условия нормальные.
 23. Давление паров дифосгена $(\text{SOCl}_2)_2$ при 10°C составляет 1376 н/м². Определить массу паров дифосгена в 1 м³ воздуха, насыщенного парами дифосгена - при указанной температуре.
 24. Сколько килограммов паров серного эфира $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ содержится в 1 м³ воздуха, насыщенного парами эфира при 20°C ? Давление паров эфира при данной температуре 58950 н/м².
 25. Сколько граммов хлорпикрина CCl_3NO_2 выпадет в виде тумана, если 1 м³ воздуха, насыщенного парами хлорпикрина при 30°C , охладить до 15°C ? Давления паров хлорпикрина при 30°C и 15°C соответственно равны 4105 н/м² и 1852 н/м².
 26. Определить массу паров свинца в камере объемом 12 м³ при 1640°C . Давление паров свинца при этой температуре 8941 н/м².
 27. Сколько граммов водяного пара содержится в комнате размером $12 \times 6 \times 4$ м³ при 20°C , если относительная влажность* 60% ? Давление насыщенного пара воды при этой температуре 2337 н/м².
 28. Сколько кубических метров двуокиси углерода при 27°C и 10^5 н/м² можно получить при обжиге 250 кг известняка с содержанием 89% CaCO_3 ?
 29. Сколько кубических метров водорода при 25°C и $9,57 \cdot 10^4$ н/м² образуется при взаимодействии 250 кг железа с водяным паром?
 30. Сколько литров водорода, измеренных при 20°C и нормальном давлении, получится при взаимодействии 100 г цинка с серной кислотой?
 31. Сколько литров ацетилена при 17°C и 95940 н/м² можно получить из 2 кг карбида кальция, если примеси посторонних веществ в нем составляют 20% ?
 32. При взаимодействии азота с раскаленным металлическим кальцием образуется нитрид кальция Ca_3N_2 . Какой объем азота при 27°C и 111900 н/м² вступит в реакцию с $0,8000$ г кальция?
 33. При взаимодействии 1500 кг кристаллической соды, содержащей $2,2\%$ примесей, с CO_2 образовался бикарбонат натрия по уравнению

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 2\text{NaHCO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$$
 Какой объем CO_2 потребовался для этого, если потери составили 2 об. %? Температура 17°C , давление $99\,280$ н/м².
 34. Навеска калийной селитры $0,5436$ г была разложена в нитрометре при

- 17° С и 103100 н/м². При этом выделилось 96 см³ окиси азота. Определить процентное содержание N₂O₅ в селитре.
35. Из навески известняка 0,4410 г было получено 84 см³ двуокиси углерода при 17° С и нормальном давлении. Определить процентное содержание CaCO₃ в известняке.
36. Сколько кубометров двуокиси углерода при 817° С и 95940 н/м² можно получить из 1600 кг доломита? Примеси посторонних веществ составляют 8%.

3 Жидкости

Мерой поверхностного натяжения жидкости служит коэффициент поверхностного натяжения σ . Он выражается работой A (в джоулях), которую необходимо затратить при образовании 1 м² новой поверхности S :

$$\sigma = \frac{A}{S} = \frac{\partial \mathcal{J}}{\partial S} = \frac{N \cdot M}{M^2} = \frac{N}{M} \quad (4.12)$$

Коэффициент поверхностного натяжения можно также выразить в единицах силы, действующей на единицу длины поверхности и стремящейся предельно сократить поверхность жидкости. При измерении поверхностного натяжения при помощи сталагмометра отсчитывают число капель вытекающей жидкости $n_{ж}$ и находят их массу $m_{ж}$

$$\sigma_{ж} = \frac{m_{ж} g}{n_{ж} k} \quad (4.13)$$

где g — ускорение силы тяжести; k — периметр капли (для данного прибора величина приблизительно постоянная).

Одним и тем же сталагмометром определяют число капель n_{H_2O} и массу m_{H_2O} при выпускании такого же объема воды:

$$\sigma_{H_2O} = \frac{m_{H_2O} g}{n_{H_2O} k} \quad (4.14)$$

Так как $m_{ж} = \rho_{ж} v$ и $m_{H_2O} = \rho_{H_2O} v$, то, поделив почленно (4.13) и (4.14), получим

$$\sigma_{ж} = \sigma_{H_2O} \frac{m_{ж} n_{H_2O}}{m_{H_2O} n_{ж}} \quad (4.15)$$

или

$$\sigma_{ж} = \sigma_{H_2O} \frac{\rho_{ж} n_{H_2O}}{\rho_{H_2O} n_{ж}} \quad (4.16)$$

плотность жидкости и воды $\rho_{ж}$ и ρ_{H_2O} , а также σ_{H_2O} при данной температуре

находят по таблицам.

При измерении поверхностного натяжения по высоте поднятия жидкости в капиллярной трубке h поверхностное натяжение $\sigma_{ж}$ вычисляют по формуле

$$\sigma_{жс} = \frac{rh\rho_{жс}g}{2} \quad (4.17)$$

где r — радиус капиллярной трубки.

При измерении поверхностного натяжения по методу П. А. Ребиндера определяют разность высот жидкости в обоих коленах манометра h , которая пропорциональна избыточному давлению, необходимому для отрыва пузырька воздуха от конца капилляра, погруженного в поверхностный слой исследуемой жидкости. Измерив $h_{ж}$ и h_{H_2O} вычисляют $\sigma_{ж}$ по формуле

$$\sigma_{жс} = \sigma_{H_2O} \frac{h_{жс}}{h_{H_2O}} \quad (4.18)$$

Вязкостью (внутренним трением) жидкости называется сопротивление, возникающее внутри жидкости при перемещении с различными скоростями одних слоев ее относительно других. Вязкость характеризуется коэффициентом вязкости или внутреннего трения η Размерность коэффициента динамической вязкости η н-сек/м².

При определении вязкости с помощью вискозиметра измеряют время истечения $\tau_{ж}$ и τ_{H_2O} одинаковых объемов испытуемой жидкости и воды через капилляр определенного радиуса и длины:

$$\eta_{жс} = \eta_{H_2O} \frac{P_{жс} \tau_{жс}}{P_{H_2O} \tau_{H_2O}} \quad (4.19)$$

Коэффициент вязкости воды η_{H_2O} плотность воды P_{H_2O} и плотность жидкости $P_{ж}$ при данной температуре находят из таблиц.

При работе по методу падающего шарика радиусом r вязкость вычисляют по формуле Стокса

$$\eta = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (\rho - \rho_{жс}) g}{u} \quad (4.20)$$

где ρ — плотность вещества шарика; $\rho_{жс}$ — плотность исследуемой жидкости; u — скорость падения шарика в жидкости; g — ускорение силы тяжести.

Формула Стокса применяется при определении зависимости скорости всплывания частиц примесей, переходящих в шлак (сульфидов, окислов, силикатов, фосфидов, нитридов, карбидов и др.), от различных факторов:

$$u = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (\rho_{мет} - \rho_{шл})}{\eta_{ст}} \quad (4.21),$$

где r — радиус всплывающих неметаллических частиц; $\rho_{мет}$, $\rho_{шл}$ — соответственно плотность металла и плотность шлака; $\eta_{ст}$ — вязкость стали.

Испарение жидкостей всегда сопровождается затратой теплоты.

Количество теплоты, поглощающейся при испарении 1 моль жидкости в условиях равновесия, называется мольной теплотой испарения. Согласно приближенному правилу Трутона мольная теплота испарения различных жидкостей при температуре их кипения под нормальным атмосферным давлением $L_{\text{кип}}$ прямо пропорциональна нормальной температуре кипения $T_{\text{кип}}$ в градусах абсолютной шкалы:

$$L_{\text{кип}} = K_{\text{кип}} T_{\text{кип}}, \quad (4.22)$$

где $K_{\text{кип}}$ — коэффициент пропорциональности, равный для большинства неассоциированных жидкостей $88 - 92$ дж/моль • град.

Удельная теплота испарения рассчитывается на 1 г вещества и, следовательно, в M раз меньше мольной теплоты испарения.

Пример 1. Вычислить поверхностное натяжение бензола при 20°C , если масса 42 капель бензола, находящихся в объеме между верхней и нижней метками сталагмометра, равна 1,5672 г. Масса 30 капель воды в том же объеме составляет 2,8180 г.

Решение. Находим поверхностное натяжение воды при 20°C . Для определения $\sigma_{\text{C}_6\text{H}_6}$ воспользуемся формулой (4.15):

$$\sigma_{\text{C}_6\text{H}_6} = 72,75 \cdot 10^{-3} \frac{1,5672 \cdot 30}{2,8180 \cdot 42} = 28,90 \cdot 10^{-3} \text{ н/м}$$

Пример 2. Поверхностное натяжение пиридина при 20°C $38,0 \cdot 10^{-3}$ н/м; плотность пиридина при этой же температуре 982 кг/м^3 . Чему равен радиус капилляра, в котором жидкость сможет подняться на 1,60 см?

Решение. По формуле (4.17) рассчитываем

$$r = \frac{2 \cdot 38,0 \cdot 10^{-3}}{1,60 \cdot 10^{-2} \cdot 982 \cdot 9,81} = 0,000493 \text{ м} = 0,0493 \text{ см}$$

Пример 3. При измерении поверхностного натяжения методом П. А. Ребиндера средние разности высот в манометре при 20°C составляют для воды 9,8 см, а для глицерина 8,5 см. Определить коэффициент поверхностного натяжения глицерина при заданной температуре.

Решение. Поверхностное натяжение глицерина вычисляем по формуле (4.18). Из табл. справочника находим значение $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,75 \cdot 10^{-3}$ н/м.

$$\sigma_{\text{глиц}} = 72,75 \cdot 10^{-3} \frac{8,5}{9,8} = 63,07 \cdot 10^{-3} \text{ н/м}$$

Примечание. Значения $h_{\text{H}_2\text{O}}$ и $h_{\text{глиц}}$ можно не выражать в метрах, так как в формуле (4.18) дано их соотношение.

Пример 4. Вычислить динамическую вязкость бензола при 20°C , если он протекает через вискозиметр за 91,5 сек. Время прохождения такого же объема воды при той же температуре 2 мин 4,2 сек. $\frac{20}{\rho_{\text{бенз}}} = 879 \text{ кг/м}^3$

Решение. Для определения $\eta_{\text{бенз}}$ воспользуемся формулой (4.19). По таблице

справочника находим

$$\rho_{H_2O}^{20} = 998 \text{ кг/м}^3, \frac{20}{\eta_{H_2O}} = 1,005 \text{ мн} \cdot \text{сек} / \text{м}^2 = 0,001 \text{ н} \cdot \text{сек} / \text{м}^2,$$

$$\frac{20}{\eta_{бенз}} = 10^{-3} \frac{879 \cdot 91,5}{998 \cdot 124,2} = 0,6489 \cdot 10^{-3} \text{ н} \cdot \text{сек} / \text{м}^2$$

Пример 5. Во сколько раз изменится скорость всплывания неметаллических примесей в стали, если в качестве раскислителя вместо кремния применять цирконий? Плотность шлака при использовании циркония при 20° С 5800 кг/м³, а в случае кремния 2400 кг/м³.

Решение. Воспользуемся формулой (4.21):

$$u_{sl} = \frac{2}{9} \cdot \frac{gr^2(\rho_{Fe} - \rho_{SiO_2})}{\eta_{ст}},$$

$$u_{zr} = \frac{2}{9} \cdot \frac{gr^2(\rho_{Fe} - \rho_{zrO_2})}{\eta_{ст}}$$

где $\eta_{ст}$ — вязкость стали. Значение ρ_{Fe} находим из таблицы.

$$\rho_{Fe} = 7600 \text{ кг/м}^3$$

u_{sl}/u_{zr} (считаем, что радиус частиц шлака одинаков):

$$\frac{u_{sl}}{u_{zr}} = \frac{\rho_{Fe} - \rho_{SiO_2}}{\rho_{Fe} - \rho_{zrO_2}} = \frac{7600 - 2400}{7600 - 5800} = 2,9$$

Следовательно, скорость всплывания уменьшится, примерно, в 2,9 раза.

Пример 6. Определить мольную L и удельную t теплоты испарения толуола, если его температура кипения под нормальным атмосферным давлением 110,6° С.

Решение. Рассчитываем $L_{\text{тол}}$, используя формулу (4.22). Примем $K_{\text{кип}}=91$; $T_{\text{кип}}=273+110,6=383,6^\circ \text{ К}$;

$$L_{\text{тол}} = 91 \cdot 383,6 = 34907 \text{ Дж/моль} = 34,907 \text{ кДж/моль}.$$

$$L_{\text{мол}} = t_{\text{мол}} M_{\text{мол}} = \frac{L_{\text{тол}}}{M_{\text{тол}}} = \frac{34907}{92,14} = 379,9 \text{ Дж/г}$$

Индивидуальные задания

1. Вычислить поверхностное натяжение толуола при 50° С, если при медленном его выпуске из сталагмометра масса 38 капель равна 1,4864 г. При выпуске из того же сталагмометра воды при той же температуре масса 25 капель ее оказалась равной 2,6570 г. Поверхностное натяжение воды при 50° С найти в табл. справочника

2. Масса 36 капель расплавленного нафталина 2,4510 г. Масса одной капли воды при тех же условиях 0,1321 г. Вычислить поверхностное натяжение расплавленного нафталина при т. пл. $80,2^{\circ}\text{C}$. Поверхностное натяжение воды найти в табл. справочника.
3. Из сталагмометра при 24°C выпускали последовательно воду и три разных раствора этилового спирта в воде. При этом общая масса выпущенных жидкостей соответственно была равна 4,6386; 4,6162; 4,6218 и 4,3918 г, а число капель — 29, 41, 57 и 75. Вычислить поверхностное натяжение каждого из растворов спирта. (Поверхностное натяжение воды найти по табл. справочника)
4. Вычислить поверхностное натяжение ацетона, принимая во внимание, что плотность жидкого ацетона равна 790 кг/м^3 и что он поднимается на 2,56 см в капиллярной трубке радиусом 0,0234 см.
5. Поверхностное натяжение метилового спирта при 20°C равно $22,6 \cdot 10^{-3}$ н/м, а плотность его при той же температуре 790 кг/м^3 . Чему равен радиус капилляра, в котором жидкость сможет подняться на 1,5 см?
6. Поверхностное натяжение нормального гексана $18,43 \cdot 10^{-3}$ н/м при 20°C , а плотность его при этой же температуре 660 кг/м^3 . Чему равен радиус капилляра, в котором жидкость поднимается на 1,5 см?
7. При $14,8^{\circ}\text{C}$ ацетилхлорид (плотность 1124 кг/м^3) поднимается в капиллярной трубке радиусом 0,01425 см на высоту 3,28 см. При $46,2^{\circ}\text{C}$ эта же жидкость в той же трубке поднимается на высоту 2,85 см, плотность ее при этом 1064 кг/м^3 . Во сколько раз изменится поверхностное натяжение ацетилхлорида при повышении температуры от $14,8$ до $46,2^{\circ}\text{C}$?
8. При измерении поверхностного натяжения методом П. А. Ребиндера средняя разность высот уровней жидкости в манометре при 30°C для воды 8,8 см, для этилового спирта 2,7 см. Вычислить поверхностное натяжение этилового спирта при данной температуре (по табл. 3 приложения найти поверхностное натяжение воды).
9. Во сколько раз изменилось поверхностное натяжение уксусной кислоты при ее нагревании от 18 до 110°C , если при измерении поверхностного натяжения методом П. А. Ребиндера средние разности высот уровней жидкости в манометре были равны соответственно 9,4 и 6,1 см?
10. Во сколько раз поверхностное натяжение хлороформа меньше поверхностного натяжения воды, если при измерении его- при комнатной температуре методом Ребиндера средние разности высот уровней жидкости в манометре были равны соответственно 3,4 и 9,2 см?
11. При измерении поверхностного натяжения ртути при 22°C максимальное

давление паров в пузырьке было 1220 н/м^2 . Для воды при этой же температуре оно составляло 188 н/м^2 . Вычислить поверхностное натяжение ртути при данной температуре.

12. Плотность гептана при 20° С 684 кг/м^3 , а, плотность воды 998 кг/м^3 . Некоторое количество гептана протекает через вискозиметр за $83,9 \text{ сек}$, а для того же объема воды при тех же условиях требуется $142,1 \text{ сек}$. Вычислить абсолютную вязкость гептана при 20° С (вязкость воды при 20° С найти по таблице *).

13. Чтобы выпустить воду из капиллярной пипетки при 25° С , требуется 10 мин . Сколько времени потребуется, чтобы выпустить из этой же пипетки этиловый спирт, если плотность его при данной температуре 789 кг/м^3 ? Динамическая вязкость воды и спирта соответственно равны $8,94 \cdot 10^{-4}$ и $1,09 \cdot 10^{-3} \text{ я} \cdot \text{сек/м}^2$.

14. Время истечения 10 мл воды в вискозиметре при 20° С составляет $1,52 \text{ мин}$. Для такого же объема органической жидкости, плотность которой 800 кг/м^3 , время истечения при той же температуре $2,25 \text{ мин}$. Пользуясь данными таблицы вязкости воды *, рассчитать вязкость этой жидкости (н-сек/м^2).

15. Плотность поглотительного масла при 50° С 1045 кг/м^3 , а плотность воды при этой температуре 988 кг/м^3 . Поглотительное масло протекает через вискозиметр за $2 \text{ мин } 30,6 \text{ сек}$, а для того же объема воды при этой же температуре требуется 14 сек . Вычислить динамическую вязкость поглотительного масла при 50° С (вязкость воды при этой температуре $5,55 \cdot 10^{-4} \text{ н-сек/м}^2$).

16. Вода вытекает из капиллярной пипетки при 20° С за $3 \text{ мин } 52 \text{ сек}$. Сколько времени потребуется, чтобы из этой пипетки вытек бензол (плотность бензола 879 кг/м^3)? Динамическая вязкость воды и бензола при данной температуре соответственно равна $1,002 \cdot 10^{-3}$ и $6,5 \cdot 10^{-4} \text{ н} \cdot \text{сек/м}^2$.

17. Вычислить динамическую вязкость раствора спирта при комнатной температуре (22° С), если он протекает через Вискозиметр в течение $6 \text{ мин } 38 \text{ сек}$, а для того же объема воды при тех же условиях требуется $1 \text{ мин } 45 \text{ сек}$. Плотность раствора 809 кг/м^3 .

18. Во сколько раз изменится скорость всплывания неметаллических включений в стали, если в качестве раскислителя вместо марганца применить алюминий? Плотность стали 7600 кг/м^3 , окиси марганца 5400 кг/м^3 , окиси алюминия 4000 кг/м^3 .

19. Во сколько раз изменится скорость всплывания шлака в стали, если радиус частиц его увеличится в $1,6$ раза?

20. Во сколько раз изменится скорость всплывания шлака в стали, если в

качестве раскислителя вместо кремния применить алюминий, а радиус частиц шлака увеличится в 1,4 раза? Плотность стали. 7600 кг/м^3 , окиси алюминия 4000 кг/м^3 , а окиси кремния 2400 кг/м^3 .

21. Определить мольную и удельную теплоты испарения нафталина, если нормальная температура кипения его $217,9^\circ \text{C}$.

22. Четыреххлористый углерод кипит при $76,7^\circ \text{C}$ при нормальном атмосферном давлении. Определить его мольную и удельную теплоты испарения.

23. Определить мольную и удельную теплоты испарения *o*- и *n*-ксилола, если их температуры кипения соответственно равны 144 и 138°C .

24.. Определить мольную и удельную теплоты испарения хлорбензола при нормальной температуре кипения его 132°C , учитывая, что к хлорбензолу применимо правило Трутона.

25. Нормальная температура кипения бромбензола $156,15^\circ \text{C}$. Определить его мольную и удельную теплоты испарения, используя правило Трутона.

✓ Растворы

1. Концентрация

Раствором называется однофазная система, образованная не менее чем двумя компонентами и способная в известных пределах непрерывно изменять свой состав. Концентрация — одна из важнейших характеристик растворов. Концентрация показывает, в каком соотношении (весовом или объемном) взяты растворитель и растворенное вещество. Известно несколько способов выражения концентрации растворов.

Процентная концентрация (вес.%) выражается числом граммов (кг) растворенного вещества в 100 г (100 кг) раствора.

Молярная концентрация (молярность) выражается числом молей (кмоль) растворенного вещества в 1 л (в 1 м^3) раствора.

Нормальная концентрация (нормальность) выражается числом грамм-эквивалентов (кг-экв) растворенного вещества в 1 л (в 1 м^3) раствора.

Моляльная концентрация (моляльность) выражается числом молей (кмоль) растворенного вещества, содержащегося в 1000 г (1000 кг) растворителя.

Молярная доля (или молярный процент) показывает, какую часть от общего числа молей раствора составляет растворенное вещество (или растворитель). Если обозначить число молей растворителей через n_a , а число молей растворенного вещества через n_b , то молярную долю растворенного вещества можно выразить

$$N_b = \frac{n_b}{n_a + n_b} \quad (5.1)$$

а молярную долю растворителя

$$N_a = \frac{n_a}{n_a + n_b} \quad (5.2)$$

Сумма $N_a + N_b = 1$.

Молярная доля, увеличенная в 100 раз, называется молярным процентом. В практике часто приходится переходить от одного способа выражения концентрации к другому.

Для перехода от одного способа выражения концентраций раствора к другому необходимо знать молекулярные веса компонентов и плотность раствора (при переходе от весовых концентраций к объемным и обратно).

Пересчет концентрации для двухкомпонентных растворов осуществляется при помощи следующих уравнений:

$$N_2 = \frac{n_2}{\sum n_i} = \frac{M_1 m_2}{1 + M_1 m_2} = \frac{M_2 c_2}{d - c_2 (M_2 - M_1)}, \quad (5.3)$$

$$m_2 = \frac{N_2}{M_1 (1 - N_2)} = \frac{n_2}{g_{\text{растворителя}}} = \frac{c_2}{d - M_2 c_2}, \quad (5.4)$$

$$c_2 = \frac{d N_2}{M_1 + N_2 (M_2 - M_1)} = \frac{d m_2}{1 + M_2 m_2} = \frac{n_2}{V_{\text{раствора}}}, \quad (5.5)$$

где N_2 — мольная доля компонента 2; m_2 — мольная концентрация растворенного вещества; c_2 — молярная концентрация растворенного вещества; n_1 и n_2 — число молей первого и второго компонентов; M_1 и M_2 — молекулярные веса первого и второго компонентов соответственно: индекс 1 относится к растворителю, индекс 2 — к растворенному веществу; d — плотность раствора; g — навеска растворителя, равная 1000 г; V — объем раствора, равный 1000 мл.

2. Закон Рауля

Наиболее простые закономерности известны для так называемых идеальных растворов и бесконечно разбавленных растворов. Согласно закону Рауля относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно отношению числа молей растворенного вещества к сумме числа молей растворителя и растворенного вещества:

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{\Delta P}{P^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad (5.6)$$

где P^0 — давление пара над чистым растворителем; P — давление пара растворителя над раствором данной концентрации; $\Delta P/P^0$ — относительное

понижение давления пара растворителя; n_2 — число молей растворенного вещества; n_1 — число молей растворителя. При диссоциации или ассоциации молекул растворенного вещества, если раствор очень разбавлен, n_2 во всех формулах заменяется произведением in_2 , и закон Рауля принимает вид

$$\frac{\Delta P}{P^0} = \frac{in_2}{n_1 + in_2} \approx \frac{in_2}{n_1} \quad (5.7)$$

где коэффициент i показывает, во сколько раз возросло число молей вследствие диссоциации, и называется коэффициентом Вант-Гоффа;

$$i = \frac{\text{общее число молей при диссоциации}}{\text{общее число молей до диссоциации}} \quad (5.8)$$

Если число молей растворенного вещества до диссоциации m , степень диссоциации при данных условиях λ , число молекул или ионов, на которые распадается одна молекула исходного вещества ν , то при диссоциации число молей исходного вещества, подвергшихся распаду, будет λm , а число не распавшихся $m - \lambda m = m(1 - \lambda)$. Так как каждая диссоциированная молекула дает ν новых частиц, то при распаде λm молей исходного вещества образуется $\lambda m \nu$ молей продукта распада. Следовательно, общее число молей в состоянии диссоциации равно $m(1 - \lambda) + \lambda m \nu$:

$$i = \frac{m[1 + \alpha(\nu - 1)]}{m} = 1 + \alpha(\nu - 1) \quad (5.9)$$

3. Температура кипения и замерзания разбавленных растворов

Температура кипения разбавленного раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, выше температуры кипения растворителя. Повышение температуры кипения пропорционально концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} m$$

или

$$\Delta T_{\text{кип}} = i K_{\text{эб}} m \quad (5.10)$$

где ΔT — повышение температуры кипения; m — концентрация раствора, *кмоль (моль)* растворенного вещества на 1000 кг (1000 г) растворителя; $K_{\text{эб}}$ — постоянная величина, называемая эбулиоскопической константой или моляльным повышением температуры кипения; i — коэффициент Вант-Гоффа.

Константа $K_{\text{эб}}$ зависит только от природы растворителя и может быть определена по уравнению

$$K_{эб} = \frac{R(T_{н.т.к})^2}{1000l_{исп}} \quad (5.11)$$

де $T_{н.т.к}$ — температура кипения чистого растворителя, К; $l_{исп}$ — удельная теплота испарения растворителя, Дж/кг.

Измеряя повышение температуры кипения раствора, можно определить молекулярный вес растворенного вещества по уравнению

$$M_2 = \frac{1000K_{эб}g_2}{g_1\Delta T_{кип}} \quad (5.12)$$

где M_2 — молекулярный вес растворенного вещества; g_2 — вес растворенного вещества, кг (г); g_1 — вес растворителя, кг (г).

Если растворенное вещество и растворитель не образуют твердого раствора, то температура замерзания раствора ниже температуры замерзания растворителя. Для понижения температуры замерзания справедливы следующие соотношения:

$$\Delta T_3 = K_{кр}m, \text{ или } \Delta T_3 = iK_{кр}m \quad (5.13)$$

$$K_{кр} = \frac{RT_{зам.}^2}{1000l_{пл}} \quad (5.14)$$

$$M_2 = \frac{1000K_{кр}g_2}{g_1\Delta T_{зам.}} \quad (5.15)$$

где ΔT_3 — понижение температуры замерзания; $K_{кр}$ — криоскопическая константа растворителя, или мольное понижение температуры замерзания; T_3 — температура замерзания чистого растворителя, К; $l_{пл}$ — удельная теплота плавления растворителя, Дж/кг.

(Уравнения (5.12) и (5.15) применимы только к недиссоциированным соединениям.)

4. Растворимость газов в жидкостях

Растворимость газов в жидкостях в бесконечно разбавленном растворе описывается законом Генри:

$$N_2 = KP, \quad (5.16)$$

где N_2 — концентрация газа, растворенного в жидкости; P — давление газа над раствором; K — константа Генри

Если газ диссоциирует в данном растворителе, то растворимость газа описывается уравнением

$$N_2 = K' \sqrt[n]{P} \quad (5.17)$$

где K' — константа Генри; n — отношение молекулярного веса вещества в газовой фазе к среднему молекулярному весу продуктов диссоциации в растворе. Уравнения (5.16) и (5.17) справедливы для небольших давлений.

Растворимость газа в зависимости от температуры для идеального раствора описывается уравнением Шредера:

$$\frac{d \ln N_i}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}, \ln \frac{N_{T_2}}{N_{T_1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5.18)$$

где ΔH — теплота растворения, соответствующая теплоте фазового перехода растворенного вещества, которое равняется теплоте конденсации газа.

5. Осмотическое давление разбавленных растворов

Осмотическое давление растворенного вещества равно гидростатическому давлению, достаточному, чтобы прекратить проникновение чистого растворителя в раствор через разделяющую их полупроницаемую перегородку. Для разбавленных растворов справедлив закон Вант-Гоффа, согласно которому осмотическое давление равно такому давлению газа, которое оказывало бы растворенное вещество, находясь в идеальном газообразном состоянии и занимая объем, равный объему раствора при той же температуре. Для разбавленных растворов справедливо уравнение

$$\pi = CRT \text{ или } \pi = iCRT \quad (5.19)$$

где π — осмотическое давление, n/m^2 ; C — концентрация раствора, $кмоль/м^3$; i — коэффициент Вант-Гоффа.

Примеры решения типовых задач по теме «Растворы»

Пример 1. Вычислить молярность 1%-ного раствора глюкозы ($C_6H_{12}O_6$). Плотность раствора принять равной единице.

Решение. В 100 г раствора содержится 1 г глюкозы. Масса 1 л раствора равна 1 кг, так как его плотность 1. Содержание глюкозы в 1 л раствора равно $\frac{1000 \cdot 1}{100} = 10$ г.

Чтобы определить число молей, нужно разделить 10 г на грамм молекулярный вес глюкозы ($M_{C_6H_{12}O_6} = 180$):

$$n = \frac{10}{180} = 0,055$$

Следовательно, 1%-ный раствор глюкозы соответствует 0,055 М раствору.

Пример 2. Определить нормальность 30% -ной серной кислоты? Плотность этого раствора равна 1,224 г/см³.

Решение. Определяем массу 1 л 30%-ного раствора серной кислоты $1000 \cdot 1,224 = 1224$ г.

В нем содержится $\frac{30 \cdot 1224}{100} = 367,2$ H₂SO₄, что составляет

367,2: 49 ≈ 7,5 г-экв.

Следовательно, 30%-ный раствор серной кислоты приблизительно 7,5 н.

Пример 3. Вычислить моляльность 10%-ного раствора серной кислоты.

Решение. В 100 г 10%-ного раствора содержится 10 г кислоты и 90 г воды.

Определяем содержание серной кислоты в 1000 г воды. Оно равно $\frac{1000 \cdot 10}{90} = 111,1$ что составляет $\frac{111,1}{98} = 1,13$ моль.

Следовательно, моляльность 10%-ного раствора серной кислоты равна 1,13.

Пример 4. Рассчитать молярные доли воды и спирта в 40° растворе этилового спирта.

Решение. В 100 г раствора содержится 40 г спирта и 60 г воды. Вычисляем количество молей спирта и воды:

$$N_m = \frac{40}{46} = 0,87 \text{ моль спирта}; \quad n_a = \frac{60}{18} = 3,333 \text{ моль воды.}$$

Сумма $n_a + n_b = 4,20$ моль.

Используя формулы (100) и (101), находим для спирта

$$N_B = \frac{0,87}{4,20} = 0,207; \quad \text{для воды } N_a = \frac{3,33}{4,2} = 0,793$$

Пример 5. Давление пара водного раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, на 2% ниже давления пара чистой воды. Определить моляльность раствора.

Решение. Так как нелетучее растворенное вещество не образует паров, давление пара раствора совпадает с давлением пара растворителя над раствором, поэтому можно воспользоваться уравнением

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = N_2$$

Приняв за 100 давление пара чистого растворителя P^0 и подставив 98 вместо P_1 получим

$$\frac{100 - 98}{100} = N_2 \text{ или } N_2 = 0,02$$

Для определения моляльности m рассчитаем число киломолей растворенного вещества на 1000 кг воды по уравнению

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

где n_1 — число киломолей воды.

В данном примере $n_1 = \frac{1000}{18} = 55,56$. После подстановки получаем

$$0,02 = \frac{n_2}{55,56 + n_2},$$

откуда $n_2 = m = 1,134$.

Пример 6. При $T = 298\text{K}$ давление пара воды равно $3159,68 \text{ н/м}^2$. Вычислить давление пара над водой, содержащей 10 вес. % глицерина.

Решение. Молекулярный вес глицерина 92,0, воды 18,0. Таким образом, мольная доля глицерина в растворе составит

$$\frac{n_{гл}}{n_{воды} + n_{гл}} = \frac{\frac{0,10}{92}}{\frac{0,90}{18,0} + \frac{0,10}{92,0}} = 0,0216$$

По уравнению Рауля имеем

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = 0,0216 \text{ или } \frac{3159,68 - P}{3159,68} = 0,0216$$

Откуда

$$P = 3159,68 - 0,0216 \cdot 3159,68 = 3079,69 \text{ н/м}^2.$$

Пример 7. Удельная теплота испарения воды при температуре кипения $2,464 \cdot 10^6 \text{ дж/кг}$. Определить температуру кипения водного раствора, содержащего 0,05 кмоль нелетучего растворенного вещества в 200 кг воды.

Решение. Определяем повышение температуры кипения по уравнению

$$\Delta T_{\text{кип}} = K_{\text{эб}} m$$

Сначала рассчитываем $K_{\text{эб}}$:

$$K_{эб} = \frac{RT_{кип}^2}{1000l_{исп}} = \frac{8,315 \cdot 10^3 \cdot 373^2}{1000 \cdot 2,464 \cdot 10^6} = 0,513(\text{град} \cdot 1000\text{кг} / \text{моль}),$$

затем моляльность раствора $m = 0,05 \cdot 5 = 0,25$. Откуда
 $\Delta T_{кип} = 0,513 \cdot 0,25 = 0,128$.

Температура кипения будет

$$T_{кип} = 373,000 + 0,128 = 373,128 \text{ К.}$$

Пример 8. Определить температуру кипения CCl_4 , если в него добавить 2,5 вес% серы. Чистый четыреххлористый углерод кипит при $349^{\circ},8\text{К}$.

Решение. Удельная теплота испарения четырёххлористого углерода $195,72 \cdot 10^3 \text{ Дж/кг}$; по уравнениям (5.7) и (5.8) определяем $\Delta T_{кип}$:

$$\Delta T_{кип} = \frac{8,315 \cdot 10^3 \cdot 349,8^2}{97,5 \cdot 195,72 \cdot 10^3 \cdot 32} = 4,16^{\circ}$$

$$\text{где } c = \frac{2,5 \cdot 1000}{97,5 \cdot 32}$$

Таким образом, четыреххлористый углерод, содержащий 2,5 вес. % серы, будет кипеть при температуре

$$T = 349,8 + 4,16 = 353,96 \text{ К}$$

Пример 9. Водный раствор, содержащий нелетучее растворенное вещество, замерзает при $271,5 \text{ К}$. Определить температуру кипения раствора и давление пара раствора при 298 К . Криоскопическая константа воды равна $1,86$, а эбулиоскопическая $0,513$; давление пара чистой воды при 298 К равно $3167,21 \text{ н/м}^2$.

Решение. Понижение температуры замерзания равно $1,5 \text{ К}$. По понижению температуры замерзания, зная криоскопическую константу, вычисляем моляльность:

$$m = \frac{\Delta T_z}{K_{кр}} = \frac{1,5}{1,86} = 0,807$$

$$\Delta T_{кип} = K_{эб} \cdot m = 0,513 \cdot 0,807 = 0,414 \text{ К,}$$

откуда температура кипения раствора (К) будет

$$T_{кип} = 373,2 + 0,414 = 373,614.$$

Давление пара раствора рассчитываем по уравнению $P_1 = P_1^{\circ} N_1$

заменив N_1 отношением $\frac{n_2}{n_1 + n_2}$. Так как

$$n_1 = \frac{1000}{18} = 55,56; \quad n_2 = m = 0,807,$$

то

$$P_1 = 3167,2 \frac{55,56}{55,56 + 0,807} = 3121,6 \text{ н/м}^2$$

Пример 10. Раствор, содержащий $0,8718 \text{ кмоль/м}^3$ тростникового сахара, при $T=291 \text{ К}$ изоосмотичен с раствором хлорида натрия, содержащего $0,5 \text{ кмоль/м}^3 \text{ NaCl}$. Определить кажущуюся степень диссоциации и коэффициент Вант-Гоффа для хлорида натрия.

Решение. Для раствора сахара осмотическое давление определяем по уравнению $p = c_1RT$, где c_1 — концентрация сахара в растворе. Для раствора хлорида натрия осмотическое давление рассчитываем по уравнению $p = ic_2RT$, где c_2 — концентрация NaCl в растворе; i — коэффициент Вант-Гоффа. Так как осмотические давления этих растворов равны, то

$$c_1RT = ic_2RT$$

откуда

$$i = \frac{c_1}{c_2} \text{ или } i = 0,8713:0,5 = 1,743.$$

По уравнению $i = 1 + a(v-1)$ определяем кажущуюся степень диссоциации. Так как молекула хлорида натрия в растворе разлагается на два иона, то $v = 2$ и

$$a = \frac{1,743 - 1}{2 - 1} = 0,743$$

Индивидуальные задания № 1

Раствор веществ А и В данной концентрации (вес. %). Плотность этого раствора при температуре T равна d .

1. Определить молярную концентрацию — число кмолей (молей) растворенного вещества в 1 м^3 (1л) раствора.

2. Определить моляльную концентрацию — число кмолей (молей) растворенного вещества на 1000 кг (1000 г) растворителя.

3. Рассчитать концентрацию в мольных процентах.

4. Определить число кмолей (молей) растворителя, приходящееся на 1 кмоль (моль) растворенного вещества.

Таблица № 11

№ варианта	Концентрация А, вес.	Вещество		Т, К	$d \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
		А	В		

1	97	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	H_2O	323	2,628
2	94	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	H_2O	313	2,566
3	91	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	H_2O	313	2,485
4	87	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	H_2O	313	2,340
5	80	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	H_2O	313	2,106
6	73	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	H_2O	313	1,938
7	63	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	H_2O	313	1,725
8	45	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	H_2O	313	1,476
9	72	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{SO}_3\text{H})$	H_2O	298	1,281
10	66	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{SO}_3\text{H})$	H_2O	298	1,256
11	61	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{SO}_3\text{H})$	H_2O	298	1,235
12	80	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$	H_2O	293	1,208
13	62	$(\text{CH}_2)_4\text{O}_2$	H_2O	293	1,041
14	57	C_{10}H_8	CH_3COCH_3	293	0,992
15	50	C_{10}H_8	CH_3COCH_3	293	0,968
16	43	C_{10}H_8	CH_3COCH_3	293	0,945
17	37	C_{10}H_8	CH_3COCH_3	293	0,921
18	30	C_{10}H_8	CH_3COCH_3	293	0,900
19	28	C_{10}H_8	CH_3COCH_3	293	0,875
20	17	C_{10}H_8	CH_3COCH_3	293	0,850
21	12	C_{10}H_8	CH_3COCH_3	293	0,835
22	80	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,765
23	60	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,741
24	40	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,719
25	20	C_6H_{14}	CH_3COCH_3	293	0,692

Индивидуальные задания № 2

При температуре T давление пара раствора концентрации C вес. % неизвестного нелетучего вещества в жидком растворителе равно P н/м²; плотность этого раствора d . Зависимость давления насыщенного пара от температуры над жидким и твердым чистым растворителем приведена в соответствующей таблице №12

- 1) вычислить молекулярный вес растворенного вещества;
- 2) определить молярную и моляльную концентрации раствора;
- 3) вычислить осмотическое давление раствора;
- 4) вычислить эбулиоскопическую постоянную всеми возможными способами и сравнить эти величины между собой при нормальной температуре кипения ($T_{\text{н.т.к}}$);
- 5) определить понижение температуры замерзания раствора;
- 6) вычислить криоскопическую постоянную

Таблица № 12

Вариант	с, вес. %	Молекулярный вес растворителя	ρ , н/м ³	t , к	$d \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
1	0,5	18	1547	298	1,000
2	8	27	34058	274	0,750
3	5	28	31740	69	0,850
4	8,5	30	33841	114	1,300
5	5	32	16108	302	1,590
6	9	34	56000	203	1,985
7	8	44	650000	223	1,500
8	7	46	2375	282	1,210
9	5	52	100000	252	2,900
10	4,5	52,5	645	1973	6,800
11	5	58	39982	306	3,560
12	6	64	7328	218	1,590
13	3	68	12420	149	1,780
14	3	78	4627	280	0,750
15	6	81	51852	195	1,210
16	5	83,5	84990	119,6	2,160
17	2,5	84	5962	283	0,790
18	5	122	1024	403,7	1,120
19	4	127,5	59030	226	2,880
20	5	128	1290	358	1,145
21	3	152	50452	453	0,860
22	5	154	1222	253	1,640
23	4,4	174	9757	514	1,460
24	5	254	16270	398	3,970

Индивидуальные задания №3

- 2 В 100 см³ воды растворено 25 г сахара. Выразить концентрацию полученного раствора в процентах.
- 3 Вычислить молярность 0,5%-ного раствора поваренной соли. Плотность раствора равна единице.
- 4 Вычислить молярность 48%-ного раствора серной „кислоты. Плотность раствора равна 1,380 г/см³.
- 5 Выразить концентрацию 6,037 н. раствора соляной кислоты (пл. = 1,10 г/см³) в весовых процентах.
- 6 Выразить концентрацию 7,2 н. раствора NaOH (пл. = 1,252 г/см³) в весовых процентах.
- 7 Определить нормальность, молярность и моляльность 91,0%-ного раствора серной кислоты. Плотность раствора 1,825/г/см³.
- 8 Вычислить моляльность 4,7 н. раствора NaOH, плотность которого: 1,175 г/см³.
- 9 Вычислить моляльность 10 н. раствора серной кислоты. Плотность раствора 1,290 г/см³.

- 10 . Вычислить моляльность и молярность 47,0%-ного (по весу) водного раствора этилового спирта. Плотность раствора $0,9204 \text{ г/см}^3$.
- 11 В 50 мл воды растворили 18 г глюкозы. Определить моляльность полученного раствора.
- 12 Вычислить молярные доли (и молярные процента) спирта и воды в 96%-ном растворе этилового спирта.
- 13 Вычислить молярные доли NaOH и воды в 40%-ном растворе NaOH.
- 14 Раствор серной кислоты имеет концентрацию 577 г/л. Плотность раствора $1,335 \text{ г/см}^3$. Вычислить: а) содержание серной кислоты в весовых процентах;
- 15 Сколько граммов хлористого водорода содержится в 200 мл 0,005 н. HCl.
- 16 Вычислить процентную концентрацию 15 н. $\text{NH}_4 \text{OH}$ (плотность 0,898).
- 17 Какова процентная концентрация 6 н. HCl (пл. 1,098).
- 18 Определить молярную и нормальную концентрации раствора , содержащего 18% H_3PO_4 (пл.1,100).
- 19 В 60 г воды растворено 10 г хлорида калия . Найдите процентную концентрацию раствора.
- 20 Сколько граммов 36%-ной соляной кислоты потребуется для приготовления 5 л 0,2 н раствора.
- 21 Сколько миллилитров 96% -ного раствора серной кислоты потребуется для приготовления 6л 2 н. раствора.
- 22 Сколько литров 2н. раствора можно приготовить из 100мл 96%-ного раствора фосфорной кислоты.
- 23 В 200мл раствора содержится 24,21г азотной кислоты. Чему равна его нормальность?
- 24 Определить процентную концентрацию и молярность 1,9 н. фосфорной кислоты (пл.1,031).
- 25 Сколько граммов 80%-ного раствора уксусной кислоты потребуется для приготовления 1500мл 0,0500 н. раствора.

Используемая литература:

1. Гомеева О.С. - Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии.
2. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В.-Сборник примеров и задач по физической химии
3. Шамшин Д.Л.-Физическая и коллоидная химия.
4. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И.-Строение вещества.

Оглавление	97
Предисловие	1
Важнейшие единицы измерения системы	2-3
Глава I Структура атома	4
Глава II Термодинамика. термохимия	17
1. Первый закон термодинамики	17
2. Второй закон термодинамики. Термодинамические потенциалы	19
3. Термохимия	22
4. Примеры решения типовых задач по теме «Химическая термодинамика»	27
5. Индивидуальные задания № 1	39
6. Индивидуальные задания № 2	41
7. Индивидуальные задания № 3	42
8. Индивидуальные задания № 4	43
Глава III Кинетика химических реакций	47
1. Основные понятия химической кинетики	47
2. Зависимость скорости от концентрации	48
3. Влияние температуры на скорость химических реакций	49
4. Теория Аррениуса. Теория активации.	49
5. Химическое равновесие. Понятие о константе химического равновесия	55
6. примеры решения типовых задач по теме «Химическая кинетика»	57
7. Индивидуальные задания	63
Глава IV Газы и жидкости	69
1. Законы идеального газа	69
2. Уравнение состояния идеального газа	73
3. Индивидуальные задания	76
4. Жидкости	78
5. Индивидуальные задания	81
Глава V Растворы	84
1. Концентрация	84
2. Закон Рауля	85
3. Температура кипения и замерзания разбавленных растворов	86
4. растворимость газов в жидкостях	87
5. Осмотическое давление разбавленных растворов	88
6. примеры решения типовых задач по теме «растворы»	88
7. Индивидуальные задания	92
Литература	96