

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания для выполнения практических работ по дисциплине

Термодинамика и фазовые равновесия в
наноразмерных системах

Направление подготовки: 28.03.02 Наноинженерия

Ставрополь
2026

Данное пособие предназначено для студентов изучающих химическую термодинамику, фазовые равновесия, кинетику и другие разделы физической химии.

Изучаемый материал представлен в следующей последовательности:

- 1) краткое теоретическое введение, содержащее основные определения и формулы по данной теме;
- 2) примеры решения задач;
- 3) задачи для решения на практических занятиях и самостоятельной работы студентов. Ко всем задачам даны ответы.

Сборник включает 400 задач по следующим разделам курса: агрегатные состояния вещества, химическая термодинамика, термохимия, химическое равновесие, фазовые равновесия, химическая кинетика, растворы, электрохимия. При составлении сборника использованы задачи, взятые из классического задачника Кисилевой Е.В., Каретникова Г.С., Кудряшова И.В., задачников, изданных МГУ. Часть приведенных задач требует при решении использования справочной литературы или сравнения результатов со справочными данными, поэтому в приложении сборника даны термодинамические величины для простых веществ, соединений и ионов, теплоты сгорания органических соединений в стандартных условиях, эквивалентная электропроводность разбавленных водных растворов и предельная эквивалентная электропроводность ионов при бесконечном разведении.

В сборнике представлены задачи для решения на практических занятиях и для самостоятельной работы (по указанию преподавателя). Студентам рекомендуется вначале ознакомиться с теоретическим материалом по данной теме, изучить примеры решения задач, затем приступить к решению задач.

ГЛАВА I. Агрегатные состояния

Основные газовые законы

Состояние данной массы газа определяется тремя величинами (параметрами): давлением P , объемом V , и температурой T . Эти величины связаны между собой функциональной зависимостью, называемой уравнением состояния. Уравнение состояния идеального газа (Менделеева-Клайперона):

$$PV = nRT,$$

где R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль·К); n – число моль вещества.

Газ принято считать идеальным в тех случаях, когда величины, характеризующие его состояния (P , V , T) подчиняются законам Бойля-Мариотта, Гей-Люссака, Шарля, Авогадро. Реальные газы подчиняются этим законам тем точнее, чем меньше давление и чем выше температура.

Газы, находящиеся в условиях, для которых неприменимо уравнение состояния идеальных газов, называются неидеальными.

Уравнение состояния неидеальных газов имеет вид:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT,$$

где P – давление; V – объем; a – постоянная, учитывающая взаимное притяжение молекул; b – постоянная, учитывающая собственный объем молекул:

$$a = \frac{27}{64} \cdot \frac{R^2 T_k^2}{P_k};$$
$$b = \frac{1}{8} \cdot \frac{RT_k}{P_k},$$

где T_k и P_k – критические температура и давление газа.

Закон Бойля-Мариотта ($T = \text{const}$): при постоянной температуре объем данной массы газа обратно пропорционален давлению:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2} \quad \text{или} \quad PV = \text{const.}$$

Закон Гей-Люссака: при постоянном давлении с повышением температуры на 1 °С объем данной массы газа увеличивается на 1/273 от его объема при 0 °С.

$$V = V_0(1 + \frac{t}{273}),$$

где V – объем газа при температуре t °С, V_0 – объем газа при 0 °С.

$$\text{или} \quad V = \frac{V_0 T}{273}.$$

Закон Шарля: при постоянном объеме давление данной массы газа с повышением температуры на 1 °С увеличивается на 1/273 его давления при 0 °С:

$$P = P_0(1 + \frac{t}{273}),$$

где P – объем газа при температуре t °С, P_0 – объем газа при 0 °С.

$$\text{или} \quad P = \frac{P_0 T}{273}.$$

Объединенный закон Бойля-Мариотта, Гей-Люссака и Шарля выражается уравнением:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2},$$

где P_1 – давление и V_1 – объем данной массы газа при температуре T_1 , а P_2 – давление и V_2 – объем той же массы газа при температуре T_2 .

Закон Авогадро: в равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число молекул.

Следствие из закона Авогадро: при нормальных условиях ($P = 101.3$ кПа, $T = 273$ К) один моль любого газа занимает объем равный 22.4 л. (Молярный объем газа $V_m = 22.4$ л/моль).

Закон Дальтона: общее давление смеси газов равно сумме парциальных давлений компонентов образующих газ.

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_i,$$

где P – общее давление газа; P_i – парциальное давление.

Молекулярно-кинетическая теория газов

Основным уравнением молекулярно-кинетической теории газов для 1 моль является уравнение:

$$PV = 1/3 N_A m_a \bar{u}^2,$$

где m_a – масса молекулы; N_A – число Авогадро ($6.02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), $\bar{u}$ – средняя квадратичная скорость молекул.

Средняя квадратичная скорость молекул может быть найдена по уравнению:

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}},$$

где $M = N_A \cdot m_a$ – молярная масса газа.

Для различных газов при одинаковой температуре средняя квадратичная скорость молекул обратно пропорциональна корню квадратному из относительных молекулярных масс:

$$\frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{Mr_2}{Mr_1}}.$$

Средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул идеального газа в количестве вещества 1 моль:

$$E = 3/2 RT.$$

Средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы газа равна:

$$l = 3/2 kT,$$

где $k = R/N_A$ – константа, называемая постоянной Больцмана.

Примеры решения задач

Задача №1. В баллоне емкостью 20 л находится водород под давлением $162 \cdot 10^5$ Па. Сколько шаров–пилотов можно наполнить водородом, если объем шара равен 200 л и давление в нем должно быть $2 \cdot 10^5$ Па. Водород при этих условиях считать идеальным газом.

Решение. Так как температура и масса газа остаются постоянными, то для решения задачи применим закон Бойля-Мариотта. После наполнения шаров-пилотов объем водорода (V_2) будет равен:

$$V_2 = V_3 n + V_1,$$

где V_3 – объем одного шара; n – число шаров; V_1 – объем баллона, в котором водород после наполнения последнего шара находится под давлением $2 \cdot 10^5$ Па. Подставим значение V_2 в уравнение закона Бойля-Мариотта:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2; \quad P_1 V_1 = P_2 (V_3 n + V_1).$$

Отсюда:

$$n = \frac{P_1 V_1 - P_2 V_2}{P_2 V_3} = \frac{162 \cdot 10^5 \cdot 20 - 2 \cdot 10^5 \cdot 20}{2 \cdot 10^5 \cdot 200} = 8$$

находим, что водородом можно наполнить восемь шаров-пилотов.

Задача №2. Смесь из 2 моль азота, 3 моль кислорода и некоторого количества вещества аммиака при 20°C и давлении $4 \cdot 10^5$ Па занимает объем 40 дм^3 . Вычислите количество вещества аммиака в смеси и парциальное давление каждого из этих газов.

Решение. Из уравнения состояния идеального газа находим общее количество всех газообразных веществ, составляющих смесь:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{4 \cdot 10^5 \cdot 4 \cdot 10^{-2}}{8.314 \cdot 293} = 6.57 \text{ моль},$$

количество вещества аммиака:

$$n(\text{NH}_3) = n - n(\text{N}_2) - n(\text{O}_2) = 6.57 - 2 - 3 = 1.57 \text{ моль}.$$

Парциальные давления газов равны:

$$P(\text{N}_2) = \frac{P n(\text{N}_2)}{n} = \frac{4 \cdot 10^5 \cdot 2}{6.57} = 1.217 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$P(\text{O}_2) = \frac{P n(\text{O}_2)}{n} = \frac{4 \cdot 10^5 \cdot 3}{6.57} = 1.826 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$P(\text{NH}_3) = \frac{P n(\text{NH}_3)}{n} = \frac{4 \cdot 10^5 \cdot 1.57}{6.57} = 0.956 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Задача №3. Какое давление будет иметь при 0 °С кислород объемом 10 л и количеством вещества 0.25 моль? Средняя квадратичная скорость молекул кислорода при этой температуре 461 м/с.

Решение. Давление газа находим по формуле:

$$P = \frac{N \cdot m_a \cdot u^2}{3V} = \frac{n(O_2) \cdot M(O_2) \cdot \overline{u^2}}{3V} = \frac{0.032 \cdot 0.025 \cdot 461^2}{3 \cdot 0.001} = 57000 \text{ Па}$$

$$m(O_2) = N \cdot m_a = n(O_2) \cdot M(O_2).$$

Задача №4. При 473 К и давлении $0.999 \cdot 10^5$ Па органическое вещество массой $7.16 \cdot 10^{-4}$ кг, испаряясь, занимает объем $2.426 \cdot 10^{-4}$ м³. Зная массовое соотношение элементов $m(C) : m(H) : m(O) = 2.25 : 0.375 : 1$, вычислить молярную массу соединения и его формулу.

Решение. Вычисляем молярную массу вещества по уравнению:

$$M = \frac{nRT}{PV} = \frac{8.314 \cdot 10^3 \cdot 473 \cdot 7.16 \cdot 10^{-4}}{0.999 \cdot 10^5 \cdot 2.426 \cdot 10^{-4}} = 116 \text{ кг / кмоль}$$

Написав формулу в виде $C_xH_yO_z$ и используя данные о его молекулярной массе и массовом соотношении входящих в него элементов составляем три уравнения:

$$2.25 \cdot z \cdot 16 + 0.375 \cdot z \cdot 16 + z \cdot 16 = 116;$$

$$2) m(H) : m(O) = 0.375 : 1;$$

$$y \cdot 1 : z \cdot 16 = 0.375 : 1;$$

$$y = 0.375 \cdot z \cdot 16; y = 6z$$

$$3) m(C) : m(O) = 2.25 : 1;$$

$$12x : 16z = 2.25 : 1;$$

$$12x = 2.25 \cdot 16z; x = 3z$$

Решение этих трех уравнений дает $z = 2$; $y = 12$; $x = 6$ и, следовательно, формула соединения $C_6H_{12}O_6$.

Задачи

1. Для хлорирования питьевой воды хлор доставляется в баллонах под давлением. Давление в этих баллонах равно $3.72 \cdot 10^5$ Па при 20°C и $15.47 \cdot 10^5$ Па при 30°C . Можно ли считать хлор в этих условиях идеальным газом?

2. В баллоне емкостью 20 л находится водород под давлением $162.5 \cdot 10^5$ Па. Сколько шаров-пилотов можно наполнить водородом, если объем шара равен 200 л и давление в нем должно быть $2 \cdot 10^5$ Па. Водород при этих условиях считать идеальным газом.

3. Смесь из 2 моль азота, 3 моль кислорода и некоторого количества вещества аммиака при 20°C и давлении $4 \cdot 10^5$ Па занимает объем 40 дм^3 . Вычислите количество вещества аммиака в смеси и парциальное давление каждого из этих газов.

4. Какое давление будет иметь при 0°C кислород объемом 10 л и количеством вещества 0.25 моль? Средняя квадратичная скорость молекул кислорода при этой температуре 461 м/с.

5. При 473 К и давлении $0.999 \cdot 10^5$ Па органическое вещество массой $7.16 \cdot 10^{-4}$ кг, испаряясь занимает объем $2.426 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$. Зная массовое соотношение элементов $m(\text{C}) : m(\text{H}) : m(\text{O}) = 2.25 : 0.375 : 1$, вычислите молярную массу соединения и его формулу.

6. При температуре 18°C и давлении 98.64 кПа объем газа равен 2 л. Привести объем газа к нормальным условиям.

7. Какое количество вещества и какая масса кислорода находится в газометре емкостью 10 л при 20°C и под давлением 100 кПа?

8. Смешаны водород объемом 3 л под давлением $2 \cdot 10^5$ Па с кислородом объемом 2 л под давлением $1 \cdot 10^5$ Па. Общий объем смеси равен 4 л. Определите парциальные давления газов и общее давление смеси.

9. Вычислите парциальные объемы воды и парциальные давления азота и кислорода во влажном воздухе. Объем воздуха $2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, общее давление газов

$1.0131 \cdot 10^5$ Па, парциальное давление воды $1.233 \cdot 10^4$ Па. Объемная доля кислорода в воздухе 21%, азота 78%.

10. Вычислите плотность аммиака (в г/л) при 18°C и давлении 986.4 кПа.

11. Определите молярную массу неизвестного вещества, если его пары массой 0.582 г при 35°C и давлении 100 кПа занимает объем, равный 200 мл.

12. Какой объем водяных паров при 20°C находится в 1 м^3 воздуха, насыщенного парами воды, если давление насыщенного пара воды при этой температуре равно 23.38 кПа.

13. Углеводород состава C_xH_y ($x : y = 1 : 1$) массой 1.238 г занимает при температуре 90°C и давлении 96 кПа объем, равный 500 мл. Определите молекулярную массу углеводорода и формулу.

14. Плотность пара вещества с эмпирической формулой C_xH_y равна 2.55 г/л при $T = 373\text{ К}$ и $P = 101.3\text{ кПа}$. Определите молярную массу и формулу соединения, если массовое соотношение углерода и водорода в этом соединении 12 : 1.

15. Какая масса оксида углерода (IV) при $P = 5.06 \cdot 10^5$ Па и $T = 323\text{ К}$ занимает одинаковый объем с гелием массой 1 г при $P = 1.013 \cdot 10^4$ Па и $T = 273.1\text{ К}$? Чему равны плотности газов?

16. Наивысшая температура в газгольдере летом 315 К, наинизшая зимой 243 К. Подсчитать, насколько больше (по массе) метана может вместить газгольдер емкостью 2000 м^3 зимой, чем летом, если давление постоянно и равно $1.04 \cdot 10^5$ Па (изменением объем газгольдера с изменением температуры можно пренебречь).

17. Для смеси газов, содержащей (по массе) Cl_2 67%, Br_2 28%, O_2 5%, вычислите: 1) состав по объему; 2) парциальные давления компонентов; 3) объем 1 кг смеси. Общее давление $1.013 \cdot 10^5$ Па. Температура 373 К.

18. Какую массу оксида углерода (IV) может вместить стальной сосуд емкостью 0.5 л при $T = 473\text{ К}$, $P = 1.621 \cdot 10^8$ Па.

19. Какой объем займут $1 \cdot 10^{23}$ молекул кислорода при температуре 17°C и давлении 98.31 кПа?

20. Смешаны кислород объемом 4 л под давлением $2 \cdot 10^5$ Па, азот объемом 6 л под давлением $5 \cdot 10^5$ Па и аммиак объемом 2 л под давлением $3 \cdot 10^5$ Па. Объем смеси равен 10 л. Каковы парциальные давления газа и общее давление смеси?

21. В состав сухого атмосферного воздуха входит (в объемных процентах): азота – 78.04, кислорода – 21, аргона – 0.93, углекислого газа – 0.03. Каково парциальное давление каждого из газов, если атмосферное давление равно 100 кПа?

22. Средняя квадратичная скорость молекул углекислого газа равна 390 м/с. Каково давление газа, если в 20 л его находится 0.5 моль?

23. Вычислите давление водорода, если средняя кинетическая энергия его молекул, содержащихся в 1 л при 0 °С, равна $1.509 \cdot 10^3$ Дж.

24. При какой температуре средняя кинетическая энергия 1 моль идеального газа равна $5 \cdot 10^5$ Дж/моль?

ГЛАВА II. Химическая термодинамика

Первый закон термодинамики

Формулировки закона:

1. Теплота, подводимая к системе, идет на увеличение внутренней энергии и на совершение системой работы.
2. Внутренняя энергия изолированной системы является величиной постоянной.
3. Вечный двигатель I рода невозможен, т.е. невозможна такая периодически действующая машина, которая совершала бы работу без подвода энергии извне.

Математическое выражение I закона термодинамики:

$$q = \Delta U + A,$$

где q – подводимое к системе тепло; ΔU – изменение внутренней энергии; A – совершаемая работа.

Для изохорического процесса:

$$q_v = \Delta U; \quad q_v = nc_v(T_2 - T_1); \quad A = p\Delta V = 0;$$

где n – количество вещества; T_1 – начальная температура; T_2 – конечная температура; c_v – изохорическая теплоемкость.

Для изобарического процесса:

$$q_p = \Delta H; \quad q_p = nc_p(T_2 - T_1); \quad A = p\Delta V = p(V_2 - V_1);$$

где c_p – изобарическая теплоемкость; V_1 – начальный объем; V_2 – конечный объем системы.

Для изотермического процесса:

$$q = A; \quad A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}; \quad A = nRT \ln \frac{P_1}{P_2};$$

Для адиабатического процесса;

$$Q = \Delta U; A = -c_v(T_2 - T_1).$$

Для одноатомных газов;

$$c_v = 3/2R; c_p = c_v + R; c_p = 5/2R.$$

Для двухатомных газов;

$$c_v = 5/2R; c_p = 7/2R.$$

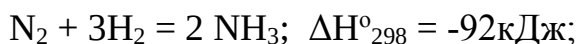
Термохимия

Тепловым эффектом химической реакции или энтальпией называется количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся в ходе химической реакции. В термохимии тепловой эффект обозначают – **Q**, термохимическое обозначение – ΔH°_{298} , между ними существует обратное правило знаков:

$$Q = -\Delta H^{\circ}_{298}.$$

Термохимическим называется уравнение, в котором указан тепловой эффект реакции.

Формы записи термохимических уравнений:



Основным законом термохимии является закон Гесса: тепловой эффект химической реакции не зависит от пути, по которому протекает реакция, а зависит лишь от термодинамического состояния и природы реагирующих веществ.

Следствия из закона Гесса:

1. Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{x.p.} = \sum n_{(prod)} \cdot \Delta H^{\circ}_{298(prod)} - \sum n_{(исх)} \cdot \Delta H^{\circ}_{298(исх)}.$$

2. Тепловой эффект химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H_{x.p.} = \sum n_{(исх)} \cdot \Delta H_{298(исх)}^{c_2} - \sum n_{(прод)} \cdot \Delta H_{298(прод)}^{c_2}.$$

3. Теплота растворения равна сумме теплоты диссоциации и теплоты гидратации.

$$\Delta H_{раств} = \Delta H_{дис} + \Delta H_{гидр};$$

Теплота гидратации безводной соли равна разности между теплотой растворения безводной соли и теплотой растворения кристаллогидрата.

$$\Delta H_{гидр} = \Delta H_{раств (безв)} - \Delta H_{раств (кр)}.$$

Закон Кирхгоффа

Тепловой эффект химической реакции зависит от температуры, при которой протекает реакция. Причиной этого является то, что теплоемкости реагирующих веществ по-разному зависят от температуры. Зависимость теплоемкости веществ от температуры определяется уравнениями:

$$C_p = a + bT + cT^2;$$

$$C_p = a + bT + c'T^2,$$

где a, b, c, c' – эмпирически определенные коэффициенты.

Закон Кирхгоффа: Температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции ($\Delta H/\Delta T$) равен разности между суммой теплоемкостей продуктов реакции и суммой теплоемкостей исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\frac{dH}{dT} = \sum n_{(прод)} C_{p(прод)} - \sum n_{(исх)} C_{p(исх)}$$

Без учета температурной зависимости теплоемкостей тепловой эффект химической реакции при температуре T будет равен:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_p (T - 298),$$

где ΔH_{298}^0 – тепловой эффект химической реакции при $T = 298$ К; ΔC_p – разность между суммой теплоемкостей продуктов реакции и суммой теплоемкостей исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

С учетом зависимости теплоемкостей от температуры уравнение Кирхгоффа имеет вид:

$$\frac{dH}{dT} = \sum n_i a_i + \sum n_i b_i T + \sum n_i c_i T^2 + \sum n_i c_i' T^{-2}.$$

После интегрирования получается следующее выражение для теплового эффекта химической реакции при температуре T :

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^o + \sum n_i \cdot a_i (T - 298) + \frac{\sum n_i \cdot b_i}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\sum n_i \cdot c_i}{3} (T^3 - 298^3) - \sum \Delta c_i' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

Второй закон термодинамики

Второй закон термодинамики позволяет определить направление самопроизвольно протекающего в данных условиях процесса.

Согласно второму закону термодинамики теплота не может самопроизвольно переходить от тела, менее нагретого к телу более нагретому. Установлено, что в работу может превращаться только часть той теплоты, которая переходит от нагревателя к холодильнику, и тем большая, чем больше разность температур нагревателя и холодильника.

$$A = q \frac{T_1 - T_2}{T_1}; \eta = \frac{A}{q} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

где A – работа; q – теплота, отдаваемая нагревателем, T_1 и T_2 – температура нагревателя и холодильника, η – коэффициент полезного действия.

Из уравнения цикла Карно Клаузиус вывел понятие об энтропии как функции термодинамического состояния. Для термодинамически обратимых процессов уравнение второго закона термодинамики имеет вид:

$$q = T \Delta S;$$

где ΔS – изменение энтропии в ходе какого-либо процесса.

Согласно второму закону термодинамики самопроизвольно могут протекать в изолированных системах процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии ($\Delta S > 0$), в состоянии равновесия энтропия принимает максимальное для данной системы значение.

Исходным для расчета энтропии различных процессов является уравнение:

$$\Delta S = \int_{T_0}^T \frac{C_p dT}{T}.$$

Изменение энтропии при протекании различных процессов может быть рассчитано по формулам:

а) изотермический процесс (фазовые превращения):

$$\Delta S = \frac{\Delta H_{\phi.n.}}{T_{\phi.n.}};$$

б) изобарический процесс:

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1};$$

в) изохорический процесс:

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1};$$

где n – количество вещества; C_p и C_v – теплоемкости.

г) изотермическое расширение

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1};$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2};$$

д) при одновременном изменении нескольких параметров

$$\Delta S = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1};$$

$$\Delta S = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{P_1}{P_2};$$

$$\Delta S = n(C_v \ln \frac{P_2}{P_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1})$$

ж) для химической реакции

$$\Delta S_{x.p.} = \sum n_{np} S_{np}^o - \sum n_{исх.} S_{исх.}^o.$$

Направление самопроизвольного протекания химических реакций определяется двумя факторами:

1. Стремлением системы перейти в состояние с меньшим запасом энергии (энтальпийный фактор).

2. Стремлением системы перейти в более вероятное состояние (энтропийный фактор).

Критерием возможности или невозможности протекания химических реакций является соотношение между энтальпийным и энтропийным факторами.

1. Если $\Delta H = 0$, то направление процесса определяется энтропийным фактором ($\Delta S > 0$).

2. Если $\Delta S = 0$, то направление процесса определяется энтальпийным фактором ($\Delta H < 0$).

3. Если ΔH и ΔS отличны от нуля, то направление протекания процесса определяется по знаку свободной энергии Гельмгольца ($V=\text{const}$, $T=\text{const}$) или свободной энергии Гиббса ($p=\text{const}$, $T=\text{const}$).

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S;$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

а) $\Delta G < 0$; $\Delta F < 0$ – возможно самопроизвольное протекание процесса в прямом направлении;

б) $\Delta G = 0$; $\Delta F = 0$ – в системе наблюдается химическое равновесие, т.е. могут одновременно протекать две противоположные реакции;

в) $\Delta G > 0$; $\Delta F > 0$ – реакция не может самопроизвольно протекать в прямом направлении.

Примеры решения задач

Задача №1. Какое количество теплоты необходимо при изохорическом нагревании азота объемом 11.2 л от 20 до 50 °С.

Решение. При изохорическом процессе газ не совершает никакой работы, поэтому вся подводимая к газу теплота расходуется на его нагревание.

$$Q_v = \Delta U = nC_v(T_2 - T_1);$$

$$n(N_2) = V(N_2)/V_m = 11.2 \text{ л} / 22.4 \text{ л/моль} = 0.5 \text{ моль}.$$

Для двухатомного газа $C_v = \frac{5}{2} R = \frac{5}{2} 8.314 = 20.79 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$

$$q_v = 0.5 \cdot 20.79(323-293) = 311.85 \text{ Дж.}$$

Задача №2. Определите изменение внутренней энергии при изобарическом (101.3. кПа) испарении воды массой 200г при 150 °С, если объемом жидкой воды пренебречь. Теплота испарения воды при 150 °С равна 2112.66 Дж/г.

Решение. Из уравнения первого закона термодинамики $\Delta U = q - A$ работа расширения газа $A = p\Delta V = p(V_n - V_{ж})$. Так как объемом жидкости можно пренебречь, то $A = pV = RT$ (для одного моль).

$$A = n(H_2O)RT = \frac{200}{18} \cdot 8.134 \cdot 423 = 39075.8 \text{ Дж} = 39.075 \text{ кДж}$$

$$\Delta U = q - A = 200 \cdot 2112.66 \cdot 10^{-3} - 39.075 = 383.3 \text{ кДж}$$

Задача №3. Определите тепловой эффект реакции

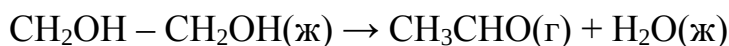


при температуре 298 К и давлении 101.3 кПа.

Решение. На основании следствия из закона Гесса

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{х.р.}} &= \Delta H^\circ_{298}(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) - \Delta H^\circ_{298}(\text{Al}_2\text{O}_3) - 3\Delta H^\circ_{298}(\text{SO}_3) = \\ &= -3434.98 + 1669.79 + 3 \cdot 395.18 = -579.65 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Задача №4. Определите тепловой эффект реакции



при стандартных условиях (Т = 298К, Р = 101.3 кПа).

Решение. Тепловой эффект химической реакции можно рассчитать по теплотам сгорания:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{х.р.}} &= \Delta H^{\text{сг}}_{298}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) - \Delta H^{\text{сг}}_{298}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) = \\ &= -1192.9 + 1192.4 = -0.5 \text{ кДж} \end{aligned}$$

Задача №5. Теплота сгорания сероуглерода равна

$$\Delta H^{\text{сг}}_{298}(\text{CS}_2) = -1076 \text{ кДж.}$$

Определите теплоту образования сероуглерода, если сгорание было полным.

Решение. Составим термохимическое уравнение сгорания сероуглерода:



На основании следствия из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \Delta H^{\text{сг}}_{298}(\text{CS}_2) = \Delta H^\circ_{298}(\text{CO}_2) + 2 \Delta H^\circ_{298}(\text{SO}_2) - \Delta H^\circ_{298}(\text{CS}_2)$$

Найдем теплоту образования

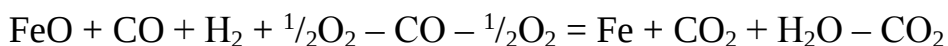
$$\Delta H_{298}^{\circ}(\text{CS}_2) = \Delta H_{298}^{\circ}(\text{CO}_2) + 2 \Delta H_{298}^{\circ}(\text{SO}_2) - \Delta H_{298}^{\text{сг}}(\text{CS}_2) =$$

$$= -393.5 + 2 \cdot (-296.9) + 1076 = 88.7 \text{ кДж/моль.}$$

Задача №6. Вычислите тепловой эффект реакции восстановления FeO водородом, пользуясь следующими данными:

1. $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$; $\Delta H_{298}^{\circ} = -13.19 \text{ кДж}$;
2. $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO}_2$; $\Delta H_{298}^{\circ} = -283.2 \text{ кДж}$;
3. $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}$; $\Delta H_{298}^{\circ} = -242 \text{ кДж}$.

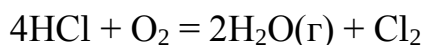
Решение. Для того, чтобы найти тепловой эффект реакции $\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$, необходимо скомбинировать данные уравнения таким образом, чтобы получилось то уравнение, для которого необходимо рассчитать тепловой эффект. Для этого нужно сложить первое и третье уравнение и вычесть второе.



$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \Delta H_{298}^{\circ}(1) + \Delta H_{298}^{\circ}(3) - \Delta H_{298}^{\circ}(2)$$

$$\text{FeO} + \text{H}_2 = \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}; \Delta H_{\text{х.р.}} = -13.19 - 242 + 283.2 = 28.01 \text{ кДж.}$$

Задача №7. Определите тепловой эффект реакции



при 1000 К.

Решение. Из таблицы «Термодинамические свойства простых веществ, соединений и ионов» химического справочника находим необходимые для решения данные.

Вещество	ΔH_{298}° , кДж/моль	a	b·10 ³	c'·10 ⁻⁵	c _p
		Дж/моль·К			
HCl	-92.3	26.53	4.6	1.09	29.16
O ₂	0	31.46	3.39	-3.77	29.36
H ₂ O	241.84	30.00	10.71	0.33	33.56
Cl ₂	0	36.69	1.05	2.52	33.84

Найдем Δa , $\Delta b/2$, $\Delta c'$, ΔH_{298}° , Δc_p :

$$\Delta a = 2a(\text{H}_2\text{O}) + 2a(\text{Cl}_2) - 4a(\text{HCl}) - a(\text{O}_2) =$$

$$= 2 \cdot 30 + 2 \cdot 36.69 - 4 \cdot 26.53 - 31.46 = -4.2 \text{ Дж/К};$$

$$\Delta b_{/2} = \frac{1}{2} (2b(\text{H}_2\text{O}) + 2b(\text{Cl}_2) - 4b(\text{HCl}) - b(\text{O}_2)) =$$

$$= \frac{1}{2} (2 \cdot 10.71 + 2 \cdot 1.05 - 4 \cdot 4.6 - 3.39) \cdot 10^{-3} = 0.865 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К};$$

$$\Delta c' = 2 c' (\text{H}_2\text{O}) + 2 c' (\text{Cl}_2) - 4 c' (\text{HCl}) - c' (\text{O}_2) =$$

$$= (2 \cdot 0.33 - 2 \cdot 2.52 - 4 \cdot 1.09 + 3.77) \cdot 10^{-5} = 4.97 \cdot 10^{-5} \text{ Дж/К};$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} (\text{х.р.}) = 2\Delta H_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) + 2\Delta H_{298}^{\circ}(\text{Cl}_2) - 4\Delta H_{298}^{\circ}(\text{HCl}) - \Delta H_{298}^{\circ}(\text{O}_2) = 2(-$$

$$241.84) - 4(-92.3) = -114.48 \text{ кДж/моль}.$$

$$\Delta c_p = 2 c_p(\text{H}_2\text{O}) + 2 c_p(\text{Cl}_2) - 4 c_p(\text{HCl}) - c_p(\text{O}_2) =$$

$$= 2 \cdot 33.56 + 2 \cdot 33.84 - 4 \cdot 29.16 - 29.36 = -11.2 \text{ Дж/К}.$$

Рассчитаем тепловой эффект химической реакции без учета температурной зависимости теплоемкостей

$$\Delta H_{1000} = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta c_p(T - T^{\circ}) = -114.48 - 11.2(1000 - 298) \cdot 10^{-3} =$$

$$= -122.34 \text{ кДж/моль}$$

С учетом температурной зависимости теплоемкостей тепловой эффект реакции будет равен

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^{\circ} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta c' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) =$$

$$= -114.8 - 4 \cdot 2 \cdot 10^{-3}(1000 - 298) + 0.865 \cdot 10^{-6}(1000^2 - 298^2) - 4.97 \cdot 10^2 \left(\frac{1}{1000} - \frac{1}{298} \right) =$$

$$= -115.36 \text{ кДж}.$$

Задача №8. Определите изменение энтропии при плавлении меди массой 128 г, если теплота плавления 12.98 кДж/моль, а температура плавления 1083 °С.

Решение.

$$\Delta S = n \frac{\Delta H_{пл.}}{T_{пл.}} = \frac{128}{64} \cdot \frac{12980}{1356} = 19.14 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Задача №9. Каково изменение энтропии при изобарическом нагревании 1 моль КВг от 300 до 400 К, если теплоемкость выражается уравнением $C_p(\text{KBr}) = 40.4 \cdot 10^{-2} + 12.8 \cdot 10^{-3}T$ (Дж/г · К).

Решение.

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(40.4 \cdot 10^{-2} + 12.8 \cdot 10^{-3}T) \cdot m(\text{KBr})}{T} dT =$$

$$= [40.4 \cdot 10^{-2} \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + 12.8 \cdot 10^{-3} (T_2 - T_1)] m(\text{KBr}) =$$

$$= [40.4 \cdot 10^{-2} \cdot \ln \frac{400}{300} + 12.8 \cdot 10^{-3} (400 - 300)] 119 = 165.72 \text{ Дж.}$$

Задача №10: Вода массой 1 кг, взятая при 0 °С переведена в состояние перегретого пара с температурой 200 °С и давлением 101.3 кПа. Вычислите изменение энтропии этого процесса, если удельная теплоемкость пара 1.968 Дж/г · К, удельная теплоемкость жидкой воды 4.187 Дж/г · К, а удельная теплота испарения воды при 100 °С 2257 Дж/г.

Решение. Изменение энтропии будет равно

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3,$$

где ΔS_1 – изменение энтропии при нагревании воды до температуры кипения;

ΔS_2 – изменение энтропии при испарении воды;

ΔS_3 – изменение энтропии при нагревании водяных паров от температуры кипения до температуры 200 °С.

$$\Delta S = m(\text{H}_2\text{O}) \left(C_p^{\text{ж}} \cdot \ln \frac{T_{\text{кип}}}{T_1} + \frac{\Delta H_{\text{кип}}}{T_{\text{кип}}} + C_p^{\text{п}} \cdot \ln \frac{T_2}{T_{\text{кип}}} \right) =$$

$$= 1000 \left(4.187 \cdot \ln \frac{373}{273} + \frac{2257}{373} + 1.968 \cdot \ln \frac{473}{373} \right) = 7824.8 \text{ Дж/К.}$$

Задача №11. В каком направлении возможно самопроизвольное протекание реакции $\text{Cu} + \text{Cl}_2 = \text{CuCl}_2$?

Решение. Определяем из таблицы термодинамических свойств веществ необходимые данные.

Вещество	S°_{298} , Дж/моль · К	ΔH°_{298} , кДж/моль
Cu	33.3	0
Cl ₂	223	0
CuCl ₂	113	-205.9

$$\Delta H_{\text{х.р.}} = \Delta H^{\circ}_{298}(\text{CuCl}_2) = -205.9 \text{ кДж};$$

$$\Delta S_{\text{х.р.}} = S^{\circ}_{298}(\text{CuCl}_2) - S^{\circ}_{298}(\text{Cu}) - S^{\circ}_{298}(\text{Cl}_2) =$$

$$= 113 - 33.3 - 223 = -143.3 \text{ Дж/К};$$

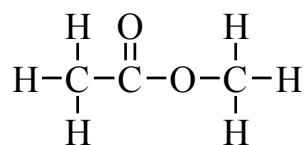
$$\Delta G_{\text{х.р.}} = \Delta H_{\text{х.р.}} - T\Delta S_{\text{х.р.}} = -205.9 - 0.143 \cdot 29 = -247.9 \text{ кДж};$$

$$\Delta G < 0;$$

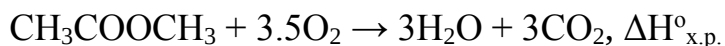
При стандартных условиях возможно самопроизвольное протекание реакции образования CuCl_2 .

Задача №12. Подсчитайте тепловой эффект сгорания метилацетата по энергиям разрыва связей при 298 К.

Решение. Метиалацетат имеет структурную формулу



Реакция сгорания метилацетата протекает по уравнению:



Тепловой эффект этой реакции будет равен разности теплот испарения и энергии разрыва связей в соединениях стоящих в левой и правой части уравнения реакций. Пользуясь данными справочника, подсчитаем энергии разрыва связей в 1 кмоль каждого компонента, участвующего в данной реакции. Теплота испарения метилацетата $33.8 \cdot 10^6$, а воды $44.0 \cdot 10^6$ Дж/кмоль.

Энергия связи	10^{-6} , Дж/кмоль
C-H	358.2
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{C} \end{array}$	1368.2
C-C	262.8
O=O	490.4
O-H	418.4
C=O	702.9

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ}_{\text{х.р.}} &= \Delta H^{\circ}_{\text{исп}}(\text{CH}_3\text{COOCH}_3) + 6 \cdot \Delta H^{\circ}(\text{C-H}) + \Delta H^{\circ}\left(\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{O}-\text{C} \end{array}\right) + \Delta H^{\circ}(\text{C-C}) + 3.5\Delta H^{\circ}(\text{O=O}) - \Delta H^{\circ}_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) - 6\Delta H^{\circ}(\text{O-H}) - 6\Delta H^{\circ}(\text{C=O}) = \\ &= (33.8 + 6 \cdot 358.2 + 1368.2 + 262.2 + 3.5 \cdot 490.4 - 44.0 - 6 \cdot 418.4 - \\ &\quad 6 \cdot 702.9)10^6 = -1241.4 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}.\end{aligned}$$

Задачи

1. Определите теплоту, которую отдадут 100 кг метилового спирта при охлаждении от 200 до 100 °С при нормальном давлении.

2. Определите теплоту при нагревании 100 г углекислого газа от 15 до 100 °С при постоянном объеме, если изохорическая теплоемкость равна:

$$C_V(\text{CO}_2) = 27.24 + 0.00809t \text{ (Дж/(моль} \cdot \text{K))}.$$

3. Рассчитайте среднюю молярную теплоемкость водорода в интервале 400-500 °С, если

$$C_p(\text{H}_2) = 27.28 + 3.26 \cdot 10^{-3}T + 0.502 \cdot 10^{-5}T^{-2}.$$

4. Средняя массовая теплоемкость паров бензола в пределах температур 85 – 115 °С (при нормальном атмосферном давлении) равна 1.257 кДж/(кг·К). Вычислите средние молярные теплоемкости бензола при постоянных давлении и объеме, и их соотношение.

5. Средняя массовая теплоемкость при постоянном (нормальном) давлении для водяного пара в пределах температур 100 – 500 °С равна 2.01 кДж/(кг·К). Вычислите средние молярные теплоемкости водяного пара при постоянных давлении и объеме, и их соотношение $\bar{C}_p/\bar{C}_v$.

6. Температурная зависимость истинной молярной теплоемкости воздуха выражается уравнением:

$$C_p = 27.2 + 0.0042T.$$

Вычислите а) истинную молярную и массовые теплоемкости воздуха при 400 °С, если соотношение $\bar{C}_p/\bar{C}_v$ для воздуха равно 1.4; б) среднюю теплоем-

кость в интервале температур 200 – 500 °С. Приведенная молекулярная масса воздуха 28.96.

7. Температурная зависимость истинной молярной теплоемкости гематита Fe_2O_3 выражается уравнением:

$$C_p = 103.58 + 67.21 \cdot 10^{-3}T - 17.74 \cdot 10^{-5}T^2.$$

Определите количество теплоты (кДж), необходимое для нагревания 1 кг гематита от 16 до 1538 °С.

8. Температурная зависимость истинной молярной теплоемкости кристобаллита $\beta\text{-SiO}_2$ выражается уравнением:

$$C_p = 71.61 + 1.9 \cdot 10^{-3}T - 37.59 \cdot 10^{-5}T^2.$$

Определите количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг кристобаллита от 16 до 1538 °С.

9. Вычислите количество поглощенной теплоты (кДж) при нагревании 1 кг этилового спирта от 127 до 327 °С при постоянном давлении, если температурная зависимость истинной молярной теплоемкости кДж/(моль·К) выражается уравнением:

$$C_p = 19.07 + 0.2127T - 0.11 \cdot 10^{-3}T^2.$$

10. Какое количество теплоты выделится при изобарном охлаждении 100 кг паров воды от 827 до 127 °С, если

$$C_p = 30.0 + 0.01071T - 0.330 \cdot 10^{-5}T^2.$$

11. Какое количество теплоты потребуется для нагревания 10 кг паров изопрена от 127 до 227 °С при нормальном давлении, если температурная зависимость истинной молярной теплоемкости выражается уравнением:

$$C_p = 3.98 + 0.337T - 0.1243 \cdot 10^{-5}T^2.$$

12. Рассчитайте изменение внутренней энергии при испарении 20 г спирта при его температуре кипения, если теплота парообразования спирта 858.95 Дж/г, а удельный объем пара 607 см³/г (объемом жидкости пренебречь).

13. Определите изменение внутренней энергии при испарении 100 г воды при 20 °С, если пары воды подчиняются законам идеальных газов и объем жид-

кости незначителен по сравнению с объемом пара. Удельная теплота парообразования 2451 Дж/г.

14. Определите изменение внутренней энергии при испарении 90 г воды при температуре ее кипения. Скрытая теплота парообразования 4071 Дж/моль, удельный объем водяного пара 1.699 л/г. Давление нормальное, объемом жидкости пренебречь.

15. Определите изменение внутренней энергии при испарении 200 г бензола при 20 °С, приняв, что пары бензола подчиняются законам идеальных газов и объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара. Скрытая теплота испарения бензола 30.92 кДж/моль.

16. Определите изменение внутренней энергии при испарении 50 г толуола при 30 °С, приняв, что пары бензола подчиняются законам идеальных газов и объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара. Скрытая теплота испарения толуола 347.8 Дж/г.

17. Рассчитайте изменение внутренней энергии при охлаждении 10 кг воздуха от 300 до 0 °С, если зависимость массовой теплоемкости при постоянном объеме для воздуха в пределах 0 –1000 °С, выражается уравнением:

$$C_v = 0.7084 + 0.00019t \text{ кДж/(кг·K)}.$$

18. Рассчитайте энтальпию 100 кг жидкого алюминия при 800 °С, если а) скрытая теплота плавления алюминия 361 кДж/кг; б) массовая теплоемкость жидкого алюминия $C(\text{Al}) = 1.19 \text{ кДж/(кг·K)}$; в) в точке плавления температура плавления 659 °С; г) истинная теплоемкость твердого алюминия в интервале температур от 0 до 659 °С выражается уравнением:

$$C(\text{Al}) = 0.887 + 5.18 \cdot 10^{-4}t.$$

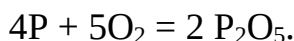
19. Вычислите изменение внутренней энергии при охлаждении 1 кг кислорода от 200 до 0 °С, если теплоемкость его при постоянном объеме в пределах от 0 до 1000 °С выражается уравнением:

$$C_v = 0.6527 + 0.00025448t \text{ кДж/(кг·K)}.$$

20. Вычислите изменение внутренней энергии при нагревании 5 кг воздуха от 0 до 500 °С, если изохорическая теплоемкость в пределах от 0 до 1000 °С выражается уравнением:

$$C_v = 0.7084 + 0.00019t \text{ кДж/(кг·К)}.$$

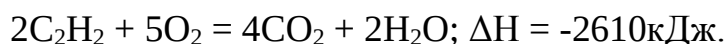
21. Горение фосфора можно выразить уравнением:



Представьте этот процесс термохимическим уравнением, если известно, что при сгорании фосфора массой 1 г выделяется 24.7 кДж.

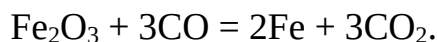
22. При сгорании цинка массой 6.5 г выделяется теплота равная 34.8 кДж. Составьте термохимическое уравнение.

23. Термохимическое уравнение реакции горения ацетилена:

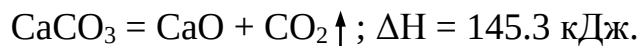


Сколько теплоты выделится, если будет израсходовано: а) 1.12 л C_2H_2 ; б) 5 моль C_2H_2 ; в) 26 г C_2H_2 .

24. Определите тепловой эффект доменного процесса



25. Реакция разложения карбоната кальция выражается уравнением:



Сколько теплоты надо затратить для разложения $CaCO_3$ массой 500 г.

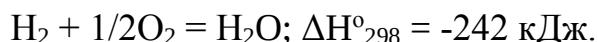
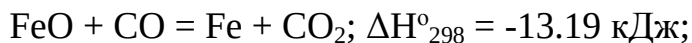
26. Теплота сгорания ромбической серы $\Delta H_{298}(S) = 296.8 \text{ кДж}$. Рассчитайте: а) какое количество теплоты выделилось при сгорании 64 г ромбической серы при стандартных условиях; б) сколько литров кислорода (н.у.) вступит в реакцию сгорания?

27. При стандартных условиях теплота сгорания водорода в кислороде 286.2 кДж/моль, а теплота сгорания водорода в озоне 333.9 кДж/моль. Рассчитайте теплоту образования озона из кислорода при стандартных условиях.

28. При стандартных условиях теплота полного хлорирования графита 103.3 кДж/моль, а теплота полного хлорирования алмаза равна 195.6 кДж/моль. Рассчитайте теплоту превращения графита в алмаз при стандартных условиях.

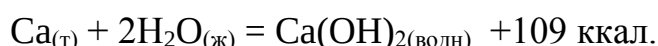
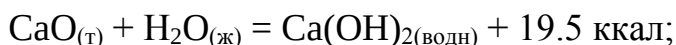
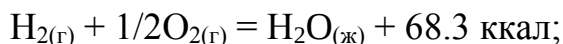
29. При стандартных условиях теплота полного бромирования белого фосфора равна 229.1 кДж/моль, а теплота полного бромирования красного фосфора равна 212.3 кДж/моль. Рассчитайте теплоту превращения красного фосфора в белый при стандартных условиях.

30. Даны три уравнения химических реакций:

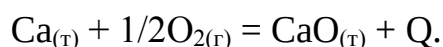


Рассчитайте на основании этих реакций тепловой эффект восстановления оксида железа (II) водородом.

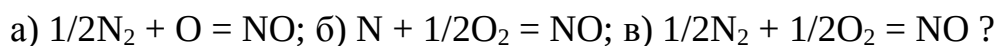
31. Даны три уравнения химических реакций:



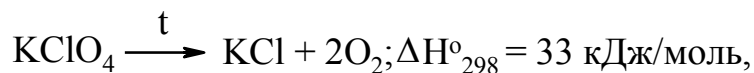
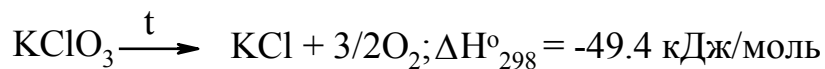
Определите тепловой эффект реакции:



32. Какая из написанных ниже реакций и почему отвечает теплоте образования NO в стандартных условиях:



33. Исходя из термохимических уравнений реакций:

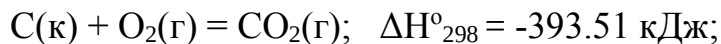
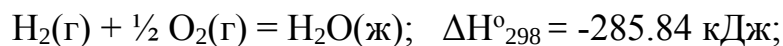


рассчитайте ΔH реакции

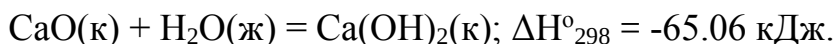
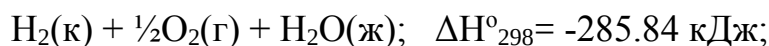
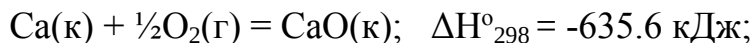


34. Рассчитайте теплоту перехода графита в алмаз, если известно, что теплота образования CO_2 из графита $\Delta H^\circ_{298} = -393.5 \text{ кДж/моль}$, а из алмаза $\Delta H^\circ_{298} = -395.4 \text{ кДж/моль}$.

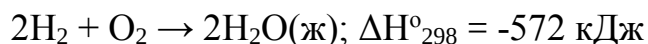
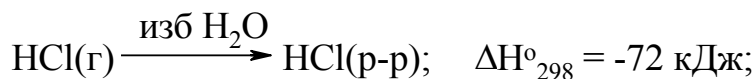
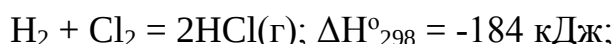
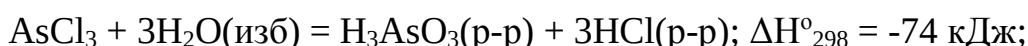
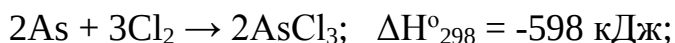
35. Вычислите теплоту образования метана, исходя из следующих термохимических уравнений:



36. Вычислите теплоту образования гидроксида кальция, исходя из следующих термохимических уравнений:



37. Определите тепловой эффект образования As_2O_3 из простых веществ при стандартных условиях если известны значения тепловых эффектов следующих реакций, в кДж/моль:



38. Вычислите теплоту образования оксида железа (III), если известно, что при реакции с алюминием на каждые 80 г оксида железа (III) выделяется 424.1 кДж.

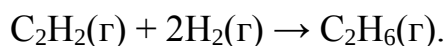
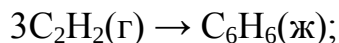
39. При взаимодействии газообразных сероводорода и углекислого газа образуются пары воды и сероуглерода $\text{CS}_2(\text{г})$. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите ее тепловой эффект.

40. При взаимодействии газообразных метана и сероводорода образуются сероуглерод $\text{CS}_2(\text{г})$ и водород. Напишите термохимическое уравнение этой реакции и вычислите ее тепловой эффект.

41. При взаимодействии металлического натрия массой 10 г с водой выделяется 799 кДж, а при взаимодействии оксида натрия массой 2 г с водой выделяется 76.75 кДж. В обоих случаях вода берется в большом избытке. Вычислите

тепловой эффект реакции образования оксида натрия из простых веществ при температуре 298 К.

42. Пользуясь теплотами сгорания вычислите тепловые эффекты следующих реакций при 298 К и стандартном давлении:



43. Тепловой эффект реакции сгорания жидкого бензола с образованием паров воды и углекислого газа равен -3135.58 кДж. Составьте термохимическое уравнение и вычислите теплоту образования $\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$.

44. Теплота сгорания этанола -1367 кДж. Найдите теплоту образования этанола, если при горении образуется углекислый газ и жидкая вода.

45. Определите теплоту полного сгорания нитробензола, если его теплота образования 15.9 кДж.

46. При гидрировании бутена-1, *цис*-бутена-2, *транс*-бутена-2 выделяется соответственно 125.9 ; 119 ; 114.6 кДж/моль теплоты. При полном сгорании бутана, графита и водорода выделяется соответственно 2878.3 ; 393.5 ; 285.8 кДж.

1) Напишите термохимическое уравнение приведенных реакций для стандартных условий; 2) вычислите теплоты образования изомерных бутенов из простых веществ; 3) вычислите теплоты сгорания изомерных бутенов.

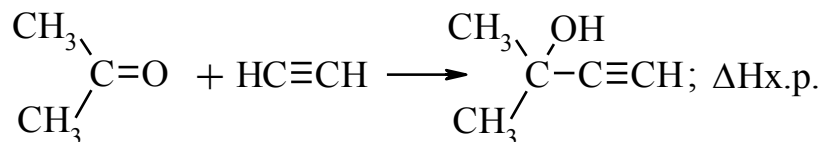
47. Определите теплоту растворения соли $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, если теплота гидратации равна -58.2 кДж/моль, а при растворении безводной соли массой 100 г в 800 моль воды выделилось 8.96 кДж теплоты.

48. При растворении безводного сульфата меди массой 32 г в воде массой 800 г выделяется 13.3 кДж теплоты, а при растворении $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ массой 50 г в том же количестве воды поглощается 2.34 кДж. Определите теплоту гидратации.

49. Тепловой эффект растворения 1 моль безводного сульфата магния -26.71 кДж, а кристаллогидрата $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -14.31 кДж. Вычислите тепловой эффект образования $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ из безводной соли и воды; определите массо-

вую долю воды в частично выветренном кристаллогидрате, если тепловой эффект растворения 1 кг этой соли равен 146 кДж. Принять, что частично выветренная соль состоит из смеси кристаллогидрата и безводной соли.

50. Определите тепловой эффект реакции, протекающей в газовой фазе по энергиям разрыва связей при 298 К.



Энергия связи в кДж/моль

C-H	358.2
C=O в кетонах	652.7
C-O в спиртах	313.8
C-C	262.8
C≡C	536.4
O-H	418.4

51. Как известно, высокотемпературное пламя ацетиленово-кислородных горелок широко используется для сварки и резки металлов. Можно ли для аналогичных целей использовать пламя метаново-кислородной горелки? Рассчитайте, в каком из двух указанных типов горелок и во сколько раз выделится больше теплоты при сгорании одинаковых объемов ацетилена и метана. Теплоты образования CH_4 , C_2H_2 , CO_2 и H_2O равны -75, +230, -393, -286 кДж/моль соответственно (ΔH°_{298}).

52. Тонкоизмельченную смесь алюминия и железной окалины (Fe_3O_4), часто называемую термитом, применяют для сварки металлических изделий, поскольку при поджигании термита выделяется большое количество теплоты и развивается высокая температура. Рассчитайте минимальную массу термитной смеси, которую необходимо взять для того, чтобы выделилось 665.3 кДж теплоты в процессе алюмотермии, если теплоты образования Fe_3O_4 и Al_2O_3 равны -1117 и -1670 кДж/моль.

53. 48 г минерала, содержащего 46.7% железа и 53.3% серы по массе, сожгли в избытке кислорода, а твердый продукт сгорания прокалили с 18.1 г алюминия. Какое количество теплоты выделилось в результате каждого из этих процессов, если известно, что реакции проводились при постоянной температуре, а теплоты образования (ΔH°_{298}) при данной температуре равны: сульфид железа -174 кДж/моль, оксид железа (III) -824 кДж/моль, оксид серы (IV) -297 кДж/моль, оксид алюминия -1675 кДж/моль.

54. 57.6 г минерала, содержащего 66.7% меди и 33.3% серы по массе, сожгли в избытке кислорода, а твердый продукт сгорания прокалили с 15.4 г алюминия. Какое количество теплоты выделилось в результате каждого из этих процессов, если известно, что реакции проводились при постоянной температуре, а теплоты образования при данной температуре равны: сульфид меди -53 кДж, оксид меди (II) -165 кДж/моль, оксид серы (IV) -297 кДж/моль, оксид алюминия -1675 кДж/моль.

55. Истинная мольная теплоемкость CaO выражается уравнением:

$$C_p(\text{CaO}) = 48.83 + 4.519 \cdot 10^{-3}T - 6,527 \cdot 10^{-5}T^2 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}.$$

Определите количество теплоты, необходимой для нагревания 2 моль CaO от 0 до 70 °C.

56. Истинная удельная теплоемкость ртути выражается уравнением

$$C_p(\text{Hg}) = 0.1479 - 2.89 \cdot 10^{-5}T \text{ Дж/(г} \cdot \text{K)}.$$

Определите количество теплоты, необходимой для нагревания ртути массой 50 г от 0 до 357 °C.

57. Выразите уравнением зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры, определите тепловой эффект этой реакции при температуре T и давлении 101.3 кПа.

Уравнение реакции	T
а) $\text{CH}_3\text{OH(г)} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O(г)}$	500
б) $4\text{HCl(г)} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O(ж)} + 2\text{Cl}_2$	1000
в) $\text{CH}_3\text{-CHO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1000

58. Идеальная машина Карно, работающая в интервале температур от 200 до 300 К превращает в работу теплоту, равную 83.8 Дж. Какое количество теплоты отдано резервуару при 200 К?

59. Сравните термодинамическую активность паровой машины и машины, работающий на ртутном паре, если котел первой машины имеет температуру 200 °С, а второй 460 °С, а холодильник каждой из машин имеет температуру 30 °С.

60. Определите максимальную работу, которую можно получить, если к воде при 100 °С подводится 4000 Дж теплоты, а температура конденсата 20 °С

61. Как изменится энтропия 1 моль гелия при нагревании от 20 до 70 °С, если объем газа изменился от 24 до 28.1 л.

62. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 1 моль водорода с 1 моль азота при давлении 101.3 кПа и постоянной температуре.

63. Найдите изменение энтропии при переходе 3 моль кислорода от объема 0.0336 м³ под давлением 2.026·10⁵ Па к объему 0.0672 м³ под давлением 101.3 кПа. Молярная теплоемкость кислорода C_p равна 29.37 Дж/(моль·К), температура постоянна.

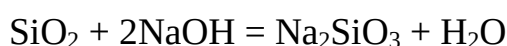
64. Вычислить изменение энтропии при нагревании 16 кг O₂ от 273 до 373 К: 1) при постоянном объеме; 2) при постоянном давлении. Считать кислород идеальным газом.

65. Найдите изменение энтропии при нагревании B₂O₃ массой 58.82 кг от 298 до 700 К, если теплоемкость $C_p(B_2O_3) = 36.55 \cdot 10^3 + 106.35 \cdot T$ Дж/(кмоль·К).

66. Бромбензол кипит при 429.8 К, его теплота парообразования 241.9 Дж/кг. Найдите изменение энтропии при испарении 10 кг бромбензола.

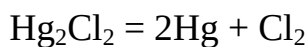
67. 2 л аргона под давлением 1.96·10⁵Па нагревают до тех пор, пока объем не увеличится до 12 л. Найдите изменение энтропии, если начальная температура 373 К.

68. Можно ли выпаривать щелочь в стеклянной посуде? Ответ подтвердите расчетами ΔG°_{298} .



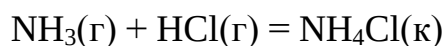
ΔG°_{298} , кДж/моль -803.75 -419.5 -1427.8 -237.5

69. Возможна ли следующая химическая реакция при стандартных условиях?



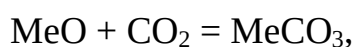
Ответ подтвердите расчетами ΔG°_{298} .

70. Вычислите ΔG°_{298} реакции, протекающей по уравнению



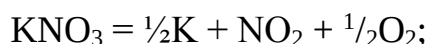
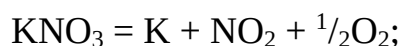
Может ли эта реакция при стандартных условиях идти самопроизвольно?

71. Определите ΔG°_{298} реакции, протекающей по уравнению



Где Me – Mg, Ca, Ba. Сделать вывод об изменении основных свойств оксидов.

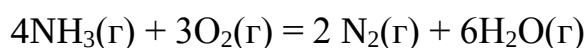
72. Какая реакция наиболее вероятна при стандартных условиях? Выводы сделайте, рассчитав ΔG°_{298} :



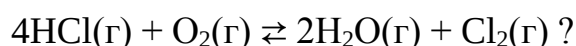
73. Почему при окислении азота кислородом образуется оксид азота (II), а не другие оксиды азота?

	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_4	N_2O_5
ΔH° , кДж/моль	82	91	87	34	11	13
S°_{298} , Дж/моль·К	219.6	211.4	-	241.37	315.47	-

74. Как объяснить необратимость процесса окисления аммиака кислородом?

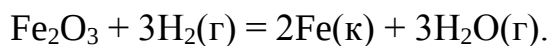


75. При какой температуре наступит равновесие системы:



Что является более сильным окислителем: Cl_2 или O_2 в этой системе и при каких температурах?

76. Восстановление Fe_2O_3 водородом протекает по уравнению



Возможна ли эта реакция при стандартных условиях? При какой температуре начнется восстановление Fe_2O_3 ?

77. Вычислите, при какой температуре начнется диссоциация пентахлорида фосфора, протекающая по уравнению $\text{PCl}_5(\text{г}) = \text{PCl}_3(\text{г}) + \text{Cl}_2$.

78. Какие из карбонатов: BeCO_3 , CaCO_3 или BaCO_3 можно получить по реакции взаимодействия соответствующих оксидов с CO_2 ? Какая реакция идет наиболее энергично? Вывод сделайте, вычислив ΔG°_{298} этих реакций.

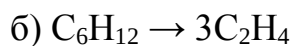
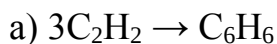
79. Определите изменение изобарно-изотермического потенциала для реакции, протекающей по уравнению:



Сделайте заключение о возможности ее протекания при стандартных условиях, если:

$$\Delta G^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -237.5 \text{ кДж/моль} \text{ и } \Delta G^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_2) = +115.94 \text{ кДж/моль}$$

80. Вычислите изобарно-изотермический потенциал реакций:



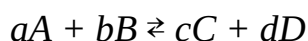
Сделайте заключение о возможности их протекания при стандартных условиях.

ГЛАВА III. Химическое равновесие

Константа химического равновесия. Смещение химического равновесия

Химическое равновесие – это такое состояние реагирующей системы, при котором скорость прямой реакции равна скорости обратной.

В основе учения о химическом равновесии лежит закон действующих масс, согласно которому константа химического равновесия равна отношению произведения концентраций продуктов реакции к произведению концентраций исходных веществ, взятых в степенях равных стехиометрическим коэффициентам. Для химической реакции:



константа химического равновесия будет равна:

$$K_c = \frac{c^c(C)c^d(D)}{c^a(A)c^b(B)} ,$$

где $c(A)$, $c(B)$, $c(D)$, $c(C)$ – молярные концентрации реагирующих веществ.

Константу равновесия можно определить и по парциальным давлениям реагирующих веществ:

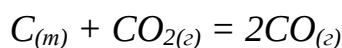
$$K_p = \frac{p^c(C)p^d(D)}{p^a(A)p^b(B)} ,$$

Связь между константами K_c и K_p выражается уравнением:

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

Если же реакция между газообразными веществами протекает без изменения числа молекул реагирующих веществ, то $K_c = K_p$.

Для гетерогенных химических реакций в выражении для константы равновесия следует учитывать только вещества, находящиеся в газообразной фазе:



$$K_p = \frac{p^2(CO)}{p(CO_2)} .$$

Химическое равновесие зависит от давления, концентрации реагирующих веществ и от температуры. С изменением одного из этих факторов происходит переход системы из одного равновесного состояния в другое (смещение химического равновесия). Направление, в котором происходит смещение химического равновесия, определяется по принципу Ле-Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказывать внешнее воздействие (т.е. изменять температуру, давление, концентрации реагирующих веществ), то равновесие смещается в сторону той реакции, которая уменьшает это воздействие.



Уменьшение t°	→	Увеличение t°	←
Уменьшение P	←	Увеличение P	→
Увеличение $[N_2]$ или $[H_2]$	→	Увеличение $[NH_3]$	←

Оптимальные условия – это условия, при которых выход продукта реакции будет максимальным. Таким образом, для того чтобы увеличить выход NH_3 , необходимо увеличить давление, уменьшить температуру, увеличить концентрации исходных веществ и удалять продукты реакции.

Уравнение изотермы химической реакции.

Для реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ максимальная работа реакции при постоянном объеме и температуре будет определяться уравнением:

$$A = RT (\ln K_c - \ln \frac{c^c(C)c^d(D)}{c^a(A)c^b(B)}),$$

где $c(A)$, $c(B)$, $c(D)$, $c(C)$ – исходные концентрации. Максимальная работа реакции, протекающей при постоянном давлении и температуре, определяется уравнением:

$$A = RT (\ln K_p - \ln \frac{p^c(C)p^d(D)}{p^a(A)p^b(B)}),$$

где $p(A)$, $p(B)$, $p(D)$, $p(C)$ – исходные парциальные давления реагирующих веществ.

Эти уравнения называются уравнениями изотермы химической реакции Вант-Гоффа.

1. $A=0$. Могут самопроизвольно протекать и прямая и обратная реакции.
2. $A<0$. Самопроизвольно протекает обратная реакция.
3. $A>0$. Самопроизвольно протекает прямая реакция.

Максимальную работу называют химическим сродством. Мерой химического сродства может служить и свободная энергия.

$$V=\text{const}; T=\text{const} \quad A = -\Delta F;$$

$$P=\text{const}; T=\text{const} \quad A = -\Delta G;$$

$$\Delta F = -RT(\ln K_c - \ln \frac{c^c(C)c^d(D)}{c^a(A)c^b(B)});$$

$$\Delta G = -RT(\ln K_p - \ln \frac{p^c(C)p^d(D)}{p^a(A)p^b(B)}).$$

Для стандартных условий:

$$\Delta F^\circ = -RT \ln K_c,$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p,$$

если K_p выражено в атмосферах.

Если парциальные давления и K_p выражены в Па:

$$\Delta G^\circ = \Delta nRT \ln 1.0133 \cdot 10^5 - RT \ln K_p = 95728 \Delta nT - RT \ln K_p.$$

Зависимость константы химического равновесия от температуры.

Зависимость константы химического равновесия от температуры определяется уравнением изобары или изохоры.

В дифференциальном виде эти уравнения имеют вид:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad - \text{уравнение изобары};$$

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad - \text{уравнение изохоры};$$

Интегральная форма уравнений;

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

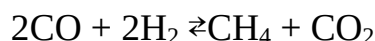
$$\ln \frac{K_{c2}}{K_{c1}} = \frac{\Delta U}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

С учетом температурной зависимости ΔH°_t , т.е. с учетом закона Кирхгофа:

$$\ln K_T = \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta a}{RT} \ln T + \frac{1}{2} \frac{\Delta b T}{R} - \frac{\Delta c'}{2RT^2} + B$$

Примеры решения задач.

Задача №1. Вычислите константы равновесия K_p и K_c образования метана, протекающего по уравнению:



при 1000 К и давлении $20.26 \cdot 10^5$ Па, если равновесная смесь газов по объему содержит 22.2% CH_4 , 31.8% CO_2 , 25.8% H_2 , 20.2% CO .

Решение: Для этой реакции константа равновесия будет равна:

$$K_p = \frac{p(\text{CH}_4)p(\text{CO}_2)}{p^2(\text{CO})p^2(\text{H}_2)}.$$

Парциальные давления газов определяем из формулы $p_i = p \phi_i$, где p – общее давление газа, ϕ_i – объемная доля газа.

$$p(\text{CH}_4) = 0.222 \cdot 20.26 \cdot 10^5 = 4.5 \cdot 10^5 \text{ (Па)};$$

$$p(\text{CO}_2) = 0.318 \cdot 20.26 \cdot 10^5 = 6.44 \cdot 10^5 \text{ (Па)};$$

$$p(\text{H}_2) = 0.258 \cdot 20.26 \cdot 10^5 = 5.23 \cdot 10^5 \text{ (Па)};$$

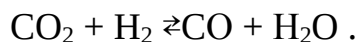
$$p(\text{CO}) = 0.202 \cdot 20.26 \cdot 10^5 = 4.1 \cdot 10^5 \text{ (Па)}.$$

$$K_p = \frac{4.5 \cdot 10^5 \cdot 6.44 \cdot 10^5}{(4.1 \cdot 10^5)^2 \cdot (5.23 \cdot 10^5)^2} = 6.3 \cdot 10^{-12}.$$

K_c находим из формулы $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$, где Δn – разность между суммой коэффициентов продуктов реакции и суммой коэффициентов исходных веществ.

$$K_c = 6.3 \cdot 10^{-12} (8.31 \cdot 1000)^2 = 437.$$

Задача №2. При нагревании смеси CO_2 и H_2 при 850°C установилось равновесие:



Константа равновесия при данной температуре равна 1. В каких объемных соотношениях были смешаны CO_2 и H_2 , если к моменту равновесия 90% водорода превратилось в H_2O ?

Решение:

$$K_c = \frac{c(\text{CO})c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2)c(\text{H}_2)}$$

Если количества реагирующих веществ не заданы, то расчет ведут на 1 моль какого-либо из реагирующих веществ. Исходную концентрацию CO_2 примем за x , а водорода за 1 моль. По условию задачи 90% водорода превратилось в воду, т.е. 0.9 моль. Тогда равновесные концентрации будут равны:

$$c(\text{CO}) = c(\text{H}_2\text{O}) = 0.9 \text{ (моль)}$$

$$c(\text{CO}_2) = x - 0.9 \text{ (моль)}$$

$$c(\text{H}_2) = 1 - 0.9 = 0.1 \text{ (моль)}$$

$$1 = \frac{0.9 \cdot 0.9}{(x - 0.9) \cdot 0.1}$$

$x = 9$ моль. В исходной смеси на 9 моль CO_2 приходится 1 моль H_2 . Для газообразных веществ отношение количеств веществ равно отношению объемов. Следовательно, на 9 объемов CO_2 приходится 1 объем H_2 .

Задача №3. Смешали по 3 моль веществ А, В, С. После установления равновесия $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$ в системе обнаружили 4.5 моль вещества С. Рассчитайте константу равновесия. Определите равновесный состав (мольные доли %), полученной смесью А, В, С в мольном соотношении 2:3:1 при той же температуре.

Решение: Образовалось в результате реакции $x(\text{C}) = 4.5 - 3 = 1.5$ моль.

Вступило в реакцию $x(\text{A}) = x(\text{B}) = x(\text{C})/2 = 0.75$ моль.

Равновесные концентрации:

$$c(A) = c_{\text{исх}} - x = 3 - 0.75 = 2.25;$$

$$c(B) = 2.25 \text{ моль};$$

$$c(C) = 4.5 \text{ моль};$$

$$K_c = \frac{c^2(C)}{c(A)c(B)} = \frac{4.5^2}{2.25 \cdot 2.25} = 4.$$

Для второго соотношения концентраций равновесные концентрации будут равны:

$$c(A) = 2 - x; c(B) = 3 - x; c(C) = 1 + 2x$$

$$4 = \frac{(1 + 2x)^2}{(2 - x)(3 - x)}$$

$$23 - 24x = 0; x = 0.96.$$

$$v(A) = 2 - 0.96 = 1.04$$

$$v(B) = 3 - 0.96 = 2.04$$

$$v(C) = 1 + 1.9 = 2.92$$

$$v(\text{смеси}) = 1.04 + 2.04 + 1.92 = 6.$$

Мольные доли будут определяться по формуле: $N_i = v_i / \sum v_i$.

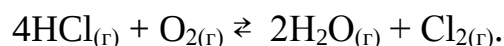
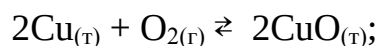
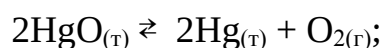
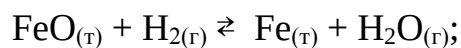
$$N(A) = 1.04/6 \cdot 100\% = 17.33\%$$

$$N(B) = 2.04/6 \cdot 100\% = 34\%$$

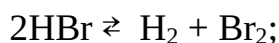
$$N(C) = 2.92/6 \cdot 100\% = 48.67 \%$$

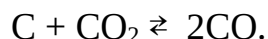
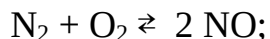
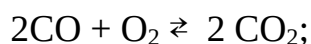
Задачи.

1. Выразите математически K_p для следующих реакций:

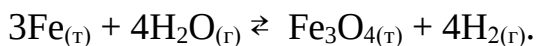
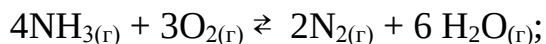
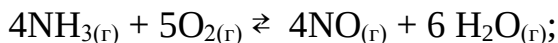
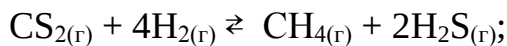


2. Как повлияет давление при постоянной температуре на равновесие реакций:

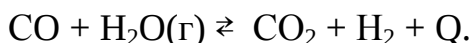
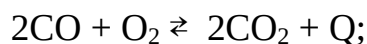
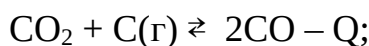
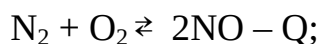




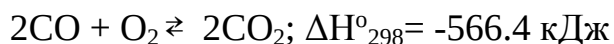
3. Запишите выражение для константы равновесия K_p следующих реакций:



4. Для каких из указанных реакций уменьшение объема сосуда приведет к смещению равновесия в том же направлении, что и понижение температуры:



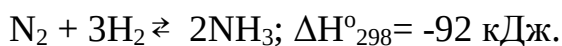
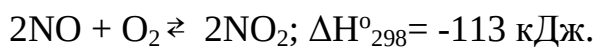
5. В каком направлении смещается равновесие



а) при повышении давления и температуры;

б) при понижении температуры и давления.

6. Определите оптимальные условия проведения реакций:



7. Применяя принцип Ле-Шателье, определите, как будет меняться равновесный выход конечных продуктов при:

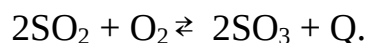
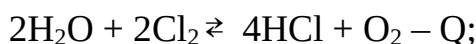
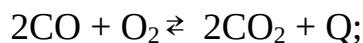
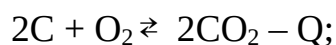
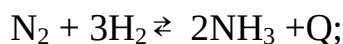
а) повышении температуры;

б) понижении температуры;

в) повышении давления;

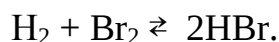
г) понижении давления;

д) добавления инертного газа

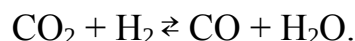


8. Равновесие гомогенной системы $4\text{HCl(г)} + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O(г)} + 2\text{Cl}_2(\text{г})$ установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ $c(\text{H}_2\text{O}) = 0.14$ моль/л, $c(\text{Cl}_2) = 0.14$ моль/л, $c(\text{HCl}) = 0.2$ моль/л, $c(\text{O}_2) = 0.32$ моль/л. Вычислите константу равновесия и исходные концентрации хлороводорода и кислорода.

9. Равновесие реакции установилось при некоторой температуре при следующих равновесных концентрациях: $c(\text{H}_2) = 0.5$ моль/л, $c(\text{Br}_2) = 0.1$ моль/л, $c(\text{HBr}) = 1.6$ моль/л. Определите K_c и исходные концентрации H_2 и Br_2 для реакции, протекающей по уравнению:



10. При нагревании смеси углекислого газа и водорода в закрытом сосуде устанавливается равновесие:

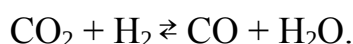


Константа равновесия при 850°C равна 1. Какая массовая доля CO_2 подвернется превращению, если смешать 1 моль CO_2 и 5 моль H_2 ?

11. Константа равновесия для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ при 445°C равна 50. Какое количество вещества водорода надо взять на 1 моль йода, чтобы 90% последнего превратить в йодоводород?

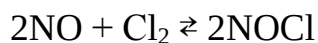
12. В закрытом сосуде при постоянной температуре смешено 2 моль азота и 6 моль водорода. В результате реакции к моменту наступления равновесия прореагирует 10% первоначального количества азота. Определите константу равновесия. Как изменится давление по сравнению с первоначальным? Реакция протекает по уравнению: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$.

13. При нагревании смеси углекислого газа и водорода до 850 °С установилось равновесие:



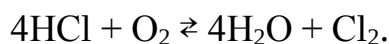
Константа равновесия при данной температуре равна 1. В каких объемных соотношениях были смешаны CO_2 и H_2 , если к моменту равновесия 90% H_2 превратилось в H_2O .

14. Исходные концентрации NO и Cl_2 в гомогенной системе



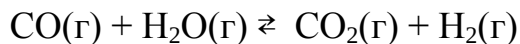
составляют соответственно 0.5 и 0.2 моль/л. Вычислите константу равновесия, если к моменту наступления равновесия прореагировало 20% NO .

15. Процесс получения хлора окислением хлористого водорода протекает по уравнению:



При смешении 1 моль HCl с 0.48 моль O_2 образовалось 0.402 моль хлора. В системе $p=1.0133 \cdot 10^5$ Па и $T = 659$ К. Определите значение K_p .

16. Константа равновесия гомогенной системы:



При 850 °С равна 1. Вычислите равновесные концентрации всех веществ, если исходные концентрации CO и H_2O соответственно равны 3 моль/л и 2 моль/л.

17. Смешали по 3 моль веществ А, В и С. После установления равновесия $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$ в системе обнаружили 5 моль вещества С. Рассчитайте константу равновесия. Определите равновесный состав смеси (мольные доли, %), полученной смешением веществ А, В, С в мольном соотношении 3:2:1 при той же температуре.

18. Смешали по 3 моль А, В и С. После установления равновесия

$A + B \rightleftharpoons 2C$ в системе обнаружили 4.5 моль вещества С. Рассчитайте константу равновесия. Определите равновесный состав смеси (мольные доли, %), полученной смешением веществ А, В, С в мольном соотношении 2:3:1 при той же температуре.

19. Смешали по 3 моль А, В и С. После установления равновесия

$2A \rightleftharpoons B + C$ в системе обнаружили 4 моль вещества С. Рассчитайте константу равновесия. Определите равновесный состав смеси (мольные доли, %), полученной смешением веществ А, В, С в мольном соотношении 4:3:1 при той же температуре.

20. Смешали по 3 моль А, В и С. После установления равновесия

$2A \rightleftharpoons B + C$ в системе обнаружили 3.5 моль вещества С. Рассчитайте константу равновесия. Определите равновесный состав смеси (мольные доли, %), полученной смешением веществ А, В, С в мольном соотношении 4:2:1 при той же температуре.

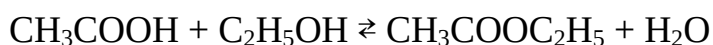
21. Для реакции $H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$ константа равновесия при некоторой температуре равна единице. Определите состав равновесной реакционной системы (в % по объему), если исходная смесь содержала 2 моль Br_2 и 3 моль H_2 .

22. 1 Моль смеси этилена с водородом, имеющей плотность по водороду 9, нагрели в замкнутом сосуде с платиновым катализатором при 350 °С, при этом давление в сосуде уменьшилось на 20%. Рассчитайте выход реакции в % от теоретического. На сколько процентов уменьшится давление в сосуде, если для проведения эксперимента использовать один моль смеси тех же газов, имеющей плотность по водороду 10?

23. Один моль смеси пропена с водородом, имеющей плотность по водороду 15, нагрели в замкнутом сосуде с платиновым катализатором при 320 °С, при этом давление в сосуде уменьшилось на 25%. Рассчитайте выход реакции в % от теоретического. На сколько процентов уменьшится давление в сосуде, ес-

ли при проведении эксперимента в тех же условиях использовать один моль смеси тех же газов, имеющей плотность по водороду 16?

24. Константа равновесия реакции



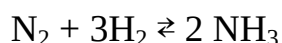
при некоторой температуре равна 4. Определите состав реакционной смеси при равновесии, если в реакцию введены 1 моль кислоты и 2 моль спирта.

25. Определите состав равновесной смеси в паровоздушном генераторе при 986 °С, если константа равновесия реакции, протекающей в генераторе



равна 0.623, начальный состав смеси (объемные доли, %): CO_2 – 12%, CO – 10%, H_2O – 15%, H_2 – 1%. (остальное приходится на азот, который в реакции не участвует).

26. Константа равновесия K_p реакции синтеза аммиака



при 350 °С равна $2.32 \cdot 10^{-13}$. Вычислите K_c для этого процесса при той же температуре.

27. Определите состав смеси в момент равновесия для реакции $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$, если при 1300 °С константа равновесия этой реакции равна 0.289.

28. При 986 °С константа равновесия для реакции

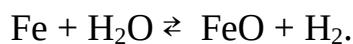


равна 1.60. Определите состав смеси при равновесии, если в исходной смеси содержалось (по объему) 40% CO и 60% $\text{H}_2\text{O(пар)}$.

29. При 50 °С и давлении $6.348 \cdot 10^5 \text{ Па}$ степень диссоциации N_2O_4 на NO_2 равна 63%. Рассчитайте K_c и K_p .

30. При некоторой температуре и давлении $1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$ степень диссоциации йодоводорода на водород и йод равна 22%. Определите K_p и K_c .

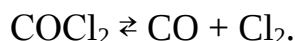
31. Железо-паровой способ производства водорода основан на реакции



При температуре 700 °С и давлении $1.013 \cdot 10^5$ Па в равновесной системе содержится 63% H_2 . Определите K_p .

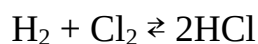
32. Вычислите K_p реакции $FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$ при 1000 К и давлении $1.013 \cdot 10^5$ Па, если равновесная смесь газов содержит CO_2 массовой долей 39%.

33. При 550 °С и $1.013 \cdot 10^5$ Па степень диссоциации фосгена на оксид углерода и хлор равна 77%. Реакция протекает по уравнению:



Определите K_p и K_c этой реакции при 550 °С, если исходная концентрация фосгена 1 моль/л.

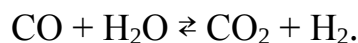
34. Вычислите константу равновесия реакции



при температуре 227 °С, если максимальная работа ее при этой температуре равна 19.29 кДж.

35. Вычислите максимальную работу (химическое сродство реакции) при 960 К и 1160 К, если $K_{960} = 1.78$, $K_{1160} = 0.83$.

Определите направление реакции:



36. Определите химическое сродство меди к кислороду при температуре 500 °С, если константа равновесия реакции при этой температуре равна $1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}^{-1}$.

37. Определите температуру, при которой давление диссоциации $CaCO_3$ на CaO и CO_2 равно $0.56 \cdot 10^5$ Па, а химическое сродство CaO к CO_2 равно 5568 Дж/моль.

38. Определите химическое сродство оксида кальция к углекислому газу, находящемуся под давлением 101.3 кПа при температуре 857 °С, если давление диссоциации $CaCO_3$ при этой температуре равно 56 кПа.

39. Константа равновесия K_p реакции $I_2 \rightleftharpoons 2I$ при 677 °С равна $1.149 \cdot 10^2$, а при 777 °С – $7.413 \cdot 10^2$. Вычислите константу равновесия указанной реакции при 727 °С.

40. Упругость диссоциации карбоната кальция при 881 °С 80380 Па, а при 891 °С - 91177 Па. Рассчитайте, при какой температуре упругость диссоциации карбоната кальция будет равна 101325 Па.

41. Упругость диссоциации карбоната магния:



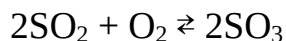
при 727 °С равна 42189 Па, а при 747°С - 80313 Па. Определите температуру разложения карбоната магния.

42. Константа равновесия K_p для реакции



при 1000 К равна $5.845 \cdot 10^{-3}$ Па. Вычислите K_c для данной реакции при 975 К.

43. Определите константу равновесия K_p реакции:



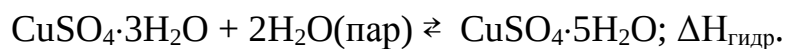
при температуре 700 К, если при температуре 500 К $K_p = 588.9$ Па, а тепловой эффект реакции в этом температурном интервале равен $\Delta H = -198.96$ кДж/моль.

44. Определите константу равновесия K_c при 1060 К для реакции



если при 1000 К $\lg K_p = -7.0915$, а $Q_p = 109.5$ кДж/моль.

45. Давление пара над системой $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ при 303.2 К равно $1.453 \cdot 10^3$, а при 299.3 К $1.076 \cdot 10^3$ Па. Рассчитайте теплоту гидратации $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:



Расчеты произвести на 1 моль водяного пара.

46. Для реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ при 600 °С $K_c = 6.386$. В каком направлении будет протекать реакция при следующих концентрациях реагирующих веществ: а) 1 моль CO , 1 моль Cl_2 , 4 моль COCl_2 ; б) 1 моль CO , 1 моль Cl_2 , 8 моль COCl_2 ; в) 1 моль CO , 1.565 моль Cl_2 , 10 моль COCl_2 .

47. Для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{пар}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ при 800 °С $K_p = 1$. В какую сторону будет протекать реакция, если газовая смесь при указанной температуре

имеет следующий состав (объемные доли, %) CO – 24%, H₂O(пар) – 18%, CO₂ – 46%, H₂ – 12%?

48. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при 444 °С константа равновесия $K_c = K_p =$

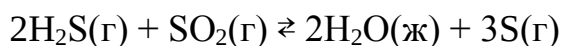
50. Определите направление реакции при этой температуре, если начальные концентрации реагирующих веществ равны:

а) $C(\text{H}_2) = 2$ моль/л, $C(\text{I}_2) = 5$ моль/л, $C(\text{HI}) = 10$ моль/л;

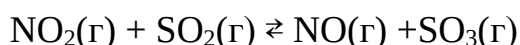
б) $C(\text{H}_2) = 1.5$ моль/л, $C(\text{I}_2) = 0.15$ моль/л, $C(\text{HI}) = 5$ моль/л;

в) $C(\text{H}_2) = 1$ моль/л, $C(\text{I}_2) = 2$ моль/л, $C(\text{HI}) = 10$ моль/л.

49. Вычислите константу равновесия при 25 °С и давлении 101325 Па для реакции, протекающей по уравнению:

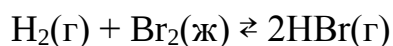


50. Вычислите константу равновесия K_p для реакции, протекающей по уравнению:



при 25 °С и нормальном атмосферном давлении.

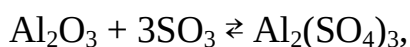
51. Вычислите константу равновесия реакции, протекающей по уравнению:



при стандартных условиях, используя табличные значения термодинамических функций при стандартных условиях.

52. Вычислите константу равновесия K_p реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$, протекающей при стандартных условиях, используя табличные значения термодинамических функций при стандартных условиях. В каком направлении может протекать эта реакция при заданных условиях?

53. Рассчитайте константу равновесия реакции, протекающей по уравнению:



используя табличные значения термодинамических функций при стандартных условиях.

54. Для реакции $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ рассчитайте K_p при 600 К, если при 298 К константа равновесия этой реакции равна $1.0 \cdot 10^5$.

55. Воспользовавшись данными справочника рассчитайте значение константы равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$. Рассчитайте изменение изобарно-изотермического потенциала, если начальные давления водорода $2.026 \cdot 10^5$, хлора $1.013 \cdot 10^5$ и хлористого водорода $0.103 \cdot 10^5$ Па. Принять, что процесс проводится идеально обратимо.

ГЛАВА IV. Фазовые равновесия

Общие закономерности, которым подчиняются равновесные системы, содержащие любое число фаз и компонентов, устанавливается «правилом фаз» Гиббса, согласно которому:

$$f = k + n - \Phi$$

где k – число компонентов, n – число внешних факторов, определяющих существование системы, Φ – число фаз, f – вариантность системы.

Составляющими веществами называют вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать вне ее. Число компонентов равно числу составляющих веществ, если между ними отсутствует химическое взаимодействие. Если между составляющими веществами протекают реакции, то число компонентов равно числу составляющих веществ минус число реакций, связывающих эти вещества. По числу компонентов все системы можно разделить на одно-, двух- и многокомпонентные системы. Фаза – совокупность гомогенных частей системы, обладающих одинаковыми физическими и химическими свойствами, и отделенных от других частей системы видимой поверхностью раздела. Фазы могут быть газообразными, жидкими и твердыми. Вариантность системы или число степеней свободы – это число условий равновесия, которым можно придавать произвольные значения, не нарушая равновесия, т.е. не изменяя числа фаз. По вариантности системы делятся на невариантные ($f = 0$), монвариантные ($f = 1$), бивариантные ($f = 2$), трехвариантные ($f = 3$).

Если факторами, определяющими существование системы, являются температура и давление, то число степеней свободы определяется уравнением:

$$f = k + 2 - \Phi$$

Для конденсированных систем (не имеющих парообразную фазу) вариантность системы определяется уравнением:

$$f = k + 1 - \Phi,$$

так как давление в этом случае не влияет на состояние равновесия.

Закономерности, связанные с превращением одной фазы чистого вещества в другую, определяются уравнением Клапейрона-Клаузиуса:

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

где ΔH – молярная теплота фазового перехода в условиях равновесия фаз (испарение, плавление, возгонка, аллотропное превращение и др.); T – температура; $\frac{dP}{dT}$ – зависимость давления пара от температуры; ΔV – разница молярных объемов фаз, находящихся в равновесии.

Если учесть сравнительно слабую зависимость температуры между конденсированными фазами от давления, то для процессов плавления и аллотропных переходов уравнение имеет вид:

$$\Delta H = T \frac{dD}{dT} \Delta V.$$

Для процессов испарения можно считать, что $\Delta V = V_{\text{п}}$, так как $V_{\text{п}} \gg V_{\text{ж}}$.

Для одного моль газа или пара $V_{\text{п}} = \frac{RT}{P}$, тогда:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

В некотором интервале температур можно считать ΔH величиной постоянной, поэтому после интегрирования уравнения:

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{2.3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

где P_2 и P_1 – давление пара при температурах T_2 и T_1 .

В тройной точке теплоты возгонки, плавления, и испарения связаны уравнением:

$$\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}}$$

Зависимость теплоты фазового перехода от температуры вычисляется по уравнению Кирхгоффа:

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT,$$

где ΔC_p – разность теплоемкостей фаз, находящихся в равновесии.

Задачи

1. Найдите число степеней свободы, которыми обладает система, состоящая из смеси хлорида аммония, аммиака и хлороводорода: а) при температуре, когда все вещества находятся в твердом состоянии; б) при комнатной температуре.
2. Найдите число степеней свободы расплавленного чистого металла: а) до затвердевания; б) в момент затвердевания; в) после затвердевания.
3. Определите число степеней свободы в период затвердевания сплава, состоящего из двух металлов, образующих одну кристаллическую структуру.
4. Определите число степеней свободы в период затвердевания сплава, состоящего из двух металлов, образующих две кристаллические структуры.
5. Определите максимально возможное число степеней свободы в однокомпонентной, двухкомпонентной и в трехкомпонентной системах.
6. Определите, какое наибольшее число фаз может находиться в равновесной системе, состоящей из воды и сахара.
7. В водном растворе содержатся ионы K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- . Сколько составных частей и компонентов в этой системе?
8. В водном растворе содержится смесь хлоридов натрия и кальция. Определите количество составных частей и компонентов в данной системе.
9. Определите вариантность системы, состоящей из растворов сульфата калия и сульфата натрия в воде, в присутствии паров воды и кристаллов обеих солей.
10. Взаимодействие карбида кальция с водой выражается уравнением:
$$CaC_{2(т)} + 2H_2O_{(ж)} \rightleftharpoons C_2H_{2(г)} + Ca(OH)_{2(т)}$$
Определите вариантность и фазовый состав данной системы.
11. Определите число степеней свободы, которыми обладает система, состоящая из составных частей: а) раствора сульфата натрия, кристаллов льда, паров воды; б) раствора сульфата натрия, кристаллов льда, кристаллов $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ и паров воды; в) раствора сульфата натрия, кристаллов

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и Na_2SO_4 и паров воды; г) раствора сульфата натрия и паров воды.

12. Определите число степеней свободы для следующих систем:

а) $S_{\text{ромб}} \rightleftharpoons S_{\text{мон}} \rightleftharpoons S_{\text{пар}};$

б) $S_{\text{ж}} \rightleftharpoons S_{\text{пар}};$

в) $S_{\text{ромб}} \rightleftharpoons S_{\text{мон}} \rightleftharpoons S_{\text{ж}};$

г) $S_{\text{ромб}} .$

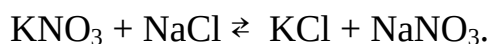
Возможно ли такое равновесие фаз $S_{\text{ромб}} \rightleftharpoons S_{\text{мон}} \rightleftharpoons S_{\text{ж}} \rightleftharpoons S_{\text{пар}}?$

Дайте обоснованный ответ.

13. Определите число степеней свободы для следующих равновесных систем:

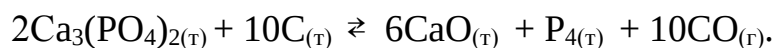


14. При растворении KNO_3 и NaCl в растворе и расплаве возможна реакция:



Определите число степеней свободы системы, если раствор KNO_3 и NaCl находится в равновесии с водяными парами и кристаллами KNO_3 . Какова вариантность системы, состоящей из расплава KNO_3 и NaCl , находящихся в равновесии с кристаллами KNO_3 ?

15. Фосфор получают при 1385°C и $1.013 \cdot 10^5$ Па по уравнению:



Определите фазовый состав и вариантность системы.

16. Закрытый водный раствор содержит в своем составе хлориды магния, кальция и стронция. Какое максимальное число фаз может иметь данная система? Определите вариантность системы.

17. Из жидкого расплава свинца и сурьмы частично выпали кристаллы сурьмы. Определите вариантность системы.

18. Какое максимальное число степеней свободы может иметь система, состоящая из углеводородов пропана и бутана?

19. Жидкий расплав, состоящий из 40% кадмия и 60% висмута при 144 °С, находится в равновесии с кристаллами кадмия и висмута. Определите вариантность системы.

20. При 95 °С давление насыщенного пара воды равно 845 гПа. Определите теплоту испарения воды при 100 °С.

21. При нормальной температуре кипения бензола (80.2 °С) его удельная теплота испарения равна 393.2 Дж/г. Определите давление насыщенного пара бензола при 25 °С.

22. Теплота испарения воды при 100 °С равна 40585 Дж/моль. При какой температуре будет кипеть воды, если давление увеличить в два раза?

23. Давление насыщенного пара над жидким белым фосфором при 100 °С равно 4.88 гПа, а при 120 °С 11.46 гПа. Определите теплоту испарения белого фосфора в данном интервале температур.

24. Определите, при какой температуре будет кипеть хлорбензол при давлении 266.6 Па, если его нормальная температура кипения 405.4 К, а при давлении 533.2 Па он кипит при 383.2 К? Вычислите теплоту испарения, изменение энтропии, внутренней и свободной энергии Гиббса при испарении 1 кмоль хлорбензола при нормальной температуре кипения.

25. Теплота плавления и плотности жидкой и твердой ртути при температуре тройной точки (234.3 К) равны соответственно 11.8 Дж/г, 13.60 г/см³, 14.193 г/см³. Вычислите давление, при котором температура плавления станет равной 235.33 К.

26. Удельная теплота плавления нафталина при его нормальной температуре кипения 79.9 °С равна 149.25 Дж/г. Разность удельных объемов в жидком и твердом состоянии при температуре плавления $\Delta V = 0.146 \text{ см}^3/\text{г}$. Определите изменение температуры плавления нафталина при увеличении давления в 100 раз по сравнению с нормальным атмосферным давлением.

27. Температура кипения ртути при нормальном атмосферном давлении 357 °С. Определите изменение давления пара ртути при изменении температуры на 1 °С, если теплота парообразования равна 283.2 Дж/г.

28. Давление пара воды при 97 °С равно 90919.9 Па, а при 103 °С 112651.8 Па. Определите давление пара при 110 °С.

29. Определите теплоту испарения ртути при 330 °С, если давление насыщенного пара ртути при этой температуре равно 61.3 кПа, а температура кипения ртути 101.3 кПа равна 357 °С.

30. Плотность твердого фенола 1.072 кг/м³, жидкого 1.056 кг/м³, теплота плавления $1.044 \cdot 10^5$ Дж/кг, температура замерзания 314.2 К. Определите dP/dT , температуру плавления при 314.2 К.

ГЛАВА V. Химическая кинетика

Химическая кинетика – раздел физической химии, изучающий скорости химических реакций, факторы, влияющие на скорость и механизм реакций.

Скорость химической реакции описывает изменение концентраций реагирующих веществ в единицу времени. Для реакции $aA + bB \rightarrow cC + dD$ скорость реакции определяется следующим образом:

$$V = - \frac{1}{a} \cdot \frac{dc(A)}{dt} = - \frac{1}{b} \cdot \frac{dc(B)}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{dc(C)}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{dc(D)}{dt},$$

где $c(A)$, $c(B)$, $c(C)$, $c(D)$ – молярные концентрации веществ, a , b , c , d – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их концентрации, температуры и наличия катализатора. Зависимость скорости реакции от концентрации описывается основным постулатом химической кинетики – законом действующих масс.

Скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна текущим концентрациям реагирующих веществ, возведенным в степени. Для реакции: $aA + bB \rightarrow cC + dD$

$$\text{скорость } v = k \cdot c^m(A) \cdot c^n(B),$$

где k – константа скорости (не зависящая от концентрации), m и n – некоторые числа, $c(A)$ и $c(B)$ – молярные концентрации.

$m = a$; $n = b$, если уравнение отражает механизм, т.е. реакция протекает как элементарная.

$m \neq a$; $n \neq b$, если реакция протекает через несколько элементарных стадий.

Число частиц, участвующих в элементарной реакции, называют молекулярностью. Элементарные реакции бывают только трех типов:

Мономолекулярные ($A \rightarrow B$), бимолекулярные ($A + B \rightarrow D$) и тримолекулярные ($2A + B \rightarrow D$). Для элементарных реакций общий порядок реакции равен молекулярности, а порядки по веществам равны коэффициентам в уравнении реакции.

Реакции нулевого порядка. Скорость этих реакций не зависит от концентрации.

Для реакции $A \rightarrow B$ скорость реакции будет равна:

$$-\frac{dc(A)}{d\tau} = k,$$

где $c(A)$ – концентрация исходного вещества. Нулевой порядок встречается в гетерогенных и фотохимических реакциях.

Реакции первого порядка. В реакциях типа $A \rightarrow B$ скорость реакции прямо пропорциональна концентрации исходного вещества:

$$-\frac{dc(A)}{d\tau} = k \cdot c(A)$$

Константа скорости реакции первого порядка определяется по уравнению:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x},$$

где a – исходное количество вещества, x – количество вещества, прореагировавшее к моменту времени τ .

Время, за которое распадается половина вещества A , называют периодом полупревращения $\tau_{1/2}$. Он определяется уравнением:

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

Реакции второго порядка. В реакциях типа $A + B \rightarrow D + \dots$ скорость прямо пропорциональна произведению концентраций:

$$-\frac{dc(A)}{d\tau} = -\frac{dc(B)}{d\tau} = k \cdot c(A) \cdot c(B),$$

При решении этого уравнения различают два случая:

1) одинаковые начальные концентрации веществ A и B : $a = b$. Кинетическое уравнение для констант скорости имеет вид:

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

где a – исходное количество веществ A и B , x – количество вещества A и B , прореагировавшее к моменту времени τ . Период полупревращения равен:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot a}.$$

2) Начальные концентрации веществ А и В различны: $a \neq b$.

Выражение для константы скорости имеет вид:

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

где a и b – исходные количества веществ А и В, x – количество вещества А и В, прореагировавшее к моменту времени τ . Периоды полупревращения веществ А и В различны: $\tau_{1/2}(A) \neq \tau_{1/2}(B)$.

Реакции n -го порядка $nA \rightarrow D$. Кинетическое уравнение имеет вид:

$$-\frac{dc(A)}{d\tau} = k \cdot c^n(A).$$

Решение этого уравнения дает следующее выражение для константы скорости:

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

где a – исходное количество вещества А, x – количество вещества А, прореагировавшее к моменту времени τ . Период полупревращения вещества А обратно пропорционален $(n-1)$ – й степени начальной концентрации:

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

Влияние температуры на скорость химических реакций

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

Правило Вант-Гоффа: при нагревании на 10°C скорость большинства химических реакций увеличивается в 2-4 раза.

$$\gamma_{10}^{\frac{T_2-T_1}{10}} = \frac{v_2}{v_1},$$

где v_2 и v_1 – скорости реакции при температурах T_2 и T_1 , γ – температурный коэффициент скорости химической реакции, показывающий как изменяется скорость при увеличении температуры на 10°C (в 2-4 раза)

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

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \text{ (логарифмическая форма);}$$

$$k = A \exp \left[-\frac{E_A}{RT} \right] \text{ (экспоненциальная форма),}$$

где R - универсальная газовая постоянная; A - предэкспоненциальный множитель, который не зависит от температуры, а определяется только видом реакции; E_A - энергия активации, которую можно рассматривать, как некоторую пороговую энергию: если энергия сталкивающихся частиц меньше E_A , то при столкновении реакция не произойдет. Энергия активации не зависит от температуры.

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

$$E_A = \frac{RT_1 \cdot T_2 \cdot (\ln k_2 - \ln k_1)}{T_2 - T_1},$$

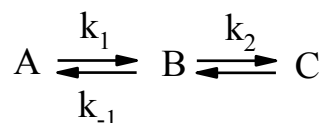
где k_2 и k_1 – скорости реакций при температурах T_2 и T_1 .

Кинетика сложных химических реакций

Для большинства сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, кинетические уравнения настолько сложны, что их можно точно решить только численным интегрированием. В то же время разные константы скорости, входящие в эти уравнения, отличаются друг от друга во много раз, что позволяет при решении уравнений использовать приближенные методы.

Метод стационарных концентраций применяют в том случае, когда в ходе реакции образуются неустойчивые промежуточные соединения. Если скорость распада этих веществ намного превышает скорость их образования, то концентрация веществ в любой момент времени мала. Раз мала концентрация, то мала и скорость ее изменения, которую приближенно принимают равной 0. Условие стационарности позволяет выразить концентрацию промежуточных веществ

через концентрации исходных веществ и тем самым упрощать кинетические уравнения.



Для данной схемы система кинетических уравнений имеет вид:

$$\begin{cases} -\frac{dc(A)}{d\tau} = -k_1 \cdot c(A) + k_{-1}c(B) \\ -\frac{dc(B)}{d\tau} = k_1 \cdot c(A) - k_{-1}c(B) - k_2c(B) \\ -\frac{dc(C)}{d\tau} = k_2c(B) \end{cases}$$

Если $k_2 \gg k_{-1}$, то В – неустойчивое промежуточное вещество, концентрацию которого можно считать стационарной:

$$\frac{dc(B)}{d\tau} = k_1 \cdot c(A) - k_{-1}c(B) - k_2c(B) = 0,$$

из этого следует, что $c(B) = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} c(A)$.

Скорость образования продукта равна:

$$\frac{dc(C)}{d\tau} = k_2c(B) = \frac{k_1 + k_2}{k_{-1} + k_2} c(A).$$

Таким образом, скорость реакции выразили через концентрацию вещества, установили порядок (первый) и выразили эффективную константу скорости через константы скорости отдельных элементарных реакций.

Фотохимические реакции

Многие химические реакции происходят только под действием светового излучения. Для возбуждения таких реакций используют видимое или УФ излучение (длина волны $\lambda = 200-700$ нм). Энергия одного кванта света связана с длиной волны соотношением:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda},$$

где ν – частота излучения, $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с – скорость света. Один моль квантов света называют эйнштейном. При поглощении света происходит первичная реакция (фотохимическая активация) и молекула переходит в возбужденное электронное состояние:



Возбужденная молекула может испытывать последующие превращения (вторичные реакции):

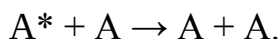
1. Флюоресценция – быстрое испускание света и переход в исходное электронное состояние:



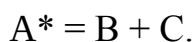
Частота испускаемого света меньше или равна частоте поглощаемого света $\nu_f \leq \nu$.

2. Фосфоресценция – испускание света с некоторой задержкой во времени, которая необходима для того, чтобы молекула за счет безизлучательных процессов перешла в другое возбужденное состояние.

3. Дезактивация при соударении:



4. Диссоциация:



5. Реакция с другими молекулами:



Квантовый выход γ в фотохимической реакции равен отношению числа прореагировавших молекул к числу поглощенных квантов. По закону эквивалентности Эйнштейна-Штарка, каждый поглощенный фотон вызывает фотохимическое возбуждение одной молекулы. Это означает, что квантовый выход теоретически для первичной реакции всегда равен 1.

Экспериментальные значения квантового выхода могут значительно отклоняться от 1 за счет вторичных процессов ($10^3 < \gamma < 10^6$). Высокие значения квантового выхода свидетельствуют о протекании цепной реакции. Низкие зна-

чения γ характерны для реакций, включающих процессы релаксации, т.е. потери энергии возбуждения.

Кинетика фотохимических реакций описывается обычными дифференциальными уравнениями, выражающими закон действующих масс. Единственное отличие от обычных реакций с термическим возбуждением состоит в том, что скорость фотохимической реакции не зависит от концентрации исходного вещества, а в соответствии с законом фотохимической эквивалентности определяется только интенсивностью поглощенного света:

$$-\frac{dn}{d\tau} = \gamma \frac{I}{h\nu} = \frac{\gamma}{h\nu} \cdot I_0(1 - e^{-knl}),$$

где γ – квантовый выход фотохимической реакции, h – постоянная Планка, ν – частота излучения, I_0 – интенсивность падающего света, k – молекулярный коэффициент поглощения, n – число прореагировавших молекул, l – толщина слоя, через который проходит свет.

Примеры решения задач

Задача №1. Скорость образования NO в реакции $2\text{NOBr}(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{г}) + \text{Br}_2(\text{г})$ равна $1.6 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с). Чему равна скорость реакции и скорость расходования NOBr?

Решение. По определению скорость реакции равна:

$$v = -\frac{1}{2} \frac{dc(\text{NOBr})}{d\tau} = \frac{1}{2} \frac{dc(\text{NO})}{d\tau} = \frac{1}{2} \cdot 1.6 \cdot 10^{-4} = 8.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/(л·с)}.$$

Из этого же определения следует, что скорость расходования NOBr равна скорости образования NO с обратным знаком

$$\frac{dc(\text{NOBr})}{d\tau} = -\frac{dc(\text{NO})}{d\tau} = -1.6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(л·с)}.$$

Задача №2. В реакции 2-го порядка $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{Д}$ начальные концентрации веществ А и В равны, соответственно, 2.0 моль/л и 3.0 моль/л. Скорость реакции равна $1.2 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с) при $c(\text{A}) = 1.5$ моль/л. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при $c(\text{B}) = 1.5$ моль/л.

Решение. По закону действующих масс в любой момент времени скорость реакции равна:

$$v = k \cdot c(A) \cdot c(B).$$

К моменту времени, когда $c(A) = 1.5$ моль/л, прореагировало по 0.5 моль веществ А и В, поэтому $c(B) = 3 - 0.5 = 2.5$ моль/л. Константа скорости равна:

$$k = \frac{v}{c(A) \cdot c(B)} = 1.2 \cdot 10^{-3} / (1.5 \cdot 2.5) = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}.$$

К моменту времени, когда $c(B) = 1.5$ моль/л, прореагировало по 1.5 моль/л веществ А и В, поэтому $c(A) = 2 - 1.5 = 0.5$ моль/л. Скорость реакции равна: $v =$

$$k \cdot c(A) \cdot c(B) = 3.2 \cdot 10^{-4} \cdot 0.5 \cdot 1.5 = 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}.$$

Задача №3. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{14}C – 5730 лет. При археологических раскопках было найдено дерево, содержащее ^{14}C в котором составляет 72% от нормального. Каков возраст дерева?

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

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

Время жизни дерева можно найти из решения кинетического уравнения с учетом того, что $[A] = 0.72[A]_0$

$$\tau = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{\tau_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{5730 \cdot \ln(1/0.72)}{\ln 2} = 2720 \text{ лет}$$

Задача №4. Определите порядок и среднюю константу скорости разложения N_2O_5 , растворенного в четыреххлористом углероде, используя следующие опытные данные:

Время, мин	0	5.7	16.9	35.51
$\text{C}(\text{N}_2\text{O}_5)$, моль/л	2.08	1.67	1.11	0.55

Решение. Предположим, что порядок реакции первый, тогда константа скорости рассчитывается по уравнению:

$$k = \frac{2.303}{\tau} \cdot \lg \frac{a}{a-x},$$

$$k_1 = \frac{2.303}{5.7} \cdot \lg \frac{2.08}{1.67} = 0.0392;$$

$$k_2 = \frac{2.303}{16.9} \cdot \lg \frac{2.08}{1.11} = 0.0370;$$

$$k_3 = \frac{2.303}{35.51} \cdot \lg \frac{2.08}{0.55} = 0.0375.$$

Так как получились близкие значения констант, то реакция первого порядка.

$$k_{cp} = \frac{k_1 + k_2 + k_3}{3} = \frac{0.0393 + 0.0370 + 0.0375}{3} = 0.0379$$

Задача №5. Константа скорости реакции при 300 К равна 0.02, а при 350 К – 0.6. Рассчитайте энергию активации этой реакции и предэкспоненциальный множитель.

Решение. Энергию активации рассчитаем по формуле:

$$E_A = \frac{2.303 \cdot R(\lg k_2 - \lg k_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1};$$

$$E_A = \frac{2.303 \cdot 8.314(\lg 0.6 - \lg 0.02) \cdot 300 \cdot 350}{350 - 300} = 59400 \text{ Дж/моль}$$

Предэкспоненциальный множитель рассчитываем по формуле:

$$\lg k = \lg A - \frac{E_A}{2.303RT};$$

$$\lg A = \lg k + \frac{E_A}{2.303RT};$$

$$\lg A = \lg 0.02 + \frac{59400}{2.303 \cdot 8.314 \cdot 300} = 8.64$$

$$A = 4.365 \cdot 10^8$$

Задача №6. Константа скорости омыления этилового эфира уксусной кислоты гидроксидом натрия при 10 °С равна 2.38 л/(моль·мин). Определите время, необходимое для омыления 90% уксусноэтилового эфира, если смешать 1 л 0.05н раствора эфира с 1) 1 л 0.05 н раствора NaOH; 2) 1 л 0.1 н раствора NaOH.

Решение. Так как при смешении растворов концентрация уменьшается в 2 раза, то $a = 0.025$ моль/л, а количество вступившего эфира

$$x = 0.9a = 0.9 \cdot 0.025 \text{ моль/л}$$

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

$$\tau = \frac{1}{2.38} \cdot \frac{0.0225}{0.025(0.025 - 0.0225)} = 151.2 \text{ мин}$$

Так как во втором случае, исходные концентрации разные, то для расчета времени воспользуемся другой формулой:

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

$$a = 0.025 \text{ моль/л}; b = 0.05 \text{ моль/л};$$

$$x = 0.9a = 0.9 \cdot 0.025 \text{ моль/л} = 0.0225 \text{ моль/л}$$

$$\tau = \frac{2.303}{2.38(0.025 - 0.05)} \cdot \lg \frac{0.05(0.025 - 0.0225)}{0.025(0.05 - 0.0225)} = 28.65 \text{ мин}$$

Задача №7. В течение реакции $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ общее давление изменяется следующим образом:

τ , мин	0	6.5	13	19.9
P , Па	41589.6	54386.6	65050.1	79914.6

Необходимо показать, что реакция первого порядка и найти среднее значение константы скорости ($V = \text{const}$).

Решение.

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{P_o}{P_o - x}$$

Каждое давление, приведенное в таблице, за исключением первого – это суммарное давление всех четырех веществ, а для вычисления константы скорости необходимо знать только давление ацетона.

$$p = p_o - p_{\text{исх}}(\text{CH}_3\text{COCH}_3) + p(\text{C}_2\text{H}_4) + p(\text{H}_2) + p(\text{CO}).$$

Пусть в момент времени τ $p(\text{C}_2\text{H}_4) = x$, тогда $p(\text{H}_2) = p(\text{CO}) = x$

и $p(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = p_0 - p(\text{C}_2\text{H}_4) - p(\text{H}_2) - p(\text{CO}) = p_0 - 3x$, где p_0 – начальное давление ацетона.

Общее давление в любой момент:

$$p = p_0 - x + 3x = p_0 + 2x;$$

$$x = \frac{p - p_0}{2}$$

$$p_0 - x = p - 3x = p - 3 \frac{p - p_0}{2} = \frac{3p_0 - p}{2}$$

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{p_0}{p_0 - x} = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{2p_0}{3p_0 - p};$$

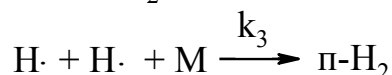
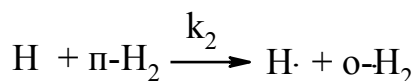
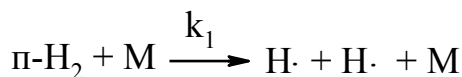
$$k_1 = \frac{2.303}{6.5} \cdot \lg \frac{2 \cdot 41589.6}{3 \cdot 41589.6 - 54386.4} = 0.0256;$$

$$k_2 = \frac{2.303}{13.0} \cdot \lg \frac{2 \cdot 41589.6}{3 \cdot 41589.6 - 65050.4} = 0.0255;$$

$$k_3 = \frac{2.303}{19.9} \cdot \lg \frac{2 \cdot 41589.6}{3 \cdot 41589.6 - 74914.6} = 0.0257$$

Реакция первого порядка.

Задача №8. Реакция конверсии пара-водорода в орто-водород протекает по следующему механизму:



Используя метод стационарных концентраций получите выражение для скорости конверсии пара-водорода.

Решение.

$$\frac{dc(\text{o-H}_2)}{d\tau} = k_2 \cdot c(\text{H}\cdot) \cdot c(\text{п-H}_2)$$

$$\frac{dc(\text{H}\cdot)}{d\tau} = k_1 \cdot c(\text{п-H}_2) \cdot c(\text{M}) - k_3 \cdot c^2(\text{H}\cdot) \cdot c(\text{M})$$

$$c^2(\text{H}\cdot) = \frac{k_1 \cdot c(\text{п-H}_2)}{k_3}$$

$$c(H\cdot) = \sqrt{\frac{k_1 \cdot c(n - H_2)}{k_3}}$$

$$\frac{dc(o - H_2)}{d\tau} = k_2 \cdot \left(\frac{k_1}{k_3}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot c^{\frac{3}{2}}(n - H_2)$$

Задачи

1. Скорость образования NO в реакции $2\text{NOBr}(\text{г}) \rightarrow 2\text{NO}(\text{г}) + \text{Br}_2(\text{г})$ равна 1.64 моль/(л·с). Чему равна скорость реакции и скорость расходования NOBr?
2. В реакции второго порядка $A + B \rightarrow D$ начальные концентрации веществ равны соответственно, 2.0 моль/л и 3 моль/л. Скорость реакции равна $1.2 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с) при $c(A) = 1.5$ моль/л. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при $c(B) = 1.5$ моль/л.
3. Как выражается скорость реакции синтеза аммиака через концентрации азота и водорода?
4. Чему равен порядок элементарных реакций а) $\text{Cl} + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}$,
б) $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$.
5. Какие из перечисленных величин могут принимать а) отрицательные; б) дробные значения: скорость реакции, порядок реакции, молекулярность реакции, константа скорости, стехиометрический коэффициент.
6. Во сколько раз увеличится скорость газофазной элементарной реакции $A = 2D$ при увеличении давления в 3 раза?
7. Как изменится скорость реакции $2\text{Fe}(\text{г}) + 3\text{Cl}_2(\text{г}) \rightarrow 2\text{FeCl}_3(\text{г})$, если давление системы увеличить в 5 раз?
8. Как изменится скорость реакции $2\text{NO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{г})$, если а) уменьшить давление в 3 раза; б) Увеличить концентрацию NO в 3 раза, а концентрацию O_2 в 2 раза?
9. Скорость реакции второго порядка $A + B \rightarrow D$ равна $2.7 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) при концентрациях веществ A и B, соответственно, $3.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и 2.0 моль/л. Рассчитайте константу скорости.

10. В реакции второго порядка $A + B \rightarrow 2D$ начальные концентрации веществ A и B равны по 1.5 моль/л. Скорость реакции равна $2.0 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с) при $c(A) = 1.0$ моль/л. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при $c(B) = 0.2$ моль/л.

11. В реакции второго порядка $A + B \rightarrow 2D$ начальные концентрации веществ A и B равны, соответственно 0.5 и 2.5 моль/л. Во сколько раз скорость реакции при $c(A) = 0.1$ моль/л меньше начальной скорости?

12. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{14}C – 5730 лет. При археологических раскопках было найдено дерево, содержание ^{14}C в котором составляет 72% от нормального. Каков возраст дерева?

13. Реакция первого порядка протекает на 30% за 7 мин. Через какое время реакция завершится на 99%?

14. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{137}Cs , который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии – 29.7 лет. Через какое время количество этого изотопа составит менее 1% от исходного?

15. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{90}Sr , который попадает в атмосферу при ядерных испытаниях – 28.1 лет. Предположим, что организм новорожденного ребенка поглотил 1.00 мг этого изотопа. Сколько стронция останется в организме через а) 18 лет, б) 70 лет, если считать, что он не выводится из организма?

16. Константа скорости для реакции первого порядка $SO_2Cl_2 = SO_2 + Cl_2$ равна $2.2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 320 °C. Какой процент SO_2Cl_2 разложится при выдерживании его в течении 2 ч при этой температуре?

17. Установлено, что реакция 2-го порядка (один реагент) завершается на 75% за 92 мин при исходной концентрации 0.24 М. Какое время потребуется, чтобы при тех же условиях концентрация реагента достигла 0.16 М?

18. Константа скорости реакции дегидрирования метиламина $CH_3HN_2 \rightarrow HCN + 2H_2$ равна $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 913 К. За какое время концентрация метиламина уменьшится в 2 раза. Чему равно среднее время жизни одной молекулы?

19. Реакция разложения H_2O_2 в водном растворе протекает как реакция 1-го порядка. Период полураспада H_2O_2 15.86 мин. Определите, какое время потребуется для разложения 99% H_2O_2 ?

20. Вещество А смешали с веществом В и С равных концентраций 1 моль/л. Через 1000 с осталось 50% вещества А. Сколько вещества А останется через 2000 с, если реакция имеет а) нулевой, б) первый, в) второй порядок?

21. Для определения порядка реакции присоединения брома к этилену

$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, протекающей в тетрахлорметане, брали равные количества брома и этилена, а затем определяли, за какое время концентрация брома уменьшится в 2 раза. Результаты измерений:

Начальная концентрация, моль/л	0.05	0.03	0.02	0.01	0.0075
Время уменьшения концентрации в 2 раза, мин	1950	3267	4917	9833	13083

Определите порядок и величину константы скорости.

22. Для определения порядка реакции взаимодействия Cl^- с хлорноватистой кислотой $\text{Cl}^- + \text{HClO}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{OH}^-$, протекающей в воде брали равные концентрации реагентов и определяли время, за которое концентрация Cl^- уменьшилась в 2 раза. Результаты измерений:

Начальная концентрация, моль/л	0.1	0.05	0.03	0.02
Время уменьшения концентрации в 2 раза, с	1.50	2.98	5.00	7.40

Определите порядок реакции и константу скорости.

23. Определите порядок реакции и среднее значение константы скорости реакции разложения N_2O_5 , растворенного в четыреххлористом углероде, используя следующие данные:

$\text{C}(\text{N}_2\text{O}_5)$, моль/л	2.08	1.67	1.11	0.55
Время, мин	0	5.7	16.9	35.51

24. Определите порядок реакции и среднее значение константы скорости реакции разложения H_2O_2 , в водном растворе, если на титрование проб H_2O_2 израсходован следующий объем 0.0015М раствора KMnO_4 :

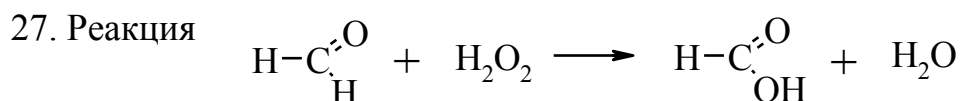
Объем раствора КМnO ₄ , мл	23.6	14.8	9.4	5.8	3.7
Время, мин	0	10	20	30	40

25. Определите порядок реакции и среднее значение константы скорости реакции гидролиза уксуснометилового эфира, если для нейтрализации равных объемов израсходованы следующие объемы раствора NaOH с молярной концентрацией 0.05 моль/л:

Объем раствора NaOH, мл	12.7	13.81	14.73	16.31	20.2
Время, мин	0	30	60	120	∞

26. Для изучения реакции омыления этилацетата были взяты равные концентрации эфира и щелочи (0.02 моль/л). Остаток щелочи определяли титрованием.

Концентрация щелочи, моль/л	0.0	0.012	0.005	0.0028	0.0013	0
	2	8	4	9	8	
Время, мин	0	5	23	55	120	∞



является бимолекулярной. При смешении равных объемов 1М Н₂О₂ и НСНО через 2ч при 60 °С концентрация муравьиной кислоты становится равной 0.215 моль/л. Вычислите, за какое время прореагирует половина исходного количества вещества.

28. Константа скорости омыления этилового эфира уксусной кислоты гидроксидом натрия при 10 °С равна 2.38 л/(моль·мин). Определите время, необходимое для омыления 90% эфира, если смешать 1 л 0.05 н раствора эфира с 1 л 0.05 н раствора NaOH.

29. При определенной температуре 0.01 М раствор этилацетата омыляется 0.002 М раствором NaOH на 10% за 23 мин. Через, сколько мин он будет омылен до такой же степени 0.005 М раствором NaOH. Считайте, что данная реакция имеет второй порядок, а щелочь диссоциирована полностью.

30. Реакция второго порядка $A + B \rightarrow P$ проводится в растворе с начальными концентрациями A и B, соответственно, 0.05 моль/л и 0.08 моль/л. Через 1 ч концентрация вещества A уменьшилась до 0.02 моль/л. Рассчитайте константу скорости и периоды полураспада обоих веществ.

31. Раствор этилацетата с молярной концентрацией 0.01 моль/л при 293 К омыляется 0.002М раствором NaOH в течение 23 мин на 10%. Как изменится время омыления, если уменьшить концентрацию реагирующих веществ в 10 раз?

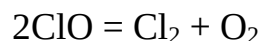
32. Константа скорости реакции омыления этилацетата раствором NaOH при 283 К равна 2.38 л/(моль·мин). Вычислите сколько времени потребуется на омыление этилацетата, если смешать при 283 К 1 л 0.05М раствора этилацетата с а) 1 л 0.05М NaOH; б) 1 л 0.1М NaOH.

33. Кинетику реакции $2A \rightarrow B$, протекающей в жидкой фазе, изучали спектрофотометрически и получили следующие данные:

C(B), моль/л	0	0.089	0.15	0.200	0.230	0.31
			3			2
τ, мин	0	10	20	30	40	∞

Определите порядок реакции и константу скорости.

34. Радикал ClO быстро распадается в результате реакции:

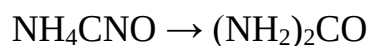


Были получены следующие кинетические данные:

$\tau \cdot 10^{-3}, \text{с}$	0.12	0.62	0.9	1.6	3.20	4.00	5.75
			6	0			
$C(\text{ClO}) \cdot 10^6, \text{моль/л}$	8.49	8.09	7.1	5.7	5.20	4.77	3.95
			0	9			

Определите константу скорости данной реакции.

35. Изучалась кинетика реакции изомеризации цианата аммония в мочеви-
ну:



Цианат аммония массой 22.9г растворили в воде, и объем довели до 1л.

При измерении содержания мочевины в растворе получены следующие данные:

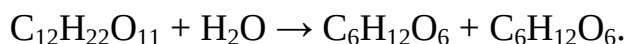
τ , мин	0	20.	50.	65.	150
		0	0	0	
m (мочевины), г	0	7.0	12.	13.	17.
			1	8	7

Определите порядок реакции и рассчитайте константу скорости и массу цианата аммония через 300 мин после начал реакции.

36. Определите порядок газофазной реакции $A_{(г)} \rightarrow B_{(г)}$ при 923 К, пользуясь зависимостью между временем полураспада и давлением:

$\tau_{1/2}$, с	64	45	31	22
	8	0	8	2
P, мм.рт.ст.	50	10	20	40
		0	0	0

37. Тростниковый сахар в присутствии ионов водорода подвергается гидролизу с образованием глюкозы и фруктозы:



Раствор тростникового сахара вращает плоскость поляризации поляризованного света вправо, а смесь глюкозы и фруктозы влево. При 22 °С в присутствии 1М раствора HCl и большого избытка воды изменение угла вращения плоскости поляризации поляризованного луча раствором сахара характеризуется следующими данными:

τ , мин	0	3	80	∞
		0		
угол вращения, град.	37	3	20	-
	.0	0	.7	12.4

Определите среднее значения константы скорости инверсии сахара при 22 °С и количество сахара (в долях от исходного количества), вступившего в реакцию через 5ч от начала реакции.

38. Для изучения реакции инверсии тростникового сахара смешали равные объемы раствора сахара и 1М раствора HCl. Определите количество вступившего в реакцию сахара (в долях от исходного количества) и наблюдаемый угол вращения через 2ч после начала реакции, если:

τ, мин	0	50	60	∞
угол вращения, град.	36.2 4	26.7 2	25. 0	- 11.74

39. В течение реакции $\text{CH}_3\text{COCH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{CO}$ общее давление изменяется следующим образом:

τ, мин	0	6.5	13.0	19.9
P, Па	41589.6	54386.6	65050.1	79914.6

Необходимо показать, что реакция является реакцией первого порядка и найти среднее значение константы скорости ($V=\text{const}$).

40. При повышении температуры на 10 °С скорость реакции увеличивается в 2 раза. Как изменится скорость реакции при повышении температуры на 30 °С.

41. Во сколько раз уменьшится скорость реакции, если температуру газовой смеси понизить от 140 до 100 °С. Температурный коэффициент скорости равен 3.

42. При помощи правила Вант-Гоффа вычислите, при какой температуре реакция закончится за 15 мин, если при 20 °С на это требуется 2ч. Температурный коэффициент скорости равен 3.

43. Время полураспада вещества при 323 К равно 100 мин, а при 353 К – 15 мин. Определите температурный коэффициент.

44. В каком из двух случаев константа скорости реакции увеличивается в большее число раз: при нагревании от 0 до 10 °С или при нагревании от 10 до 20 °С. Ответ обоснуйте.

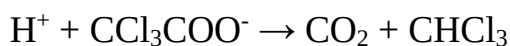
45. Реакция первого порядка при температуре 70 °С завершается на 40% за 60 мин. При какой температуре реакция завершится на 80% за 120 мин, если энергия активации равна 60 кДж/моль?

46. Реакция первого порядка при температуре 25 °С завершится на 70% за 15 мин. При какой температуре реакция завершится на 50% за 15 мин, если энергия активации равна 50 кДж/моль.

47. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ константа скорости при температуре 683 К равна 0.0659 л/(моль·мин), а при температуре 716 К - 0.375 л/(моль·мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 1053.0 К.

48. Для реакции $2 \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ константа скорости при температуре 986 К равна 6.72 л/(моль·мин), а при температуре 1165 К – 977.0 л/(моль·мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 1053.0 К.

49. Трихлорацетат-ион в ионизирующих растворителях, содержащих H^+ разлагается по уравнению:



Стадией, определяющей скорость реакции является мономолекулярный разрыв связи С-С в трихлорацетат-ионе. Реакция протекает по первому порядку и константы скорости имеют следующие значения: $k = 3.11 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 90 °С, $k = 7.62 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 80 °С. Рассчитайте энергию активации и константу скорости при 60 °С.

50. Для реакции $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ константа скорости при температуре 286,2 К равна 2,307 л/(моль·мин), а при температуре 318,1 К – 21,65 л/(моль·мин). Найдите энергию активации и константу скорости при температуре 343 К.

51. Для реакции $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ константа скорости при температуре 298,2 К равна 0,765 л/(моль·мин), а при температуре 328,2 К –

35,5 л/(моль·мин). Найдите энергию активации и константу скорости при температуре 313,2 К.

52. В двух реакциях одинакового порядка разница энергий активации $E_2 - E_1 = 40$ кДж/моль. При температуре 293 К отношение констант скоростей равно $k_1/k_2 = 2$. При какой температуре константы скорости сравниваются?

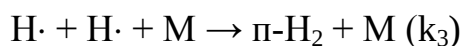
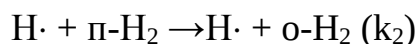
53. Константа скорости реакции при 300 К равна 0,02 л/(моль·мин), а при 350 К – 0,6 л/(моль·мин). Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.

54 Разложение ацетондикарбоновой кислоты в водном растворе – реакция первого порядка. Измерены константы скорости этой реакции при разных температурах:

t, °C	0	20	40	60
$k \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	2,46	47,5	576	5480

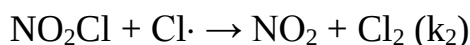
Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Чему равен период полураспада при 25 °C?

55. Реакция конверсии *пара*-водорода в *орто*-водород протекает по следующему механизму (M – инертная частица)



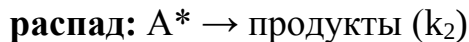
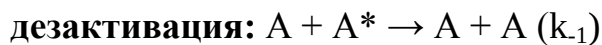
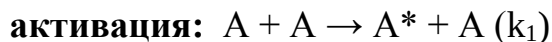
Используя метод стационарных концентраций, получите выражение для скорости конверсии *пара*-водорода.

56. Для реакции $\text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$ предложен следующий двухстадийный механизм:



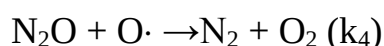
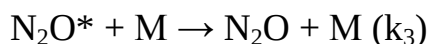
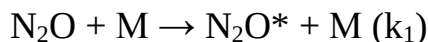
Используя метод стационарных концентраций, выведите уравнение для скорости разложения NO_2Cl .

57. В одной из теорий мономолекулярных реакций предложен следующий механизм активации молекул (схема Линденмана):



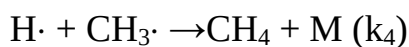
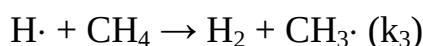
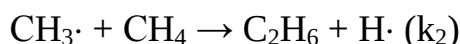
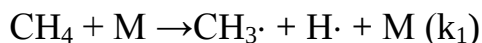
Используя метод стационарных концентраций, выведите уравнение для скорости мономолекулярной реакции и определите порядок реакции при больших и малых концентрациях A .

58. Химическая реакция $N_2O \rightarrow N_2 + \frac{1}{2}O_2$ протекает по следующему механизму (M – инертная частица)



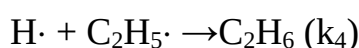
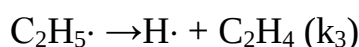
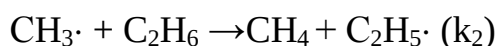
Считая концентрации N_2O^* и $O \cdot$ стационарными, найдите выражение для скорости распада N_2O .

59. Дана кинетическая схема:



(M – инертная частица). Используя метод стационарных концентраций, выразите скорость образования этана через концентрацию метана.

60. Дана кинетическая схема дегидрирования этана:

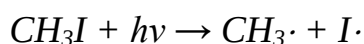


Используя приближение стационарных концентраций, получите выражение для скорости образования этилена.

61. Свет с длиной волны 436 нм в течение 900с проходил через раствор брома и коричной кислоты в CCl_4 . Среднее количество поглощенной энергии $1.919 \cdot 10^{-3}$ Дж/с. В результате фотохимической реакции количество брома уменьшилось на $3.83 \cdot 10^{19}$ молекул. Чему равен квантовый выход? Предложите механизм реакции, объясните квантовый выход.

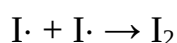
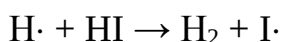
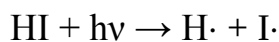
62. Энергия активации фотохимической реакции равна 30 ккал/моль. Какова должна быть минимальная длина волны света для того, чтобы инициировать эту реакцию? Чему равна частота света?

63. Энергия связи C-I в молекуле CH_3I составляет 50 ккал/моль. Чему равна кинетическая энергия продуктов реакции

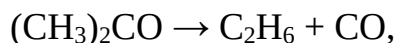


при действии на CH_3I УФ света с длиной волны 253.7 нм?

64. Определите квантовый выход фотолиза йодоводорода, который протекает по механизму:



65. Рассчитайте квантовый выход фотохимической реакции



протекающей под действием УФ света с длиной волны 313 нм. Исходные данные: объем реакционного сосуда – 59мл, среднее количество поглощенной энергии - $4.40 \cdot 10^{-3}$ Дж/с, время облучения 7ч, температура 56.7 °С, начальное давление 783.2 Торр.

66. В фотохимической реакции $\text{A} \rightarrow 2\text{B} + \text{C}$ квантовый выход равен 210. В результате реакции из 0.300 моль вещества А образовалось $2.28 \cdot 10^{-3}$ моль вещества В. Сколько фотонов поглотило вещество А?

ГЛАВА VI. Растворы

Способы выражения концентрации растворов

Растворами называются такие системы, в которых одно вещество равномерно распределено в среде другого. Важнейшей характеристикой растворов является состав. Существуют следующие способы выражения концентрации растворов:

1. Массовая доля или процентная концентрация – это отношение массы вещества к массе раствора:

$$\omega = \frac{m(\text{в} - \text{ва})}{m(p - pa)}.$$

2. Молярная концентрация – это количество вещества, содержащееся в 1 л раствора:

$$c_M = \frac{n(\text{в} - \text{ва})}{V(p - pa)}.$$

3. Молярная концентрация эквивалента или нормальная концентрация – это количество вещества эквивалента, содержащееся в 1 л раствора:

$$c_n = \frac{n_{\text{экв}}(\text{в} - \text{ва})}{V(p - pa)}.$$

4. Моляльная концентрация – это количество вещества, содержащееся в 1 кг растворителя:

$$c_m = \frac{n(\text{в} - \text{ва})}{m(p - \text{ля})}.$$

5. Объемная доля – это отношение объема вещества к объему раствора:

$$\varphi(\text{в} - \text{ва}) = \frac{V(\text{в} - \text{ва})}{V(p - pa)}.$$

6. Мольная доля – отношение числа молей i-го компонента к сумме чисел молей всех компонентов в растворе:

$$N_i = \frac{n_i}{\Sigma n}.$$

Свойства растворов

Давление насыщенного пара жидкости является постоянной величиной при определенной температуре. При растворении в данной жидкости другого вещества давление насыщенного пара ее понижается.

Для разбавленных растворов справедлив закон Рауля:

1. Давление пара летучего компонента над раствором пропорционально мольной доле компонента в растворе:

$$P = P_0 N,$$

где P – давление пара компонента над раствором; P_0 – давление пара компонента над чистым компонентом; N – мольная доля компонента в растворе.

2. Относительное понижение давления пара растворителя над раствором пропорционально мольной доле растворенного вещества:

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = N_2,$$

где P_0 – давление пара растворителя над чистым растворителем, P – давление пара растворителя над раствором, ΔP – понижение давления пара растворителя, n_2 – количество растворенного вещества, n_1 – количество вещества растворителя, N_2 – мольная доля растворенного вещества.

При диссоциации растворенного вещества:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = i N_2,$$

где i – изотонический коэффициент, который показывает во сколько раз возрастает число молей вследствие диссоциации:

$$i = 1 + \alpha (n-1),$$

где α – степень диссоциации электролита, n – число ионов, образующихся при диссоциации электролита.

Состав пара не совпадает с составом раствора. Мольные доли компонентов в паре можно определить из уравнений:

$$N_1^n = \frac{P_1}{P}; N_2^n = \frac{P_2}{P};$$

где N_1^n и N_2^n – мольные доли компонентов в паре; P_1 и P_2 – парциальные давления компонентов; P – общее давление пара, которое по закону Дальтона равно сумме парциальных давлений компонентов пара: $P = P_1 + P_2$.

Зависимость между составом пара и составом раствора может быть представлена для идеальных систем следующим уравнением:

$$\frac{n_1^n}{n_2^n} = \frac{n_1 P_1^0}{n_2 P_2^0};$$

где n_1^n и n_2^n – количество вещества компонентов в паре; n_1 и n_2 – количество вещества компонентов в растворе; P_1^0 и P_2^0 – давление насыщенного пара над соответствующими жидкостями компонентов в чистом состоянии.

Температура кипения раствора, содержащего нелетучее растворенное вещество, выше температуры кипения растворителя. Повышение температуры кипения пропорционально концентрации растворенного вещества:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E m,$$

где E – эбуллиоскопическая постоянная, m – моляльная концентрация растворенного вещества.

Для растворов электролитов:

$$\Delta T_{\text{кип}} = i E m,$$

где i – изотонический коэффициент.

Величина E зависит только от природы растворителя и может быть определена из уравнения:

$$E = \frac{R T_0^2}{1000 \cdot l}; \quad [E] = [K \cdot \text{кг/моль}],$$

где T_0 – температура кипения чистого растворителя, l – удельная теплота испарения растворителя (в Дж/кг).

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

$$M = E \frac{g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T_{\text{кип}}},$$

где g – масса растворенного вещества, G – масса растворителя.

Если растворенное вещество и растворитель не образуют твердый раствор, то температура замерзания раствора ниже температуры замерзания растворителя. Для понижения температуры замерзания раствора справедливы следующие соотношения:

$$\Delta T_{\text{зам}} = K m \text{ или } \Delta T = i K m, \quad K = \frac{RT_0^2}{1000 \cdot l}, \quad M = K \frac{g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T},$$

где K – криоскопическая постоянная ($\text{К} \cdot \text{кг}/\text{моль}$), m – моляльная концентрация, i – изотонический коэффициент, T_0 – температура замерзания чистого растворителя, g – масса растворенного вещества, G – масса растворителя, l – удельная теплота плавления растворителя ($\text{Дж}/\text{кг}$).

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 газообразном состоянии и занимая весь объем, равный объему раствора при той же температуре.

Для раствора справедливо уравнение:

$$\pi = cRT \text{ или } \pi = i cRT,$$

где π – осмотическое давление (Па), c – молярная концентрация ($\text{моль}/\text{м}^3$), i – изотонический коэффициент, R – универсальная газовая постоянная ($8.314 \text{ Дж}/\text{моль} \cdot \text{К}$). Осмотический коэффициент $f_0 = \pi / \pi_{\text{ид}}$, где π – осмотическое давление реального раствора, $\pi_{\text{ид}}$ – осмотическое давление идеального раствора.

Растворимость газов в жидкостях

Зависимость растворимости газов в жидкостях от давления подчиняется закону Генри: при постоянной температуре массовая концентрация газа в растворе пропорциональна давлению газа над раствором при состоянии равновесия:

$$C_{ж} = Kp,$$

где $C_{ж}$ – массовая концентрация газа в растворе, кг/м³; p – давление газа (в Па), K – коэффициент пропорциональности.

Так как давление газа пропорционально его массовой концентрации $C_г$ над жидкостью: $p = K' \cdot C_г$, то подставив это выражение в уравнение закона Генри, получим:

$$C_{ж} = K \cdot K' \cdot C_г; C_{ж} = S \cdot C_г, \text{ где } S = K \cdot K'.$$

$$S = \frac{C_{ж}}{C_г}$$

Из последнего выражения следует, что при постоянной температуре отношение массовой концентрации газа в растворе к концентрации газа над раствором, есть величина постоянная, обозначаем через S . Она называется коэффициентом растворимости или растворимостью газа.

Летучесть, активность и коэффициент летучести

Чтобы различные термодинамические уравнения, выведенные для идеального газа, сохранили свою внешнюю форму и стали применимы к реальным газам, в них вместо давления вводится величина, называемая летучестью (или фугитивностью). Она является функцией температуры, давления и состава газа.

Летучесть может быть приближенно определена из уравнения:

$$f = \frac{P^2}{P_{ид}},$$

где P – давление реального газа; $P_{ид}$ – давление, которое имел бы идеальный газ, если бы он при данной температуре занимал тот же объем, который занимает реальный газ. Это уравнение применимо для не слишком высоких давлений.

Отношение $\frac{f}{P} = \gamma$ называется коэффициентом летучести и характеризует отклонение реального газа от идеального.

Активностью называется отношение давления пара данного компонента над реальным раствором к давлению пара этого раствора в стандартном состоянии:

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^{cm}} = \frac{P_i}{P_i^o}.$$

Химический потенциал

Химический потенциал характеризует состояние i -го компонента в фазе данного состава при определенных внешних условиях и определяется равенством:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right) T, P, n_1, n_2, \dots, n_k.$$

В общем случае химический потенциал зависит от концентрации как данного компонента, так и от вида и концентрации каждого из остальных компонентов данной фазы. Только в простейшем случае – смеси идеальных газов – μ не зависит от вида и концентрации других компонентов и формально определяется соотношением:

$$\mu_i = \mu_o + RT \ln P_i.$$

Для идеальных растворов:

$$\mu_i = \mu_o + RT \ln C_i,$$

где P_i – парциальное давление i -го компонента в смеси, C_i – концентрация компонента в растворе, μ_o – потенциал i -го чистого компонента при $P = 1.013 \cdot 10^5$ Па и $C = 1$ моль/л. В общем случае вместо давления и концентрации можно подставить активность:

$$\mu_i = \mu_o + RT \ln a_i$$

где a_i – активность данного компонента в растворе.

Примеры решения задач

Задача №1: Определите массовую долю мочевины в растворе, если давление пара над ним на 1% меньше давления пара воды при той же температуре

Решение: $N(\text{моч}) = x/60 \cdot N(\text{H}_2\text{O}) = (100 - x)/18$;

$$\Delta P = 0.01 P_0;$$

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{N(\text{моч})}{N(\text{H}_2\text{O})};$$

$$\frac{0.01 P_0}{P_0} = \frac{x \cdot 18}{60(100 - x)};$$

$$x = 3.23 \text{ г.}$$

т.е. раствор 3.23 – процентный.

Задача №2: Давление пара раствора, содержащего 0.425г анилина в эфире массой 100г, при 20 °С равно 587,7 гПа. Давление пара над чистым эфиром при этой температуре равно 589,7 гПа. Определите относительную молекулярную массу анилина.

Решение:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{m_2 M_1}{M_2 m_1}.$$

Решая уравнение относительно M_2 получаем:

$$M_2 = \frac{m_2 M_1 P_0}{m_1 \Delta P} = \frac{0.452 \cdot 74 \cdot 589.7}{100(589.7 - 587.7)} = 92.73 \text{ г/моль.}$$

Задача №3: Определите температуру замерзания раствора, содержащего нафталин массой 0.8132г в бензоле массой 25.46г. Температура замерзания бензола 5.5 °С, а криоскопическая постоянная его 5.12 К·кг/моль.

Решение: Понижение температуры замерзания определяем по формуле:

$$\Delta t = \frac{k \cdot q \cdot 100}{G \cdot M_2} = \frac{5.12 \cdot 0.8132 \cdot 1000}{25.46 \cdot 128} = 1.277^\circ.$$

Так как $\Delta t = t_0 - t$, то $t = t_0 - \Delta t = 5.5 - 1.277 = 4.223^\circ$, т.е. раствор замерзнет при 4.223 °С.

Задача №4. Понижение температуры замерзания бензола при растворении в нем камфоры равно 0.626°С. Температура замерзания бензола 5.5 °С, а удельная теплота плавления 126 Дж/г. Вычислите относительное понижение давления насыщенного пара.

Решение: Криоскопическую постоянную вычисляем по формуле:

$$K = \frac{RT_0^2}{1000l} = \frac{8.134(273+5.5)^2}{126 \cdot 1000} = 5.12 \text{ К} \cdot \text{кг}/\text{моль},$$

Находим моляльную концентрацию раствора:

$$m = \frac{\Delta T}{K} = \frac{0.626}{5.12} = 0.1223 \text{ моль}/\text{кг}.$$

Относительное понижение давления насыщенного раствора вычисляем по уравнению:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{0.1223}{\frac{1000}{78} + 0.1223} = 0.00945.$$

Задача №5. Определите массовую долю мочевины в водном растворе, температура кипения которого равна 100.174 °С. Эбуллиоскопическая постоянная 0.512 К·кг/моль.

Решение:

$$\Delta t = 100.174 - 100 = 0.174^\circ;$$

$$E = 0.512 \text{ К} \cdot \text{кг}/\text{моль};$$

$$M_2 = 60 \text{ г}/\text{моль}.$$

Масса растворенного вещества m_2 в 100 г раствора, масса растворителя $m_1 = (100 - m_2)$

$$\Delta t = \frac{E \cdot m_2 \cdot 1000}{(100 - m_2) \cdot M_2}$$

$$0.174 = \frac{0.512 \cdot m_2 \cdot 1000}{(100 - m_2) \cdot 60}$$

Решаем относительно $m_2 = 2 \text{ г}$.

$$\text{Массовая доля мочевины } \omega(\text{моч}) = \frac{m_2}{m_{(p-pa)}} 100\% = \frac{2}{100} 100\% = 2\%$$

Задача №6. Температура кипения уксусной кислоты 118 °С, а раствора, содержащего антрацен массой 1.246 г в уксусной кислоте массой 100 г, 118.218 °С. Удельная теплота испарения уксусной кислоты при температуре кипения 405.9 Дж/г. Вычислите относительную молекулярную массу антрацена.

Решение: Находим эбуллиоскопическую постоянную уксусной кислоты по формуле:

$$E = \frac{RT_0^2}{1000l} = \frac{8.314(273+118)^2}{405.9 \cdot 1000} = 3.13 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$$
$$M_2 = \frac{E \cdot q \cdot 1000}{\Delta t \cdot G} = \frac{3.13 \cdot 1.246 \cdot 1000}{(118.218 - 118) \cdot 100} = 178.8 \text{ г/моль.}$$

Задача №7. Определите осмотическое давление раствора глицерина массовой долей 10%. Плотность раствора 1.023 г/см³.

Решение: Молярную концентрацию раствора вычисляем по формуле:

$$C = \frac{\omega \cdot \rho}{M_2} = \frac{0.1 \cdot 1.023 \cdot 10^3}{92} = 1.112 \text{ моль/л}$$

Осмотическое давление находим из формулы, подставив все величины в системе СИ:

$$P = cRT = 1112 \cdot 8.134 \cdot 288 = 26.6 \cdot 10^5 \text{ Па.}$$

Задача №8. Осмотическое давление водного раствора гемоглобина, содержащего 32 г/л при 17 °С равно 43.84 кПа. Найдите относительную молекулярную массу гемоглобина.

Решение: $M = \frac{m \cdot R \cdot T}{P} = \frac{32 \cdot 8.314 \cdot 290}{4384.1} = 17.6 \text{ кг/моль} = 17600 \text{ г/моль.}$

Задачи

1. Хлорид калия массой 20 г растворен в воде массой 230 г. Плотность раствора 1.05 г/см³. Определите массовую долю растворенного вещества, мольную долю, моляльную и молярную концентрацию.

2. Моляльная концентрация хлорида кальция 2.25 моль/кг. Плотность раствора 1.178 г/см³. Определите массовую долю растворенного вещества, мольную долю, молярную и нормальную концентрацию.

3. В воде объемом 200 мл растворен бромид калия массой 50 г. Плотность раствора 1.16 г/см³. Определите массовую долю растворенного вещества, мольную долю, моляльную и молярную концентрацию.

4. Молярная доля хлорида цинка в водном растворе равна 0.0422, плотность раствора 1.238 г/см³. Определите моляльную и молярную концентрацию.

5. Кристаллическая сода $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ массой 97.2 г растворена в воде объемом 500 мл. Плотность полученного раствора 1.094 г/см³. Определите массовую долю вещества, молярную долю, моляльную и молярную концентрацию эквивалента вещества.

6. Плотность водного раствора нитрата калия массовой долей 20% равна 1.09 г/см³. Определите молярную долю, моляльную и молярную концентрацию.

7. Плотность водного раствора хлорида бария массовой долей 20% равна 1.20 г/см³. Определите молярную долю, моляльную и молярную концентрацию эквивалента.

8. Плотность раствора сульфата магния 1.172 г/см³. Моляльная концентрация 1.582 моль/кг. Определите массовую долю вещества, молярную долю, молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента.

9. Плотность раствора H_3PO_4 равна 1.181 г/см³. Определите массовую долю вещества, молярную долю, молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента.

10. Плотность раствора гидроксида натрия равна 1.357 г/см³. Молярная концентрация гидроксида натрия 11 моль/л. Определите массовую долю вещества, молярную долю, моляльную концентрацию

11. В водном растворе содержится азотная кислота массовой долей 16% и серная кислота массовой долей 40%. Определите молярные доли компонентов (в %).

12. При 30 °С давление пара диэтилового эфира равно 863.6 гПа. Насколько понизится давление пара при этой температуре, если в эфире массой 300г растворить анилин массой 2.79г?

13. Вычислите давление пара водного раствора глицерина массовой долей 3%, взятого при 25 °С. Давление пара воды при этой температуре равно 31.67 гПа.

14. Определите моляльность раствора мочевины. Давление пара на раствором при 25 °С равно 31.1 гПа. Давление пара воды при этой температуре 31.67 гПа.

15. Давление пара над раствором, содержащим нафталин массой 2.55 г в бензоле массой 234 г при 20 °С равно 99.53 гПа. Давление пара над чистым бензолом при этой температуре равно 100.21 гПа. Вычислите относительную молекулярную массу нафталина и относительную ошибку в процентах по сравнению с величиной, найденной в справочнике.

16. Какова масса свекловичного сахара в растворе, если давление пара его на 2% меньше давления пара воды при этой же температуре?

17. При 20 °С давление пара над чистым сероуглеродом 397.2 гПа, а над раствором, содержащим бензойную кислоту массой 5.168 г в сероуглероде массой 100 г, 390.8 гПа. Вычислите относительную молекулярную массу бензойной кислоты, сравните найденную величину со справочной и объясните полученный результат.

18. Давление пара воды при 90 °С 701 гПа. При растворении в воде массой 100 г BaCl_2 массой 3.4 г давление пара понизилось на 5.1 гПа. Вычислите кажущуюся степень диссоциации BaCl_2 в этом растворе.

19. При 75 °С давление пара воды равно 385 гПа. Оно понизилось на 4.92 гПа при растворении в воде массой 100 г хлорида аммония массой 22 г. Вычислите кажущуюся степень диссоциации NH_4Cl в этом растворе.

20. Вычислите давление пара раствора, содержащего в воде массой 44.7 г йодид калия массой 9.472 г при 80 °С. Степень диссоциации соли в этом растворе равна 32.6%. Давление пара воды при этой температуре 473 гПа.

21. Давление пара воды при 55°С равно 157 гПа. При растворении хлорида калия массой 7.45 г в воде массой 1000 г давление пара понизилось на 0.52 гПа. Вычислите кажущуюся степень диссоциации KCl в этом растворе.

22. Определите температуру замерзания раствора, содержащего нафталин массой 0.8132 г в бензоле массой 25.46 г. Температура замерзания бензола 5.5 °С, а криоскопическая постоянная его 5.12 К·кг/моль.

23. Принимая, что закон Рауля применим в этом случае, вычислите, в каком отношении по объему нужно смешать глицерин с водой, чтобы полученный раствор замерзал при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Криоскопическая постоянная воды $1.86\text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$. Плотность глицерина $1.26\text{ г}/\text{см}^3$, плотность воды $1\text{ г}/\text{см}^3$.

24. Понижение температуры замерзания бензола при растворении в нем камфоры $0.626\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура замерзания бензола $5.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, а удельная теплота плавления $126\text{ Дж}/\text{г}$. Вычислите относительное понижение давления насыщенного пара раствора.

25. Раствор содержащий глюкозу массой 7.252 г в воде массой 200 г замерзает при $-0.378\text{ }^{\circ}\text{C}$. Криоскопическая постоянная воды $1.86\text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$. Определите относительную молекулярную массу глюкозы и относительную ошибку по сравнению со справочной величиной.

26. Определите температуру замерзания раствора, содержащего $1.205\cdot 10^{23}$ молекул неэлектролита в воде объемом 1 л . Криоскопическая постоянная воды $1.86\text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$.

27. Определите в каком массовом соотношении нужно смешать глицерин с водой, чтобы полученный раствор замерзал при $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, считая, что для данного случая применим закон Рауля. Криоскопическая постоянная воды $1.86\text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$.

28. Нафталин массой 0.5685 , растворенный в *n*-толуидине ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$) массой 25 г , дал понижение температуры замерзания на $0.942\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура плавления чистого *n*-толуидина $43\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определите криоскопическую постоянную и скрытую теплоту плавления *n*-толуидина.

29. Какова массовая доля водного раствора фруктозы, который замерзает при температуре $-0.524\text{ }^{\circ}\text{C}$. Криоскопическая постоянная воды $1.86\text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$.

30. Температура плавления нафталина $80.1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Она понижается на $0.832\text{ }^{\circ}\text{C}$ при растворении серы массой 3.122 г , в нафталине массой 100 г . Удельная теплота плавления нафталина равна $149.5\text{ Дж}/\text{г}$. Найдите молекулярную формулу серы в нафталиновом растворе.

31. Температура замерзания водного раствора глицерина $-0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Давление пара над чистой водой при этой температуре 5.89 гПа . Криоскопическая постоянная $1.86\text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$. Определите давление пара раствора.

32. Вычислите температуру замерзания раствора глюкозы в воде, если давление пара его равно 98.5% давления пара чистой воды при той же температуре. Криоскопическая постоянная воды $1.86\text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$.

33. При одинаковой ли температуре замерзнут растворы мочевины, уксусной кислоты, хлорида калия, хлорида кальция и хлорида алюминия, если их молярная концентрация равна $0.1\text{ моль}/\text{л}$?

34. Раствор, содержащий бромид натрия массой 0.933 г в воде массой 33.5 г замерзает при температуре $-0.944\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации NaBr в этом растворе. Криоскопическая постоянная воды $1.86\text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$.

35. Температура замерзания раствора хлорида кальция с массовой долей 2.5% равна $-1.2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Определите кажущуюся степень диссоциации соли в этом растворе. Криоскопическая постоянная воды $1.86\text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$.

36. Определите, при какой температуре замерзнет раствор хлорида цинка моляльностью $0.1\text{ моль}/\text{кг}$. Кажущаяся степень диссоциации соли 87% . Криоскопическая постоянная воды $1.86\text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$.

37. Определите массу сахарозы в воде массой 100 г , если этот раствор замерзает при той же температуре, что и раствор хлорида калия моляльной концентрации $0.1\text{ моль}/\text{кг}$. Кажущаяся степень диссоциации соли равна 83% . Криоскопическая постоянная воды $1.86\text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$.

38. При какой температуре замерзает раствор, содержащий в воде массой 50 г нитрат кальция массой 3.35 г . Кажущаяся степень диссоциации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ равна 69.5% . Удельная теплота плавления льда $333.7\text{ Дж}/\text{г}$.

39. Определите массовую долю мочевины (%) в водном растворе, температура кипения которого равна $100.174\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эбуллиоскопическая постоянная воды $0.512\text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$.

40. Температура кипения уксусной кислоты $118\text{ }^{\circ}\text{C}$, а раствора, содержащего антрацен массой 1.246 г в уксусной кислоте массой 100 г – $118.218\text{ }^{\circ}\text{C}$ удель-

ная теплота испарения уксусной кислоты при температуре кипения 405.9 Дж/г. Вычислите относительную молекулярную массу антрацена.

41. В каком объемном соотношении нужно смешать этанол с глицерином, чтобы повышение температуры кипения раствора было равно 0.256 °C? Плотности этанола и глицерина соответственно равны 0.789 и 1.26 г/см³. Эбуллиоскопическая постоянная спирта 1.2 К·кг/моль.

42. Раствор бензойной кислоты в эфире (массовой долей 2%) кипит при такой же температуре, как и раствор, содержащий неизвестное вещество массой 0.645 г в эфире массой 22.5 г. Вычислите относительную молекулярную массу неизвестного вещества. Эбуллиоскопическая постоянная эфира равна 2 К·кг/моль.

43. При растворении бензила (C₁₄H₁₀O₂) массой 0.374 г в хлороформе массой 33.05 г, повышение температуры кипения равно 0.202 °C. Вычислите эбуллиоскопическую постоянную хлороформа и удельную теплоту его испарения при температуре кипения 61.2 °C.

44. Вычислите массовую долю мочевины (%) в водном растворе, который кипит при 100.128 °C. Эбуллиоскопическая постоянная воды 0.512 К·кг/моль.

45. Растворы, содержащие в сероуглероде массой 50.09 г бензойную кислоту, дают соответственно повышения температуры кипения, приведенные в таблице:

m(C ₆ H ₅ COOH), г	0.9378	1.6429	2.5792
Δt, °C	0.178	0.319	0.479

Эбуллиоскопическая постоянная сероуглерода 2.36 К·кг/моль. Вычислите относительную молекулярную массу бензойной кислоты в сероуглеродных растворах. Сравните эти значения со справочной величиной и объясните полученные результаты.

46. Давление пара водного раствора глюкозы при 100 °C равно 100.9 кПа. Эбуллиоскопическая постоянная воды 0.512 К·кг/моль. Вычислите температуру кипения.

47. Найдите давление пара при 100 °С водного раствора сахарозы, который кипит при 100.236 °С. Определите температуру замерзания этого раствора. Эбуллиоскопическая постоянная воды 0.512 К·кг/моль; криоскопическая постоянная воды 1.86 К·кг/моль.

48. Определите температуру кипения раствора, содержащего в 1 кг воды 0.01 моль хлорида бария, если кажущаяся степень диссоциации его равна 87%. Эбуллиоскопическая постоянная воды 0.512 К·кг/моль.

49. Раствор, содержащий хлорид аммония массой 0.75 г в воде массой 100 г, кипит при 100.128 °С. Вычислите кажущуюся степень диссоциации и кажущуюся относительную молекулярную массу в этом растворе. Эбуллиоскопическая постоянная воды 0.512 К·кг/моль.

50. Вычислите изотонический коэффициент и кажущуюся степень диссоциации соли, если раствор, содержащий в воде массой 100 г сульфат натрия массой 2.25 г, кипит при температуре 100.186 °С. Эбуллиоскопическая постоянная воды 0.512 К·кг/моль.

51. Раствор, содержащий сульфат калия массой 2.85 г в воде массой 100 г, кипит при 100.191 °С. Вычислите кажущуюся относительную молекулярную массу и кажущуюся степень диссоциации, если эбуллиоскопическая постоянная воды равна 0.512 К·кг/моль.

52. Определите осмотическое давление глицерина массовой долей 10% при 15 °С. Плотность раствора 1.023 г/см³.

53. Осмотическое давление раствора глицерина при 0 °С равно 133.3 кПа. Определите осмотическое давление этого раствора при 18 °С.

54. При 17 °С осмотическое давление раствора мочевины равно 120 кПа. Какое будет осмотическое давление, если раствор разбавить в 3 раза, а температуру повысить до 30 °С?

55. Определите осмотическое давление 5%-ного раствора сахарозы при 15 °С. Плотность раствора 1.019 г/см³.

56. Определите молярную концентрацию раствора мочевины, если при 17 °С он имеет осмотическое давление 86.6 кПа.

57. Сколько граммов сахарозы должно содержаться в 1 л водного раствора, чтобы он был изотоничен раствору, содержащему в 300 мл раствора глицерин массой 3.064 г при той же температуре?

58. При 0 °С осмотическое давление раствора, содержащего в 1 л 71.19 г неизвестного вещества равно 68.86 кПа. Вычислите относительную молекулярную массу неизвестного вещества.

59. Осмотическое давление раствора, содержащего в 200 мл его 0.276 г мочевины, при 18 °С равно 57.05 кПа. Вычислите относительную молекулярную массу мочевины. Полученную величину сравните со справочной.

60. Температура замерзания водного раствора глюкозы равна -0.184 °С. Вычислите осмотическое давление раствора при 0 °С. Криоскопическая постоянная воды 1.86 К·кг/моль.

61. Осмотическое давление водного раствора гемоглобина, содержащего 32 г гемоглобина в 1 л раствора при 17 °С равно 43.84 кПа. Определите относительную молекулярную массу гемоглобина.

62. Раствор, содержащий в 100 мл нитрат бария массой 11.07 г изотоничен с раствором глюкозы с молярной концентрацией 0.912 моль/л. Вычислите кажущуюся степень диссоциации нитрата бария.

63. Определите осмотическое давление при 25 °С раствора хлорида калия молярной концентрации 0.1 моль/л. Кажущаяся степень диссоциации KCl в этом растворе 83%.

64. Вычислите осмотическое давление при 17 °С раствора хлорида магния массовой долей 3.7%. Плотность раствора 1.03 г/см³, а кажущаяся степень диссоциации 70.5%.

65. При 18 °С осмотическое давление раствора хлорида натрия молярной концентрации 0.5 моль/л равно 2.1·10⁶Па. Вычислите кажущуюся степень диссоциации NaCl в этом растворе.

66. Найдите молярную концентрацию раствора мочевины, который изотоничен с раствором хлорида бария молярной концентрации 0.01 моль/л при 20 °С. Кажущаяся степень диссоциации равна 87%.

67. При 17 °С осмотическое давление раствора сульфата калия молярной концентрации 0.1 моль/л равно 300.8 кПа. Вычислите изотонический и осмотический коэффициенты.

68. При 24 °С осмотическое давление раствора хлорида натрия молярной концентрации 0.1 моль/л равно 454.8 кПа. Вычислите изотонический и осмотический коэффициенты.

69. н-Гексан и н-гептан жидкости, неограниченно растворимые друг в друге, образуют практически идеальные смеси. При 80 °С давление насыщенного пара н-гексана равно 141.6 кПа, а н-гептана – 56 кПа. Вычислите: 1) состав смеси, которая кипит при 80 °С, давлении 101.3 кПа; 2) состав пара, находящегося в равновесии с этой смесью; 3) как будет изменяться состав смеси при изотермической перегонке?

70. Бензол и дихлорэтан образуют смеси, подчиняющиеся закону Рауля. При 40 °С давления пара бензола и дихлорэтана соответственно равны 243 и 207 гПа. Вычислите при этой температуре парциальное давление насыщенных паров каждого компонента и общее давление смеси, содержащей: 1) 0.2 мольные доли бензола; 2) бензол массой 500 г и дихлорэтан массой 500 г.

71. Сероуглерод и четыреххлористый углерод, неограниченно растворимые друг в друге жидкости, образуют смеси близкие к идеальным. При 40 °С давления пара сероуглерода равно 882 гПа, а четыреххлористого углерода - 288 гПа. Вычислите при этой температуре общее и парциальное давление насыщенных паров каждого компонента равновесных со смесью, содержащей: 1) Сероуглерод мольной долей 0.3; 2) Сероуглерод массовой долей 90%.

72. Бензол и хлорбензол образуют смеси, близкие к идеальным. При 80 °С давления пара бензола и хлорбензола соответственно равны 1005 и 193 гПа. Вычислите: 1) состав смеси в мольных долях (%), если парциальное давление бензола в два раза больше парциального давления хлорбензола; 2) состав пара, равновесного с этой смесью.

73. При 60 °С давления пара бензола и толуола соответственно равны 523 и 186 гПа. Смесь этих веществ практически идеальна. Вычислите ее состав в

мольных долях (%), если общее давление равновесного с ней пара равно 333 гПа. Каков состав пара над этой смесью?

74. Коэффициент растворимости оксида углерода (II) в воде при 0 °C равен 0.0354. Вычислите массу CO, растворенного в воде объемом 10 л при 0 °C и давлении 506.5 кПа.

75. Коэффициент растворимости азота в воде при 20 °C равен 0.01717. Вычислите массу азота, который растворится в воде объемом 2 л при 20 °C и давлении 1013.1 кПа.

76. В каком объеме воды при 20 °C и давлении 187 гПа растворится сероводород массой 1 г. Коэффициент растворимости H₂S при 20 °C равен 2.77.

77. Растворимость хлора при 20 °C равна 0.729 г в воде массой 100г. Вычислите массу хлора, растворенного в воде объемом 5 л при давлении 203 кПа. Плотность воды считать равной 1г/см³.

78. Коэффициент растворимости оксида азота (II) в воде при 0 °C равен 0.74. Какая масса оксида азота (II) растворится при 0 °C и давлении 202.6 кПа в воде объемом 5 л.

79. Коэффициент растворимости углекислого газа в воде при 30 °C равен 0.738. Вычислите молярную концентрацию углекислого газа в воде (в моль/л), насыщенно углекислым газом при 30 °C и давлении 202.6 кПа.

80. Давление пара воды при 293 К равно 2337.8 Па. Вычислите давление пара раствора, содержащего 10 г хлорида натрия в 100 г H₂O и химический потенциал воды в данном растворе, если коэффициент активности воды $\gamma = 0.796$, ΔG в интервале 293-298 К не зависит от температуры, а $\mu_0 = \Delta G$ образования данного компонента.

81. Давление пара воды при 273 К (P_0) равно 610.48 Па, а давление пара 10%-ного раствора NaNO₃ (P) равно 589.28 Па. Определите активность и химический потенциал воды в указанном растворе.

82. Давление пара брома при 298 К (P_0) равно 28371 Па, а давление пара брома в водном разбавленном растворе с концентрацией 0.1 моль/кг (P) равно 17000 Па. Определите химический потенциал брома при 298 К.

ГЛАВА VII. Электрохимия

Электропроводность растворов электролитов

Электропроводность (K) раствора – величина, обратная его сопротивлению R , имеет размерность Ом^{-1} . Для проводника постоянного сечения:

$$K = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \frac{S}{l},$$

где ρ – удельное сопротивление, S – площадь сечения проводника, l – длина проводника, χ (“каппа”) – удельная электропроводность.

Удельной электропроводностью раствора называется электропроводность раствора, заключенного между электродами площадью 1 см^2 , находящимися друг от друга на расстоянии 1 см . Она выражается в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В системе СИ удельная электропроводность измеряется в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

Эквивалентной электропроводностью λ (“лямда”) называется электропроводность раствора, в котором содержится 1 моль эквивалента вещества, при условии, что электроды находятся на расстоянии в 1 см друг от друга. Она выражается в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{c} = 1000 \cdot \chi V,$$

где c – молярная концентрация эквивалента, моль/л ; V – разведение, т.е. такой объем раствора, в котором содержится 1 моль эквивалента вещества, л/моль . В системе СИ эквивалентная электропроводность выражается в $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кмоль}^{-1}$. В системе СИ:

$$\lambda = \frac{\chi}{c} = \chi V,$$

где размерность $[\chi] = [\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}]$; $[c] = [\text{кмоль/м}^3]$; $[V] = [\text{м}^3/\text{моль}]$.

Эквивалентная электропроводность λ растворов электролитов возрастает с разбавлением раствора и при бесконечном разведении (т.е. при бесконечно малой концентрации) достигает предельного значения λ_{∞} , которое называется эквивалентной электропроводностью при бесконечном разведении.

В разбавленных растворах электролитов выполняется эмпирический закон Кольрауша (закон квадратного корня):

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{c},$$

где λ и λ_{∞} - эквивалентная электропроводность раствора при концентрации “с” и при бесконечном разведении; a – константа при данной температуре для данного электролита и растворителя.

В растворах слабых электролитов λ и λ_{∞} связаны со степенью диссоциации электролита α уравнением Аррениуса:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}.$$

Кроме того, выполняется закон разведения Оствальда, который для бинарного электролита записывается следующим образом:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{V},$$

где K – константа диссоциации слабого электролита.

Электропроводность электролитов связана со скоростями движения ионов ионов в растворе. Скорость движения v ([см·с⁻¹] или [м·с⁻¹]) иона в растворе пропорциональна напряжению приложенного электрического поля E ([В·см⁻¹] или [В·м⁻¹]):

$$v_i = u_i E_i.$$

Коэффициент пропорциональности u_i (размерность: [см²·с⁻¹·В⁻¹] или [м²·с⁻¹·В⁻¹]) называется абсолютной подвижностью иона.

Произведение $u_i F$ (F – постоянная Фарадея) называется подвижностью иона λ_i (размерность: [Ом⁻¹·см²·моль⁻¹] или [Ом⁻¹·м²·кмоль⁻¹]):

$$\lambda_i = u_i E_i.$$

Подвижность иона при бесконечном разбавлении называется предельной подвижностью и обозначается λ_{∞} . Предельная подвижность некоторых ионов в водном растворе при 25 °С приведены в таблице ([Ом⁻¹·см²·моль⁻¹]):

Катионы	λ_{∞}	Анионы	λ_{∞}
H ⁺	349.8	ОН ⁻	198.3

Li ⁺	36.68	F ⁻	55.4
Na ⁺	50.10	Cl ⁻	76.3
K ⁺	73.50	Br ⁻	78.14
Rb ⁺	77.81	I ⁻	78.84
Ag ⁺	61.90	ClO ₃ ⁻	64.6
NH ₄ ⁺	73.55	ClO ₄ ⁻	67.36
N(CH ₃) ₄ ⁺	44.92	BrO ₃ ⁻	55.74
¹ / ₂ Mg ²⁺	53.05	CN ⁻	78
¹ / ₂ Ca ²⁺	59.50	NO ₃ ⁻	71.46
¹ / ₂ Ba ²⁺	63.63	CH ₃ COO ⁻	40.90
¹ / ₂ Mg ²⁺	56.60	C ₆ H ₅ COO ⁻	35.8
¹ / ₂ Cd ²⁺	54.00	H ₂ PO ₄ ⁻	36
¹ / ₃ Al ³⁺	63	¹ / ₂ SO ₄ ²⁻	80.02
¹ / ₃ La ³⁺	69.7	¹ / ₂ S ₂ O ₆ ²⁻	93

Согласно закону Кольрауша о независимой миграции ионов, эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разведении равна сумме предельных подвижностей катиона и аниона:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{\kappa} + \lambda_{\infty}^a.$$

Доля тока, переносимая данным ионом, называется числом переноса t_i иона:

$$t_i = \frac{I_i}{\Sigma I_i} = \frac{c_i \lambda_i}{\Sigma c_i \lambda_i},$$

причем $\Sigma t_i = 1$

Согласно закону Стокса, предельная подвижность λ_{∞} иона с зарядом z и радиусом r в растворителе с вязкостью η описывается формулой:

$$\lambda_{\infty} = \frac{|z|eE/l}{6\pi\eta r},$$

где E/l – напряженность электрического поля.

Из уравнения Стокса вытекает правило Вальдена-Писсаржевского, согласно которому для любого иона или электролита:

$$\lambda_{\infty}\eta = \frac{zl}{6\pi r} = const.$$

Активность электролитов

Носителями электрического тока в растворах электролитов являются ионы, образующиеся при диссоциации молекул электролитов. Поскольку при диссоциации число частиц в растворе возрастает, растворы электролитов обладают аномальными коллигативными свойствами.

Свойства реальных растворов описываются уравнениями, в которых вместо концентраций вводится активность. Активность иона a_i выражается в виде произведения концентрации иона c_i на его коэффициент активности γ_i :

$$a_i = \gamma_i c_i.$$

Экспериментально определить активности катиона a^+ и аниона a^- невозможно, поэтому вводится понятие средней ионной активности $a_{\pm}$. Для электролита, образующего ν^+ катионов и ν^- анионов, выполняется соотношение:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu^+} \cdot a_-^{\nu^-})^{\frac{1}{\nu}},$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

Аналогично определяют средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm}$:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu^+} \cdot \gamma_-^{\nu^-})^{\frac{1}{\nu}}$$

и среднюю ионную моляльность $m_{\pm}$:

$$m_{\pm} = (m_+^{\nu^+} \cdot m_-^{\nu^-})^{\frac{1}{\nu}} = m(\nu_+^{\nu^+} \cdot \nu_-^{\nu^-})^{\frac{1}{\nu}},$$

где $m = \frac{m_+}{\nu_+} = \frac{m_-}{\nu_-}$ - моляльность электролита.

Активность электролита определяется как:

$$a = (a_{\pm})^{\nu} = (\nu_{\pm} \cdot m_{\pm})^{\nu} = \nu_{\pm}^{\nu} \cdot m^{\nu} (\nu_+^{\nu^+} \cdot \nu_-^{\nu^-}).$$

Согласно закону ионной силы, коэффициенты активности ионов не зависят от конкретного вида ионов, находящихся в растворе, а зависят от ионной силы I раствора:

$$I = 0.5 \cdot \sum_i m_i Z_i^2,$$

где Z_i – заряд иона, m_i – его моляльная концентрация.

Согласно первому приближению теории Дебая-Хюккля, можно рассчитать как коэффициент активности отдельного иона:

$$\lg \gamma_i = -AZ_i^2 \sqrt{I},$$

так и средний коэффициент активности $\gamma_{\pm}$:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A(Z_+ \cdot Z_-) \sqrt{I},$$

где Z_+ и Z_- - заряды катиона и аниона, I – ионная сила раствора, A - константа, зависящая от диэлектрической проницаемости растворителя и температуры.

Для водного раствора при 25 °C $A=0.509$.

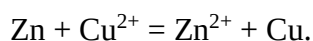
Гальванический элемент

Для гальванического элемента принята следующая форма записи (на примере элемента Даниэля-Якоби):



где вертикальная линия обозначает границу раздела фаз, а двойная вертикальная линия – солевой мостик. Электрод, на котором протекает окисление, называется анодом; электрод, на котором происходит восстановление, называется катодом. Гальванический элемент принято записывать так, чтобы анод находился слева.

Электродная реакция, протекающая в данном гальваническом элементе:



Потенциал электрода E рассчитывается по формуле Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

где a_{Ox} и a_{Red} - активности окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции; E° – стандартный потенциал электрода (при $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$), Z – число электронов, участвующих в электродной реакции; R – уни-

версальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль·К)); Т – абсолютная температура, F – число Фарадея (96485 Кл·моль⁻¹). При 25 °С:

$$E = E^o + \frac{0.0257}{Z} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = E^o + \frac{0.0592}{Z} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

Стандартные электродные потенциалы измеряются относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого принят равным нулю.

Электродвижущая сила (ЭДС) элемента равна разности потенциалов правого и левого электродов:

$$E = E_n - E_l.$$

Для элемента Даниэля-Якоби стандартная ЭДС равна:

$$E = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = 0.337 - (-0.763) = 1.100V$$

ЭДС элемента связана с ΔG протекающей в элементе реакции:

$$\Delta G = -ZFE.$$

Зная стандартную ЭДС, можно рассчитать константу равновесия протекающей в элементе реакции:

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{ZFE^0}{RT}\right).$$

Константа равновесия реакции, протекающей в элементе Даниэля-Якоби, равна:

$$K = \exp\left(\frac{ZFE^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{2 \cdot 96485 \cdot 1.1}{8.314 \cdot 298.15}\right) = 1.54 \cdot 10^{37}.$$

Зная температурный коэффициент ЭДС $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$, можно найти другие термодинамические функции:

$$\Delta S = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = ZF\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p;$$

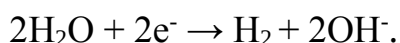
$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -ZFE + ZFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p.$$

Электролиз

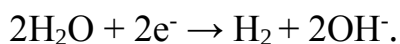
Электролизом называется окислительно-восстановительный процесс, протекающий на электродах в растворах и расплавах электролитов под действием постоянного электрического тока.

В водном растворе на катоде могут протекать следующие реакции:

а) если металл находится в ряду напряжений металлов левее алюминия (включительно), то на катоде восстанавливается вода с выделением водорода:



б) если металл находится в ряду напряжений за алюминием до водорода, то на катоде возможно (при соответствующих условиях) восстановление катионов металла и молекул воды:

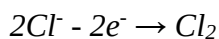


в) если металл находится в ряду напряжений правее водорода, то на катоде восстанавливаются катионы металла:

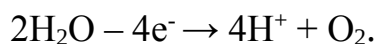


Процессы, протекающие на аноде, определяются материалом анода. На инертном, или нерастворимом, аноде (графит, платина) возможны два процесса:

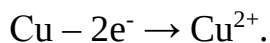
а) если ионы кислотного остатка не содержат атомов кислорода, то окисляются именно они, например:



б) если в состав электролита входят кислородсодержащие ионы (SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}), фторид-ионы, то окисляется вода с образованием кислорода:



Если анод растворимый (медь, никель, цинк и т.д.), то происходит окисление материала анода и металл переходит в раствор в виде ионов:



Количества веществ, выделяющихся на электродах, определяют по уравнениям электродных реакций. Для этого находят количество вещества электронов с помощью уравнения:

$$\nu(e^-) = I \cdot t / F$$

где I – сила тока (А), t – продолжительность электролиза (с), $F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$ – постоянная Фарадея.

Количества веществ, выделяющихся на электродах можно рассчитать также по двум законам Фарадея.

Первый закон Фарадея: масса вещества, образующегося при электролизе пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролит:

$$M = kIT; k = M_{\text{экв}}/F.$$

где m – масса вещества (г); k – электрохимический эквивалент (г/Кл), $M_{\text{экв}}$ – молярная масса эквивалента вещества (г/моль), I – сила тока (А), t – время электролиза (с), F – число Фарадея ($96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Второй закон Фарадея: при прохождении одинакового количества электричества через растворы различных электролитов, количества различных веществ, испытывающие превращение на электродах, пропорциональны химическим эквивалентам этих веществ.

Выход по току (η) позволяет определить массу вещества, образующегося при электролизе с учетом потерь:

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}}{m_{\text{т}}} = \frac{Q_{\text{т}}}{Q_{\text{эсп}}},$$

где $m_{\text{пр}}$ – практическая масса вещества; $m_{\text{т}}$ – теоретическая масса вещества; $Q_{\text{т}}$ – количество электричества, необходимого для образования вещества массой $m_{\text{т}}$, $Q_{\text{эсп}}$ – количество электричества, экспериментально затраченного на образование вещества массой $m_{\text{пр}}$.

Примеры решения задач

Задача № 1. При 18 °С удельная электропроводность раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ с массовой долей $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 5% равна $4.38 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Плотность его раствора 1.038 г/см^3 . Вычислите кажущуюся степень диссоциации $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в указанном растворе.

Решение:

$$c = \frac{w \cdot \rho}{M(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2)} = \frac{0.05 \cdot 1.038}{148} \cdot 1000 = 0.35 \text{ моль/л}$$

$$c_n = 0.70 \text{ моль/л}$$

$$\lambda = \frac{\chi}{c \cdot 1000} = \frac{4.38}{0.7 \cdot 1000} = 6.25 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1} (62.5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1})$$

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty(\text{Mg}^{2+}) + \lambda_\infty(\text{NO}_3^-) = 44.6 + 62.6 = 107.2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{62.5}{107.2} = 0.583$$

Задача № 2. Удельная электропроводность 0.135 моль/л раствора пропионовой кислоты ($\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$) равна $4.79 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Рассчитайте эквивалентную электропроводность, константу диссоциации и pH раствора, если предельные подвижности H^+ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ равны $349.8 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ и $37.2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

Решение:

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty(\text{H}^+) + \lambda_\infty(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-) = 349.8 + 37.2 = 387 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\lambda = \frac{\chi}{c \cdot 1000} = \frac{4.79 \cdot 10^{-2}}{0.135 \cdot 1000} = 3.55 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{3.55}{387} = 0.009;$$

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{0.009^2 \cdot 0.135}{1 - 0.009} = 1.15 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1};$$

$$c(\text{H}^+) = \alpha \cdot c = 0.009 \cdot 0.135 = 1.24 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = 2.91.$$

Задача № 3. Удельная электропроводность насыщенного раствора BaCO_3 в воде при 18 °С равна $25.475 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Удельная электропроводность воды $4.5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$. Подвижности ионов Ba^{2+} и CO_3^{2-} при 18 °С равны 55 и 66 $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Рассчитайте растворимость BaCO_3 в воде при 18 °С, считая соль полностью диссоциированной, а подвижности ионов равными подвижностям при бесконечном разведении.

Решение:

$$\chi(\text{BaCO}_3) = \chi(p - pa) - \chi(\text{H}_2\text{O}) = 25.475 \cdot 10^{-4} - 4.5 \cdot 10^{-5} = 25.025 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1};$$

$$\lambda_{\infty}(\text{BaCO}_3) = \lambda_{\infty}(\text{Ba}^{2+}) + \lambda_{\infty}(\text{CO}_3^{2-}) = 55 + 66 = 121 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1} = 1.21 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$c = \frac{\chi}{\lambda_{\infty}} = 0.206 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{м}^{-3};$$

$$c_n = \frac{2.06 \cdot 10^{-4} \text{ моль} / \text{л}}{2} = 1.03 \text{ моль} / \text{л}.$$

Задача № 4. Рассчитайте моляльность раствора, имеющего ионную силу 0.24 моль/кг.

Решение:

$$I = 0.5(m_1 Z_1 + m_2 Z_2),$$

где m_1 и m_2 – моляльные концентрации катиона и аниона, равные соответственно $m_1 = 2m$ и $m_2 = m$, где m – моляльная концентрация раствора Na_2SO_4 .

$$0.24 = 0.5(2m \cdot 1 + m \cdot 2^2)$$

$$m = 0.08 \text{ моль/кг}$$

Задача № 5. Рассчитайте активность электролита и среднюю ионную активность $a_{\pm}$ в 0.1 м растворе CaCl_2 при 25 °С, если средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm} = 0.518$.

Решение:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = \gamma_{\pm} (m_+^{\nu_+} \cdot m_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}} = \gamma_{\pm} m (\nu_+^{\nu_+} \cdot \nu_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu}},$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$.

$$a_{\pm} = 0.518 \cdot 0.1 (1^1 \cdot 2^2)^{1/3} = 8.223 \cdot 10^{-2}$$

$$a(\text{CaCl}_2) = (a_{\pm})^{\gamma} = 5.56 \cdot 10^{-4}.$$

Задача № 6. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает реакция $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- = \text{AgBr}$. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента при 25 °С, ΔG° , константу равновесия реакции и растворимость AgBr в воде.

Решение:



Правый электрод: $\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}$;

Левый электрод: $\text{Ag} + \text{Br}^- - \bar{e} \rightarrow \text{AgBr}$;

Общая реакция: $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}$.

$$E = E_{\text{пр}} - E_{\text{лев}} = 0.7792 - 0.0732 = 0.726 \text{ В.}$$

$$\Delta G = -ZFE = -96485 \cdot 0.7260 = -70.05 \text{ кДж/моль.}$$

$$K = \exp\left\{\frac{-\Delta G}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{70500}{8.314 \cdot 298}\right\} = 1.872 \cdot 10^2.$$

$$\frac{1}{K} = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Br}^-) = m(\text{Ag}^+) \cdot m(\text{Br}^-)(\gamma_{\pm})^2 = m^2 \gamma_{\pm}^2$$

Полагая $\gamma_{\pm} = 1$, получаем $m = 7.31 \cdot 10^{-7} \text{ моль/кг}$

Задача №7: ΔH реакции $\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + 2\text{Hg}$, протекающей в гальваническом элементе, равно -94.2 кДж/моль при 298.2К. ЭДС этого элемента возрастает на $1.45 \cdot 10^{-4} \text{ В}$ при повышении температуры на 1К. Рассчитайте ЭДС элемента и ΔS при 298К.

Решение:

$$\Delta S = ZF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 2 \cdot 96485 \cdot 10^{-4} = 28.0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -ZFE$$

$$E = \frac{T\Delta S - \Delta H}{ZF} = \frac{298 \cdot 28 - (-94200)}{2 \cdot 96485} = 0.314 \text{ В}$$

Задачи

1. Рассчитайте удельную электропроводность абсолютно чистой воды при 25 °С. Ионное произведение воды при 25 °С равно $1.00 \cdot 10^{-14}$.
2. Эквивалентные электропроводности бесконечно разбавленных растворов KCl, KNO₃ и AgNO₃ при 25 °С равны соответственно 149.9, 145.0 и 133.4 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹. Рассчитайте эквивалентную электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgCl при 25 °С.
3. Эквивалентные электропроводности бесконечно разбавленных растворов соляной кислоты, хлорида натрия и ацетата натрия при 25 °С равны соответственно 425.0, 128.1 и 91.0 см⁻¹·см²·моль⁻¹. Рассчитайте эквивалентную электропроводность бесконечно разбавленного раствора уксусной кислоты при 25 °С.
4. Удельная электропроводность 4%-ного водного раствора H₂SO₄ при 18 °С равна 0.168 Ом⁻¹·см⁻¹, плотность раствора – 1.026 г/см³. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора.
5. Удельная электропроводность раствора пропионовой кислоты молярной концентрации 0.135 моль·л⁻¹ равна $4.79 \cdot 10^{-2}$ Ом⁻¹·см⁻¹. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора, константу диссоциации кислоты и pH раствора, если предельные подвижности H⁺ и C₂H₅COO⁻ равны 349.8 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹ и 37.2 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹ соответственно.
6. Эквивалентная электропроводность уксусной кислоты при 298 К и молярной концентрации $1.59 \cdot 10^{-4}$ моль/л равна 127.7 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹. Вычислите константу диссоциации и pH раствора. Данные о предельных подвижностях ионов взять из справочника.
7. Рассчитайте эквивалентную электропроводность при 298 К и бесконечном разбавлении для монохлоруксусной кислоты, если константа диссоциации $K = 1.55 \cdot 10^{-3}$, а эквивалентная электропроводность при разбавлении 32 мл равна 77.2 Ом⁻¹·см²·моль⁻¹.

8. Удельная электропроводность 15%-ного раствора KNO_3 при $18\text{ }^\circ\text{C}$ равна $0.01186\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, плотность раствора 1.098 г/см^3 . Вычислите кажущуюся степень диссоциации KNO_3 в растворе.

9. Удельная электропроводность 4.2%-ного раствора KOH при $18\text{ }^\circ\text{C}$ равна $0.01464\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Плотность раствора 1.038 г/см^3 . Вычислите эквивалентную электропроводность и кажущуюся концентрацию ионов OH^- в растворе.

10. Вычислите степень электролитической диссоциации 4.94%-ного раствора муравьиной кислоты, если при $18\text{ }^\circ\text{C}$ равна удельная электропроводность раствора $5.5\cdot 10^{-3}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а плотность раствора 1.012 г/см^3 .

11. Вычислите степень электролитической диссоциации и константу диссоциации уксусной кислоты, если дан 4.33%-ный раствор, имеющий удельную электропроводность при $18\text{ }^\circ\text{C}$ $1.2\cdot 10^{-3}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ и плотность 1.005 г/см^3 .

12. Удельная электропроводность раствора HCl с массовой долей 30% при $18\text{ }^\circ\text{C}$ равна $0.062\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Плотность раствора 1.152 г/см^3 . Рассчитайте эквивалентную электропроводность.

13. Удельная электропроводность 5%-ного раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ при $18\text{ }^\circ\text{C}$ равна $4.38\cdot 10^{-3}\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, а его плотность 1.038 г/см^3 . Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора и кажущуюся степень диссоциации соли в растворе. Подвижности ионов Mg^{2+} и NO_3^- при $18\text{ }^\circ\text{C}$ равны соответственно 44.6 и $62.6\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$.

14. Константа диссоциации NH_4OH равна $1.79\cdot 10^{-5}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$. Рассчитайте концентрацию NH_4OH , при которой степень диссоциации равна 0.01 и эквивалентную электропроводность раствора при этой концентрации.

15. Константа диссоциации масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ равна $1.74\cdot 10^{-5}\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ эквивалентная электропроводность раствора при разведении $1024\text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}$ равна $41.3\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$. Рассчитайте степень диссоциации кислоты и концентрацию ионов водорода в этом растворе, а также эквивалентную электропроводность при бесконечном разведении.

16. Эквивалентная электропроводность раствора гидроксида этиламмония $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]\text{OH}$ при бесконечном разведении равна $232.6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте константу диссоциации гидроксида этиламмония, эквивалентную электропроводность, степень диссоциации и концентрацию гидроксид-иона в растворе при разведении $16 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, если удельная электропроводность раствора при данном разведении равна $1.312 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

17. Эквивалентная электропроводность раствора уксусной кислоты молярной концентрации $1.59 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при 25°C равна $12.77 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте константу диссоциации и pH раствора.

18. Удельная электропроводность насыщенного раствора BaCO_3 при 18°C равна $25.475 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Удельная электропроводность воды $4.5 \cdot 10^{-5}$. Подвижность ионов Ba^{2+} и CO_3^{2-} при 18°C равны соответственно 55 и $66 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте растворимость BaCO_3 в воде при 18°C в моль/л, считая соль полностью диссоциированной, а подвижности ионов равными подвижностям при бесконечном разведении.

19. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgCl в воде при 25°C равна $2.38 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$, а удельная электропроводность воды $1.16 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Рассчитайте растворимость AgCl в воде при 25°C в моль/л.

20. Какую долю общего тока переносит ион Li^+ в водном растворе LiBr при 25°C .

21. Рассчитайте число переноса H^+ в растворе HCl с концентрацией 10^{-3} моль/л . Какое будет число переноса H^+ , если к этому раствору добавить NaCl , чтобы его концентрация была равна 1.0 моль/л .

22. Рассчитайте скорость движения иона Rb^+ в водном растворе при 25°C , если разность потенциалов 35 В приложена к электродам, находящимся на расстоянии 0.8 см друг от друга.

23. Рассчитайте скорость движения иона Na^+ в водном растворе при 25°C , если разность потенциалов 10 В приложена к электродам, находящимся на расстоянии 1 см друг от друга. Сколько времени понадобится иону, чтобы пройти расстояние от одного электрода к другому?

24. Удельная электропроводность насыщенного раствора BaCO_3 в воде при 18 °C равна $25.457 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Удельная электропроводность воды $4.5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Подвижности ионов Ba^{2+} и CO_3^{2-} при 18 °C равны соответственно 55 и 66 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте растворимость BaCO_3 в воде в моль/л, считая соль полностью диссоциированной, а подвижности ионов равными подвижностям при бесконечном разведении.

25. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgCl в воде при 25 °C равна $2.28 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, а удельная электропроводность воды $1.1610^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Подвижности ионов Ag^+ и Cl^- равны соответственно 61.90 и 76.35 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте растворимость AgCl при 25 °C в воде в моль/л.

26. Рассчитайте активность электролита а и среднюю ионную активность 0.1 m раствора CaCl_2 при 25 °C, если средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm} = 0.518$.

27. Рассчитайте моляльность раствора Na_2SO_4 , имеющего ионную силу 0.24 моль $\cdot \text{кг}^{-1}$.

28. Вывести выражение для активности NaCl , CaCl_2 , CuSO_4 , LaCl_3 через их моляльности m и средние ионные коэффициенты $\gamma_{\pm}$.

29. Средний коэффициент активности 0.1 М водного раствора HCl при 25 °C равен 0.796. Рассчитайте активность HCl в этом растворе.

30. Средний коэффициент активности 0.1 М водного раствора H_2SO_4 при 25 °C равен 0.265. Рассчитайте активность H_2SO_4 в этом растворе.

31. Сравните ионные силы растворов: HBr , CaCl_2 , Na_2SO_4 , AlCl_3 и Na_3PO_4 моляльной концентрации 0.1 моль/кг.

32. Определите активность и среднюю ионную активность в водных растворах указанного состава по величине среднего коэффициента активности:

Электролит	Моляльная концентрация, моль/кг	Средний коэффициент активности
KCl	0.2	0.718
NaNO_3	0.05	0.82
ZnSO_4	0.01	0.387

BaCl ₂	0.1	0.500
Na ₂ SO ₄	0.5	0.266

33. Рассчитайте активность воды в растворе, если давление водяных паров над ним $0.9333 \cdot 10^5$ Па и температура 373 К.

34. Hg₂Cl₂ распределяется между бензолом и водой; при 298 К получены следующие величины концентраций (в моль/л): в бензоле: 0.000155, 0.000310, 0.000618, 0.00524, 0.0210; в воде: 0.001845, 0.00369, 0.00738, 0.0648, 0.2866. Определите активность соли в водном растворе при концентрации 0.2866, если известно, что раствор соли в бензоле остается идеальным до 0.03 моль/л.

35. Определите активность хлорида железа (II) и среднюю активность ионов Fe²⁺ и Cl⁻, если $c(\text{FeCl}_2) = 0.05$ моль/кг, $\gamma_{\pm} = 0.62$.

36. Вычислите ионную силу раствора, содержащего 0.2 моль ZnSO₄; 0.05 моль FeCl₃ и 0.1 моль Na₂SO₄ в 1 кг воды.

37. Используя первое приближение теории Дебая-Хюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов K⁺, Al³⁺, SO₄²⁺ в $1.0 \cdot 10^{-3}$ М растворе KAl(SO₄)₂ при 25 °С.

38. Используя первое приближение теории Дебая-Хюккеля, рассчитайте коэффициент активности ионов Ca²⁺, SO₄²⁺ и средний ионный коэффициент активности в 0.001М растворе CaSO₄ при 25 °С.

39. Растворимость Ag₂CrO₄ в воде при 25 °С равна $8.00 \cdot 10^{-5}$ моль/л, а в 0.04 М растворе NaNO₃ $8.00 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рассчитайте средний ионный коэффициент активности Ag₂CrO₄ в 0.04М растворе NaNO₃.

40. Растворимость AgCl в воде при 25 °С равна $1.31 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Рассчитайте растворимость AgCl в 0.1М водном растворе KCl, в котором $\gamma_{\pm} = 0.769$.

41. Напишите уравнения реакций и вычислите потенциалы следующих электродов:

а) Ni/Ni²⁺ ($a = 0.1$)

б) Pb/Pb(NO₃)₂ ($m(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0.1$ моль/кг; $\gamma = 0.405$)

в) Ag/AgNO₃ ($m(\text{AgNO}_3) = 0.1$ моль/кг; $\gamma = 0.734$)

г) Pt/Cu^+ ($a = 0.01$), Cu^{2+} ($a = 0,005$).

42. Вычислите, насколько изменится электродный потенциал меди, погруженной в раствор CuSO_4 моляльностью 1 моль/кг, если раствор разбавить в 10 раз, считая: а) что коэффициент активности Cu^{2+} не изменится при разбавлении, б) что в исходном и разбавленном растворах, средние коэффициенты активности Cu^{2+} соответственно равны 0.0423 и 0.150, температура 25 °С.

43. Потенциал кадмиевого электрода в растворе $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ моляльностью 0.1 моль/кг при 25 °С равен -0.441 В. Средний коэффициент активности Cd^{2+} равен 0.516. Вычислите стандартный электродный потенциал кадмия и найденную величину сравните с табличной.

44. При 25 °С электродный потенциал серебра, погруженного в раствор AgNO_3 моляльностью 0.2 моль/кг равен 0.747 В. Средний коэффициент активности Ag^+ 0.657. Вычислите стандартный электродный потенциал серебряного электрода и полученную величину сравните с табличной.

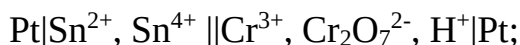
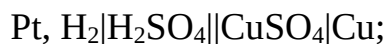
45. Потенциал никелевого электрода в растворе сульфата никеля при 25 °С равен -0.275 В. Вычислите активность ионов никеля в растворе.

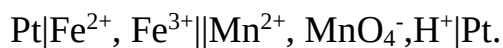
46. Какой должна быть моляльная концентрация ионов меди в растворе, чтобы электродный потенциал меди при 25 °С был равен нулю?

47. Рассчитайте стандартный электродный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, используя стандартные электродные потенциалы для пар Cu^{2+}/Cu , Cu^+/Cu .

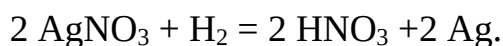
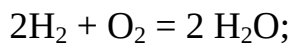
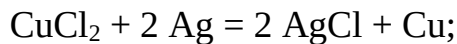
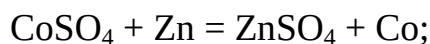
48. Рассчитайте стандартный электродный потенциал пары Fe^{3+}/Fe , используя стандартные электродные потенциалы для пар Fe^{2+}/Fe и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

49. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах и цепи в целом, для следующих гальванических элементов:

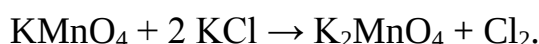
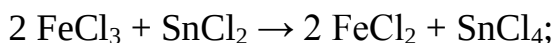
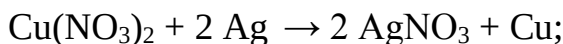
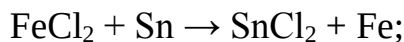




50. Составьте схемы гальванических элементов, в которых протекают следующие реакции:

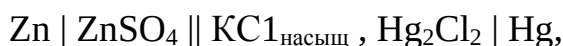


51. По величинам стандартных электродных потенциалов определите могут ли самопроизвольно при 25 °С в водном растворе протекать следующие реакции:



если данная реакция неосуществима, запишите уравнения самопроизвольно протекающих реакций. Составьте схему гальванических элементов, в которых протекают эти реакции.

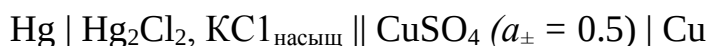
52. ЭДС элемента:



в котором моляльность раствора ZnSO_4 0.1 моль/кг при 25 °С, равна 1.06 В. Определите электродный потенциал цинка в этом растворе и полученную величину сравните с вычисленной по формуле Нернста. Средний коэффициент активности иона Zn^{2+} равен 0.15.

Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах и в элементе.

53. ЭДС элемента:



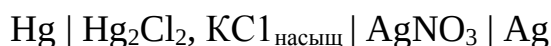
при 25 °С равна 0.083 В. Определите потенциал медного электрода и полученную величину сравните с вычисленной по формуле Нернста. Напишите уравнения электродных реакций и реакции, идущей в элементе.

54. Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах и в элементе, и вычислите ЭДС его при 25 °С, если $m(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 / \text{H}_2\text{O}) = 0.2$ моль/кг:



Средний коэффициент активности иона Cd^{2+} равен 0.467.

55. Напишите уравнения реакций, идущих на электродах и в элементе, и вычислите его ЭДС при 25 °С, если $m(\text{AgNO}_3 / \text{H}_2\text{O}) = 0,01$ моль/кг:



По ионной силе раствора найдите в таблице коэффициент активности Ag^+ .

56. Вычислите ЭДС элемента при 25 °С:



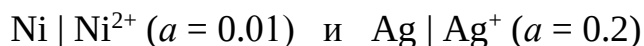
Напишите уравнения реакций, протекающих на электродах и в элементе.

57. Даны электроды:



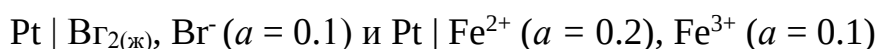
Вычислите их электродные потенциалы ЭСД элемента при 25 °С. Запишите схему цепи и уравнения электродных процессов и реакции, протекающей в элементе.

58. Вычислите потенциалы при 25 °С для электродов:



Составьте из них элемент и вычислите его ЭДС. Напишите уравнения электродных реакций и реакции, протекающей в элементе.

59. Даны электроды:

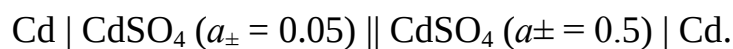


Вычислите их электродные потенциалы при 25 °С. Составьте из них элемент и определите его ЭДС. Напишите уравнения электродных реакций и реакции, протекающей в элементе.

60. Вычислите значение диффузионного потенциала при 25 °С, возникающего на границе соприкосновения двух растворов хлорида лития, моляльность которых 0.01 и 0.001 моль/кг. Средние коэффициенты активности ионов в обоих растворах считать равными единице. Подвижности ионов Li^+ и Cl^- равны

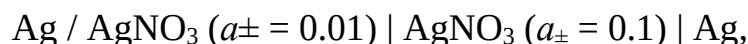
соответственно 38.7 и 76.3 См·см²/моль. Определите, какой из растворов зарядится положительно.

61. Вычислите ЭДС элемента (при 25 °C):



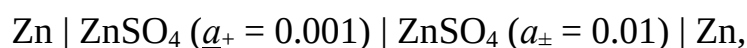
Напишите уравнения электродных реакций и суммарное уравнение. За счет какого процесса возникает электродвижущая сила в элементе?

62. Вычислите ЭДС элемента (при 25°C):



1) пренебрегая диффузионным потенциалом и 2) учитывая диффузионный потенциал. Подвижности ионов Ag^+ и NO_3^- равны соответственно 61.9 и 71.4 См·см²/моль.

63. Вычислите ЭДС элемента (при 25 °C):



учитывая диффузионный потенциал. Подвижности ионов $1/2 \text{Zn}^{2+}$ и $1/2 \text{SO}_4^{2-}$ равны соответственно 53.5 и 79.8 См·см²/моль.

64. Для определения кислотности желудочного сока была измерена ЭДС элемента: водородный электрод | желудочный сок || стандартный водородный электрод при 18 °C. Она оказалась равной 0.082 В. Определите pH желудочного сока и молярную концентрацию ионов водорода исследуемого раствора.

65. ЭДС элемента, составленного из насыщенного каломельного электрода и водородного электрода, в испытуемом растворе при 25°C равна 0.915 В. Вычислите pH раствора, молярную концентрацию ионов водорода и гидроксид-ионов.

66. При 25 °C ЭДС элемента:



равна 0.135 В. Стандартный электродный потенциал хингидронного электрода равен 0.6994 В. Вычислите pH раствора и молярную концентрацию ионов водорода. Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах и во всей цепи.

67. ЭДС элемента $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HCl} | \text{AgCl} | \text{Ag}$ при 25 °С равна 0.322 В. Чему равен рН раствора HCl ? Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах и во всей цепи.

68. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает реакция: $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}$. Рассчитайте стандартную ЭДС элемента при 25 °С, ΔG^0 , константу равновесия и растворимость AgBr в воде. Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах и во всей цепи.

69. ΔH реакции $\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + 2\text{Hg}$, протекающей в гальваническом элементе равна -94.2 кДж/моль при 298.2 К. ЭДС этого элемента возрастает на $1.45 \cdot 10^{-4}$ В при повышении температуры на один градус. Составьте схему гальванического элемента, рассчитайте ЭДС элемента и ΔS при 298.2 К.

70. ЭДС элемента, в котором обратимо протекает реакция $0.5 \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Ag} = \text{AgCl} + \text{Hg}$ равна 0.456 В при 298 К и 0.439 В при 293 К. Составьте схему гальванического элемента. Рассчитайте ΔH , ΔG и ΔS реакции.

71. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает реакция $\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$. Вычислите тепловой эффект реакции при 273 К, если ЭДС элемента $E = 1.015$ В и температурный коэффициент $-4.02 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}$.

72. В гальваническом элементе при 298 К обратимо протекает реакция $\text{Cd} + 2\text{AgCl} = \text{CdCl}_2 + 2\text{Ag}$. Составьте схему гальванического элемента. Рассчитайте изменение энтропии, если стандартная ЭДС элемента $E^0 = 0.6753$ В, А стандартная энтальпия образования CdCl_2 и AgCl равны -389.7 и -126.9 кДж/моль соответственно.

73. Три гальванических элемента имеют стандартные ЭДС соответственно 0.01; 0.1 и 1.0 В при 25 °С. Рассчитайте константы равновесия реакций, протекающих в этих элементах, если количество электронов для каждой реакции $z=1$.

74. ЭДС элемента $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{HBr} | \text{AgBr} | \text{Ag}$ в широком интервале температур описывается уравнением $E^0 (\text{В}) = 0.07131 - 4.99 \cdot 10^{-4} (T-298) - 3.45 \cdot 10^{-6} (T-298)^2$. Рассчитайте ΔH^0 , ΔG^0 , ΔS^0 реакции, протекающей в элементе при 25 °С. Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах и во всей цепи.

75. В гальваническом элементе обратимо протекают реакции $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$. Запишите уравнения реакций, протекающих на электродах, составьте схему гальванического элемента. Рассчитайте ΔS и ΔH реакции, если ЭДС элемента равна 1.960 В при 273 К и 1.961 В при 276 К.

76. В элемента Вестона протекает реакция $\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{CdSO}_4 + 2\text{Hg}$. Составьте схему гальванического элемента. Рассчитайте ЭДС этого элемента при 303 К, если ΔH и ΔS протекающей в нем реакции равны соответственно -198.8 кДж/моль и $7.8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

77. ΔH реакции $\text{Pb} + 2\text{AgCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$, протекающей в гальваническом элементе, равна -105.1 кДж/моль. ЭДС этого элемента равна 0.4901 В при 298.2 К. Составьте схему гальванического элемента. Рассчитайте ЭДС элемента при 283.2 К.

78. Ток силой 1.2 А проходит через раствор хлорида меди (II) в течение 2 часов. Определите массу меди, выделившейся на катоде.

79. При прохождении электрического тока через разбавленный раствор серной кислоты в течение 10 минут выделился водород объемом 100 см^3 при 18 °С и давлении 106.6 кПа. Вычислите силу тока.

80. Ток силой 2.1 А проходит через раствор хлорида меди (II) в течение 20 минут. Вычислите массу разложившегося хлорида меди.

81. Через раствор сульфата натрия в течение 10 минут пропускают ток силой 0.5 А. Какие вещества и в каких количествах образуются на катоде и аноде, если электроды платиновые, а анодное и катодное пространство разделены диафрагмой?

82. При прохождении тока через раствор гидроксида натрия в течение 2 мин выделился при 18 °С и давлении 98.6 кПа водород объемом 30 см^3 . Найдите силу тока.

83. Ток силой 2 А выделяет из раствора хлорида золота (III) в течение 1 ч золото массой 4.905 г. Вычислите молярную массу эквивалента этого металла.

84. При прохождении тока силой 0.5 А за 1 ч из раствора сульфата меди (II) выделилась медь массой 0.5927 г. Определите молярную массу эквивалента меди.

85. Через растворы сульфата меди, нитрата свинца и хлорида сурьмы (III) проходит 3600 Кл электричества. Какова масса каждого металла, выделившегося на катоде?

86. Ток силой 1.5 А проходит через раствор хлорида висмута (III) в течение 20 мин. Найдите массу разложившегося электролита.

87. Ток силой 1.5 А выделяет из раствора сульфата кадмия в течение 40 мин кадмий массой 2.283 г. Вычислите молярную массу эквивалента этого металла. Какое вещество и какой массой выделилось на угольном аноде при нормальных условиях?

88. Какое количество электричества надо пропустить через раствор для никелирования, чтобы утюг поверхностью 500 см^2 покрылся слоем никеля толщиной 0.015 мм, если плотность никеля равна 8.8 г/см^3 ?

89. Сколько времени надо пропускать ток силой 1А через раствор нитрата серебра, чтобы покрыть предмет, поверхность которого равна 150 см^2 , слоем серебра толщиной 0.01 мм? Плотность серебра равна 10.5 г/см^3 .

90. Через раствор сульфата меди (II), в который опущены медные электроды, в течение 3 ч пропускали ток силой 1.5 А. Какие процессы происходили у анода и катода? Как изменилась масса анода?

91. При рафинировании меди из раствора выделяется медь массой 338 г при прохождении 1080 к Кл электричества. Вычислите выход по току.

92. Металлический кальций получается электролизом расплавленного хлорида кальция. Вычислите выход по току, если при прохождении 28.8 МКл электричества выделился кальций массой 4.48 кг. Подсчитайте также, сколько электроэнергии затрачивается на получение кальция массой 1 т, если напряжение на ванне составляет 25 В?

93. При электролизе раствора нитрата серебра молярной концентрации 0.05 моль/л на катоде выделилось серебро массой 0.3482 г. Убыль нитрата серебра в

катодном пространстве при расчете на серебро составила 0.1858 г. Рассчитайте числа переноса для ионов Ag^+ и NO_3^- .

94. При электролитическом получении магния в качестве электролита может служить расплавленный хлорид магния. Вычислите выход по току, если в электролизере, работающем при силе тока 40 кА в течение 5 часов выделился магний массой 72.6 кг.

95. При электролизе раствора сульфата кадмия молярной концентрации 0.01 моль/л при 18 °С на катоде выделился кадмий массой 0.1584 г. Убыль сульфата кадмия в катодном пространстве составил 0.1811 г. Вычислите числа переноса Cd^{2+} и SO_4^{2-} .

Ответы

ГЛАВА I. Агрегатное состояние вещества

1. Cl_2 при этих условиях нельзя считать идеальным газом.
2. 8.
3. 1.57 моль; $1.217 \cdot 10^5$ Па; $1.826 \cdot 10^5$ Па; $0.956 \cdot 10^5$ Па.
4. 57000 Па.
5. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.
6. 1.83 л.
7. 13.12 г.
8. $p(\text{H}_2) = 1.5 \cdot 10^5$ Па; $p(\text{O}_2) = 0.5 \cdot 10^5$ Па; $p(\text{смеси}) = 2 \cdot 10^5$ Па.
9. Парциальные объемы: $\text{H}_2\text{O} = 2.4 \cdot 10^{-4}$ м³; $p(\text{O}_2) = 1.866 \cdot 10^4$ Па; $p(\text{O}_2) = 7.033 \cdot 10^4$ Па.
10. 0.693 г/л.
11. 74.5 г/моль.
12. 17.3 г.
13. 77.8. C_6H_6 .
14. 78 г/моль; C_6H_6 .
15. 0.465 кг; 8.3 кг/м³; 0.0179 кг/м³.
16. На 376.7 кг.
17. Cl_2 – 74.1%; Br_2 – 13.7%; O_2 – 12.2% (по объему).
18. 4.530 кг.
19. 4.29 л.
20. $p(\text{O}_2) = 0.8 \cdot 10^5$ Па; $p(\text{N}_2) = 3 \cdot 10^5$ Па; $p(\text{NH}_3) = 0.6 \cdot 10^5$ Па; $p = 4.4 \cdot 10^5$ Па.
21. $p(\text{N}_2) = 780$; $p(\text{O}_2) = 210$; $p(\text{Ar}) = 9.3$; $p(\text{CO}_2) = 0.3$ гПа.
22. $6 \cdot 10^4$ Па.
23. $1.01 \cdot 10^3$ Па.
24. 128 °C.

ГЛАВА II. Химическая термодинамика

1. 18880 кДж.
2. 5353 Дж.
3. 29.73 Дж/(моль·К).
4. 98.19 кДж/(моль·К).
5. 36.22 кДж/(моль·К); 1.298.
6. 30.08 кДж/(моль·К); 1.037 кДж/(кг·К).
7. 1667 кДж.
8. 1905 кДж.
9. 419.1 кДж.
10. $1.474 \cdot 10^5$ кДж.
11. 1907 кДж.
12. 15.949 кДж.
13. 231.57 кДж.
14. 187.8 кДж.
15. 72.92 кДж.
16. 16.02 кДж.
17. -2209 кДж/кг.
18. 16779 кДж; 122579 кДж.
19. -135.62 кДж.
20. 1888 кДж.
21. 3062 кДж.
22. 348 кДж.
23. а) 65.25 кДж; б) 6525 кДж; в) 1305 кДж.
24. -26.8 кДж.
25. 726 кДж.
26. а) 593.6 кДж; б) 4.48 л.
27. -143.1 кДж/моль.
28. -2.3 кДж/моль.
29. - 16.8 кДж/моль.

30. 28.01 кДж.
31. 157.8 ккал.
32. Реакция в. Первые две не являются таковыми, так как ни N, ни O не являются простыми веществами.
33. -297 кДж.
34. 1.9 кДж.
35. -74.88 кДж.
36. -986.52 кДж.
37. -652 кДж.
38. -823 кДж.
- 39 65.57 кДж.
40. 230.43 кДж.
41. -231.69 кДж.
42. 23.86 кДж; -631.67 кДж; -311 кДж.
43. 49.03 кДж.
44. -278 кДж.
45. -3090 кДж.
46. -1.2 кДж; -5.7 кДж; -10.1 кДж; -2716 кДж; -2711.5 кДж; -2707 кДж.
47. 46.92 кДж.
48. -78.3 кДж.
49. -12.35 кДж/моль. 26 % безводной соли.
50. 15.9 кДж/моль.
51. Ацетиленово-кислородное пламя выделяет в 1.5 раза больше теплоты.
52. 182.4 г.
53. -332.8 кДж при обжиге FeS_2 и -170.2 при восстановлении Fe_2O_3 .
54. -245.4 кДж при обжиге CuS и -236 кДж при восстановлении CuO .
55. 31.24 кДж.
56. 2615 кДж.
57. а) -673.19 кДж; б) -209.09 кДж; в) -56.2 кДж.
58. -166.5 Дж.

- 59. 1.6.
- 60. 858 Дж.
- 61. 4.41 Дж.
- 62. 3.26 Дж.
- 63. 11.5 Дж.
- 64. 17 Дж.
- 65. 1) $2.42 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·К); 2) $4.04 \cdot 10^3$ Дж/(кмоль·К).
- 66. 62000 Дж/(кмоль·К).
- 67. 12.47 Дж/(моль·К).
- 68. 22.5 кДж; нельзя выпаривать щелочь в стеклянной посуде.
- 69. 208.4 кДж/моль.
- 70. -92.08 кДж.
- 71. -48 кДж; -126 кДж; -198 кДж.
- 72. Третья реакция.
- 73. Реакция образования NO сопровождается увеличением энтропии, все остальные реакции сопровождаются уменьшением энтропии.
- 74. Необратимость объясняется тем, что $\Delta H < 0$. а $\Delta S > 0$.
- 75. 891 К.
- 76. При стандартных условиях реакция невозможна; $T = 696.5$ К.
- 77. 509 К.
- 78. +31.24 кДж; - 130.17 кДж; -216.02 кДж.
- 79. 590.94 кДж/ моль; прямая реакция невозможна.
- 80. а) -505.62 кДж/моль; б) -60.2 кДж/моль.

ГЛАВА III. Химическое равновесие

- 8. 0.03; $c(\text{HCl}) = 0.48$ моль/л; $c(\text{O}_2) = 0.39$ моль/л.
- 9. 51.2; 1.3 моль/л; 1.9 моль/л.
- 10. 83%.
- 11. 1.55 моль.
- 12. $5.6 \cdot 10^{-4}$; уменьшится на 1/20.

13. 9:1.
14. 0.416.
15. $K_p = 8.037 \cdot 10^{-4}$ Па.
16. $c(\text{CO}) = 1.8$ моль/л; $c(\text{H}_2\text{O}) = 0.8$ моль/л; $c(\text{CO}_2) = c(\text{H}_2) = 1.2$ моль/л.
17. 6.25; A – 31.4%; B – 14.8%; C – 53.8%.
18. 4; A – 17.4%; B – 34%; C – 48.6%.
19. 16; A – 10.8%; B – 57.1%; C – 32.1%.
20. 3.06; A – 22%; B – 46.1%; C – 31.9%.
21. 43.8% H_2 ; 23.8% Br_2 ; 32.4% HBr .
22. Выход 52%; давление уменьшится на 17.7%.
23. 83.3%; давление уменьшится на 21.4%.
24. 0.845 моль; 0.155 моль; 0.155 моль.
25. $c(\text{H}_2\text{O}) = 12.5\%$; $c(\text{H}_2) = 3.75\%$; $c(\text{CO}) = 7.25\%$; $c(\text{CO}) = 14.75\%$.
26. 6.224.
27. CO_2 – 22.42%; O_2 – 77.58%.
28. CO_2 и H_2 по 26.75%. CO – 13.25%. H_2O – 33.25%.
29. $K_p = 0.91 \cdot 10^5$; $K_c = 4.29$.
30. $K_p = K_c = 0.02$.
31. 1.7.
32. 0.64.
33. $1.475 \cdot 10^5$ Па; 0.021 моль/л.
34. 103.
35. 4.6 кДж; -1.8 кДж.
36. 222 кДж.
37. 1130 К.
38. 5570 Дж/моль.
39. $3.057 \cdot 10^2$.
40. 899 °C.
41. 755 °C.
42. 22.26.

43. 0.681 Па.
44. $K_c=0.3387$.
45. 58.09 кДж/моль.
46. $\Delta F<0$; $\Delta F>0$; $\Delta F=0$.
47. $\Delta G>0$, реакция протекает в обратном направлении.
48. $\Delta F<0$; $\Delta F>0$; $\Delta F=0$.
49. $K_p = 8.83 \cdot 10^3$.
50. $9.795 \cdot 10^3$.
51. $3.715 \cdot 10^{23}$.
52. $7.23 \cdot 10^7$.
53. $K_p=71.7$.
54. $K_p=4.17$.
55. $\lg K_p=33.452$; $\Delta G_{298} = -203.659$ кДж/моль.

ГЛАВА IV. Фазовые равновесия

1. 2.
2. 1; 0; 1.
3. 1.
4. 0.
5. 2; 3; 4.
6. 4.
7. 5; 4.
8. 3; 3.
9. 1.
10. 1; 4.
11. 1; 0; 0; 2.
12. 0; 1; 0; 2.
13. 1.
14. 3; 2.

15. 4; 2.
16. 6; 0.
17. 1.
18. 3.
19. 0.
20. 42 кДж/моль.
21. 147 гПа.
22. 121 °С.
23. 726 кДж/моль.
24. $3.73 \cdot 10^4$ Дж/моль; 305.16 К.
25. $1.947 \cdot 10^7$ Па.
26. 3.5 °С.
27. 1744 Па на 1 °С.
28. 143200 Па.
29. 58.66 кДж/моль.
30. $\frac{dP}{dT} = 2,12 \cdot 10^7 \text{ Па} / \text{К}; 316,4 \text{ К}.$

ГЛАВА V. Химическая кинетика

1. $8.0 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с); - 1.6 моль/(л·с).
2. $3.2 \cdot 10^{-4}$ л/моль·с; $2.4 \cdot 10^{-4}$ моль/(л·с).
3. $V = k \cdot c^{1/2}(N_2) \cdot c^{3/2}(H_2)$; $V = -2 \frac{dc(N_2)}{d\tau} = -\frac{2}{3} \frac{dc(H_2)}{d\tau}.$
4. а) 2; б) 3.
5. а) порядок реакции; б) скорость реакции, порядок реакции, константа скорости, стехиометрический коэффициент.
6. В 3 раза.
7. В 125 раз.
8. а) уменьшится в 27 раз; б) увеличится в 18 раз.
9. $4.5 \cdot 10^{-5}$ л/(моль·с).

10. $k=2.0 \cdot 10^{-4}$ л/(моль·с); $V=8.0 \cdot 10^{-6}$ моль/(л·с).
11. В 6 раз.
12. 2720 лет.
13. 90.4 мин.
14. 197.3 года.
15. а) 0.64 мг; б) 0.18 мг.
16. 14.6%.
17. 15.3 мин.
18. 138 с; 200 с.
19. 105.4 мин.
20. а) 0; б) 25%; в) 33.3%.
21. Реакция второго порядка, $k=0.0102$ л/(моль·мин).
22. Реакция второго порядка, $k=6.70$ л/(моль·с).
23. Реакция первого порядка, $k=0.379$ мин⁻¹.
24. Реакция первого порядка, $k=0.0465$ мин⁻¹.
25. Реакция первого порядка, $k=5.35$ мин⁻¹.
26. $k=5.59$ л/(моль·мин).
27. 1.5 час.
28. 28.65 мин.
29. 7.4 мин.
30. $k=0.248$ л/(моль·мин); $\tau_{1/2}(A)=42.8$ мин; $\tau_{1/2}(B)=123$ мин.
31. Увеличится в 10 раз.
32. 16.8 мин; 6.82 мин.
33. Реакция первого порядка, $k=0.0337$ мин⁻¹.
34. $k=2.42 \cdot 10^7$ л/(моль·с).
35. Реакция второго порядка, $k=0.0592$ л/(моль·мин); $m(\text{NH}_4\text{CHO})=2.94\text{г}$.
36. 1.5.
37. $k=0.00505$ мин⁻¹; 0.7796а.
38. 41.24%. 16.45 град.
39. $k=0.0256$ мин⁻¹.

40. В 8 раз увеличится.
41. Уменьшится в 81 раз.
42. 1 °С.
43. 1.9.
44. В первом случае.
45. $T_2 = 333 \text{ К}$.
46. $T_2 = 290 \text{ К}$.
47. $E = 214 \text{ кДж/моль}$. $k = 0.165 \text{ л/(моль·мин)}$.
48. $E_A = 265.5 \text{ кДж/моль}$. $k = 52.8 \text{ л/(моль·мин)}$.
49. $E_A = 149.8 \text{ кДж/моль}$. $k = 3.55 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.
50. $E_A = 47.1 \text{ кДж/моль}$. $k = 79.0 \text{ л/(моль·мин)}$.
51. $E_A = 104 \text{ кДж/моль}$. $k = 5.71 \text{ л/(моль·мин)}$.
52. 306 К.
53. $E_A = 59.4 \text{ кДж/моль}$. $A = 4.365 \cdot 10^8$.
54. $E_A = 96.9 \text{ кДж/моль}$. $A = 8.79 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. $\tau_{1/2} = 770 \text{ с}$.
55. $V = k_2(k_1/k_3)^{1/2} \cdot [\text{n-H}_2]^{3/2}$.
56. $-\frac{d[\text{NOCl}_2]}{d\tau} = 2k_1[\text{NO}_2 \cdot \text{Cl}]$.
57. $V = k_2[A^*] = \frac{k_1k_2[A]^2}{k_{-1}[A] + k_2}$. Порядок реакции – первый при больших концентрациях, второй - при малых.
58. $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{d\tau} = 2k_2(\text{N}_2\text{O}^*) = \frac{2k_1 \cdot k_2[\text{N}_2\text{O}][\text{M}]}{k_1 + k_3[\text{M}]}$.
59. $-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{d\tau} = \left(\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4}\right)^{1/2} \cdot [\text{CH}_4]^{3/2}$.
60. $\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{d\tau} = k_1[\text{C}_2\text{H}_6]$.
61. $\gamma = 10$.
62. $\lambda = 953 \text{ нм}$. $\nu = 3.15 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.
63. $E_{\text{кин}} = 113 \text{ ккал/моль}$.
64. $\gamma = 2$.

65. $\gamma=0.167$.

66. $3.3 \cdot 10^{18}$.

ГЛАВА VI. Растворы

1. 8%; 0.02; 1.17 моль/кг; 1.13 моль/л.
2. 20%; 0.04; 2.12 моль/л; 4.24 моль/л.
3. 20%; 0.036; 2.1 моль/кг; 1.95 моль/л.
4. 2.445 моль/кг; 2.27 моль/л.
5. 6.03; 0.196; 0.68 моль/кг; 1.26 моль/л.
6. 0.021; 1.2 моль/кг; 1.87 моль/л.
7. 25%; 0.094; 5.13 моль/л.
8. 16%; 0.028; 1.56 моль/л; 3.1 моль/л.
9. 30%; 0.073; 3.61 моль/л; 10.83 моль/л.
10. 32.4%; 0.178; 12 моль/кг.
11. 8.2%; 13.1%; 78.8%.
12. 6.4 гПа.
13. 31.5 гПа.
14. 1 моль/кг.
15. 125; 2.23%.
16. 38 г.
17. 244. Молекулы ассоциированы.
18. 73.5%.
19. 72.6%.
20. 465 гПа.
21. 84%.
22. 4.223 °C.
23. 1:5.
24. 0.00945.
25. 178.1%.
26. -0.372 °C.

27. 1:2.
28. $5.302 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$; 157 Дж/г .
29. 4.83%.
30. 260, S_8 .
31. 5.86 гПа .
32. $-15.5 \text{ }^\circ\text{C}$.
33. При разной температуре.
34. 87.7%.
35. 89.75.
36. $-0.052 \text{ }^\circ\text{C}$.
37. 6.25 г.
38. -1.82 г.
39. 2%.
40. 178.8.
41. 81.4:1.
42. 171.4.
43. 3.75; 148 Дж/г .
44. 1.5%.
45. 236.3; 242.6; 253.7. Молекулы ассоциированы.
46. $100.11 \text{ }^\circ\text{C}$.
47. 1005 гПа ; $-0.857 \text{ }^\circ\text{C}$.
48. $100.014 \text{ }^\circ\text{C}$.
49. 30.16; 77.4%.
50. 2.29; 64.5%.
51. 76.4; 2.277.
52. $26.6 \cdot 10^5 \text{ Па}$.
53. 1420 гПа .
54. 418 гПа .
55. 3570 гПа .
56. 0.036 моль/л.

57. 37.96 г.
58. 338.
59. 58.95.
60. 224 кПа.
61. 17600 г/моль.
62. 57.5%.
63. 4530 гПа.
64. $23 \cdot 10^5$ Па.
65. 73.6 %.
66. 0.027 моль/л.
67. 2.5; 0.83.
68. 1.841; 0.921.
69. 0.524 – *n*-гексан; 0.476 – *n*-гептан; в паре: 0.732 – *n*-гексан, 0.268 – *n*-гептан, смесь будет обогащаться *n*-гептаном.
70. 1) 48.6; 165.6; 214.2; 2) 136.1; 91.1; 227.2 гПа.
71. 1) 264.6; 201.6; 466.2; 2) 836.1; 14.98; 851.1 гПа.
72. 1) 27.75%; 2) 66.75 бензола.
73. 43.6%; 68.5% бензола.
74. 0.0022 кг.
75. 0.4 г.
76. 1.38 л.
77. 72.9 г.
78. 9.91 г.
79. 0.059 моль/л.
80. 16.89 кДж/моль.
81. 0.966.
82. 108.3 Дж/моль.

ГЛАВА VII. Электрохимия

1. $5.5 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

2. $138.3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.
3. $387.9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.
4. $2.0 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.
5. $3.55 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $1.15 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$; $\text{pH}=2.91$.
6. $1.79 \cdot 10^{-4}$; $\text{pH}=4.319$.
7. $388 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.
8. 57.75%.
9. 0.61 моль/л.
10. 1.4%; $2.16 \cdot 10^{-4}$.
11. 0.47%; $1.63 \cdot 10^{-5}$.
12. $69.9 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.
13. $62.5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; 0.583.
14. 0.179 моль/л; $27.37 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.
15. 0.125; $1.22 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; $330.7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.
16. $5.6 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$; 0.09; $5.6 \cdot 10^{-3}$.
17. $1.75 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$; 5.29.
18. $1.03 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.
19. $8.1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$.
20. 0.319.
21. 0.82; 0.028.
22. $3.5 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.
23. $5.2 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$; 193с.
24. $1.03 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$.
25. $8.1 \cdot 10^{-6} \text{ моль/л}$.
26. $8.223 \cdot 10^{-2}$; $5.56 \cdot 10^{-4}$.
27. 0.08 моль/кг.
28. $m^2 \gamma_{\pm}^2$; $4m^3 \gamma_{\pm}^3$; $m^2 \gamma_{\pm}^2$; $27m^4 \gamma_{\pm}^4$.
29. 0.00634.
30. $7.44 \cdot 10^{-5}$.

31. 0.1; 0.3; 0.3; 0.6; 0.6.
32. а) $2.06 \cdot 10^{-2}$, 0.144; б) $1.68 \cdot 10^{-3}$, 0.041; в) $1.5 \cdot 10^{-5}$, $3.87 \cdot 10^{-3}$; г) $5 \cdot 10^{-4}$, $7.9 \cdot 10^{-2}$; д) $9.4 \cdot 10^{-3}$, 0.211.
33. 0921.
34. 0.2499.
35. $1.192 \cdot 10^{-4}$; $4.92 \cdot 10^{-4}$.
36. 1.4.
37. $\gamma(\text{K}^+) = 0.895$; $\gamma(\text{Al}^{3+}) = 0.367$; $\gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 0.641$ /
38. $\gamma(\text{Ca}^{2+}) = \gamma(\text{SO}_4^{2-}) = \gamma_{\pm} = 0.657$.
39. 0.905.
40. $2.25 \cdot 10^{-9}$ моль/кг.
41. а) -0.28 В; б) -0.167 В; в) 0.73 В; г) 0.13 В.
42. а) 0.029 В; б) 0.013 В.
43. -0.403 В.
44. 0.8 В.
45. 0.142.
46. $3.8 \cdot 10^{-12}$ моль/л.
47. 0.153 В.
48. -0.036 В.
52. -0.816 В.
53. 0.327 В.
54. 0.677 В.
55. 0.435 В.
56. 1.94 В.
57. -0.778 В; -1.188 В; 0.411 В.
58. -0.279 В; 0.758 В; 1.037 В.
59. 0.753 В; 1.124 В; 0.317 В.
60. 0.019 В.
61. 0.029 В.
62. 0.059 В.

63. 0.035 В.
64. 1.41; $3.6 \cdot 10^{-2}$ моль/л H^+ .
65. 11.38; $4.17 \cdot 10^{-12}$ моль/ H^+ ; $2.4 \cdot 10^{-3}$ OH^- .
66. 5.43; $3.7 \cdot 10^{-6}$ моль/л H^+ .
67. 0.86.
68. $E^0 = 0.726$ В; $\Delta G^0 = -70.05$ кДж/моль; $K = 1.872 \cdot 10^{12}$; $m = 7.31 \cdot 10^{-7}$ моль/кг.
69. $E = 0.314$ В; $\Delta S = 28$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$.
70. -4.400 кДж/моль; 5.384 кДж/моль; 32.8 Дж/моль.
71. -217 кДж/моль.
72. -18.75 Дж·моль $^{-1}$ К $^{-1}$.
73. 1.47; 49.0; $8.0 \cdot 10^{16}$.
74. $\Delta G^0 = -6.88$ кДж/моль; $\Delta H^0 = -21.2$ кДж/моль; $\Delta S^0 = -48.1$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$.
75. $\Delta H = -209.7$ кДж/моль; $\Delta S = 6.4$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$.
76. 1.018 В.
77. 0.4910 В.
78. 2.485 г.
79. 1.34 А.
80. 1.76 г.
81. 0.0031 г H_2 ; 0.0249 г O_2 ; 0.124 г NaOH; 0.152 г H_2SO_4 .
82. 1.97 А.
83. 65.7 г/моль.
84. 31.77 г/моль.
85. 1.19 г меди, 3.87 г свинца, 1.51 г сурьмы.
86. 1.96 г.
87. 61.2 г; 161 ГДж.
93. 0.466; 0.5340.
94. 80%.
95. 0.616; 0.384.

Приложение

1. Термодинамические величины для простых веществ, соединений и ионов в водных растворах и жидком аммиаке.

ΔH_{298} – изменение энтальпии (тепловой эффект) при образовании соединения из простых веществ в стандартных условиях;

S_{298}^0 – стандартное значение энтропии;

C_p^0 – теплоемкость при постоянном давлении.

Формулы для вычисления теплоемкостей в указанном интервале температур с помощью приведенных в таблице коэффициентов:

$$C_p^0 = a + bT + c'/T^2;$$

$$C_p^0 = a + bT + c'T^2 + dT^3.$$

№ по порядку	Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ Кдж/моль	S_{298}^0 дж/моль·град	Теплоемкость, дж/моль·град				$\Delta H_{f,298}^0$ Ккал/моль	S_{298}^0 кал/моль·град	Теплоемкость, кал/моль·град				Температур- ный интер- вал, °K
				Коэффициенты уравнения			$C_{p,298}^o$			Коэффициенты уравнения			$C_{p,298}^o$	
				$C_p^o = \varphi(T)$						$C_p^o = \varphi(T)$				
				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$		
1.	Ag (кр.)	0	42.69	23.97	5.28	-0.25	25.48	0	10.20	5.73	1.26	-0.06	6.09	273—1234
2.	Al (кр.)	0	28.31	20.67	12.39	—	24.34	0	6.77	4.94	2.96	—	5.82	298—933
3.	As (кр.)	0	35.1	21.9	9.29	—	24.64	0	8.4	5.23	2.22	—	5.89	298—1100
4.	Au (кр.)	0	47.45	23.68	5.19	—	25.23	0	11.34	5.66	1.24	—	6.03	298—1336
5.	B (кр.)	0	5.87	6.44	18.4	—	11.96	0	1.40	1.54	4.40	—	2.86	273—1200
6.	Ba-α	0	(64.9)	22.26	13.8	—	26.36	0	(15.52)	5.32	3.30	—	6.30	298—643
7.	Ba-β	—	—	1.45	29.3	—	—	—	—	2.50	7.00	—	—	643—983
8.	Be (кр.)	0	9.54	19.0	8.87	-3.43	16.44	0	2.28	4.54	2.12	-0.82	3.93	298—1173
9.	Bi (кр.)	0	56.9	18.79	22.59	—	25.52	0	13.6	4.49	5.40	—	6.10	298—544
10.	Br ₂ (ж.)	0	152.3	—	—	—	75.71	0	36.4	—	—	—	18.10	298
11.	Br ₂ (г.)	30.92	245.35	37.20	0.71	-1.19	36.0	7.39	58.64	8.89	0.17	-0.28	8.60	298—1500
12.	C (алмаз)	1.897	2.38	9.12	13.22	-6.19	6.07	0.453	0.568	2.18	3.16	-1.48	1.45	298—1200
13.	C (графит)	0	5.74	17.15	4.27	-8.79	8.53	0	1.37	4.10	1.02	-2.10	2.04	298—2300
14.	Ca-α	0	41.62	22.2	13.9	—	26.28	0	9.95	5.31	3.33	—	6.28	273—713
15.	Cdα	0	51.76	22.22	12.30	—	25.90	0	12.37	5.31	2.94	—	6.19	273—594
16.	Cl (г.)	121.3	165.09	23.14	-0.67	-0.96	21.84	29.0	39.46	5.53	-0.16	-0.23	5.22	298—2000
17.	Cl ₂ (г.)	0	223.0	36.69	1.05	-2.52	33.84	0	53.30	8.77	0.25	-0.60	8.09	273—1500
18.	Co-α	0	30.04	21.38	14.31	-0.88	24.6	0	7.18	5.11	3.42	-0.21	5.88	298—650
19.	Cr (кр.)	0	23.76	24.43	9.87	-3.68	23.35	0	5.68	5.84	2.36	-0.88	5.58	298—1823
20.	Cs (кр.)	0	84.35	—	—	—	31.4	0	20.16	—	—	—	7.50	298—303
21.	Cu (кр.)	0	33.30	22.64	6.28	—	24.51	0	7.96	5.41	1.50	—	5.86	298—1356
22.	D (г.)	221.68	123.24	—	—	—	20.79*	52.98	29.46	—	—	—	4.97*	—
23.	D ₂ (г.)	0	144.9	27.40	4.30	-0.40	29.20	0	34.60	6.55	1.03	-0.096	6.98	500—2000
24.	F ₂ (г.)	0	202.9	34.69	1.84	-3.35	31.32	0	48.6	8.29	0.44	-0.80	7.49	273—2000
25.	Fe-α	0	27.15	19.25	21.0	—	25.23	0	6.49	4.60	5.02	—	6.03	298—700**
26.	Ga (кр.)	0	41.09	—	—	—	26.10	0	9.8	—	—	—	6.24	298
27.	Ge (кр.)	0	42.38	23.8	16.8	—	(28.8)	0	10.1	5.69	4.02	—	(6.88)	298—1213
28.	H (г.)	217.9	114.6	—	—	—	20.79*	52.09	27.39	—	—	—	4.97*	—
29.	H ₂ (г.)	0	130.6	27.28	3.26	0.502	28.83	0	31.21	6.52	0.78	0.12	6.89	298—3000
30.	HD (г.)	0.155	143.7	25.93	4.50	2.80	29.20	0.037	34.34	6.19	1.08	0.67	6.98	500—2000
31.	Hg (ж.)	0	76.1	—	—	—	27.82	0	18.2	—	—	—	6.65	298
32.	Hg (г.)	60.83	174.9	—	—	—	20.79*	14.54	41.80	—	—	—	4.97*	—
33.	I ₂ (кр.)	0	116.73	40.12	49.79	—	54.44	0	27.9	9.59	11.90	—	13.01	298—387
34.	I ₂ (г.)	62.24	260.58	37.40	0.59	-0.71	36.9	14.88	62.28	8.94	0.14	-0.17	8.82	298—3000
35.	In (кр.)	0	(58.1)	20.26	21.6	—	26.7	0	(13.9)	4.84	5.16	—	6.39	298—430
36.	K (кр.)	0	64.35	—	—	—	29.96*	0	15.38	—	—	—	7.18*	298—336
37.	Li (кр.)	0	28.03	12.76	35.98	—	23.64	0	6.70	3.05	8.60	—	5.65	273—454
38.	Mg (кр.)	0	32.55	22.3	10.64	-0.42	24.8	0	7.78	5.33	2.54	-0.10	5.93	298—923
39.	Mn-α	0	31.76	23.85	14.14	-1.59	26.32	0	7.59	5.70	3.38	-0.38	6.29	298—1000

* Теплоемкость не зависит от температуры.

** Истинная теплоемкость железа:

Температура, °K	700	800	900	1000
Дж/моль·град	34.52	38.62	44.94	57.74
Кал/моль·град	8.25	9.23	10.74	13.80

№ по порядку	Вещество	$\Delta H_{f, 298}^{\circ}$ КДж/моль	S_{298}° дж/моль·град	Теплоемкость. дж/моль·град				$\Delta H_{f, 298}^{\circ}$ Ккал/моль	S_{298}° кал/моль·град	Теплоемкость. кал/моль·град				Температур- ный интер- вал, °К
				Коэффициенты уравнения			C_p°			Коэффициенты уравнения			$C_{p, 298}^{\circ}$	
				$C_p^{\circ} = \varphi(T)$						$C_p^{\circ} = \varphi(T)$				
				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$		
40.	Mo (кр.)	0	28.58	22.93	5.44	—	23.75	0	6.83	5.48	1.30	—	5.68	298—1800
41.	N ₂ (г.)	0	191.5	27.87	4.27	—	29.10	0	45.77	6.66	1.02	—	6.96	298—2500
42.	Na (кр.)	0	51.42	20.92	22.43	—	28.22	0	12.29	5.0	5.36	—	6.74	298—371
43.	Ni-α	0	29.86	16.99	29.46	—	20.05	0	7.14	4.06	7.04	—	6.20	298—630
44.	O (г.)	247.4	160.95	—	—	—	21.90	59.1	38.47	—	—	—	5.24	298
45.	O ₂ (г.)	0	205.03	31.46	3.39	-3.77	29.36	0	49.00	7.52	0.81	-0.90	7.02	298—3000
46.	O ₃ (г.)	142.3	238.8	47.03	8.03	-9.04	39.20	34.0	57.07	11.23	1.92	-2.16	9.37	298—1000
47.	P (бел.)	0	44.35	—	—	—	23.22*	0	10.6	—	—	—	5.55*	273—317
48.	P (красн.)	-18.41	(22.8)	19.83	16.32	—	20.83	-4.4	(5.46)	4.74	3.90	—	4.98	298—800
49.	P ₂ (г.)	141.5	218.1	35.86	1.15	-3.68	31.92	33.8	52.1	8.57	0.28	-0.88	7.63	273—2000
50.	Pb (кр.)	0	64.9	23.93	8.70	—	26.82	0	15.5	5.72	2.08	—	6.41	273—600
51.	Pt (кр.)	0	41.8	24.02	5.61	—	26.57	0	10.0	5.74	1.34	—	6.35	298—1800
52.	Rb (кр.)	0	(76.2)	—	—	—	30.42*	0	(18.2)	—	—	—	7.27*	273—312
53.	(монокл.)	0.30	32.55	14.90	29.08	—	23.64	0.07	7.78	3.56	6.95	—	5.65	368—392
54.	S (ромб.)	0	31.88	14.98	26.11	—	22.60	0	7.62	3.58	6.24	—	5.40	273-368.6
55.	S ₂ (г.)	(129.1)	227.7	36.11	1.09	-3.52	32.47	(30.9)	54.4	8.63	0.26	-0.84	7.77	273—2000
56.	Sb (кр.)	0	(45.69)	23.1	7.28	—	25.43	0	(10.92)	5.52	1.74	—	6.08	298—903
57.	Se (кр.)	0	42.44	18.95	23.01	—	25.36	0	10.15	4.53	5.50	—	6.06	273—493
58.	Si (кр.)	0	18.72	24.02	2.58	-4.23	19.8	0	4.5	5.74	0.62	-1.01	4.73	273—1174
59.	Sn (бел.)	0	51.4	18.49	26.36	—	26.36	0	12.3	4.42	6.30	—	6.30	273—505
60.	Sr (кр.)	0	54.4	23.43	5.73	—	25.1	0	13.0	5.60	1.37	—	6.0	298—508
61.	Te (кр.)	0	49.71	23.8	6.28	—	25.6	0	11.88	5.69	1.5	—	6.11	273—620
62.	Th (кр.)	0	53.39	21.67	19.0	—	27.33	0	12.76	5.18	4.54	—	6.53	298—1500
63.	Ti-α	0	30.66	22.09	10.04	—	25.0	0	7.33	5.28	2.4	—	5.98	298—1155
64.	Tl-α	0	64.22	22.01	14.48	—	26.40	0	15.35	5.26	3.46	—	6.3	273—505
65.	U (кр.)	0	50.33	14.18	33.56	2.93	27.5	0	12.03	3.39	8.02	0.7	6.57	298—935
66.	W (кр.)	0	32.76	24.02	3.18	—	24.8	0	7.8	5.74	0.76	—	5.93	273—2000
67.	Zn (кр.)	0	41.59	22.38	10.04	—	25.48	0	9.94	5.35	2.4	—	6.09	273—693
68.	Zr-α	0	38.9	28.58	4.69	-3.81	25.15	0	9.3	6.83	1.12	-0.91	6.01	298—1135
69.	AgBr (кр.)	-99.16	107.1	33.18	64.43	—	52.38	-23.7	25.6	7.93	15.40	—	12.52	298—691
70.	AgCl (кр.)	-126.8	96.07	62.26	4.18	-11.30	50.78	-30.3	22.96	14.88	1.00	-2.70	12.14	273—725
71.	AgI-α	(-64.2)	114.2	24.35	100.8	—	54.43	(-15.34)	27.3	5.82	24.10	—	13.01	273—423
72.	AgNO ₃ -α	-120.7	140.9	36.65	189.1	—	(93.05)	-28.85	33.68	8.76	45.2	—	(22.24)	273—433
73.	Ag ₂ O (кр.)	-30.56	121.7	55.48	29.46	—	65.56	-7.30	29.1	13.26	7.04	—	15.67	298—500
74.	Ag ₂ S-α	(-33.2)	(140.6)	42.38	110.5	—	75.31	(-7.93)	(33.6)	10.13	26.4	—	18.0	273—448
75.	Ag ₂ SO ₄ (кр.)	-713.1	199.9	96.7	117	—	131.4	-170.4	47.8	23.1	27.9	—	31.4	298—597
76.	AlBr ₃ (кр.)	-526.2	184	78.41	78.08	—	102.5	-125.76	44.0	18.74	18.66	—	24.5	298—370
77.	AlCl (кр.)	-697.4	167.0	55.44	117.15	—	89.1	-166.8	39.9	13.25	28.0	—	21.3	273—453
78.	AlF ₃ -α	-1488	66.48	72.26	45.86	-9.62	75.10	-355.8	15.9	17.27	10.96	-2.30	17.95	298—727
79.	Al ₂ O ₃ (корунд)	-1675	50.94	114.56	12.89	-34.31	79.0	-400.3	12.18	27.38	3.08	-8.20	18.88	298—1800
80.	Al ₂ (SO ₄) (кр.)	-3434	239.2	366.3	62.6	-111.6	259.3	-821.0	57.2	87.55	14.96	-26.88	62.0	298—1100
81.	AsCl ₃ (г.)	-299.2	327.2	82.1	1.00	-5.94	75.7	-71.5	78.2	19.62	0.24	-1.42	18.1	298—2000
82.	As ₂ O ₃ (кр.)	(-656.8)	107.1	35.02	203.3	—	95.65	(-157.1)	25.6	8.37	48.6	—	22.86	273—548
83.	As ₂ O ₅ (кр.)	-918.0	105.4	—	—	—	117.5	-219.4	25.2	—	—	—	28.1	298
84.	BCl ₃ (г.)	-395.4	289.8	70.54	11.97	-10.21	62.63	-94.50	69.26	16.86	2.86	-2.44	14.97	298—1000
85.	BF ₃ (г.)	-1110	254.2	52.05	28.03	-8.87	50.53	-265.3	60.75	12.44	6.70	-2.12	12.08	298—1000
86.	B ₂ O ₃ (кр.)	-1264	53.85	36.53	106.3	-5.48	62.97	-302	12.87	8.73	25.41	-1.31	15.05	298—723
87.	BaCO ₃ (кр.)	-1202	112.1	86.90	49.0	-11.97	85.35	-287.3	26.8	20.77	11.7	-2.86	20.4	273—1040
88.	BaCl ₂ (кр.)	-859.8	125.5	71.13	13.97	—	75.3	-205.5	30.0	17.0	3.34	—	18.0	273—1198
89.	Ba(NO ₃) ₂ (кр.)	-991.6	213.7	125.7	149.4	-16.78	150.9	-237.0	51.07	30.0	35.7	-4.01	36.07	298—850
90.	BaO (кр.)	-556.6	70.3	53.30	4.35	-8.30	47.23	-133.0	16.8	12.74	1.04	-1.98	11.29	298—1270
91.	Ba(OH) ₂ (кр.)	-946.1	103.8	70.7	91.6	—	97.9	-226.1	24.8	16.9	21.9	—	23.4	298—680
92.	BaSO ₄ (кр.)	-1465	131.8	141.4	—	-35.27	101.8	-350.2	31.5	33.8	—	-8.43	24.3	273—1300
93.	BeO (кр.)	(-598.7)	14.10	35.36	16.74	-13.26	25.4	(-143.1)	3.37	8.45	4.00	-3.17	6.07	273—1175
94.	BeSO ₄ (кр.)	-1196	90.0	—	—	—	88	-286.0	21.5	—	—	—	21	298
95.	Bi ₂ O ₃ (кр.)	-578.0	151.2	103.51	33.47	—	113.5	-138.1	36.1	24.74	8.00	—	27.1	298—800
96.	CO (г.)	-110.5	197.4	28.41	4.10	-0.46	29.15	-26.41	47.18	6.79	0.98	-0.11	6.97	298—2500
97.	CO ₂ (г.)	-393.51	213.6	44.14	9.04	-8.53	37.13	-94.05	51.06	10.55	2.16	-2.04	8.87	298—2500
98.	COCl ₂ (г.)	-223.0	289.2	67.16	12.11	-9.03	60.67	-53.3	69.13	16.05	2.89	-2.16	14.50	298—1000
99.	COS (г.)	-137.2	231.5	48.12	8.45	-8.20	41.63	-32.8	55.33	11.50	2.02	-1.96	9.95	298—1800
100.	CS ₂ (ж.)	87.8	151.0	—	—	—	75.65	21.0	36.1	—	—	—	18.08	298
101.	CS ₂ (г.)	115.3	237.8	52.09	6.69	-7.53	45.65	27.55	56.84	12.45	1.60	-1.80	10.91	298—1800
102.	CaC ₂ -α	-62.7	70.3	68.62	11.88	-8.66	62.34	-15.0	16.8	16.4	2.84	-2.07	14.9	298—720
103.	CaCO ₃ (кальцит)	-1206	92.9	104.5	21.92	-25.94	81.85	-288.2	22.2	24.98	5.24	-6.20	19.56	298-1200
104.	CaCl ₂ (кр.)	(-785.8)	113.8	71.88	12.72	-2.5	72.61	(-187.8)	27.2	17.18	3.04	-0.60	17.36	298—1055
105.	CaF ₂ -α	-1214	68.87	59.83	30.46	1.96	67.03	-290.2	16.46	14.3	7.28	0.47	16.02	298—1000

* При температуре, указанной в графе «Температурный интервал»

№ по порядку	Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ КДж/моль	S_{298}° дж/моль·град	Теплоемкость. дж/моль·град				$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ Ккал/моль	S_{298}° кал/моль·град	Теплоемкость. кал/моль·град				Температур- ный интер- вал, °К
				Коэффициенты уравнения			$C_{p,298}^{\circ}$			Коэффициенты уравнения			$C_{p,298}^{\circ}$	
				$C_p^{\circ} = \varphi(T)$						$C_p^{\circ} = \varphi(T)$				
				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$		
106.	Ca(NO ₃) ₂ (кр.)	-936.9	193.2	122.9	154	-17.28	149.4	-223.9	46.2	29.37	36.80	-4.13	35.7	298-800
107.	CaO (кр.)	-635.1	39.7	49.63	4.52	-6.95	42.80	-151.8	9.5	11.86	1.08	-1.66	10.23	298—1800
108.	Ca(OH) ₂ (кр.)	- 986.2	(83.4)	105.2	12.0	-19.0	87.5	-235.7	(19.9)	25.14	2.87	-4.54	20.9	298—600
109.	CaHPO ₄ (кр.)	-1820	88	—	—	—	—	-435.0	21	—	—	—	—	—
110.	CaHPO ₄ ·2H ₂ O(кр.)	-2409	167	—	—	—	97.1*	-575.8	40	—	—	—	23.2*	293
111.	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ (кр.)	-3114.5	189.5	—	—	—	—	-744.4	45.3	—	—	—	—	—
112.	Ca(H ₂ PO ₄) ₂ ·H ₂ O(кр.)	-3418	(259.8)	—	—	—	259.2	-817	(62.10)	—	—	—	62.0	298
113.	Ca ₃ (PO ₄) ₂ -α	-4125	240.9	201.8	166	-20.92	231.6	-985.9	57.6	48.24	39.68	-5.0	55.4	298—1373
114.	CaS (кр.)	-478.3	56.5	42.68	15.90	—	47.40	-114.3	13.5	10.2	3.8	—	11.33	273—1000
115.	CaSO ₄ (ангидрид)	-1424	106.7	70.21	98.74	—	99.66	-340	25.5	16.78	23.60	—	23.29	299—1400
116.	CdCl ₂ (кр.)	-389.0	115.3	61.25	40.17	—	73.22	-93.0	27.56	14.64	9.60	—	17.50	273—841
117.	CdO (кр.)	-256.1	54.8	40.38	8.70	—	43.43	-61.2	13.1	9.65	2.08	—	10.18	273—1200
118.	CdS (кр.)	-144.3	71.0	54.0	3.8	—	55.2	-34.5	17.0	12.9	0.90	—	13.2	273—1273
119.	CdSO ₄ (кр.)	-925.9	(123.1)	77.32	77.40	—	99.60	-221.3	(29.4)	18.48	18.5	—	23.8	298—1273
120.	Cl ₂ O (г.)	75.7	266.3	53.18	3.35	-7.78	45.6	18.2	63.64	12.71	0.8	-1.86	10.8	298—2000
121.	ClO ₂ (г.)	104.6	251.3	48.28	7.53	-7.74	41.8	25.0	60.06	11.54	1.80	-1.85	10.0	298—1500
122.	CoCl ₂ (кр.)	-325.4	106.6	60.29	61.09	—	78.6	-77.8	25.48	14.41	14.60	—	18.8	298—1000
123.	CoSO ₄ (кр.)	-867.9	113.3	125.9	41.51	—	138	-207.4	27.1	30.09	9.92	—	33.0	298—700
124.	CrCl ₃ (кр.)	-554.8	122.9	81.34	29.41	—	91.8	-132.6	29.38	19.44	7.03	—	21.94	286—319
125.	CrO ₃ (кр.)	-594.5	72	—	—	—	—	-142.1	17.2	—	—	—	—	—
126.	Cr ₂ O ₃ (кр.)	-1141	81.1	119.4	9.20	-15.65	104.6	-273	19.78	28.53	2.20	-3.74	25.00	350—1800
127.	CsCl (кр.)	-432.9	100.0	49.79	9.54	—	52.63	-103.5	23.9	11.90	2.28	—	12.58	298—918
128.	CsJ (кр.)	-336.7	130	48.53	11.21	—	51.87	-80.5	31	11.60	2.68	—	12.40	298—894
129.	CsOH (кр.)	-406.5	77.8	—	—	—	—	-97.2	18.6	—	—	—	—	—
130.	CuCl (кр.)	-134.7	91.6	43.9	40.6	—	56.1	-32.2	21.9	10.5	9.7	—	13.4	273—695
131.	CuCl ₂ (кр.)	-205.9	113	64.52	50.21	—	79.5	-49.2	27.0	15.42	12.00	—	19.0	273—773
132.	CuO (кр.)	(-165.3)	42.64	38.79	20.08	—	44.78	(-39.5)	10.2	9.27	4.80	—	10.7	298—1250
133.	CuS (кр.)	-48.5	66.5	42.05	11.05	—	47.82	-11.6	15.9	10.60	2.64	—	11.43	273—1273
134.	CuSO ₄ (кр.)	-771.1	113.3	78.53	71.96	—	100.0	-184.3	27.1	18.77	17.20	—	23.9	298—900
135.	Cu ₂ O (кр.)	-167.36	93.93	62.34	23.85	—	63.64	-40.00	22.44	14.9	5.7	—	16.7	298—1200
136.	Cu ₂ S (кр.)	-82.01	119.24	39.24	130.54	—	76.24	-19.60	28.50	9.38	31.2	—	18.7	298—376
137.	D ₂ O (г.)	-249.20	198.40	—	—	—	34.27	-59.46	47.41	—	—	—	8.19	298
138.	D ₂ O (ж.)	-294.61	72.36	—	—	—	82.42	-70.41	17.29	—	—	—	19.70	298
139.	FeCO ₃ (кр.)	-747.68	92.88	48.66	112.13	—	82.13	-178.70	22.20	11.63	26.8	—	19.63	298—855
140.	FeO (кр.)	-263.68	58.79	52.80	6.24	-3.19	48.12	-63.20	14.05	12.62	1.492	-0.762	12.20	298—1600
141.	Fe ₂ O ₃ (кр.)	-821.32	89.96	97.74	72.13	-12.89	103.70	-196.30	21.50	23.36	17.24	-3.08	24.80	298—1000
142.	Fe ₃ O ₄ (кр.)	-1117.71	151.46	167.03	78.91	-41.82	143.40	-266.90	36.20	39.92	18.86	-10.01	34.27	298—900
143.	FeS (кр.)	-95.40	67.36	21.71	110.50	—	50.54	-22.80	16.10	5.19	26.40	—	13.10	298—400
144.	FeSO ₄ (кр.)	-922.57	107.53	—	—	—	100.54	-220.50	25.70	—	—	—	24.03	298
145.	FeS ₂ (кр.)	-177.40	53.14	74.81	5.52	-12.76	61.92	-42.40	12.70	17.88	1.32	-3.05	14.80	298—1000
146.	Ga ₂ O ₃ (кр.)	-1077.38	84.64	—	—	—	92.05	-257.50	20.23	—	—	—	22.00	298
147.	GeO ₂ (кр.)	-539.74	52.30	46.86	30.0	—	52.09	-129.0	12.50	11.20	7.17	—	12.45	298—1300
148.	HBr (г.)	-35.98	198.40	26.15	5.86	1.09	29.16	-8.6	47.42	6.25	1.40	0.26	6.96	298—1600
149.	HCN (г.)	130.54	201.79	39.37	11.30	-6.02	35.90	31.20	48.23	9.41	2.70	-1.44	8.58	298—2500
150.	HCl (г.)	-92.30	186.70	26.53	4.60	1.09	29.16	-22.06	44.62	6.34	1.10	0.26	6.96	298—2000
151.	HNO ₃ (ж.)	-173.0	156.16	—	—	—	109.87*	-41.35	37.30	—	—	—	26.26*	300
152.	HNO ₃ (г.)	-133.90	266.39	—	—	—	58.58*	-32.00	63.67	—	—	—	14.00*	300
153.	HF (г.)	-268.61	173.51	27.70	2.93	—	29.16	-64.2	41.47	6.62	0.7	—	6.96	298-2000
154.	HJ (г.)	25.94	206.30	26.32	5.94	—	29.16	6.2	49.30	6.29	1.42	0.22	6.96	298—1000
155.	H ₂ O (г.)	-241.84	188.74	30.00	10.71	0.33	33.56	-57.80	45.11	7.17	2.56	0.08	8.02	298—2500
156.	H ₂ O (ж.)	-285.84	69.106	—	—	—	75.31	-68.32	16.75	—	—	—	18.00	298
157.	H ₂ O (кр.)	-291.85	(39.33)	-0.197	140.16	—	—	-69.75	(9.4)	-0.047	33.50	—	—	≤273
158.	H ₂ O ₂ (ж.)	-187.02	105.86	53.60	117.15	—	88.41	-44.70	25.30	12.81	28.0	—	21.15	298—450
159.	H ₂ S (г.)	-20.15	205.64	29.37	15.40	—	33.93	-4.82	49.15	7.02	3.68	—	8.11	298—1800
160.	H ₂ SO ₄ (ж.)	-811.30	156.90	—	—	—	137.57	-193.92	37.50	—	—	—	32.88	298
161.	H ₃ PO ₄ (ж.)	(-127194)	200.83	—	—	—	106.10	(-304)	48.0	—	—	—	25.52	298
162.	H ₃ PO ₄ (кр.)	-1283.65	176.15	—	—	—	—	-306.80	42.10	—	—	—	—	—
163.	HgBr ₂ (кр.)	-169.45	162.76	—	—	—	—	-40.50	38.90	—	—	—	—	—
164.	Hg ₂ Br ₂ (кр.)	-206.77	212.97	—	—	—	—	-49.42	50.90	—	—	—	—	—
165.	HgCl ₂ (кр.)	-230.12	144.35	64.02	43.10	—	76.60	-55.0	34.50	15.30	10.30	—	18.30	273—553
166.	Hg ₂ Cl ₂ (кр.)	-264.85	195.81	92.47	30.96	—	101.67	-63.30	46.80	22.10	7.80	—	24.30	273—798
167.	HgJ ₂ -α	-105.44	176.36	72.84	16.74	—	77.82	-25.20	42.20	17.41	4.00	—	18.60	273—403
168.	HgO (красн.)	-90.37	73.22	—	—	—	45.73*	-21.68	17.20	—	—	—	10.93*	278—371
169.	HgS (красн.)	-58.16	81.59	45.61	15.27	—	50.21	-13.90	19.50	10.90	3.65	—	12.0	278—853
170.	Hg ₂ SO ₄ (кр.)	-742.0	200.83	—	—	—	131.80*	-173.30	48.0	—	—	—	31.55*	273—307
171.	In ₂ O ₃ (кр.)	-926.76	112.97	—	—	—	93.72*	-221.50	27.0	—	—	—	22.40*	273—373

* При температуре, указанной в графе «Температурный интервал»

№ по порядку	Вещество	$\Delta H_{f, 298}^{\circ}$ КДж/моль	S_{298}° дж/моль·град	Теплоемкость. дж/моль·град				$\Delta H_{f, 298}^{\circ}$ Ккал/моль	S_{298}° кал/моль·град	Теплоемкость. кал/моль·град				Температур- ный интер- вал, °К
				Коэффициенты уравнения			C_p°			Коэффициенты уравнения			C_p°	
				$C_p^{\circ} = \varphi(T)$						$C_p^{\circ} = \varphi(T)$				
				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$		
172.	In ₂ (SO ₄) ₃ (кр.)	-2907.88	280.75	—	—	—	280.33*	-695.0	67.1	—	—	—	67.0*	298—373
173.	KA1(SO ₄) ₂ (кр.)	-2465	204.50	234.10	82.34	-58.41	193.00	-589.2	48.87	55.96	19.68	-13.96	46.13	298—1000
174.	KBr (кр.)	-392.04	96.65	48.37	13.89	—	53.62	-93.70	23.10	11.56	3.32	—	12.82	298—543
175.	KC1 (кр.)	-435.85	82.68	41.38	21.76	3.22	51.49	-104.80	19.76	9.89	5.20	0.77	12.55	298—1000
176.	KClO ₃ (кр.)	-391.20	142.97	—	—	—	100.25*	-93.50	34.17	—	—	—	23.96 *	289—371
177.	KJ (кр.)	-327.61	104.35	50.63	8.16	—	55.06	-78.31	24.94	12.10	1.95	—	13.16	273—955
178.	KMnO ₄ (кр.)	-813.37	171.71	—	—	—	119.25*	-194.40	41.04	—	—	—	28.50 *	287—318
179.	KNO ₃ -α	-492.71	132.93	60.88	118.83	—	96.27	-117.76	31.77	14.55	28.40	—	23.01	273—401
180.	KOH (кр.)	-425.93	59.41	—	—	—	—	-101.8	14.2	—	—	—	—	—
181.	K ₂ CrO ₄ (кр.)	-1383	200.0	—	—	—	146.0	-330.8	47.83	—	—	—	34.9	298
182.	K ₂ Cr ₂ O ₇ (кр.)	-2033	291.21	179.08	171.54	—	219.70	-485.90	69.60	42.80	41.0	—	52.50	298—671
183.	K ₂ SO ₄ (кр.)	-1433.44	175.73	120.37	99.58	-17.82	129.90	-342.66	42.0	28.77	23.80	-4.26	31.1	287—371
184.	LaCl ₃ (кр.)	-1070.69	144.35	—	—	—	—	-255.90	34.50	—	—	—	—	—
185.	Li ₂ CO ₃ (кр.)	-1215.87	90.37	—	—	—	97.40	-290.54	21.60	—	—	—	23.37	298
186.	LiCl (кр.)	-408.78	58.16	46.02	14.18	—	51.0	-97.70	14.20	11.0	3.39	—	12.20	273—887
187.	LiOH (кр.)	-487.80	42.81	50.17	34.48	-9.5	49.58	-116.60	8.23	11.99	8.24	-2.27	11.85	298—700
188.	LiNO ₃ (кр.)	-482.33	105.44	38.37	150.62	—	80.12	-115.27	25.20	9.17	36.0	—	21.30	273—523
189.	Li ₂ SO ₄ (кр.)	-1434.28	148.0	—	—	—	—	-342.80	35.37	—	—	—	—	—
190.	MgCO ₃ (кр.)	-1096.21	65.69	77.91	57.74	-17.41	75.52	-262.0	15.70	18.62	13.80	-4.16	18.05	298—750
191.	MgCl ₂ (кр.)	- 641.83	89.54	79.08	5.94	-8.62	71.03	-153.40	21.4	18.90	1.42	-2.06	17.04	298—900
192.	MgO (кр.)	-601.24	26.94	42.59	7.28	-6.19	37.41	-143.70	6.44	10.18	1.74	-1.48	8.94	298—1100
193.	Mg(OH) ₂ (кр.)	-924.66	63.14	54.56	66.11	—	76.99	-221.00	15.09	13.04	15.08	—	18.40	298—600
194.	MgSO ₄ ·6H ₂ O(кр.)	-3083	352.0	—	—	—	348.1	-736.8	84.13	—	—	—	83.19	298
195.	MnCO ₃ (кр.)	-894.96	85.77	92.01	38.91	-19.62	81.50	-213.90	20.50	21.99	9.30	-4.69	19.47	298—700
196.	MnCl ₂ (кр.)	-468.61	117.15	75.48	13.22	-5.73	72.86	-112.0	28.0	18.04	3.16	-1.37	17.41	273—923
197.	MnO (кр.)	-384.93	60.25	46.48	8.12	-3.68	44.83	-92.0	14.30	11.11	1.94	-0.87	10.71	298—2000
198.	MnO ₂ (кр.)	-519.65	53.14	69.45	10.21	-16.23	54.02	-124.50	12.70	16.60	2.44	-3.88	12.91	273—773
199.	Mn ₂ O ₃ (кр.)	-959.81	110.46	103.50	35.06	-13.51	107.70	-229.40	26.40	24.73	8.38	-3.23	25.74	273—1000
200.	Mn ₃ O ₄ (кр.)	-1386.58	148.53	144.90	45.27	-9.2	139.70	-331.40	35.50	34.63	10.82	-2.2	33.38	298—1350
201.	MnS (кр.)	-205.02	78.23	47.70	7.53	—	49.96	-49.00	18.70	11.40	1.80	—	11.97	298—1800
202.	NH ₃ (г.)	-46.19	192.50	29.80	25.48	-1.67	35.65	-11.04	46.01	7.12	6.09	-0.4	8.52	298—1800
203.	NH ₃ (ж.)	- 69.87	—	—	—	—	80.75	-16.7	—	—	—	—	19.30	298
204.	NH ₄ Cl-β	-315.39	94.56	49.37	133.89	—	84.10	-75.38	22.60	11.80	32.00	—	20.10	298—458
205.	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ (кр.)	-2347	216.20	—	—	—	226.40	-560.92	51.70	—	—	—	54.11	298
206.	(NH ₄) ₂ SO ₄ (кр.)	-1179.30	220.30	103.64	281.16	—	187.07	-281.86	52.65	24.77	67.20	—	44.71	275—600
207.	NH ₄ NO ₃ (кр.)	-365.10	150.60	—	—	—	139.30	-87.26	36.0	—	—	—	33.3	298
208.	NO (г.)	90.37	210.62	29.58	3.85	-0.59	29.83	21.60	50.34	7.03	0.92	-0.14	7.13	298—2500
209.	NO ₂ (г.)	33.89	240.45	42.93	8.54	-6.74	37.11	8.09	57.47	10.26	2.04	-1.61	8.87	298—2000
210.	N ₂ O (г.)	81.55	220.0	45.69	8.62	-8.53	38.71	19.5	52.58	10.92	2.06	-2.04	9.25	298—2000
211.	N ₂ O ₄ (г.)	9.37	304.3	83.89	39.75	-14.9	78.99	2.24	72.73	20.05	9.50	-3.56	18.9	298—1000
212.	N ₂ O ₅ (г.)	(12.8)	—	—	—	—	—	(3.06)	—	—	—	—	—	—
213.	NOC1 (г.)	52.59	263.5	44.89	7.7	-6.95	39.37	12.57	63.0	10.73	1.84	-1.66	9.41	298—2000
214.	NaAlO ₂ (кр.)	-1133.0	70.71	87.95	17.7	-17.74	73.3	-270.8	16.9	21.02	4.23	-4.24	17.5	298—1900
215.	NaBr (кр.)	-359.8	83.7	49.66	8.79	—	52.3	-86	20.0	11.87	2.1	—	12.5	298—550
216.	NaC ₂ H ₃ O ₂ (кр.)	-710.4	123.1	—	—	—	80.33	-169.8	29.4	—	—	—	19.2	298
217.	NaCl (кр.)	-410.9	72.36	45.94	16.32	—	50.79	-98.21	17.3	10.98	3.9	—	12.14	298—1073
218.	NaF (кр.)	-570.3	51.3	43.51	16.23	-1.38	46.82	-136.3	12.26	10.40	3.88	-0.33	11.19	298—1265
219.	NaHCO ₃ (кр.)	-947.4	102.1	—	—	—	87.72	- 226.43	24.4	—	—	—	20.94	298
220.	NaJ (кр.)	-287.9	91.2	52.30	6.78	—	54.31	-68.81	21.8	12.5	1.62	—	12.98	298—936
221.	NaNO ₃ -α	-466.5	116.3	25.69	225.94	—	93.05	-111.5	27.8	6.14	54.0	—	22.23	298—550
222.	NaOH-α	-426.6	64.18	7.34	125.0	13.38	59.66	-102.0	15.34	1.75	29.88	3.2	14.26	298—566
223.	NaOH (ж.)	$\Delta H_{595}^{ns} =$ 6.36	—	89.58	-5.86	—	—	$\Delta H_{595}^{ns} =$ 1.52	—	21.41	-1.4	—	—	595—1000
224.	Na ₂ B ₄ O ₇ (кр)	-3290	189.5	—	—	—	186.8	-786.3	45.29	—	—	—	44.65	298
225.	Na ₂ CO ₃ -α	-1129	136.0	70.63	135.6	—	110.0	-269.9	32.5	16.88	32.4	—	26.53	298—723
226.	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	-4077	2172	—	—	—	536	-974.1	518.9	—	—	—	128	298
227.	Na ₂ CO ₃ (ж.)	$\Delta H_{1127}^{ns} =$ 33.0	—	—	—	—	188.3*	$\Delta H_{1127}^{ns} =$ 79	—	—	—	—	45.0*	> 1127
228.	Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	-5297	—	—	—	—	557.0	-1266.0	—	—	—	—	133.1	298
229.	Na ₂ O (кр.)	-430.6	71.1	65.69	22.59	—	72.43	-102.9	17.0	15.7	5.4	—	17.3	298-1100
230.	Na ₂ O ₂ (кр)	-510.9	93.3	69.87	65.26	—	89.33	-122.11	22.3	16.7	15.6	—	21.35	298—865
231.	Na ₂ S (кр.)	-389.1	94.1	82.88	68.61	—	103.22	-93.0	22.5	19.81	16.4	—	24.7	298—1000
232.	Na ₂ SO ₃ (кр.)	-1090	146.0	—	—	—	120.1	-260.5	34.89	—	—	—	28.70	298
233.	Na ₂ SO ₄ -α	-1384	149.4	65.0	220.9	—	130.8	-330.8	35.71	15.54	52.8	—	31.26	298-518
234.	Na ₂ SO ₄ -β	—	—	121.6	80.92	—	—	—	—	29.06	19.34	—	—	518—1157

* При температуре, указанной в графе «Температурный интервал»

№ по порядку	Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ КДж/моль	S_{298}° дж/моль·град	Теплоемкость. дж/моль·град				$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ Ккал/моль	S_{298}° кал/моль·град	Теплоемкость. кал/моль·град			Температур- ный интер- вал, °К	
				Коэффициенты уравнения			$C_{p,298}^{\circ}$			Коэффициенты уравнения		$C_{p,298}^{\circ}$		
				$C_p^{\circ} = \varphi(T)$						$C_p^{\circ} = \varphi(T)$				
				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$		
235.	Na ₂ SO ₄ (ж.)	$\Delta H_{1157}^{пл} = 24.06$	—	—	—	—	197.4 *	$\Delta H_{1157}^{пл} = 5.75$	—	—	—	—	47.18*	1157—1850
236.	Na ₂ S ₂ O ₃ -α	-1117	—	—	—	—	146.0	-267	—	—	—	—	34.89	298
237.	Na ₂ SiF ₆ (кр.)	-2849.7	214.64	—	—	—	—	-681.1	51.3	—	—	—	—	—
238.	Na ₂ SiO ₃ (кр.)	-1518	113.8	130.3	40.17	-27.02	111.8	-364.6	27.2	31.14	9.60	-647	26.72	298—1360
239.	Na ₂ SiO ₃ (ж.)	$\Delta H_{1360}^{пл} = 52.30$	—	—	—	—	179.1 *	$\Delta H_{1360}^{пл} = 12.5$	—	—	—	—	42.8*	1360—1800
240.	Na ₂ Si ₂ O ₅ (кр.)	-2398	164.8	185.69	70.54	-44.64	156.6	-575	39.4	44.38	16.86	-10.67	37.43	298—1148
241.	Na ₂ Si ₂ O ₅ (ж.)	$\Delta H_{1148}^{пл} = 35.4$	—	—	—	—	260.87 *	$\Delta H_{1148}^{пл} = 8.5$	—	—	—	—	62.35 *	1148—1800
242.	Na ₃ AlF ₆ -α	-3283.6	238.5	192.25	123.46	-11.63	215.9	-784.8	57.0	45.95	29.46	-2.78	51.63	298—845
243.	Na ₃ AlF ₆ (ж.)	$\Delta H_{1300}^{пл} = 115.5$	—	—	—	—	390.8 *	$\Delta H_{1300}^{пл} = 27.6$	—	—	—	—	93.4*	> 1300
244.	Na ₃ PO ₄ (кр.)	-192.5	224.7	—	—	—	—	-460.0	53.7	—	—	—	—	—
245.	NiO-α	-239.7	38.07	-20.88	157.23	16.28	44.27	-57.3	9.1	-4.99	37.58	3.89	10.58	298—523
246.	NiS (кр.)	-92.88	67.36	38.70	53.56	—	54.68	-22.2	16.1	9.25	12.8	—	13.07	298—600
247.	NiSO ₄ (кр.)	-889.1	97.1	125.9	41.58	—	138.3	-212.5	23.2	30.1	9.94	—	33.06	298—1200
248.	PCl ₃ (г.)	-277.0	311.7	80.12	3.1	-7.99	72.05	-66.2	74.49	19.15	0.74	-1.91	17.22	298—1000
249.	PCl ₅ (г.)	-369.45	362.9	129.5	2.92	-16.4	111.9	-88.30	86.74	30.95	0.7	-3.92	26.74	298—1500
250.	P ₄ O ₁₀ (кр.)	-3096	280	70.08	451.9	—	204.8	-740.00	66.9	16.75	108.0	—	48.95	298—631
251.	PbBr ₂ (кр.)	-277.0	161.4	77.78	9.2	—	80.54	-66.21	38.58	18.59	2.2	—	19.25	298—643
252.	PbCO ₃ (кр.)	-700	130.96	51.84	119.7	—	87.51	-167.3	31.3	12.39	28.60	—	20.91	286—800
253.	PbCl ₂ (кр.)	-359.1	136.4	66.78	33.47	—	76.78	-85.83	32.6	15.96	8.0	—	18.35	298—700
254.	PbJ ₂ (кр.)	-175.1	176.4	75.31	19.66	—	81.17	-41.85	42.28	18.0	4.7	—	19.4	298—685
255.	PbO (желт.)	-217.86	67.4	37.87	26.78	—	45.86	-52.07	16.1	9.05	6.4	—	10.96	298—1000
256.	PbO ₂ (кр.)	-276.6	76.44	53.14	32.64	—	62.89	-66.12	18.27	12.7	7.8	—	15.03	298—1000
257.	Pb ₃ O ₄ (кр.)	-734.5	211.3	—	—	—	147.0	-175.55	50.5	—	—	—	35.14	298
258.	PbS (кр.)	-94.28	91.20	37.32	—	-2.05	35.02	-22.54	21.8	8.92	—	-0.49	8.37	298—900
259.	PbSO ₄ (кр.)	-918.1	147.28	45.86	129.70	17.57	104.3	-219.43	35.2	10.96	31.0	4.2	24.93	298—1100
260.	PtCl ₂ (кр.)	-118	130	—	—	—	—	-28.2	31.0	—	—	—	—	—
261.	PtCl ₄ (кр.)	-226	209	—	—	—	—	-54.0	50.0	—	—	—	—	—
262.	RaSO ₄ (кр.)	-1472.77	142.26	—	—	—	—	-352.0	34.0	—	—	—	—	—
263.	SO ₂ (г.)	-296.9	248.1	42.55	12.55	-5.65	39.87	-70.96	59.3	10.17	3.0	-1.35	9.53	298-1800
264.	SO ₂ Cl ₂ (ж.)	-389.1	217.2	—	—	—	131.8*	-93.0	51.9	—	—	—	31.5*	219—342
265.	SO ₂ Cl ₂ (г.)	-358.7	311.3	53.72	79.50	—	77.4	-85.74	74.4	12.84	19.0	—	18.51	298—500
266.	SO ₃ (г.)	-395.2	256.23	57.32	26.86	-13.05	50.63	-94.45	61.24	13.70	6.42	-3.12	12.1	298—1200
267.	SbCl ₃ (кр.)	-382.2	186.2	43.1	213.8	—	106.7	-91.34	44.5	10.3	51.1	—	25.5	273—346
268.	Sb ₂ O ₃ (кр.)	-700	123.0	79.91	71.55	—	101.25	-167.3	29.4	19.1	17.1	—	24.2	273—930
269.	Sb ₂ O ₅ (кр.)	-880	125.1	—	—	—	117.7	-210.32	29.9	—	—	—	28.13	298
270.	Sb ₂ S ₃ (черн.)	-160	166.6	101.3	55.20	—	117.75	-38.24	39.82	24.21	13.2	—	28.14	273—821
271.	SiCl ₄ (ж.)	-671.4	239.7	—	—	—	145.3*	-160.5	57.3	—	—	—	34.73 *	298—331
272.	SiF ₄ (г.)	-1548	281.6	91.46	13.26	-19.66	73.37	-37.0	67.3	21.86	3.17	-4.70	17.53	298—1000
273.	SiO ₂ (кварц-α)	-859.3	42.09	46.94	34.31	-11.3	44.48	-205.38	10.06	11.22	8.2	-2.7	10.62	298—848
274.	SiO ₂ (кварц-β)	—	—	60.29	8.12	—	—	—	—	14.41	1.94	—	—	848—2000
275.	SiO ₂ (тридимит-α)	-856.9	43.93	13.68	103.8	—	44.68	-204.8	10.5	3.27	24.8	—	10.67	298—390
276.	SiO ₂ (тридимит-β)	—	—	57.07	11.05	—	—	—	—	13.64	2.64	—	—	390—2000
277.	SiO ₂ (кristобалит-α)	-857.7	43.26	17.91	88.12	—	44.18	-205.0	10.34	4.28	21.06	—	10.56	298—500
278.	SiO ₂ (кristобалит-β)	—	—	60.25	8.24	—	—	—	—	14.40	1.97	—	—	500—2000
279.	SnCl ₂ (кр.)	-349.6	136.0	67.78	38.74	—	79.4	-83.60	32.5	16.2	9.26	—	18.96	298—520
280.	SnCl ₄ (ж.)	-544.9	258.5	—	—	—	165.2*	-130.23	61.8	—	—	—	39.5*	298—388
281.	SnO (кр.)	-286	56.74	39.96	14.64	—	44.31	-68.4	13.5	9.55	3.50	—	10.60	298—1273
282.	SnO ₂ (кр.)	-580.8	52.34	73.89	10.04	-21.59	52.59	-138.8	12.5	17.66	2.4	-5.16	12.57	273—1500
283.	SnS (кр.)	-101.8	77.0	35.69	31.30	3.77	49.25	-24.33	18.4	8.53	7.48	0.9	11.77	298—875
284.	SrSO ₄ (кр.)	-1444	121.7	91.2	55.65	—	107.8	-345.1	29.1	21.8	13.3	—	25.76	288—1500
285.	TeCl ₄ (кр.)	-323.0	217.5	—	—	—	138.5*	-77.2	52.0	—	—	—	33.2*	298—497
286.	TeO ₂ (кр.)	-325.5	73.7	57.95	28.74	—	66.48	-77.7	17.61	13.85	6.87	—	15.9	298—1000
287.	Th(OH) ₄ (кр.)	-1763.6	133.9	—	—	—	—	-421.5	32	—	—	—	—	—
288.	ThO ₂ (кр.)	-1231	65.24	66.27	12.05	-6.69	62.34	-294.2	15.59	15.84	2.88	-1.60	14.89	298—1800
289.	TiCl ₄ (ж.)	-800	249	—	—	—	156.9*	-191.2	59.6	—	—	—	37.5*	285—410
290.	TiCl ₄ (г.)	-759.8	352	106.5	1.0	-9.87	95.69	-181.6	84.13	25.45	0.24	-2.36	22.88	298—2000
291.	TiO ₂ (рутил)	-943.9	50.23	71.71	4.1	-14.64	56.44	-225.5	12.0	17.14	0.98	-3.50	13.49	298—1800
292.	TiO ₂ (анатаз)	—	49.90	72.01	4.52	-15.02	56.45	—	11.93	17.21	1.08	-3.59	13.49	298—1300
293.	TlCl (кр.)	-204.97	111.2	50.21	8.37	—	52.72	-49.0	26.57	12.0	2.0	—	12.6	298—700
294.	TlCl (г.)	-68.41	255.6	37.4	—	-1.05	36.23	-16.35	61.1	8.94	—	-0.25	8.65	298—2000
295.	Tl ₂ O (кр.)	-178	99.5	—	—	—	—	-42.54	23.78	—	—	—	—	—

* При температуре, указанной в графе «Температурный интервал»

№ по порядку	Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ Кдж/моль	S_{298}° дж/моль·град	Теплоемкость, дж/моль·град				$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ Ккал/моль	S_{298}° кал/моль·град	Теплоемкость, кал/моль·град				Температур- ный интер- вал, °К
				Коэффициенты уравнения			$C_{p,298}^{\circ}$			Коэффициенты уравнения			$C_{p,298}^{\circ}$	
				$C_p^{\circ} = \varphi(T)$						$C_p^{\circ} = \varphi(T)$				
				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$		
296.	UF ₄ (кр.)	-1854	151.2	—	—	—	117.6	-443.1	36.13	—	—	—	28.12	298
297.	UF ₆ (кр.)	-2163	227.8	—	—	—	166.75	-517.0	54.45	—	—	—	41.61	298
298.	UF ₆ (г.)	-2113	379.7	149.0	8.45	-19.37	129.7	-505.0	90.76	35.61	2.02	-4.63	31.0	298—1000
299.	UO ₂ (кр.)	-1084.5	77.95	80.33	6.78	-16.56	63.76	-259.1	18.63	19.20	1.61	-3.96	15.23	298—1500
300.	U ₃ O ₈ (кр.)	-3583.6	281.8	—	—	—	237.9*	-856.5	67.35	—	—	—	56.85*	373—593
301.	UO ₂ F ₂ (кр.)	-1637.6	135.6	—	—	—	103.2*	-391.4	32.4	—	—	—	24.66*	273—425
302.	UO ₂ (NO ₃) ₂ (кр.)	-1377	276.1	—	—	—	—	-392.0	66.0	—	—	—	—	—
303.	ZnCO ₃ (кр.)	-810.7	82.4	38.9	138.0	—	80.18	-193.76	19.7	9.3	33.0	—	19.16	293—573
304.	ZnO (кр.)	-349.0	43.5	48.99	5.10	-9.12	40.25	-83.4	10.4	11.71	1.22	-2.18	9.62	273—1573
305.	ZnS (кр.)	-201	57.7	50.88	5.19	-5.69	46.02	-48.0	13.8	12.16	1.14	-1.36	11.0	298—1200
306.	ZrSO ₄ (кр.)	-978.2	124.6	71.42	87.03	—	97.35	-233.80	29.8	17.07	20.8	—	23.27	298—1000
307.	ZrCl ₄ (кр.)	-982.0	186.1	133.6	—	-12.18	119.9	-234.7	44.48	31.92	—	-2.91	28.66	298—550
308.	ZrO ₂ -α	-1094	50.32	69.62	7.53	-14.06	56.04	-261.47	12.03	16.64	1.80	-3.36	13.4	298—1478

Органические соединения

№ по порядку	Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ Кдж/моль	S_{298}° дж/моль·град	Теплоемкость, дж/моль·град				$C_{p,298}^{\circ}$ дж/моль·град	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ Ккал/моль	S_{298}° кал/моль·град	Теплоемкость, кал/моль·град				$C_{p,298}^{\circ}$ кал/моль·град	Температур- ный интервал, °К
				Коэффициенты уравнения							Коэффициенты уравнения					
				$C_p^{\circ} = f(T)$							$C_p^{\circ} = f(T)$					
a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$d \cdot 10^9$	a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$d \cdot 10^9$									
1.	CH ₄ (г.) метан	-74.85	186.19	17.45	60.46	1.117	-7.20	35.79	-17.889	44.50	4.17	14.45	0.267	-1.722	8.55	298—1500
2.	C ₂ H ₂ (г.) ацетилен	226.75	200.8	23.46	85.77	-58.34	15.87	43.93	54.194	47.997	5.61	20.50	-13.94	3.79	10.50	298—1500
3.	C ₂ H ₄ (г.) этилен	52.28	219.4	4.196	154.59	-81.09	16.82	43.63	12.492	52.45	1.00	36.95	-19.38	4.02	10.43	298—1500
4.	C ₂ H ₆ (г.) этан	-84.67	229.5	4.49-1	182.26	-74.86	10.8	52.70	-202.36	54.85	1.07	43.56	-17.89	2.58	12.59	298—1500
5.	C ₃ H ₄ (г.) пропadiен	192.1	234.9	13.07	175.3	-71.17	—	58.99	45.92	56.14	3.12	41.90	-17.01	—	14.10	298—1000
6.	C ₃ H ₆ (г.) пропилен	20.41	226.9	3.305	235.86	-117.6	22.68	63.89	4.879	54.23	0.79	56.37	-28.11	5.42	15.27	298—1500
7.	C ₃ H ₈ (г.) пропан	-103.9	269.9	-4.80	307.3	-160.16	32.75	73.51	-248.20	64.51	-1.15	73.45	-38.28	7.83	17.57	298-1500
8.	C ₄ H ₆ (г.) 1,3-бутади- ен	111.9	278.7	-2.96	340.08	-223.7	56.53	79.54	26.74	66.62	-0.71	81.28	-53.46	13.51	19.01	298—1500
9.	C ₄ H ₈ (г.) 1 -бутилен	1.17	307.4	2.54	344.9	-191.28	41.66	89.33	0.28	73.47	0.607	82.44	-45.72	9.96	21.35	298—1500
10.	C ₄ H ₈ (г.) <i>цис</i> -2-бу- тилен	-5.70	300.8	-2.72	307.1	-111.3	—	78.91	-1.362	71.90	-0.65	73.40	-26.60	—	18.86	298—1000
11.	C ₄ H ₈ (г.) <i>транс</i> -2- бутилен	-10.06	296.5	8.38	307.54	-148.26	27.28	87.82	-2.40	70.86	2.00	73.50	-35.43	6.52	20.99	298—1500
12.	C ₄ H ₈ (г.) 2-метил- пропилен	-13.99	293.6	7.08	321.63	-166.07	33.50	89.12	-3.34	70.17	1.69	76.87	-39.69	8.01	21.30	298—1500
13.	<i>н</i> -C ₄ H ₁₀ (г.) <i>н</i> -бутан	-124.7	310.0	0.469	385.38	-198.88	39.97	97.78	-29.80	74.10	0.112	92.11	-47.53	9.55	23.37	298—1500
14.	<i>изо</i> -C ₄ H ₁₀ (г.) <i>изобу</i> - тан	-131.6	294.64	-6.8 1	409.64	-220.55	45.74	96.82	-31.45	70.42	-1.64	97.91	-52.71	10.93	23.14	298—1500
15.	C ₅ H ₁₀ (г.) циклопен- тан	-77.24	292.9	-54.39	545.8	-307.7	66.59	82.93	-18.46	70.00	-13.00	130.45	-73.54	15.92	19.82	298-1500
16.	C ₅ H ₁₀ (ж.) циклопен- тан	-105.9	204.1	—	—	—	—	126.73	-25.30	48.82	—	—	—	—	30.29	298
17.	<i>н</i> -C ₅ H ₁₂ (г.) <i>н</i> -пен- тан	-146.4	348.1	1.44	476.5	-250.4	51.24	122.6	-35.00	83.40	0.34	113.88	-59.85	12.25	29.30	298—1500
18.	C ₅ H ₁₂ (г.) 2-метилбутан	-154.5	343.0	-9.29	517.7	-292.9	64.78	120.6	-36.92	81.98	-2.22	123.74	-70.00	15.48	28.82	298—1500
19.	C ₅ H ₁₂ (ж.) 2-метил- бу тан	-179.3	260.4	—	—	—	—	164.9	-42.85	62.23	—	—	—	—	39.40	298
20.	C ₅ H ₁₂ (г.) 2,2-диме- тилпропан (неопен- тан)	-166.0	306.4	-15.10	548.6	-322.9	73.54	121.63	-39.67	73.23	-3.61	131.11	-77.18	17.58	29.07	298—1500
21.	C ₆ H ₆ (г.) бензол	82.93	269.2	-33.90	471.87	-298.34	70.84	81.67	19.82	64.34	-8.10	112.78	-71.31	16.93	19.52	298—1500
22.	C ₆ H ₆ (ж.) бензол	49.04	173.2	59.50	255.02	—	—	136.1	11.718	41.4	14.22	60.95	—	—	32.53	281—353
23.	C ₆ H ₁₂ (г.) циклогек- сан	123.1	298.2	-51.72	598.8	-230.0	—	106.3	-29.43	71.28	-12.36	143.11	-54.97	—	25.4	298—1000
24.	<i>н</i> -C ₆ H ₁₄ (г.) <i>н</i> -гексан	-167.19	386.8	3.08	565.8	-300.4	62.06	146.7	-39.96	92.45	0.737	135.23	-71.79	14.83	35.06	298—1500
25.	<i>н</i> -C ₆ H ₁₄ (ж.) <i>н</i> -гек- сан.	-198.8	296.0	—	—	—	—	195.0	-47.52	70.75	—	—	—	—	46.59	298
26.	C ₇ H ₈ (ж.) толуол	50.00	319.7	-33.88	557.0	-342.4	79.87	103.8	11.95	76.42	-8.10	133.14	-81.83	19.09	24.80	298-1500

* При температуре, указанной в графе «Температурный интервал»

№ по порядку	Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ КДж/моль	S_{298}° дж/моль·град	Теплоемкость, дж/моль·град				C_p° дж/моль·град	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ Ккал/моль	S_{298}° кал/моль·град	Теплоемкость, кал/моль·град				C_p° кал/моль·град	Температур- ный интервал, °К
				Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = f(T)$							Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = f(T)$					
				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$d \cdot 10^9$				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$d \cdot 10^9$		
27.	C_7H_8 (г.) толуол	8.08	219	—	—	—	—	166	1.93	52.48	—	—	—	—	39.67	298
28.	$n-C_7H_{16}$ (г.) n -гептан	-187.82	425.3	5.02	653.76	-348.7	72.32	170.8	-44.89	101.6	1.20	156.25	-83.35	17.29	40.8	298—1500
29.	$n-C_7H_{16}$ (ж.) n -гептан	-224.4	328.0	—	—	—	—	224.7	-53.63	78.4	—	—	—	—	53.70	298
30.	$o-C_8H_{10}$ (г.) o -ксилол	19.0	352.8	-14.81	591.1	-339.6	74.70	133.3	4.54	84.31	-3.54	141.28	-81.164	17.85	31.85	298—1500
31.	$o-C_8H_{10}$ (ж.) o -ксилол	-24.4	246.0	—	—	—	—	188.8	-5.841	58.80	—	—	—	—	44.9	298
32.	$m-C_8H_{10}$ (г.) m -ксилол	17.24	357.2	-27.38	620.9	-363.9	81.38	127.6	4.12	85.37	-6.54	148.39	-86.973	19.45	30.49	298—1500
33.	$m-C_8H_{10}$ (ж.) m -ксилол	-25.42	252.2	—	—	—	—	183.2	-6.075	60.27	—	—	—	—	43.8	298
34.	$p-C_8H_{10}$ (г.) p -ксилол	17.95	352.4	-25.92	609.7	-350.6	76.88	126.9	4.29	84.23	-6.20	145.72	-83.79	18.37	30.32	298—1500
35.	$p-C_8H_{10}$ (ж.) p -ксилол	-24.34	247.4	—	—	—	—	183.8	-5.817	59.12	—	—	—	—	43.9	298
36.	$n-C_8H_{18}$ (г.) n -октан	-208.4	463.7	6.91	741.9	-397.3	82.64	194.9	-49.82	110.9	1.65	177.32	-94.95	19.75	46.58	298—1500
37.	$C_{10}H_8$ (кр.) нафта- лин	75.44	167.4	—	—	—	—	165.7	18.03	40.0	—	—	—	—	39.6	298
38.	$C_{12}H_{10}$ (кр.) дифенил	96.65	206	—	—	—	—	195	23.10	49.2	—	—	—	—	46.6	298
39.	$C_{14}H_{10}$ (кр.) антра- цен	128.0	207.5	—	—	—	—	209	30.59	49.6	—	—	—	—	49.9	298
40.	$C_{14}H_{10}$ (кр.) фенап- трен	113	211.7	—	—	—	—	231	27.0	50.6	—	—	—	—	55.2	298
41.	CH_2O (г.) муравь- иный альдегид	-115.9	218.8	18.82	58.38	-15.61	—	35.34	-27.70	52.29	4.498	13.953	-3.73	—	8.45	298—1500
42.	CH_2O_2 (ж.) му- равьиная кислота	-422.8	129.0	—	—	—	—	99.0	-101.05	30.83	—	—	—	—	23.66	298
43.	CH_2O_2 (г.) муравь- иная кислота	-376.7	251.6	19.4	112.8	-47.5	—	48.7	-90.03	60.13	4.637	26.96	-11.35	—	11.64	298-1000
44.	CH_4O (ж.) метило- вый спирт	-238.7	126.7	—	—	—	—	81.6	-57.05	30.28	—	—	—	—	19.50	298
45.	CH_4O (г.) метило- вый спирт	-201.2	239.7	15.28	105.2	-31.04	—	43.9	-48.09	57.29	3.652	25.143	-7.42	—	10.49	298—1000
46.	$C_2H_2O_4$ (кр.) щавеле- вая кислота	-826.8	120.1	—	—	—	—	109	-197.6	28.70	—	—	—	—	26.05	298
47.	C_2H_4O (г.) уксусный альдегид	-166.0	264.2	13.00	153.5	-53.7	—	54.64	-39.67	63.15	3.11	36.69	-12.83	—	13.06	298—1000
48.	C_2H_4O (г.) окись этилена	-51.0	243.7	-9.60	232.1	-140.5	32.90	48.5	-12.19	58.25	-2.29	55.47	-33.58	7.86	11.59	298—1000
49.	$C_2H_4O_2$ (ж.) уксусная кислота	-484.9	159.8	—	—	—	—	123.4	-115.89	38.19	—	—	—	—	29.49	298
50.	$C_2H_4O_2$ (г.) уксусная кислота	-437.4	282.5	5.56	243.5	-151.9	36.8	66.5	-104.54	67.52	1.33	58.20	-36.30	8.80	15.89	298-1500
51.	C_2H_6O (ж.) этило- вый спирт	-277.6	160.7	—	—	—	—	111.4	-66.35	38.41	—	—	—	—	26.63	298
52.	C_2H_6O (г.) этиловый спирт	-235.3	282.0	19.07	212.7	-108.6	21.9	73.6	-56.24	67.40	4.56	50.84	-25.96	5.23	17.59	298-1500
53.	C_2H_6O (г.) димети- ловый эфир	-185.4	266.6	—	—	—	—	65.94	-44.31	63.72	—	—	—	—	15.76	298
54.	$C_2H_6O_2$ (ж.) эти- ленгликоль	-454.9	179.5	—	—	—	—	151	-108.7	42.90	—	—	—	—	36.1	298
55.	$C_2H_6O_2$ (г.) эти- ленгликоль	-397.9	323.5	—	—	—	—	—	-95.1	77.33	—	—	—	—	—	—
56.	C_3H_6O (ж.) ацетон	-247.7	200	—	—	—	—	125	-59.20	47.20	—	—	—	—	29.9	298
57.	C_3H_6O (г.) ацетон	-216.4	294.9	22.47	201.8	-63.5	—	74.9	-51.72	70.48	5.37	48.23	-15.18	—	17.9	298—1500
58.	$n-C_3H_8O$ (ж.) n -про- пиловый спирт	-306.6	192.9	—	—	—	—	148.6	-73.3	46.10	—	—	—	—	35.5	298
59.	$n-C_3H_8O$ (г.) n -про- пиловый спирт	-260.4	317.6	—	—	—	—	—	-62.23	75.9	—	—	—	—	—	—
60.	$изо-C_3H_8O$ (ж.) $изо$ - пропиловый спирт	-318.7	180	—	—	—	—	153.4	-76.17	43.0	—	—	—	—	36.7	298
61.	$изо-C_3H_8O$ (г.) $изо$ - пропиловый спирт	-275.4	306.3	—	—	—	—	—	-65.3	73.2	—	—	—	—	—	—
62.	$C_3H_8O_3$ (ж.) глице- рин	-659.4	207.9	—	—	—	—	223.0	-157.6	49.7	—	—	—	—	53.3	298
63.	$C_4H_4O_4$ (кр.) мале- иновая кислота	-787.8	159	—	—	—	—	137	-188.3	38.0	—	—	—	—	32.7	298
64.	$C_4H_4O_4$ (кр.) фума- ровая кислота	-811.0	166	—	—	—	—	142	-193.8	39.7	—	—	—	—	33.9	298
65.	$C_4H_8O_2$ (ж.) масля- ная кислота	-524.3	255	—	—	—	—	178	-125.3	61.0	—	—	—	—	42.5	298

№ по порядку	Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ Кдж/моль	S_{298}° дж/моль·град	Теплоемкость, дж/моль·град				C_p° дж/моль·град	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ Кккал/моль	S_{298}° кал/моль·град	Теплоемкость, кал/моль·град				C_p° кал/моль·град	Температур- ный интервал, °К
				Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = f(T)$							Коэффициенты уравнения $C_p^{\circ} = f(T)$					
				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$d \cdot 10^9$				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$d \cdot 10^9$		
66.	C ₄ H ₈ O ₂ (ж.) уксус- ноэтиловый эфир	-469.5	259	—	—	—	—	170	-112.2	61.9	—	—	—	—	40.6	298
67.	C ₄ H ₈ O ₂ (ж.) 1,4- диоксан	-400.8	196.6	—	—	—	—	152.9	-95.8	47.0	—	—	—	—	36.5	298
68.	C ₅ H ₁₀ O (ж.) цикло- пентанол	-300.2	206	—	—	—	—	184	-71.7	49.2	—	—	—	—	44.0	298
69.	n-C ₅ H ₁₂ O (ж.) n-амиловый спирт	-360.1	254.8	—	—	—	—	209.2	-86.1	60.9	—	—	—	—	50.0	298
70.	n-C ₅ H ₁₂ O (г.) n-амиловый спирт	-307.2	381.6	—	—	—	—	—	-73.42	91.2	—	—	—	—	—	—
71.	C ₆ H ₆ O (кр.) фенол	-162.8	142	—	—	—	—	134.7	-38.9	33.9	—	—	—	—	32.2	298
72.	C ₆ H ₆ O ₂ (кр.) гидро- хинон	-363.0	—	—	—	—	—	142	-86.8	—	—	—	—	—	33.9	298
73.	C ₆ H ₄ O ₂ (кр.) хинон	-186.8	—	—	—	—	—	132	-44.6	—	—	—	—	—	31.6	298
74.	C ₇ H ₆ O ₂ (кр.) бен- зойная кислота	-385.2	167.6	—	—	—	—	146.8	-92.1	40.1	—	—	—	—	35.1	298
75.	C ₇ H ₈ O (ж.) бензило- вый спирт	-161.0	216.7	—	—	—	—	217.8	-38.5	51.8	—	—	—	—	52.1	298
76.	C ₈ H ₄ O ₃ (кр.) ангид- рид фталевой кис- лоты	-460.4	179.5	—	—	—	—	161.8	-110.0	42.9	—	—	—	—	38.7	298
77.	C ₈ H ₆ O ₄ (кр.) фталев- ая кислота	-781.9	207.9	—	—	—	—	188.2	-186.9	49.7	—	—	—	—	45.0	298
78.	C ₁₂ H ₁₀ O ₄ (кр.) хип- гидрон	(-581.6)	—	—	—	—	—	—	(-139)	—	—	—	—	—	—	—
79.	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₂ (кр.) саха- роза	-2221	360	—	—	—	—	425	-530.8	86.0	—	—	—	—	101.6	298
80.	CH ₃ F (г.) фтори- стый метил	-247	222.8	9.75	97.3	-29.10	—	37.40	-59.0	53.2	2.33	23.30	-6.96	—	8.94	298—1500
81.	CH ₃ Cl (г.) хлори- стый метил	-82.0	233.5	15.57	92.74	-28.31	—	40.71	-19.6	55.8	3.72	22.20	-6.77	—	9.73	298—1500
82.	CH ₃ Br (г.) бромн- ый метил	-35.0	245.8	18.53	89.40	-27.28	—	42.4	-8.5	58.8	4.43	21.37	-6.52	—	10.13	298-1500
83.	CH ₃ I (ж.) йодистый метил	-8.4	162.7	—	—	—	—	127.2	-2.0	38.9	—	—	—	—	30.4	298
84.	CH ₃ I (г.) йодистый метил	20.5	253.0	19.67	92.67	-32.28	—	44.1	4.90	60.5	4.70	22.10	-7.72	—	10.5	298—1000
85.	CH ₂ F ₂ (г.) дифтор- метан	-441.6	246.0	11.39	118.2	-46.0	—	43.0	-105.5	58.8	2.72	28.20	-11.0	—	10.3	298—1000
86.	CH ₂ Cl ₂ (ж.) дихлор- метан	-117.1	178.6	—	—	—	—	100.0	-28.0	42.7	—	—	—	—	23.9	298
87.	CH ₂ Cl ₂ (г.) днхлор- метан	-87.9	270.2	16.10	114.4	-98.60	25.2	51.1	-21.0	61.6	3.85	34.50	-23.6	6.02	12.2	298—1000
88.	CHF ₃ (г.) трифтор- метан	-680.3	259.5	18.80	127.9	-55.78	—	51.09	-162.6	62.0	4.49	30.60	-13.3	—	12.2	298—1000
89.	CHCl ₃ (ж.) три- хлорметан (хлоро- форм)	-131.8	202.9	—	—	—	—	116.3	-31.5	48.5	—	—	—	—	27.8	298
90.	CHCl ₃ (г.) три- хлорметан (хлоро- форм)	-100.4	295.6	81.38	16.0	-18.7*	—	65.7	-24.0	70.6	19.45	3.82	-4.47*	—	15.7	298—1000
91.	CF ₄ (г.) тетрафтор- метан (четырёхфто- ристый углерод)	-908	262.0	85.67	15.9	-26.3*	—	61.2	-217.0	62.6	20.48	3.80	-6.29*	—	14.6	298—1000
92.	CCl ₄ (ж.) тетрах- лорметан (четырёх- хлористый углерод)	-139.3	214.4	—	—	—	—	131.7	-33.3	51.2	—	—	—	—	31.5	298
93.	CCl ₄ (г.) тетрахлор- метан (четырёх- хлористый угле- род)	-106.7	309.7	97.65	9.62	-1506*	—	83.4	-25.5	74.0	23.34	2.30	-3.60*	—	19.9	298—1000
94.	C ₂ H ₅ F (г.) фтори- стый этил	-297	364.8	8.39	190.2	-67.83	—	58.6	-71.0	87.2	2.01	45.46	-16.2	—	14.0	298-600
№	Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ Кдж/моль	S_{298}° дж/моль·град	Теплоемкость, дж/моль·град				дж/моль·град	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ Кккал/моль	S_{298}° кал/моль·град	Теплоемкость, кал/моль·град				кал/моль·град	Температур- ный интервал,

* Эта величина представляет собой коэффициент $c' \cdot 10^{-5}$ уравнения $C_p^0 = a + bT + \frac{c'}{T^2}$.

				Коэффициенты уравнения							Коэффициенты уравнения					°K
				$C_p^o = f(T)$							$C_p^o = f(T)$					
				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$d \cdot 10^9$				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$d \cdot 10^9$		
95.	C ₂ H ₅ Cl (г.) хлористый этил	-105.0	274.8	13.07	188.5	-71.94	—	62.3	-25.1	65.7	3.12	45.05	-17.2	—	14.9	298—700
96.	C ₆ H ₅ F (ж.) фторбензол	-145.4	205.9	—	—	—	—	146.4	-34.8	49.2	—	—	—	—	35.0	298
97.	C ₆ H ₅ F (г.) фторбензол	-109.7	323.5	-34.2	532.0	-375.8	98.0	94.4	-26.2	77.3	-8.17	127.2	-89.8	23.4	22.6	298—1500
98.	C ₆ H ₅ Cl (ж.) хлорбензол	10.65	194.1	—	—	—	—	150.1	2.55	46.4	—	—	—	—	35.9	298
99.	C ₆ H ₅ Cl (г.) хлорбензол	52.13	313.2	-33.9	558.0	-445.2	139.4	97.1	12.46	74.86	-8.10	133.4	-106.4	33.3	23.2	298—1000
100.	C ₇ H ₅ F ₃ (ж.) фенилтрифторметан	-618.6	271.5	—	—	—	—	188.4	-147.8	64.9	—	—	—	—	45.0	298
101.	C ₇ H ₅ F ₃ (г.) фенилтрифторметан	-581.0	372.6	-33.4	681.3	-490.5	129.0	130.4	-138.9	89.1	-7.98	162.8	-117.2	30.8	31.2	298—1500
102.	CH ₅ N (г.) метиламин	-28.03	241.6	16.34	130.6	-38.45	—	51.7	-6.70	57.74	3.91	32.21	-9.19	—	12.36	298—1500
103.	CH ₂ N ₂ (г.) диазометан	192	238.7	54.02	31.5	-1316*	—	48.85	45.9	57.05	12.91	7.53	-3.15 *	—	11.68	298—1000
104.	CH ₆ N ₂ (ж.) метилгидразин	—	165.9	—	—	—	—	134.9	—	39.65	—	—	—	—	32.2	298
105.	CH ₆ N ₂ (г.) метилгидразин	—	278.7	25.30	179.0	-56.4	—	71.13	—	66.6	6.05	42.78	-13.48	—	17.00	298—1500
106.	C ₂ H ₇ N (г.) диметиламин	-27.61	273.1	-3.10	283.1	-152.2	32.0	69.04	-6.60	65.27	-0.74	67.66	-36.38	7.65	16.50	298—1500
107.	C ₃ H ₉ N (г.) триметиламин	-46.02	288.8	-11.95	414.2	-245.8	56.8	91.76	-11.00	69.02	-2.86	98.99	-58.75	13.58	21.93	298—1500
108.	C ₅ H ₅ N (ж.) пиридин	99.95	177.9	—	—	—	—	132.7	23.89	42.52	—	—	—	—	31.72	298
109.	C ₅ H ₅ N (г.) пиридин	140.2	282.8	-38.60	479.5	-326.6	83.1	78.12	33.5	67.59	-9.23	114.6	-78.06	19.86	18.67	298—1500
110.	C ₆ H ₇ N (ж.) анилин	29.7	192	—	—	—	—	191	7.1	45.9	—	—	—	—	45.6	298
111.	C ₆ H ₇ N (г.) анилин	82.4	301	—	—	—	—	—	19.7	71.9	—	—	—	—	—	—
112.	CH ₄ ON ₂ (кр.) мочевины	-333.1	104.6	—	—	—	—	93.14	-79.6	25.0	—	—	—	—	22.26	298
113.	C ₂ H ₅ O ₂ N (кр.) аминокислота (гликоколь)	-524.9	109.2	—	—	—	—	100.3	-125.4	26.1	—	—	—	—	24.0	298
114.	C ₆ H ₅ O ₂ N (ж.) нитробензол	11.2	224.3	—	—	—	—	187.3	2.7	53.6	—	—	—	—	44.8	298

* Эта величина представляет собой коэффициент $c' \cdot 10^{-5}$ уравнения $C_p^0 = a + bT + \frac{c'}{T^2}$.

2. Теплота сгорания органических соединений в стандартных условиях

Конечные продукты сгорания: CO₂ (г), H₂O (ж), N₂ (г), SO₂ (г). В соединениях, содержащих галогены, конечными продуктами, помимо указанных, являются галогеноводороды.

Соединения	ΔH^0_{298}	
	кДж/моль	ккал/моль
Углеводороды		
CH ₄ (г) метан	-890.31	-212.79
C ₂ H ₂ (г) ацетилен	-1299.63	-310.62
C ₂ H ₄ (г) этилен	-1410.97	-337.23
C ₂ H ₆ (г) этан	-1559.88	-372.82
C ₃ H ₆ (г) пропилен	-2058.53	-492.0
C ₃ H ₈ (г) пропан	-2220.03	-530.6
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀ (г) <i>n</i> -бутан	-2878.38	-687.95
<i>изо</i> -C ₄ H ₁₀ (г) <i>изо</i> -бутан	-2871.69	-689.35
C ₅ H ₁₂ (г) пентан	-3536.15	-845.16
C ₆ H ₆ (г) бензол	-3301.59	-789.10
C ₆ H ₆ (ж) бензол	-3267.70	-781.0
C ₆ H ₁₂ (ж) циклогексан	-3919.91	-936.88
C ₇ H ₈ (ж) толуол	-3910.28	-934.58
C ₈ H ₁₀ (ж) <i>n</i> -ксилол	-4552.86	-1088.16
C ₁₀ H ₈ (кр) нафталин	-5156.78	-1232.5
C ₁₄ H ₁₀ (кр) фенантрин	-7049.87	-1684.98
Кислородсодержащие соединения		
CH ₃ O (ж) метиловый спирт	-726.64	-173.67
C ₂ H ₅ O (ж) этиловый спирт	-1366.99	-326.70
C ₂ H ₆ O ₂ (ж) гликоль	-1192.86	-285.1
C ₃ H ₈ O ₃ (ж) глицерин	-1664.40	-397.8
C ₆ H ₆ O (кр) фенол	-3063.52	-732.2
CH ₂ O (г) формальдегид	-563.58	-134.7
C ₂ H ₄ O (г) ацетальдегид	-1192.44	-285.0
C ₃ H ₆ O (ж) ацетон	-1789.79	-427.77
C ₄ H ₈ O ₂ (ж) этилацетат	-2254.21	-538.77
C ₄ H ₁₀ O (ж) диэтиловый эфир	-2730.90	-652.7
C ₂ H ₂ O ₂ (ж) муравьиная кислота	-256.48	-61.3
C ₂ H ₄ O ₂ (ж) уксусная кислота	-873.79	-208.84
C ₂ H ₂ O ₄ (кр) щавелевая кислота	-246.02	-58.8
C ₇ H ₆ O ₂ (кр) бензойная кислота	-3227.54	-771.4
C ₁₈ H ₃₆ O ₂ (кр) стеариновая кислота	-1127.46	-269.72
C ₆ H ₁₂ O ₆ (кр) глюкоза	-2815.8	-673
C ₁₀ H ₁₆ O (кр) камфора	-5904	-1411
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (кр) сахароза	-5648	-1350
Галогенсодержащие соединения		
CCl ₄ (ж) четыреххлористый углерод	-156.1	-37.3
CHCl ₃ (ж) хлороформ	-373.2	-98.2
CH ₃ Cl (г) хлористый метил	-689.1	-164.7
C ₆ H ₅ Cl (ж) хлорбензол	-3140.9	-750.7
Серусодержащие соединения		
COS (г) сероокись углерода	-553.1	-132.2
CS ₂ (ж) сероуглерод	-1075	-257
Азотсодержащие соединения		
CH ₄ ON ₂ (кр) мочевины	-634.3	-151.1
C ₂ N ₂ (г) дициан	-1087.8	-260.0
C ₃ H ₅ O ₃ N ₃ (ж) нитроглицерин	-1541.4	-368.4
C ₅ H ₅ N (ж) пиридин	-2755.2	-658.5
C ₆ H ₃ O ₆ N ₃ (кр) <i>симм</i> -тринитробензол	-2778.2	-664.0
<i>несимм</i> -тринитробензол	-2839.3	-678.6
C ₆ H ₃ O ₇ N ₃ (кр.) пикриновая кислота	-2560.2	-611.9
C ₆ H ₄ O ₄ N ₂ (кр) <i>о</i> -динитробензол	-2944.3	-703.7
<i>м</i> -динитробензол	-2917.1	-697.2
<i>п</i> -динитробензол	-2910.4	-695.6
C ₆ H ₅ O ₂ N (ж) нитробензол	-3091.2	-738.9
C ₆ H ₅ O ₃ N (кр) <i>п</i> -нитрофенол	-2884	-689.3
C ₆ H ₇ N (ж) анилин	-3396.2	-811.7

3. Эквивалентная электропроводность разбавленных водных растворов при 25 °С

$$\lambda_c = \lambda^*(1 - a\sqrt{c} + bc)$$

λ_c – эквивалентная электропроводность при концентрации c , моль/л. Коэффициенты λ^* , a , b справедливы в областях концентраций 0.001-0.1 моль/л.

Эквивалентная электропроводность λ^* в таблице выражена в Ом⁻¹·г·экв⁻¹·см². Для пересчета в Ом⁻¹·г·экв⁻¹·м² нужно табличные величины умножить на 10⁻⁴.

Электролит	λ^*	a	b	Электролит	λ^*	a	b
AgNO ₃	133.3	0.68	0.35	KBr	151.7	0.62	0.62
1/2 Ag ₂ SO ₄	142	1.30	-3.5	KCOOCH ₃	115.4	0.75	1.3
1/3 AlBr ₃	139	1.64	2.2	KCl	149.8	0.63	0.64
1/3 AlCl ₃	137.6	1.65	2.0	1/3 K ₃ [Fe(CN) ₆]	167.8	1.56	1.8
1/2 Ba(COOCH ₃) ₂	104.2	1.59	1.7	1/4 K ₄ [Fe(CN) ₆]	169	2.48	3.6
1/2 BaCl ₂	139.5	1.28	1.74	KI	150.8	0.63	0.62
1/2 Ba(NO ₃) ₂	132	1.34	1.2	KNO ₃	144.5	0.64	0.36
1/2 CaCl ₂	135.6	1.3	1.8	KOH	271	0.45	0.4
1/2 CdCl ₂	104	1.65	0.9	LiCl	115	0.75	0.78
1/2 CdSO ₄	105	2.89	3.7	LiI	117.7	0.74	0.8
1/2 CoCl ₂	124.5	1.37	1.2	LiNO ₃	111	0.77	0.45
1/2 Co(NO ₃) ₂	122.4	1.39	2.0	LiOH	236.5	0.48	0.5
CsCl	154.6	0.62	-0.7	1/2 MgBr ₂	129	1.34	2.2
CsOH	271	0.45	0.5	1/2 MnCl ₂	126	1.36	1.6
1/2 CuCl ₂	131	1.33	1.5	NH ₄ Cl	150.5	0.63	0.49
1/2 CuSO ₄	113	2.79	3.3	NH ₄ SCN	140.8	0.65	0.5
1/2 FeCl ₂	137	1.34	1.05	NaBr	126	0.70	0.5
HBr	429.4	0.37	0.35	1/2 Na ₂ CO ₃	124.1	1.47	1.6
HSCN	404	0.38	0.37	NaCOOCH ₃	91.1	0.89	0.34
NaHCO ₃	96	0.85	0.6	NaCl	126.5	0.70	0.74
NaOH	246.5	0.47	0.3	NaClO ₃	115	0.75	0.6
NaSCN	110.5	0.77	0.75	NaClO ₄	110	0.77	0.6
1/2 Na ₂ SO ₄	129	1.39	1.50	NaF	106	0.79	0.6
1/2 NiCl ₂	123.3	1.37	1.7	NaI	127	0.70	0.80
1/2 NiSO ₄	100	2.7	1.6	1/2 Sr(NO ₃) ₂	131.8	1.34	1.5
1/2 PbCl ₂	145	1.26	-7	TlCl	150.3	0.63	-1.3
RbBr	148	0.63	0.2	TlClO ₃	137.6	0.65	0.45
RbCl	153	0.62	0.7	TlOH	276.1	0.45	0.45
RbOH	272	0.45	0.5	1/3 YCl ₃	136	1.67	3.5
1/3 SmCl ₃	139.8	1.64	3.0	1/2 ZnBr ₂	159	1.23	0.7
1/2 SrCl ₂	136	1.30	1.74	1/2 Zn(COOCH ₃) ₂	88	1.77	1.2
HCl	426	0.37	0.38	1/2 ZnCl ₂	130	1.48	2.3
HClO ₄	417	0.36	0.4	1/2 ZnSO ₄	105	2.90	4.2
HI	428	0.37	0.42	(CH ₃) ₄ NI	118.6	0.47	0.35
HIO ₃	391.2	0.38	-4.7	(C ₂ H ₅) ₄ NI	108	0.78	—
HNO ₃	420	0.37	0.36	(C ₃ H ₇) ₄ NI	100	0.83	—

4. Предельная эквивалентная электропроводность ионов при бесконечном разведении при 25 °С и температурный коэффициент электропроводности

$$\lambda_{0_t} = \lambda_{0_{25}} [1 + \alpha(t - 25)]$$

$$\alpha = \frac{1}{\lambda_{0_{25}}} \left(\frac{d\lambda}{dt} \right)$$

Эквивалентная электропроводность λ_0 в таблице выражена в в Ом⁻¹·г·экв⁻¹·см². Для пересчета в Ом⁻¹·г·экв⁻¹·м² нужно табличные величины умножить на 10⁻⁴.

Катион	λ_0	α	Катион	λ_0	α
Ag ⁺	61.9	0.0183	1/2 Mg ²⁺	53.0	0.0197
1/3 Al ³⁺	63	0.021	1/2 Mn ²⁺	53.5	0.025
1/2 Ba ²⁺	63.6	0.0193	NH ₄ ⁺	73.7	0.0177
1/2 Be ²⁺	45	—	Na ⁺	50.1	0.0188
1/2 Ca ²⁺	59.5	0.018	1/3 Nd ³⁺	69.4	—
1/2 Cd ²⁺	54	0.020	1/2 Ni ²⁺	54	—
1/3 Ce ³⁺	69.6	—	1/2 Pb ²⁺	70	0.0178
1/2 Co ²⁺	49	—	1/3 Pr ³⁺	69.5	—
1/3 Cr ³⁺	67	—	1/2 Ra ²⁺	66.8	0.0188
Cs ⁺	77.3	0.0172	Rb ⁺	77.8	0.0189
1/2 Cu ²⁺	55	0.024	1/3 Sm ³⁺	68.5	—
1/2 Fe ²⁺	53.5	0.024	1/2 Sr ²⁺	59.5	0.0195
1/3 Fe ³⁺	68	—	Tl ⁺	74.7	0.0176
H ⁺	349.8	0.0142	1/2 Zn ²⁺	54	0.0185
1/2 Hg ²⁺	63.6	—	(CH ₃) ₄ N ⁺	44.9	—
1/2 Hg ₂ ²⁺	68.6	—	(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺	32.7	—
K ⁺	73.5	0.0173	(C ₃ H ₇) ₄ N ⁺	23.4	—
1/3 La ³⁺	69.6	0.015	(C ₄ H ₉) ₄ N ⁺	19.1	—
Li ⁺	38.6	0.0189	(C ₅ H ₁₁) ₄ N ⁺	17.1	—

Анион	λ_0	α	Анион	λ_0	α
Br ⁻	78.14	0.0191	NO ₂ ⁻	71.4	0.0248
BrO ₃ ⁻	55.4	—	NO ₃ ⁻	71.4	0.0192
Cl ⁻	76.35	0.0202	OH ⁻	197.6	0.018
ClO ₃ ⁻	64.6	0.0212	1/2 S ²⁻	535(18°C)	—
ClO ₄ ⁻	67.3	0.019	SCN ⁻	66	—
1/2 CO ₃ ²⁻	69.3	0.0192	1/2 SO ₃ ²⁻	72	—
1/2 CrO ₄ ²⁻	83	0.021	1/2 SO ₄ ²⁻	80.0	0.0206
F ⁻	55.4	0.022	1/2 S ₂ O ₄ ²⁻	66.5	—
1/3 Fe(CN) ₆ ³⁻	99.1	—	1/2 WO ₄ ²⁻	69.4	0.020
1/4 Fe(CN) ₆ ⁴⁻	111	—	HCOO ⁻	54.6	—
HCO ₃ ⁻	44.5	—	CH ₃ COO ⁻	40.9	0.0206
H ₂ PO ₄ ⁻	36	—	CH ₂ ClCOO ⁻	39.8	—
HSO ₄ ⁻	52	—	CH ₂ CNCOO ⁻	41.8	—
I ⁻	76.85	0.020	C ₂ H ₅ COO ⁻	35.8	—
IO ₃ ⁻	40.8	0.024	C ₂ HO ₄ ⁻	40.2	—
IO ₄ ⁻	54.5	0.0144	(CH ₃) ₂ CHCOO ⁻	34.2	—
MnO ₄ ⁻	61.3	0.0224	C ₆ H ₅ COO ⁻	32.3	—

Литература

1. Гамеева О.С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1980, 191 С.
2. Еремин В.В., Каргов С.И., Кузьменко Н.Е. Задачи по физической химии. Часть II. Химическая кинетика. Электрохимия. – М: МГУ, 1999, 91 С.
3. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1965, 257 С.
4. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. – М.: Высшая школа, 1970, 474 С.
5. Климов И.И., Филько А.И. Сборник вопросов и задач по физической химии и коллоидной химии. – М.: Просвещение, 1983, 176 С.
6. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. 2500 задач по химии с решениями. – М.: «ОНИКС 21 век», «Мир и образование», 2003, 640 С.
7. Химия. Программа, методические указания и контрольные задания. – М.: Высшая школа, 1976, 115 С.

Содержание

От составителей.....	Ошибка! Закладка не определена.
ГЛАВА I. Агрегатные состояния.....	3
ГЛАВА II. Химическая термодинамика	11
ГЛАВА III. Химическое равновесие	34
ГЛАВА IV. Фазовые равновесия	49
ГЛАВА V. Химическая кинетика	55
ГЛАВА VI. Растворы	77
ГЛАВА VII. Электрохимия	95
Ответы	119
Приложение	134
1. Термодинамические величины для простых веществ, соединений и ионов в водных растворах и жидком аммиаке.....	134
2. Теплота сгорания органических соединений в стандартных условиях	143
3. Эквивалентная электропроводность разбавленных водных растворов при 25 °С.....	144
4. Предельная эквивалентная электропроводность ионов при бесконечном разведении при 25 °С и температурный коэффициент электропроводности	145
Литература	146

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Методические указания для выполнения лабораторных работ по дисциплине

**Термодинамика и фазовые равновесия в
наноразмерных системах**

Часть 1.

Направление подготовки: 28.03.02 Наноинженерия

**Ставрополь
2026**

Лабораторный практикум предназначен для студентов изучающих химическую термодинамику, фазовые равновесия, кинетику и другие разделы физической химии. При его подготовке учтено возрастание требований к взаимосвязи между теоретической и экспериментальной подготовкой студентов, а также предусмотрено соответствие и интеграция с общетеоретическими химическими дисциплинами.

Лабораторный практикум должен дать студенту правильное понимание взаимосвязи между теорией и практикой эксперимента, закрепить теоретические знания и привить навыки в научной работе с использованием современного оборудования.

Физическая химия – это наука, изучающая при помощи теоретических и экспериментальных физических методов сущность химических явлений.

Изучение физической химии расширяет знания об окружающем нас мире, позволяет более глубоко понять общетеоретические основы неорганической, органической и биологической химии, а также физиологии животных и растений. Физико-химические методы исследования широко используются в биологии, геологии, медицине и других отраслях знаний. Современные производственные процессы по получению новых веществ и рациональному использованию и выбору наиболее правильных параметров неразрывно связаны с физической химией.

Основными задачами курса являются:

1. Изучение основных разделов физической химии для более глубокого понимания не только теоретических основ химических дисциплин, но и использования полученных знаний для доказательства материальности и познаваемости мира.

2. Ознакомиться с физико-химическими методами исследования.

3. Научиться анализировать и обобщать изученный материал. Уметь графически представить результаты опыта, приобрести навыки работы со справочной литературой, овладеть современной символикой и терминологией.

Эффективность освоения этой учебной дисциплины в значительной мере зависит от содержания и постановки лабораторного практикума.

Для выполнения каждой лабораторной работы необходимо:

1) ознакомиться по учебнику с тем разделом физической химии, к которому относится данная работа;

2) внимательно прочитать и понять содержание теоретического введения к выполняемой работе; в нем рассматриваются основные закономерности физико-химических процессов, а также формулируется цель работы, которую необходимо отчетливо представлять, чтобы сознательно выполнить экспериментальную работу;

3) ознакомиться со схемой и описанием прибора;

4) выполнить опыт;

- 5) составить отчет о работе;
- 6) ответить на контрольные вопросы.

Составление отчета

По окончании работы составляется отчет. В отчете указать номер работы, ее название и дату выполнения, затем написать порядок выполнения работы, основные уравнения и формулы, по которым выполняются соответствующие расчеты. Полученные данные опыта и результаты расчетов занести в таблицу.

При выполнении некоторых лабораторных работ требуется составить график или сделать вычисления на основании графиков. Для графиков, как правило, следует выбирать более крупные масштабы, на осях координат указывать единицы измерения.

Обычно, данные опыта не укладываются на кривую, выражающую функциональную зависимость между величинами, а имеют "разброс", что объясняется ошибками опыта. В этом случае кривую проводят так, чтобы все полученные точки (данные эксперимента) ложились равномерно по обе стороны кривой.

РАБОТА №1

Определение теплоты гидратации сульфата меди

Растворение соли, как и других веществ, сопровождается выделением или поглощением теплоты. Изучением тепловых эффектов занимается термохимия. В основе термохимии лежит закон Гесса (1840 г.), согласно которому тепловой эффект реакции зависит от природы и термодинамического состояния, исходных веществ и продуктов реакции и не зависит от пути протекания процесса.

При помощи закона Гесса можно рассчитать тепловые эффекты тех реакций которые нельзя, определить экспериментально в калориметре. Так, на основании закона Гесса можно рассчитать теплоту гидратации соли, если известны теплоты растворения безводной соли и кристаллогидрата:

$$\Delta H_{\text{гидр}} = \Delta H(\text{CuSO}_4) - \Delta H(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}).$$

Теплотой растворения называется количество теплоты, поглощающейся или выделяющейся при растворении одного моль вещества в таком объеме растворителя, дальнейшее прибавление которого не сопровождается заметным изменением теплового эффекта.

При растворении соли в воде протекают одновременно два процесса:

1. Разрушение кристаллической решетки вещества и диссоциация молекул на ионы, при этом происходит поглощение теплоты в количестве равном $\Delta H_{\text{дис}}$.

2. Гидратация ионов, при этом происходит выделение количества теплоты, равного $\Delta H_{\text{гидр}}$

Теплота растворения любой соли равна сумме тепловых эффектов этих двух процессов:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_{\text{дис}} + \Delta H_{\text{гидр}}.$$

Цель работы

Определение теплоты гидратации CuSO_4 калориметрическим методом.

Установка

Для определения теплоты растворения соли используется калориметр с изотермической оболочкой (рис. 4).

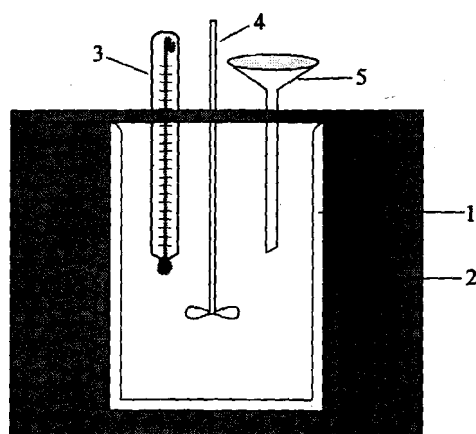


Рис. 4

1 - стеклянный сосуд; 2 - изотермическая оболочка; 3 - термометр Бекмана; 4 - механическая мешалка; 5 - воронка.

Стеклянный сосуд 1 вставлен в изотермическую оболочку 2 с малой теплопроводимостью. Для энергичного перемешивания используют мешалку 4, приводимую в движение электрическим мотором. Изменение температуры, определяют дифференциальным термометром Бекмана.

Выполнение работы

1. Приготовить навески солей KNO_3 , CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$.
2. Определить изменение температуры при растворении KNO_3 :
 - а) в стакан 1 налить 300 мл дистиллированной H_2O ;
 - б) в течение 5 минут (через каждые 0,5 мин) измерять температуру воды при непрерывном перемешивании;
 - в) не прерывая перемешивания, через воронку 5 всыпать навеску соли и измерять температуру в течение 5 мин с тем же интервалом измерения;
 - г) результаты измерений занести в таблицу.

Система	Время τ , мин									
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
H_2O										
Р-р KNO_3										
H_2O										
Р-р CuSO_4										
H_2O										
Р-р $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$										

3. Аналогично определить изменение температуры при растворении CuSO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. Результаты измерений занести в таблицу.

Вычисления

1. Построить график зависимости температуры от времени для всех растворов.

2. По графику зависимости (рис. 5) определить изменение температуры Δt для всех трех солей.

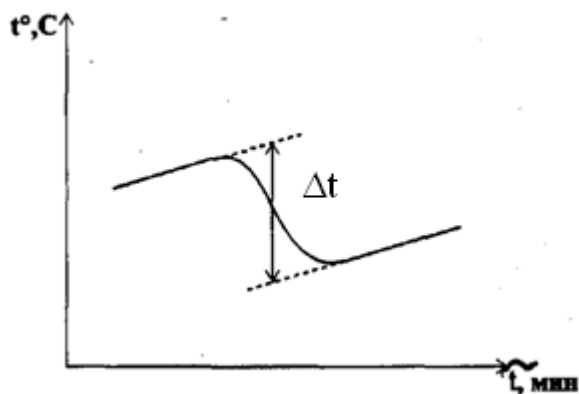


Рис. 5

3. По Δt (KNO_3) рассчитать постоянную калориметра

$$k = \frac{n(\text{KNO}_3) \cdot \Delta H(\text{KNO}_3)}{\Delta t},$$

где n (KNO_3) - количество вещества KNO_3 , ΔH (KNO_3) - теплота растворения соли (см. любой химический справочник).

4. Рассчитать теплоты растворения $\Delta H(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})$, $\Delta H(\text{CuSO}_4)$.

$$\Delta H(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}) = \frac{k \Delta t}{n(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})};$$

$$\Delta H(\text{CuSO}_4) = \frac{k \Delta t}{n(\text{CuSO}_4)}.$$

5. По известным теплотам растворения $\Delta H(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O})$, $\Delta H(\text{CuSO}_4)$ найти теплоту гидратации $\Delta H_{\text{гидр}}(\text{CuSO}_4)$.

$$\Delta H_{\text{гидр}}(\text{CuSO}_4) = \Delta H(\text{CuSO}_4) - \Delta H(\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}).$$

Контрольные вопросы

1. Закон Гесса.
2. Какие процессы происходят при растворении солей? Что называется теплотой растворения?
3. Как можно определить теплоту гидратации?
4. Что такое постоянная калориметра? Как ее находят?

РАБОТА №2

Определение теплоты нейтрализации

Теплота нейтрализации – это количество теплоты, выделяющейся при нейтрализации 1 моль эквивалента основания 1 моль эквивалента кислоты.

Теплота нейтрализации сильной кислоты сильным основанием является постоянной величиной.

Теплота нейтрализации слабой кислоты слабым или сильным основанием меньше по величине, так как часть теплоты расходуется на диссоциацию слабого эквивалента.

Цель работы

Определении теплоты нейтрализации щелочи соляной кислотой.

Выполнение работы

1. Определяют постоянную калориметра. Для этого в стакан наливают 400 мл дистиллированной воды. При помощи термометра Бекмана в течение 5 мин через 0,5 мин определяют температуру. Затем высыплют 5-7 г KNO_3 и в течение 5 мин через 0,5 мин определяют температуру раствора. Строят графическую зависимость температуры системы от времени.

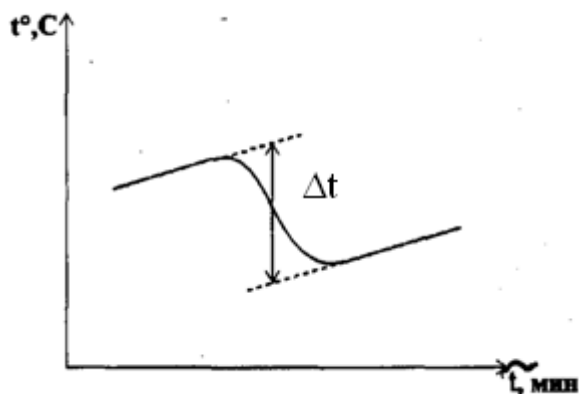


Рис.6

Через середину периода растворения проводят прямую, определяющую Δt . Постоянную калориметра рассчитывают по формуле:

$$k = \frac{n(KNO_3) \cdot \Delta H(KNO_3)}{\Delta t}$$

где $n(KNO_3)$ - количество вещества KNO_3 (моль), $\Delta H(KNO_3)$ - теплота растворения соли KNO_3 (кДж/моль), Δt – изменение температуры.

2. Определяют теплоту разбавления HCl .

Для этого в стакан наливают 400 мл дистиллированной воды. При помощи термометра Бекмана измеряют в течение 5 мин через 0,5 мин

температуру H_2O , затем выливают 10 мл 5Н раствора HCl и измеряют в течение 5 мин через 0,5 мин температуру раствора. Строят график зависимости температуры системы от времени. Из графика определяют изменение Δt . Рассчитывают теплоту разведения HCl по формуле:

$$\Delta H_{\text{разб}}(\text{HCl}) = \frac{k\Delta t}{n(\text{HCl})},$$

где k – постоянная калориметра, Δt – изменение температуры, n – количество вещества HCl (моль).

3. Измерить тепловой эффект при добавлении раствора кислоты к раствору щелочи. для этого в стакан помещают 2,5 г щелочи NaOH или KOH (3,5 г). Наливают 400 мл H_2O , тщательно растворяют щелочь. Охлаждают раствор до комнатной температуры. Затем в течение 5 мин при помощи термометра Бекмана измеряют температуру раствора через 0,5 мин. Затем выливают 10 мл 5 Н раствора HCl . Измеряют в течение 5 мин при непрерывном перемешивании температуру раствора через 0,5 мин. Строят график зависимости температуры от времени, находят Δt . Тепловой эффект процесса рассчитывают по формуле:

$$\Delta H(\text{HCl}) = \frac{k\Delta t}{n(\text{HCl})}.$$

Вычисления

1. Теплоту нейтрализации рассчитывают из уравнения:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{нейтр}} + \Delta H_{\text{разб}} \text{ KOH} + \Delta H_{\text{разб}} \text{ HCl},$$

где ΔH – тепловой эффект, наблюдаемый при добавлении кислоты к щелочи; $\Delta H_{\text{нейтр}}$ – теплота нейтрализации, $\Delta H_{\text{разб}} \text{ HCl}$ – тепловой эффект, наблюдаемый при разбавлении HCl . Его можно также рассчитать, используя данные таблицы № 10 справочника физико - химических величин под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Величиной теплоты разбавления щелочи можно пренебречь при избытке HCl .

2. Вычисляют теплоту разведения HCl , используя справочные данные и сравнивают с экспериментально найденной величиной.

3. Рассчитывают теплоту нейтрализации:

$$\Delta H_{\text{нейтр}} = \Delta H - \Delta H_{\text{разв}} \text{ HCl}$$

Контрольные вопросы

1. Закон Гесса.
2. Теплота нейтрализации.
3. Теплота разведения кислоты, щелочи.
4. Взаимосвязь теплоты процесса при смешивании растворов кислоты и щелочи с теплотами разведения HCl , KOH и теплотой нейтрализации.

РАБОТА №3 - №4

Рефрактометрия

Рефракцией или преломлением называют изменение направления прямолинейного распространения света при переходе из одной среды в другую.

Преломление является следствием взаимодействия света со средой. Рассматривая свет, как проникающие электромагнитные колебания, можно считать, что под воздействием поля электромагнитных волн в атомах вещества, через которое проходит свет, возникают вынужденные колебания электронов и ядер. Следствием этих колебания является взаимное смещение и тех и других относительно друг друга и в результате несовмещения «центров тяжести» положительного и отрицательного электричества в атоме, атомы приобретают наведенные диполи. Так происходит поляризация атомов и молекул вещества в электромагнитном поле.

Диполи генерируют вторичные волны, взаимодействие которых со световыми приводит к возникновению результирующей волны, она распространяется в веществе со скоростью; отличной от скорости, которой обладал свет в первичной среде, и в другом направлении.

Слово рефрактометрия означает измерение преломления света.

Преломление света оценивается по величине показателя преломления. Измерение показателя преломления является весьма простой операцией, которая может быть осуществлена с высокой точностью и затратой очень малого количества вещества и минимального времени.

Методы рефрактометрии применяют для контроля чистоты, для идентификации индивидуальных веществ, для определения состава двухкомпонентных систем.

Все рефрактометрические методы основываются на измерении показателя преломления.

Относительным показателем преломления называется величина, определяемая по формуле:

$$n = \frac{v_1}{v_2},$$

где v_1 и v_2 – скорости распространения света в средах 1 и 2.

Величина показателя преломления зависит от природы вещества, его плотности, длины волны падающего света, температуры.

Зависимость показателя преломления от длины световой волны называется дисперсией. Те вынужденные колебания электронов, которые связаны с воздействием световой волны и являются причиной поляризации атомов и молекул, приводящей к

преломлению света. Чем меньше длина падающей волны, тем значительнее преломление.

Для видимого света наибольший коэффициент преломления соответствует фиолетовому излучению (интервал длин волн 397-424 нм), а наименьший красному (интервал длин волн 640-723 нм).

Табличные значения показателей преломления чаще всего приводятся для желтой линии (линия Д) в спектрах натрия и обозначаются n_D . Длина волн, соответствующая этой линии $\lambda_D = 589,3$ нм.

Установка. Для определения показателя преломления используется рефрактометр ИРФ-22. Принцип действия рефрактометра основан на явлении полного внутреннего отражения при прохождении границы раздела двух сред с разными показателями преломления (рис. 9).

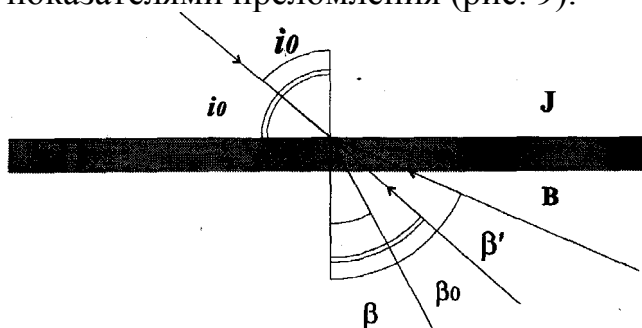


Рис. 9

Когда свет пересекает границу двух прозрачных сред J и B, между углом падения и преломления имеет место соотношение $\frac{\sin i}{\sin \beta} = n_{BJ}$. Эта величина называется относительным показателем преломления среды B по отношению к среде J. Если луч будет идти из более плотной среды B в менее плотную J, то при некотором угле β_0 луч будет скользить по поверхности раздела (i_0). Если направить луч в среде B под углом $\beta' > \beta_0$, то он вообще не попадает в среду J, отразившись от поверхности раздела. Это явление называется полным внутренним отражением. Если на пути лучей, прошедших через исследуемый раствор и призму, поставить зрительную трубу, то нижняя часть поля будет освещена, а верхняя будет темной. Наблюдая в зрительную трубу, совмещают границу раздела с перекрестием и по шкале прибора снимают отсчет показателя преломления.

Рефрактометр ИРФ-22 (рис. 10 и 11) состоит из корпуса 1, измерительной головки 2, зрительной трубы с отсчетным устройством 3. Измерительная головка соединена с головкой отсчетного устройства, расположенной внутри корпуса прибора, чтобы найти границу раздела и совместить ее с перекрестием сетки, надо, вращать маховик 5, наклонить измерительную головку до нужного положения. Для устранения окрашенности наблюдаемой границы раздела при измерении в белом свете служит компенсатор. Маховиком 4 можно вращать призмы одновременно в

разные стороны, меняя при этом дисперсию компенсатора и устраняя кайму границы раздела. Исследуемое вещество подсвечивается зеркалом 6, шкала показателей преломления — зеркалом 7.

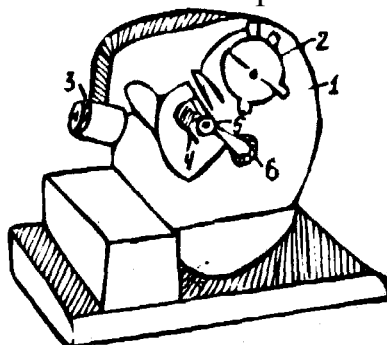


рис. 10

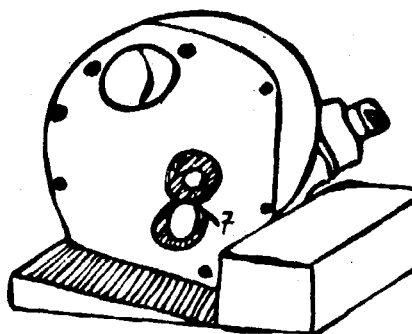


рис. 11

ВНИМАНИЕ! Быстрее всего в приборе выходят из строя призмы, поэтому необходимо соблюдать следующие меры предосторожности при обращении с ними: перед измерением показателя преломления поверхность призм очищают ватой от пыли, протирают эфиром, также тщательно очищают призмы после работы.

РАБОТА № 3

Идентификация вещества рефрактометрическим методом

Мерой поляризуемости молекулярной электронной оболочки является рефракция, которая рассчитывается по формуле:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \quad [\text{см}^3/\text{моль}],$$

где R - рефракция, n - показатель преломления, M - молярная масса (г/моль), ρ - плотность вещества (г/см³)

Молекулярная электронная оболочка складывается из электронных оболочек атомов. Поэтому если приписать определенные значения рефракции отдельным атомам или ионам, то рефракция молекулы будет равна сумме рефракций атомов или ионов. Рассчитывая рефракцию молекулы через рефракции отдельных составляющих ее частей, следует учитывать также валентные состояния атомов и особенности их расположения, для чего вводят слагаемые – инкременты двойной связи -C=C- , тройной связи $\text{-C}\equiv\text{C-}$, а также поправки на особое положение отдельных атомов и групп в молекулах:

$$R = \sum R_A + \sum R_i,$$

Где R_A и R_i – атомные рефракции и инкременты связей.

Данное уравнение отражает правило аддитивности молярной рефракции. Физически более обоснован способ расчета рефракции как суммы рефракций не атомов, а связей (C-H, O-H, N-H, C=O), поскольку поляризуются светом именно валентные электроны, образующие связь. Оба метода приводят к практически одинаковым результатам.

Примеры расчета рефракции

Вещество	Формула	Рефракция
Диметиловый эфир	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	$R=2R_{\text{C}}+R_{\text{Oэф}}+6R_{\text{H}}$
Этиловый спирт	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$	$R=2R_{\text{C}}+R_{\text{Oсп}}+6R_{\text{H}}$

Выполнение работы

1. Измеряют показатель преломления исследуемого вещества (3 раза). Рассчитывают среднее значение.

2. Определяют плотность вещества:

- находят массу сухого пикнометра (m_0);
- находят массу пикнометра с исследуемым веществом (m_1);
- находят массу пикнометра с водой (m_2).

3. Результаты измерений заносят в таблицу

Вещество	Эмпирическая формула	Структурная формула							R	
			0	1	2				экс	теор

4. Делать вывод о строении молекул на основе сопоставления двух величин $R_{\text{экс}}$ и $R_{\text{теор}}$.

Вычисления

1. По формуле $\rho = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0}$ рассчитывают плотность вещества.

2. Экспериментальное значение рефракции $R_{\text{эксп}}$ рассчитывают по уравнению Лорентц-Лоренца.

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

Теоретическое значение рефракции $R_{\text{эксп}}$ рассчитывают по правилу аддитивности по атомным рефракциям (данные из справочника).

РАБОТА №4

Рефракция смеси двух жидкостей

Цель работы

Изучение аддитивности рефракции смеси двух жидкостей

Выполнение работы

1. Приготавливают смесь двух жидкостей, процентный состав указывается преподавателем.
2. Измеряют показатель преломления раствора и растворителя.
3. Определяют плотность раствора и растворителя.
 - находят массу сухого пикнометра (m_0);
 - находят массу пикнометра с растворителем (m_1);

- находят массу пикнометра с раствором (m_1);
- находят массу пикнометра с H_2O или другой стандартной жидкости (m_2).

4. Результаты измерений заносят в таблицу.

Вещество	m_0	m_1	m_2	ρ	n_d	$R_{\text{эксп.}}$	$R_{\text{теор.}}$
1.							
2.							
3. Раствор							

Вычисления

1. Рассчитывают плотность растворителя по формуле

$$\rho = \rho_{H_2O} \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0}$$

2. Рассчитывают молярную рефракцию растворителя по уравнению Лорентц – Лоренца (экспериментальное значение):

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} \text{ (см}^3\text{/моль)}.$$

3. По правилу аддитивности рассчитывают молярную рефракцию растворителя (см. раб. № 6).

4. Зная объем пикнометра, рассчитывают массы компонентов раствора:

$$m_i = V_n \cdot \rho_i,$$

где V_n – объем пикнометра, ρ_i – плотность компонента раствора.

5. Рассчитывают количества веществ раствора по формуле :

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

6. Рассчитывают молярные доли компонентов раствора по формуле:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

7. Рассчитывают молярную массу раствора по формуле:

$$M_{p-pa} = \frac{m_{(p-pa)}}{n_{(p-pa)}},$$

где $m_{(p-pa)} = \sum m_i$, $n_{(p-pa)} = \sum n_i$

8. Рассчитывают экспериментальное значение плотности раствора по формуле:

$$\rho_{(p-pa)} = \rho_{H_2O} \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0}$$

9. Рассчитывают экспериментальное значение рефракции раствора:

$$R_{\text{эксп}} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}$$

10. Рассчитывают по правилу аддитивности молярные рефракции компонентов раствора ($R_{\text{теор}}$).

11. Теоретическое значение рефракции двухкомпонентного раствора рассчитывают по уравнению:

$$R_{\text{теор(р-ра)}} = R_{\text{теор(1)}} \cdot N_1 + R_{\text{теор(2)}} \cdot N_2$$

12. Сравнивают определенное экспериментально и теоретически рассчитайте значения рефракции.

Контрольные вопросы

1. Какие явления наблюдаются при прохождении света через границу раздела двух прозрачных сред?

2. На каком явлении основан принцип действия рефрактометра?

3. Что называется коэффициентом преломления?

4. Что такое рефракция и рефрактометрия?

РАБОТА № 5

Фотоколориметрическое определение состава и константы нестойкости комплексного соединения методом изомолярных серий

В основе фотоколориметрического метода лежит способность вещества поглощать излучение определенной длины волны. Зависимость интенсивности светового потока J , прошедшего через раствор, от интенсивности падающего потока описывается законом Бугера-Ламберта-Бера $J = J_0 \cdot 10^{-KCl}$, где K - молярный коэффициент поглощения, C - концентрация раствора, моль/л, l - толщина слоя раствора, см.

Молярный коэффициент поглощения представляет собой оптическую плотность раствора концентрацией 1 моль/л, находящегося в кювете длиной 1 см.

Логарифмируя отношение J_0/J , получим:

$$\lg \frac{J_0}{J} = KCl$$

Пропусканием называют отношение $T = J/J_0$, оптической плотностью величину $D = KCl$. Для измерения оптической плотности используют колориметр фотоэлектрический КФК-2.

Цель работы

Определение состава и константы нестойкости комплексного соединения методом изомолярных серий.

Растворы, содержащие окрашенное комплексное соединение при различном молярном отношении образующих его компонентов - комплексообразователя A и лиганда B , но при постоянной молярной (суммарной) концентрации компонентов комплекса называют изомолярными. На рис. 17 показано изменение оптической плотности от состава для серии этих растворов. Максимум на кривых $D = f(N_B)$ отвечает стехиометрическому составу комплексного соединения. Измерив оптическую плотность серии изомолярных растворов и найдя положение максимума на соответствующей кривой, можно определить состав комплексного соединения. График 1 на рис.17 отвечает теоретической зависимости, когда внутренняя сфера не подвергается диссоциации. При ее заметной диссоциации, что типично для многих комплексов, график зависимости D от N_B представляет собой плавную кривую с размытым максимумом, причем

$$D_{\text{макс}}^{\text{теор}} > D_{\text{макс}}^{\text{эксп}} :$$

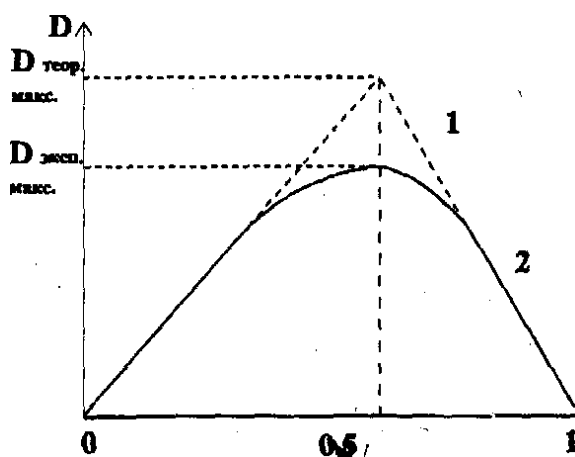


Рис. 17. Зависимость оптической плотности изомолярных растворов от мольной доли лиганда N_B при образовании комплекса

- 1 - теоретическая кривая;
2 - экспериментальная кривая.

Относительное снижение оптической плотности в точке максимума равно степени диссоциации комплексного иона:

$$\alpha = \frac{\Delta D}{D_{\text{теор. макс}}} = \frac{D_{\text{теор. макс}} - D_{\text{эксп. макс}}}{D_{\text{теор. макс}}}$$

Таким образом, определив относительное снижение оптической плотности, можно найти степень диссоциации комплекса, рассчитать равновесные концентрации комплекса, комплексообразователя и лиганда в растворе и определить константу нестойкости. Так, если процесс комплексообразования описывается уравнением $aA + bB \rightarrow A_aB_b$, то равновесная концентрация комплекса в растворе определяется так

$$c(A_aB_b) = \frac{c(A_0)}{a}(1-\alpha) = \frac{c(B_0)}{b}(1-\alpha),$$

где $c(A_0)$ и $c(B_0)$ – общая концентрация комплексообразователя и лиганда соответственно.

Равновесные концентрации компонентов А и В равны:

$$c(A) = c(A_0) \cdot \alpha; \quad c(B) = c(B_0) \cdot \alpha$$

Подставив в выражение для константы нестойкости равновесные концентрации компонентов А и В и комплексного соединения получим:

$$K_n = \frac{c^a(A_0) \cdot c^b(B_0) \cdot \alpha^{a+b}}{[c(A_0)/a] \cdot (1-\alpha)}$$

Установка

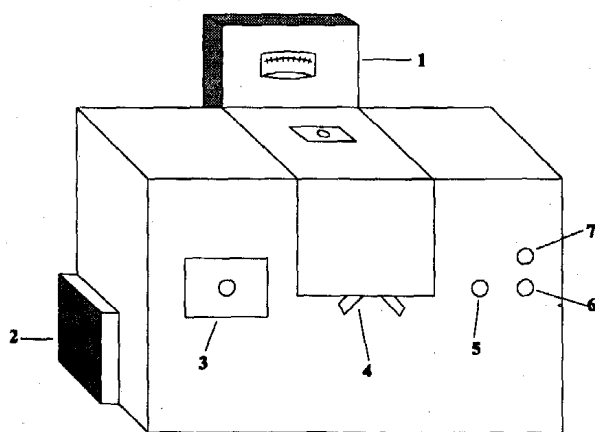


Рис. 18. Фотоколориметр КФК-2

- 1 - регистрирующий оптическую плотность прибор
- 2 - светофильтры
- 3 - ручка переключения светофильтров
- 4 - ручка переключения кювет
- 5 - ручка чувствительности
- 6 - ручка "установка грубо"
- 7 - ручка "установка точно"

Прибор КФК-2 предназначен для определения оптической плотности окрашенных растворов. В основу действия прибора положен принцип уравнивания световых потоков, проходящих через раствор и растворитель, при помощи щелевой диафрагмы. Свет, падающий на фотоэлементы, возбуждают в них фототоки. При равенстве двух световых потоков стрелка гальванометра стоит на нуле. Световой поток, падающий на фотоэлемент, может быть ослаблен с помощью ручки 6 и 7. Для повышения точности измерений предназначены цветные светофильтры, освобождающие световой поток от той части излучения, которая не поглощается раствором. Каждый светофильтр характеризуется величиной эффективной длины волны. Условно принимают, что светофильтр действует как идеально монохроматический, пропускающий только излучение с длиной волны $\lambda_{\text{эф}}$

Приблизительная область длин волн, нм	Цвет	Дополнительный цвет
400-450	Фиолетовый	Желто-зеленый
450-480	Синий	Желтый
480-490	Зелено-синий	Оранжевый
490-500	Сине-зеленый	Красный
500-560	Зеленый	Пурпурный
560-575	Желто-зеленый	Фиолетовый

575-590	Желтый	Синий
590-625	Оранжевый	Зелено-синий
625-750	Красный	Сине-зеленый

Для выбора светофильтра готовят раствор, измеряют оптическую плотность, применяя по очереди все имеющиеся светофильтры. Светофильтр, при работе с которым оптическая плотность раствора максимальна, избирают в качестве рабочего.

Прибор комплектуется кюветами длиной 1, 3, 5, 10, 20, 30, 50 мм. При работе с темными растворами пользуются кюветами длиной 1-3 мм, с прозрачными растворами - 30-50 мм.

1. Колориметр включить в сеть за 15 мин до начала измерений. Во время прогрева кюветное отделение должно быть открыто (при этом шторка перед фотоприемниками перекрывает световой поток).

2. Ручкой 3 ввести необходимый светофильтр.

3. Ручку чувствительности 5 установить в положение 1.

4. В кюветное отделение поставить кюветы с растворителем и исследуемым раствором. Выбор кювет проводится визуально соответственно интенсивности окраски растворов. Если раствор темный, следует пользоваться кюветами с малой рабочей длиной. В случае слабо окрашенных растворов рекомендуется работать с кюветами с большой рабочей длиной.

5. Переключение кювет в световом потоке производится поворотом ручки 4 до упора.

6. В световой поток поместить кювету с растворителем или контрольным раствором.

7. Ручками 5 и 6 установить 0 по шкале колориметра.

8. Поворотом ручки 4 кювету с контрольным раствором заменить кюветой с исследуемым раствором. Снять отсчет по шкале колориметра в единицах оптической плотности.

9. Измерение повторить 2-3 раза, окончательное значение определить как среднее арифметическое из полученных значений.

Выполнение работы

1. В колбах емкостью 25 мл готовят серию изомолярных растворов, содержащих CuSO_4 (или NiSO_4 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) и трилон Б с суммарной концентрацией от 1:9 до 9:1. Изомолярными называют растворы, содержащие окрашенное комплексное соединение при различном мольном отношении образующих его компонентов – комплексообразователя А и лиганда Б, но при постоянной молярной концентрации компонентов комплекса. В качестве исходных растворов используют 0,1 М растворы солей и трилона Б.

2.Измеряют оптическую плотность растворов используя следующие кюветы и светофильтры:

раствор CuSO_4	$\lambda_{\text{эф}} =$	$l =$
раствор NiSO_4	$\lambda_{\text{эф}} =$	$l =$
раствор $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\lambda_{\text{эф}} =$	$l =$

3.Результаты измерений заносят в таблицу:

№ раствора	$V_{(\text{р-ра } A)}, \text{ мл}$	$V_{(\text{р-ра } B)}, \text{ мл}$	N_B	D
1				
-//-				
9				

Вычисления

1.Рассчитать мольную долю лиганда в растворе:

$$N_B = \frac{n(B)}{n(A) + n(B)} = \frac{c(B) \cdot V_p(B)}{c(A) \cdot V_p(A) + c(B) \cdot V_p(B)},$$

где $n(A)$ и $n(B)$ – количества веществ компонентов А и В в растворе; $c(A)$ и $c(B)$ – молярные концентрации растворов; $V_p(A)$ и $V_p(B)$ – объемов растворов.

2.Построить график зависимости оптической плотности растворов от мольной доли лиганда $D=f(N_B)$ (экспериментальную и теоретические кривые)

3.По графику зависимости $D=f(N_B)$ определить $D_{\text{теор}}$ и $D_{\text{эксп}}$ (максимальные значение на кривых)

4.Степень диссоциации рассчитывают по формуле:

$$\alpha = \frac{D_{\text{теор}} - D_{\text{эксп}}}{D_{\text{теор}}}.$$

5.По положению максимума на кривой зависимости $D=f(N_B)$ находят состав комплекса. Например, если максимум отвечает $N_B = 0,5$, то отношение компонента В к компоненту А в комплексе равно 1:1, а состав комплекса АВ, если $N_B = 0,8$, то отношение компонента В к компоненту А в комплексе 4:1, состав комплекса АВ₄

6.Константу нестойкости рассчитывают по уравнению:

$$K_n = \frac{c^a(A_0) \cdot c^e(B_0) \cdot \alpha^{a+e}}{c(A_0) / a \cdot (1-\alpha)}$$

Контрольные вопросы

1.Закон Бугера-Ламберта-Бера.

2.Оптическая плотность.

3.Уравнение реакции взаимодействия между солью и трилоном Б (см. учебник Алексеева В.Н. Количественный анализ).

РАБОТА № 6

Определение константы скорости и энергии активации реакции окисления йодоводородной кислоты пероксидом водорода

Кинетикой химических реакций называется учение о скоростях протекания химических процессов, факторах, определяющих эти скорости, а также о механизме химических реакций.

Гомогенной называется реакция, при которой все реагирующие вещества находятся в одной фазе. Гетерогенной называется реакция, при которой вещества находятся в разных фазах и реакция идет на границе раздела фаз.

Скорость гетерогенной химической реакции определяется изменением количества вещества, вступающего в реакцию или образующегося в результате реакции за единицу времени на единице поверхности:

$$v = \frac{\Delta n}{S \Delta \tau}.$$

Скорость гомогенной химической реакции определяется изменением концентрации одного из реагирующих веществ за единицу времени:

$$v = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau}.$$

Для реакции $Aa + bB \rightarrow cC + dD$ по закону действующих масс скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ

$$v = k \cdot c^m(A) \cdot c^n(B),$$

где k - константа скорости химических реакций; $c(A)$ и $c(B)$ - молярные концентрации реагирующих веществ.

Значение константы скорости химических реакций зависит от природы реагирующих веществ, температуры и катализатора. Константа скорости численно равна скорости реакции при концентрациях, равных 1 моль/л. $m = a$; $n = b$, если уравнение правильно отражает механизм химической реакции; $m \neq a$; $n \neq b$, если реакция является сложной и протекает через несколько стадий.

Скорость химической реакции зависит от природы реагирующих веществ, их агрегатного состояния, степени раздробленности, концентрации, температуры и катализатора. По правилу Вант-Гоффа при увеличении температуры на 10 °C скорость химической реакции увеличивается в 2-4 раза:

$$\gamma_{10}^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = \frac{k_2}{k_1}$$

где γ - температурный коэффициент скорости химических реакций; k_1 и k_2 - константы скоростей химических реакций при температурах t_1 и t_2 . Более точно зависимость скорости химической реакции от температуры определяется уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-E_{акт}/RT}$$

где k - константа скорости химической реакции; A - предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{акт}}$ - энергия активации; R - универсальная газовая постоянная; T - температура, К.

Энергия активации - это избыточная по сравнению со средней энергия, которой должны обладать молекулы для того, чтобы при их столкновении происходило химическое взаимодействие:

$$E_{\text{акт}} = \frac{2,303 \cdot R(\lg k_2 - \lg k_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad \text{или} \quad E_{\text{акт}} = \frac{R(\ln k_2 - \ln k_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

Следовательно, найдя из данных эксперимента константы скоростей реакции (k_2 и k_1) при температурах T_2 и T_1 , можно рассчитать энергию активации данной реакции.

По числу молекул, вступающих в химическое взаимодействие, различают мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные реакции. Реакции более высокой молекулярности не наблюдаются, так как маловероятно столкновение четырех и более молекул, готовых к химическому взаимодействию.

В зависимости от вида кинетического уравнения, связывающего скорость химической реакции с концентрацией реагирующих веществ, различают реакции нулевого, первого, второго и третьего порядка. Порядок реакции по данному веществу равен показателю степени, с которым концентрация вещества входит в кинетическое уравнение. Порядок реакции в целом равен сумме порядков реакции реагирующих веществ. Кинетическое уравнение реакции первого порядка имеет вид:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x},$$

Кинетическое уравнение реакции второго порядка:

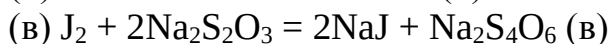
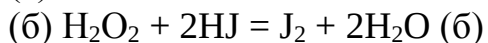
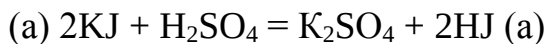
$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \frac{x}{a(a-x)}.$$

где a - исходная концентрация реагирующих веществ; x - количество вещества, прореагировавшего к моменту времени τ .

Цель работы

1. Определение константы скорости при различных температурах.
2. Определение энергии активации химической реакции и температурного коэффициента.

Реакция протекает по уравнению $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{HJ} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$. Количество прореагировавшего H_2O_2 определяют по эквивалентному количеству выделившегося йода, который титруют раствором тиосульфата натрия. Йодоводородную кислоту получают при взаимодействии серной кислоты с йодидом калия:



Реакции (а) и (в) протекают практически мгновенно так, что скорость всего процесса определяется скоростью реакции (б). Скорость реакции зависит от концентрации H_2O_2 . Для вычисления константы скорости этой реакции принимается уравнение первого порядка. Измерения скорости реакции можно проводить по определению времени τ , необходимого для появления окраски свободного йода с крахмалом после добавления к раствору определенного количества тиосульфата натрия.

Выполнение работы

1. Нагревают воду в термостате до нужной температуры. Для равномерного нагревания используется перемешивание. Температура воды измеряется термометром.

2. В колбу наливают 100 мл 0,1%-ного раствора КJ и 5 мл 1 М раствора H_2SO_4 .

3. Над колбой устанавливают бюретку с 0,05 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

4. Когда содержимое колбы примет температуру воды (5-7 мин), прибавляют в колбу 1 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 5 капель 0,5%-ного раствора крахмала (индикатор на йод), 10 мл 0,05 раствора H_2O_2 , эквивалентные А мл 0,05 раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Тщательно перемешивают содержимое колбы и записывают время смешения.

5. Отмечают время появления голубого окрашивания τ_1 . Добавляют из бюретки еще 1 мл 0,05 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, перемешивают и вновь отмечают время появления голубого окрашивания τ_2 и т.д. Повторяют эти операции 4-5 раз.

Промежутки времени τ_1 , τ_2 и т.д. отсчитывают от момента смешивания HJ и H_2O_2 .

6. Опыт повторяют при двух различных температурах.

7. В конце одного из опытов прибавляют в колбу несколько капель 0,1 М раствора $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (катализатор) и выделившийся йод титруют 0,05 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до исчезновения голубой окраски. Таким образом устанавливают, какому общему числу А мл 0,05 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (считая с самого начала титрования) эквивалентны 10 мл 0,05 М раствора H_2O_2 .

8. Результаты измерений заносят в таблицу:

Температура	№№ п/п					
$T_1 =$	Объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл					
	Время от начала опыта,					
$T_2 =$	Объем $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, мл					
	Время от начала опыта,					

Вычисления

1. По уравнению $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{A}{A-x}$ рассчитывают константы скорости при температурах T_1 и T_2 .

A - максимальный объем 0,05 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, эквивалентный 10 мл 0,05 М H_2O_2 ; x - объем 0,05 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, прилитый к моменту времени τ_1 , и т.д.

2. Энергию активации рассчитывают по уравнению:

$$E_{\text{акт}} = \frac{R(\ln k_2 - \ln k_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

3. Температурный коэффициент скорости реакции рассчитывают по уравнению:

$$\gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = \frac{k_2}{k_1}$$

4. Результаты вычислений заносят в таблицу:

Температура	Значение константы скорости						$E_{\text{акт}}$ кДж/моль	
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6		
T_1								
T_2								

Контрольные вопросы

1. Что называют скоростью химических реакций?
2. От каких факторов зависит скорость химических реакций?
3. Что называют константой скорости?
4. Что такое порядок и молекулярность?
5. Правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.
6. Энергия активации.

РАБОТА № 7

Изучение кинетики разложения пероксида водорода в присутствии катализатора газометрическим методом

Цель работы

1. Определить константу скорости реакции, порядок реакции, период полураспада пероксида водорода методом подстановки.
2. Определить константу скорости реакции, порядок реакции, период полураспада пероксида водорода графическим методом.
3. Построить график зависимости количества выделившегося O_2 от времени, определить по графику период полураспада пероксида водорода.

Разложение пероксида водорода

Применение пероксида водорода во многих технологических процессах, медицине и сельском хозяйстве основывается на его окислительных свойствах. Процесс разложения H_2O_2 в водных растворах проходит самопроизвольно и может быть представлен уравнением:



Процесс может быть ускорен с помощью катализатора. Это могут быть анионы и катионы, например Cu^{2+} или Fe^{3+} (гомогенный катализ). Ускоряющее действие на разложение H_2O_2 оказывают также твердые катализаторы (уголь, металлы, соли и оксиды металлов). На течение гетерогенной каталитической реакции разложения H_2O_2 влияет pH среды, состояние поверхности, каталитические яды, например C_2H_5OH , CO , HCN , H_2S .

В клетках растений, животных, человека также осуществляется каталитическое разложение пероксида водорода. Процесс осуществляется под действием ферментов каталазы и пероксидазы, которые в отличие от катализаторов небиологической природы имеют исключительно высокую каталитическую активность и специфичность действия.

Разложение H_2O_2 сопровождается выделением O_2 . Объем выделившегося кислорода пропорционален количеству разложившегося пероксида водорода. В работе используется газометрический метод.

Выполнение работы

Перед началом опыта необходимо подготовить катализатор: небольшой кусочек стеклянной палочки смазать клеем БФ или крахмальным клейстером. Необходимо смазать клеем только торец, немного порошка MnO_2 насыпать на часовое стекло, прикоснуться торцом палочки к порошку, чтобы небольшое количество MnO_2 осталось на стекле. Клей высушивают в течение нескольких минут (1-2 мин). Давление внутри системы для сбора H_2O_2 необходимо привести к атмосферному: открыть пробку реакционной

пробирки (1), с помощью уравнильной склянки (5) установить уровень воды в бюретке на нулевую отметку. Схема прибора для измерения скорости разложения H_2O_2 представлена на рис.1.

Пипеткой или мерным цилиндром отмеряют 2 мл 3 %-ного раствора H_2O_2 , выливают в пробирку 1. Если опыт проводится при комнатной температуре, готовят секундомер, таблицу для записи опытных данных, Опускают в пробирку катализатор, нанесенный на кусочек стеклянной палочки. Закрывают реакционный сосуд пробкой. Объем выделяющегося кислорода измеряют сначала через 30 сек, затем интервал можно увеличить до 1 мин. и более.

По мере понижения уровня жидкости в бюретке уравнильную склянку опускают так, чтобы уровень жидкости в бюретке (4) и склянке не изменялся, разность уровней была минимальной.

Реакция считается законченной, если уровень жидкости в бюретке перестает опускаться.

Объем кислорода, соответствующий полному разложению H_2O_2 – V_∞ , можно получить, если реакционный сосуд поместить в стакан с горячей водой. После охлаждения пробирки до комнатной температуры определяют объем O_2 , соответствующий полному разложению H_2O_2 .

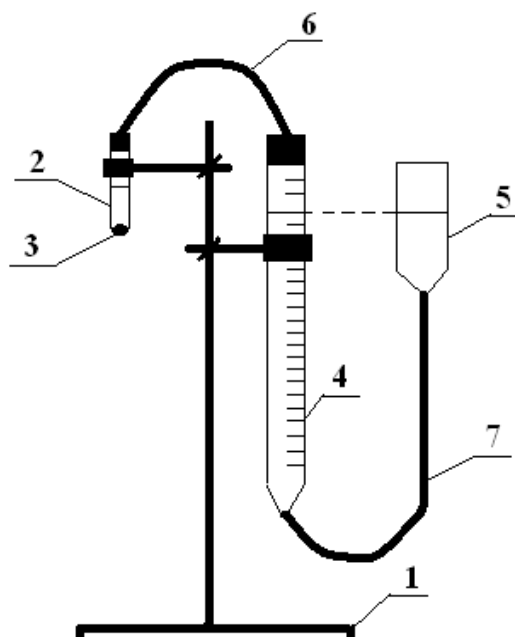


Рис.1 – Схема установки для изучения кинетики разложения H_2O_2 :
1 – штатив; 2 – пробирка с перексидом водорода; 3 – катализатор;
4 – бюретка, заполненная водой; 5 – уравнильный сосуд;
6,7 – соединительные трубки.

Объем кислорода, соответствующий полному разложению H_2O_2 – V_∞ , можно получить, если реакционный сосуд поместить в стакан с горячей водой. После охлаждения пробирки до комнатной температуры определяют объем O_2 , соответствующий полному разложению H_2O_2 .

Полученные результаты записывают в таблицу 1.

№ п/п	Время от начала опыта τ , мин	Объем кислорода $V\tau$, мл	$V_{\infty} - V\tau$, мл	$\ln(V_{\infty} - V\tau)$	$\ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V\tau}$	k , мин^{-1}
1						
2						

Таблица 1 – Экспериментальные данные

Вычисления

Полагая, что порядок реакции первый, для каждого измерения вычисляют константу скорости реакции по кинетическому уравнению первого порядка:

$$k = 1/\tau \cdot \ln \frac{V_{\infty}}{V_{\infty} - V\tau}.$$

По результатам эксперимента вычисляют среднее значение константы скорости реакции.

Период полураспада пероксида водорода вычисляют по уравнению:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k},$$

используя среднее значение константы скорости реакции.

Определяют константу скорости и период полураспада графически, используя зависимости $V\tau = f(\tau)$ и $\ln(V_{\infty} - V\tau) = f(\tau)$, которые представлены на рис. 2 и рис. 3.

На рис.2 показано, что на оси ординат откладывают отрезок, равный $V_{\infty}/2$, проводят горизонталь до пересечения с графиком (кинетической кривой) и опускают перпендикуляр на ось времени. Время, через которое выделяется половина объема кислорода, отвечающего полному разложению H_2O_2 , и будет временем полураспада (полупревращения) H_2O_2 $\tau_{1/2\text{оцен}}$. Этот метод определения $\tau_{1/2}$ можно назвать оценочным.

График на рис. 3 строят в координатах $\ln(V_{\infty} - V\tau) - \tau$, полагая, что порядок реакции является первым. Если через точки, нанесенные на плоскость, можно провести прямую линию, то порядок реакции, действительно, равен 1. Значение тангенса угла наклона этой прямой линии, взятое по модулю, равно константе скорости реакции ($\text{tg} \alpha = k_{\text{граф}}$). Исходя из значения константы скорости реакции, найденного графическим методом, рассчитывают период полупревращения пероксида водорода $\tau_{1/2\text{граф}}$.

$$\tau_{1/2\text{граф}} = \frac{\ln 2}{k_{\text{граф}}} = \frac{0,693}{k_{\text{граф}}}.$$

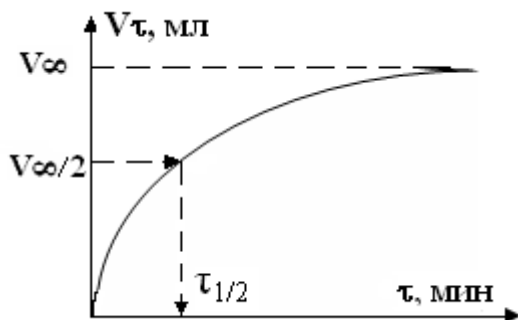


Рис. 2 – Зависимость $V_{\tau} = f(\tau)$

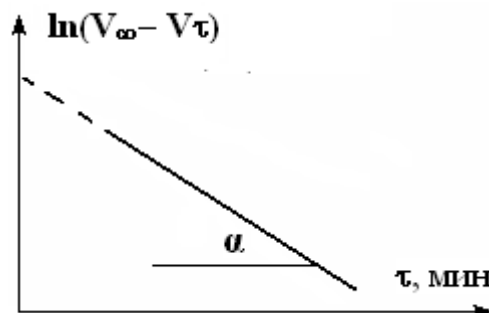


Рис.3 – Зависимость $\ln(V_{\infty} - V_{\tau}) = f(\tau)$

Сравнивают константы скорости реакции разложения пероксида водорода и его периоды полупревращения, полученные различными методами – аналитическим, графическим и оценочным.

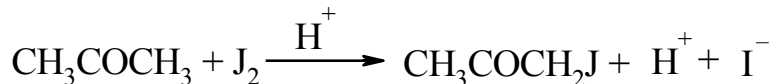
Контрольные вопросы

- Константа скорости реакции зависит от:
 - природы реагентов;
 - температуры;
 - концентраций реагентов;
 - времени прошедшего с момента начала реакции.
- Порядок реакции
 - формальная величина;
 - определяется только экспериментально;
 - может быть вычислен теоретически;
 - равен сумме показателей степеней $p + q$, в уравнении $v = k \cdot C_A^p \cdot C_B^q$.
- Реакция первого порядка проходит на 30% за 35 минут. Какова скорость реакции ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) при концентрации реагирующего вещества 0,01 моль/л?
- Разложение N_2O_5 является реакцией первого порядка, константа скорости которой равна $0,002 \text{ мин}^{-1}$ при 300 К. Определите степень превращения N_2O_5 за 2 часа.
- Реакция первого порядка при некоторой температуре протекает на 25% за 30 минут. Вычислите период полупревращения исходного вещества.
- Период полураспада некоторого радиоактивного изотопа составляет 30 суток. Вычислите время, по истечении которого количество изотопа составит 10% от первоначального.

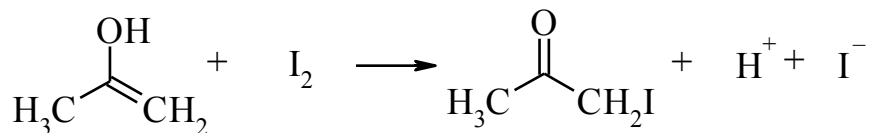
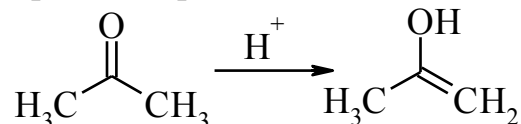
РАБОТА № 8

Изучение скорости реакции йодирования ацетона

Процесс йодирования ацетона в кислой среде



является таутомерным и протекает в две стадии.



Первая реакция протекает сравнительно медленно, вторая - быстро и практически до конца. Поэтому скорость процесса в целом определяется скоростью енолизации ацетона, она пропорциональна концентрации ацетона и ионов водорода.

При протекании реакции в кислой среде увеличивается содержание катионов водорода, что влечет за собой ускорение реакции. Подобные самоускоряющиеся реакции получили название автокаталитических. Скорость реакции йодирования ацетона в кислой среде зависит от скорости первой ее стадии – образования енола, и, следовательно, зависит от концентрации ацетона и ионов водорода, но не йода. В результате реакция протекает по второму порядку. Скорость реакции:

$$-\frac{dc}{d\tau} = k(c_{\text{ац}}^0 - c_x)(c_{\text{H}^+}^0 + c_x).$$

После интегрирования:

$$k = \frac{2,3}{\tau(c_{\text{ац}}^0 + c_{\text{H}^+}^0)} \cdot \lg \frac{c_{\text{ац}}^0(c_{\text{H}^+}^0 + c_x)}{c_{\text{H}^+}^0(c_{\text{ац}}^0 - c_x)},$$

где $c_{\text{ац}}^0$ – начальная концентрация ацетона;

$c_{\text{H}^+}^0$ - начальная концентрация ионов водорода;

c_x – концентрация ацетона, подвергшегося превращению за время τ .

Цели работы

1. Определение среднего значения константы скорости реакции йодирования ацетона в кислой среде при двух температурах.

2.Определение энергии активации и температурного коэффициента скорости реакции.

Выполнение работы

1. В мерную колбу объемом 250 мл наливают 25 мл 0,1 М раствора йода в 4%-ном растворе KI, добавляют 25 мл 1 н HCl и дистиллированную воду. Затем колбу погружают в термостат с температурой 20-50°C.

2. Спустя 15-20 мин добавляют примерно 1,5 г ацетона. После вливания ацетона содержание колбы доводят до метки добавлением дистиллированной воды, термостатированной при этой же температуре. Смесь энергично взбалтывают и тотчас отбирают сухой пипеткой первую пробу объемом 25 мл. Колбу закрывают пробкой. Время отбора пробы применяется за время начала йодирования ($\tau = 0$).

3. Пробу вливают в 25 мл 0,1 н раствора NaHCO_3 и содержимое йода определяют титрованием 0,01 н раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в присутствии крахмала.

4. Титрование проводят через 20, 40, 60, 80, 100 мин после начала опыта при 20, 25°C и примерно через 10-15 мин при температуре больше 30 °C.

5. Результаты наблюдений заносят в таблицу (2 таблицы для двух температур). $T_1 = T_2 = \dots$

N/N п/п	τ , мин	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$, Мл	$C_{\text{ац}}^0$	$C_{\text{H}^+}^0$	C_x	Константа скорости k
1 -//- 5						

Вычисления

1. Начальная концентрация ацетона рассчитывается по формуле:

$$C_{\text{ац}}^0 = \frac{V_{\text{ац}} \cdot \rho_{\text{ац}} / M_{\text{ац}}}{0,25}$$

2. Начальная концентрация ионов водорода рассчитывается по исходной концентрации HCl:

$$C_{\text{H}^+}^0 = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V_p(\text{HCl})}{250}$$

3. Величина c_x определяется по уравнению:

$$c_x = \frac{(V_0 - V_\tau) \cdot c_{\text{H}}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / 2}{25}$$

где V_0 и V_τ – объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедший на титрование первой и данной пробы, C_{H} – нормальная концентрация $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

4. Константа скорости реакции рассчитывается по уравнению:

$$k = \frac{2,303}{\tau(c_{aq}^o + c_{H^+}^o)} \cdot \lg \frac{c_{aq}^o (c_{H^+}^o + c)}{c_{H^+}^o (c_{aq}^o - c_X)}$$

5. Энергия активации химической реакции рассчитывается по уравнению:

$$E_{акт} = \frac{R(\ln k_2 - \ln k_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1},$$

где k_2 и k_1 – константы скоростей реакции при температурах T_2 и T_1 .

6. Температурный коэффициент скорости химической реакции рассчитывается по формуле:

$$\gamma_{\frac{t_2-t_1}{10}} = \frac{k_2}{k_1}.$$

Контрольные вопросы

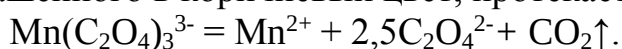
- Справедливыми являются следующие суждения о реакции второго порядка $2A \rightarrow B$:
 а) $v = kC_A$;
 б) константа скорости реакции имеет размерность л·моль·с⁻¹;
 в) период полураспада не зависит от начальной концентрации исходного вещества;
 г) степень превращения исходного вещества не зависит от его начальной концентрации.
- Вычислите период полупревращения вещества А в реакции второго порядка $2A \rightarrow B$, если через час остается 1/5 часть его начального количества.
- Вычислите период полупревращения вещества А в реакции второго порядка $2A \rightarrow B$, если через 20 минут степень его превращения составляет 20%.
- Константа скорости реакции второго порядка
 $CH_3COOCH_3 + NaOH \leftrightarrow CH_3COONa + CH_3OH$
 равна 5,4 л·моль⁻¹·мин⁻¹. Какая молярная доля эфира (%) прореагирует за 15 минут, если исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны 0,05 моль/л?
- Сопоставьте константы скоростей двух реакций второго порядка, если начальные концентрации обоих реагирующих веществ одинаковы. Значения начальных концентраций и периоды полупревращения для этих реакций следующие: 1-я реакция – 1,5 моль/л; 200 мин.; 2-я реакция – 2,0 моль/л; 300 мин.

6. Бимолекулярная реакция, для которой $C_{A0} = C_{B0} = 0,01$ моль/л, протекает за 10 минут на 50%. Вычислите константу скорости реакции. Сколько потребуется времени, чтобы реакция прошла на 90% при той же температуре?
7. Каковы значения энергии активации реакций, подчиняющихся правилу Вант-Гоффа?
8. Температурный коэффициент скорости реакции равен 1,5. На сколько нужно повысить температуру, чтобы скорость некоторой реакции возросла в 5,06 раза?
9. Вычислите энергию активации реакции $2NO_2 \leftrightarrow 2NO + O_2$, если константа скорости этой реакции при 600 и 640К равна 83,0 и 497,0 л·моль⁻¹·с⁻¹ соответственно.
10. Энергия активации реакции $2HI \leftrightarrow H_2 + I_2$ равна 186,0 кДж·моль⁻¹. Рассчитайте константу скорости этой реакции при 600К, если ее значение при 556К составляет $3,53 \cdot 10^{-10}$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

РАБОТА № 9

Изучение кинетики разложения комплексного иона триоксалата марганца фотоколориметрическим методом

Фотоколориметрическое измерение применимо для исследования скорости реакции в тех случаях, когда исходное вещество окрашено иначе, чем смесь продуктов реакции. Распад комплексного иона $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$, окрашенного в коричневый цвет, протекает по уравнению:



Продукты распада бесцветны. Хотя механизм реакции сложен, зависимость ее скорости от времени подчиняется уравнению первого порядка. Константу скорости рассчитывают по уравнению:

$$k = \frac{2,303}{\tau} \cdot \lg \frac{D_0}{D_\tau}, \quad k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{\ddot{A}_0}{\ddot{A}_\tau}$$

Цель работы

Определение фотоколориметрическим методом констант скоростей разложения комплексного иона триоксалата марганца при разных температурах, расчет энергии активации и температурного коэффициента скорости химической реакции, расчет времени полуреакции.

Установка

Описание фотоколориметра КФК-2 и порядок работы даны в работе № 5.

Выполнение работы

1. Приготовить следующие исходные растворы:
0,01 М KMnO_4 , 0,1 М MnSO_4 , 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
2. В одну колбу налить 1 мл раствора MnSO_4 , 7 мл раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, в другую 2 мл KMnO_4 .
3. В кюветодержатель поместить кювету $l=10,09$ полностью заполненную дистиллированной водой.
4. К раствору MnSO_4 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ быстро прилить раствор KMnO_4 , полученную смесь перелить в кювету $l=10,09$. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.
5. При длине волны $\lambda = 440$ нм провести измерения оптической плотности при комнатной температуре через 1 мин. Закончить измерения, когда оптическая плотность снизится до 0,1.
6. Повторить опыт при температуре на 10°C выше, чем комнатная. Для этого нагреть до нужной температуры отдельно смесь растворов MnSO_4 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и раствор KMnO_4 . После достижения необходимой температуры,

слить растворы. Измерения оптической плотности проводить через 0,5 мин до тех пор, пока оптическая плотность не снизится до 0,1.

7. Результаты измерений и расчетов занести в 2 таблицы (для двух температур)

$T_1 =$

№ п/п	τ , мин	D_0	D_τ	k	$k_{\text{ср}}$	$E_{\text{акт}}$	γ
1							
-//-							
12							

Вычисления

1. Константу скорости химической реакции рассчитывают по уравнению:

$$k = \frac{2,303}{\tau} \cdot \lg \frac{D_0}{D_\tau}; \quad k = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{D_0}{D_\tau}.$$

2. Энергию активации рассчитывают по уравнению:

$$E_{\text{акт}} = \frac{2,303R(\lg k_2 - \lg k_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad \text{или} \quad E_{\text{акт}} = \frac{R(\ln k_2 - \ln k_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1}$$

3. Температурный коэффициент скорости химической реакции рассчитывается по формуле:

$$\gamma_{\frac{t_2 - t_1}{10}} = \frac{k_2}{k_1}.$$

Период полураспада комплексного иона вычисляют по уравнению:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k},$$

используя среднее значение константы скорости реакции.

По результатам измерений строят графики $D_\tau = f(\tau)$ (рис.4) и $\ln \frac{D_0}{D_\tau} = f(\tau)$ (рис.5).

Зависимость $D_\tau = f(\tau)$ (рис.4) является экспоненциальной, также как и зависимость $C_\tau = f(\tau)$. Отложив на оси ординат величину $D_0/2$, проведя горизонталь до пересечения с линией графика и опустив перпендикуляр на ось времени, можно определить период полураспада комплексного иона $\tau_{1/2\text{оцен.}}$

Второй график (рис.5) выходит из начала координат. Тангенс угла наклона этой прямой $\text{tg} \alpha$ равен константе скорости реакции ($\text{tg} \alpha = k_{\text{граф.}}$). Исходя из значения константы скорости реакции, найденного графическим методом рассчитывают период полупревращения пероксида водорода $\tau_{1/2\text{граф.}}$

$$\tau_{1/2\text{граф}} = \frac{\ln 2}{k_{\text{граф}}} = \frac{0,693}{k_{\text{граф}}},$$

Сравнивают результаты определения константы скорости реакции разложения $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и его периода полупревращения, полученные различными методами – аналитическим, графическим и оценочным.

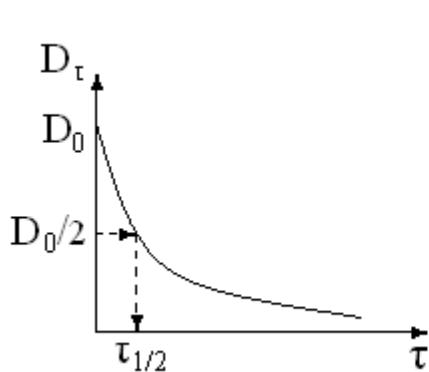


Рис. 4 – Зависимость $D_\tau = f(\tau)$

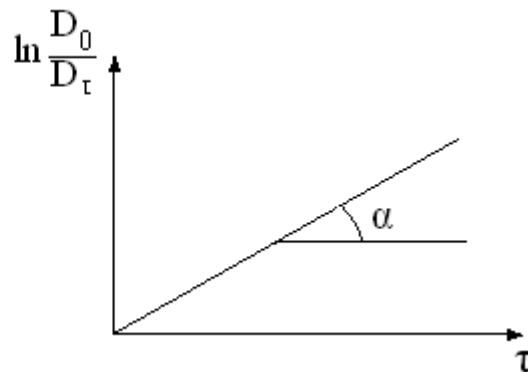


Рис.5 – Зависимость $\ln(D_0/D_\tau) = f(\tau)$

Контрольные вопросы

- Чему равен общий порядок элементарных реакций:
а) $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{CH}_3\cdot$; б) $2\text{Br}\cdot \rightarrow \text{Br}_2$; в) $\text{CH}_3\cdot + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\cdot$; г) $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$?
- В чем состоит различие между молекулярностью и порядком реакции?
- В некоторый момент времени скорость сгорания пентана в избытке кислорода равна $0,50 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равны скорости образования CO_2 и водяного пара, а также скорость расходования кислорода в этот момент?
- Кинетическое уравнение реакции первого порядка в логарифмической и экспоненциальной форме. Каковы особенности кинетического уравнения реакции первого порядка?
- При 320°C константа скорости реакции первого порядка в газовой фазе $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ равна $2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Какая доля SO_2Cl_2 разложится при нагревании его до 320°C в течение 90 минут?
- В результате Чернобыльской аварии 26 апреля 1986 г. в окружающую среду поступило 1,496 кг изотопа ^{90}Sr , период полураспада которого составляет 28,8 года. Какова степень превращения ^{90}Sr на данный момент? Какая масса этого изотопа осталась в окружающей среде в настоящее время?

7. За 30 минут при некоторой температуре разложилось 10% вещества А. Считая порядок реакции первым, вычислите константу скорости реакции, период полупревращения вещества А и его степень превращения через сутки.

8. Кинетику разложения комплексного иона $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ при 293К изучали фотометрическим методом. Оптическую плотность D окрашенного раствора, содержащего $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, измеряли через определенные промежутки времени. При этом были получены следующие результаты:

τ , мин.....	0	2	4	7	11	15	20
D.....	1,3	1,0	0,78	0,53	0,31	0,19	0,095.

Определите порядок и константу скорости реакции.

9. Кинетику кислотного гидролиза сложного эфира изучали фотометрическим методом. Оптическую плотность D окрашенного раствора, содержащего продукт реакции, измеряли через определенные промежутки времени и получили следующие данные:

τ , сут..0	0,8	2,9	4,6	6,7	8,6	11,7
D..... 0,129	0,141	0,162	0,181	0,200	0,213	0,229.

Докажите, что реакция имеет первый порядок.

РАБОТА № 10
Определение порядка реакции окисления йодид-ионов ионами
трехвалентного железа

1 ЦЕЛЬ РАБОТЫ

1. Установить частные порядки реакции по йодид-иону и по иону трехвалентного железа и общий порядок реакции $\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

Методы определения порядка реакции

При определении порядка реакции различными способами используют один из подходов:

- 1) метод избыточных концентраций Оствальда;
- 2) метод равных концентраций.

Метод избыточных концентраций Оствальда используют для определения частного порядка реакции по какому-либо веществу. В этом случае берут большие концентрации всех веществ, кроме исследуемого. Например, при изучении реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$ концентрацию C_A берут в 100 раз больше, чем C_B . При таких условиях в результате реакции концентрация вещества В меняется значительно, а концентрация вещества А остается практически постоянной, поэтому вместо выражения

$$v = kC_\text{A}^p C_\text{B}^q$$

можно записать

$$v = k^* C_\text{B}^q \quad (k^* = k C_\text{A}^p)$$

и определить порядок по веществу В(q).

Метод равных концентраций применяют при определении порядка реакции в целом. Если можно провести процесс в условиях, когда $\text{C}_\text{A} = \text{C}_\text{B}$, то

$$v = kC^{p+q};$$

отсюда сразу находят порядок реакции в целом.

Все способы определения порядка и константы скорости реакций делят на две группы: **интегральные и дифференциальные**.

К группе **интегральных методов** определения порядка реакции относят все методы, основанные на использовании интегральных форм кинетических уравнений соответствующих порядков.

Способ подстановки заключается в опробовании кинетических уравнений, отвечающих нулевому, первому, второму, третьему порядкам реакции.

$$C_\text{A} = C_{\text{A}0} - k\tau; \quad \Rightarrow \quad k = \frac{C_{\text{A}0} - C_\text{A}}{\tau} \quad (n = 0);$$

$$\ln \frac{C_{\text{A}0}}{C_\text{A}} = k\tau; \quad \Rightarrow \quad k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{\text{A}0}}{C_\text{A}} \quad (n = 1);$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k\tau; \quad \Rightarrow \quad k = \frac{1}{\tau} \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0} C_A} \quad (n = 2);$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2} \right) = k\tau; \quad \Rightarrow \quad k = \frac{1}{2\tau} \frac{C_{A0}^2 - C_A^2}{C_{A0}^2 C_A^2} \quad (n = 3).$$

Подставляя в эти уравнения опытные данные по концентрации исследуемого вещества в разные моменты времени, вычисляют константу скорости реакции. Например, исследуя какую-либо реакцию, предполагают, что эта реакция первого порядка, и подставляют опытные данные в уравнение $k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$. Если величина k , рассчитанная по этому уравнению, остается постоянной, то предположение является верным – исследуемая реакция отвечает первому порядку. В противном случае опробуют применимость кинетических уравнений других порядков. Если же ни одно из уравнений не подходит, то это значит, что реакция протекает по сложному механизму.

Графический способ. Наряду с алгебраической интерпретацией это способ имеет и графическое решение, состоящее в построении экспериментальной зависимости $C = f(\tau)$ в определенной системе координат, наличие линейности в которой подтверждает правильность выбора порядка реакции.

Кинетические уравнения реакций различных порядков можно представить в следующем виде:

$$\begin{array}{ll} C_A = C_{A0} - k\tau & (n = 0); & 1/C_A = 1/C_{A0} + k\tau & (n = 2); \\ \ln C_A = \ln C_{A0} - k\tau & (n = 1); & 1/C_A^2 = 1/C_{A0}^2 + 2k\tau & (n = 3). \end{array}$$

Зависимости $C_A = f(\tau)$, $\ln C_A = f(\tau)$, $1/C_A = f(\tau)$, $1/C_A^2 = f(\tau)$, построенные в координатах $C_A - \tau$, $\ln C_A - \tau$, $1/C_A - \tau$, $1/C_A^2 - \tau$, соответственно, представляют собой прямые линии.

Если предполагают, что исследуемая реакция имеет второй порядок по веществу А, то опытные данные представляют в виде графика в координатах $1/C_A - \tau$. Если через экспериментальные точки можно провести прямую линию, то это значит, что порядок реакции по веществу А равен двум, а тангенс угла наклона прямой равен константе скорости реакции. Если же линия, проведенная через экспериментальные точки, не является прямой, то предположение о порядке реакции является неверным. В этом случае строят график в других координатах, соответствующих другому предполагаемому порядку.

Способ Оствальда–Нойеса основан на исследовании соотношений между начальной концентрацией исходного вещества (C_{A0}) и временем превращения (τ_α) его определенной доли (α) в продукт:

$$k = \frac{1}{\tau_{\alpha}(n-1)C_{A0}^{n-1}} \left(\frac{1}{\alpha^{n-1}} - 1 \right),$$

где n – порядок реакции по веществу А.

Это уравнение можно переписать как:

$$\tau_{\alpha} = \frac{1}{k(n-1)C_{A0}^{n-1}} \left(\frac{1}{\alpha^{n-1}} - 1 \right).$$

При логарифмировании левой и правой части уравнения получим:

$$\lg \tau_{\alpha} = -\lg[k(n-1)C_{A0}^{n-1}] + \lg(1/\alpha^{n-1} - 1);$$

$$\lg \tau_{\alpha} = -(n-1)\lg C_{A0} - \lg k - \lg(n-1) + \lg(1/\alpha^{n-1} - 1)$$

$$\text{или } \lg \tau_{\alpha} = -(n-1)\lg C_{A0} + \text{Const.}$$

Для использования метода необходимо провести серию опытов, в которой зафиксировано время превращения исходного вещества, например на 30%, при его различных начальных концентрациях.

Возможны как графическая, так и алгебраическая интерпретация способа. В первом случае строится график зависимости $\lg \tau_{\alpha}$ от $\lg C_{A0}$ и определяется тангенс угла наклона полученной прямой, который равен $(n-1)$.

Во втором случае достаточно двух измеренных значений времени превращения определенной доли исходного вещества в продукт при различных исходных концентрациях.

$$\lg \tau_{\alpha(1)} = -(n-1)\lg C_{A0(1)} + \text{Const}$$

$$\lg \tau_{\alpha(2)} = -(n-1)\lg C_{A0(2)} + \text{Const}$$

Вычитая из второго уравнения первое, получим:

$$\lg \tau_{\alpha(2)} - \lg \tau_{\alpha(1)} = -(n-1)(\lg C_{A0(2)} - \lg C_{A0(1)});$$

$$\lg(\tau_{\alpha(2)}/\tau_{\alpha(1)}) = (n-1)\lg(C_{A0(1)}/C_{A0(2)});$$

$$n-1 = \frac{\lg(\tau_{\alpha(2)}/\tau_{\alpha(1)})}{\lg(C_{A0(2)}/C_{A0(1)})} \quad \text{и} \quad n = \frac{\lg(\tau_{\alpha(2)}/\tau_{\alpha(1)})}{\lg(C_{A0(2)}/C_{A0(1)})} + 1.$$

Частным случаем способа Оствальда–Нойеса является определение порядка реакции по периоду полупревращения исходного вещества.

$$\tau_{1/2} = (2^{n-1} - 1)/kC_{A0}^{n-1}(n-1), \text{ если } \alpha = 0,5.$$

Для реакции нулевого порядка время полупревращения прямо пропорционально начальной концентрации исходного вещества. Для реакции первого порядка $\tau_{1/2}$ не зависит от начальной концентрации исходного вещества. Для реакции второго порядка $\tau_{1/2}$ обратно пропорционально первой степени начальной концентрации, для реакции третьего порядка – обратно пропорционально второй степени начальной концентрации.

$$\tau_{1/2} = \frac{0,5C_{A0}}{k} \quad (n = 0); \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{kC_{A0}} \quad (n = 2);$$

$$\tau_{1/2} = \frac{0,693}{k} \quad (n = 1); \quad \tau_{1/2} = \frac{3}{2kC_{A0}^2} \quad (n = 3).$$

Дифференциальный способ определения порядка реакции был впервые предложен Вант-Гоффом. Он основан на исследовании логарифмической формы уравнения

$$v = k^* C_B^q;$$

$$\lg v = \lg k^* + q \lg C_B.$$

Из полученного соотношения видно, что порядок реакции можно определить при анализе начальных скоростей реакции, соответствующих различным начальным концентрациям реагента C_{B0} (имея начальные участки серии кинетических кривых).

В этом случае зависимость в координатах $\lg v_0 - \lg C_{B0}$ должна иметь вид прямой линии с тангенсом угла наклона, численно равным порядку реакции.

Порядок реакции можно оценить по значениям начальных скоростей, соответствующих двум различным начальным концентрациям:

$$\lg v_{(1)} = \lg k^* + q \lg C_{B(1)};$$

$$\lg v_{(2)} = \lg k^* + q \lg C_{B(2)}.$$

Вычитая из второго уравнения первое, получим:

$$\lg v_{(2)} - \lg v_{(1)} = q (\lg C_{B(2)} - \lg C_{B(1)});$$

$$\lg(v_{(2)} / v_{(1)}) = q \lg(C_{B(2)} / C_{B(1)});$$

$$q = \frac{\lg(v_{(2)} / v_{(1)})}{\lg(C_{B(2)} / C_{B(1)})}.$$

Определение порядка исследуемой реакции

Для определения частных порядков по ионам Fe^{3+} и I^- используют дифференциальный метод Вант-Гоффа. Допускают, что начальная скорость реакции определяется уравнением:

$$(-dC/d\tau)_{\tau=0} = k \cdot C(Fe^{3+})_0^p \cdot C(I^-)_0^q \quad (6)$$

где $C(Fe^{3+})_0$ и $C(I^-)_0$ – начальные концентрации Fe^{3+} и I^- ;

p и q – частные порядки реакции.

После логарифмирования уравнения (6) получим:

$$\lg (-dC/d\tau)_{\tau=0} = \lg k + p \lg C(Fe^{3+})_0 + q \lg C(I^-)_0 \quad (7)$$

Если в серии опытов изменяют начальную концентрацию ионов трехвалентного железа, а начальную концентрацию ионов иода сохраняют постоянной, то уравнение (7) можно записать в виде

$$\lg (-dC/d\tau)_{\tau=0} = A_2 + p \lg C(Fe^{3+})_0 \quad (8)$$

где $A_2 = \lg k + q \lg C(I^-)_0$ – постоянная величина.

Если же в серии опытов изменяют начальную концентрацию йодид-иона, а концентрацию трехвалентного железа сохраняют постоянной, то уравнение (7) можно преобразовать к виду

$$\lg (-dC/d\tau)_{\tau=0} = A_1 + q \lg C(I^-)_0 \quad (9)$$

где $A_1 = \lg k + p \lg C(Fe^{3+})_0$ – постоянная величина.

Уравнения (8) и (9) используются для определения порядков по отношению к ионам трехвалентного железа и ионам йода.

1 Определение частного порядка реакции по иону Fe^{3+}

В четыре колбы наливают растворы $FeCl_3$, HCl , KCl , и дистиллированную воду в тех соотношениях, которые указаны в таблице вариантов 8.

В первую колбу добавляют несколько капель 1%-го раствора крахмала, 20 мл 0,025М KI , раствор энергично перемешивают. Момент вливания раствора KI из пипетки в колбу принимают за начало реакции (включают секундомер).

Выделившийся в результате протекания реакции йод взаимодействует с крахмалом, и реакционная смесь окрашивается в синий цвет.

Таблица 8 – Варианты заданий для определения частного порядка исследуемой реакции по иону Fe^{3+}

Растворы, мл	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4
1/60М $FeCl_3$	10	20	30	40
0,1М HCl	10	10	10	10
0,1М KCl	40	30	20	10
H_2O	20	20	20	20

Через 2 минуты после начала реакции в реакционную смесь из бюретки вливают 0,01н. $Na_2S_2O_3$ до исчезновения синей окраски. Отмечают по шкале бюретки количество добавленного раствора тиосульфата, фиксируют время повторного появления синей окраски. Через 2мин снова добавляют раствор тиосульфата до исчезновения синей окраски. Записывают объем добавленного тиосульфата натрия и время появления синей окраски. Эту операцию повторяют 5-6 раз.

Аналогичные опыты повторяют со второй, третьей и четвертой колбами (варианты заданий №№1,2,3 соответственно).

В момент появления синей окраски количество добавленного тиосульфата эквивалентно количеству образовавшегося йода, которое равно количеству двухвалентного железа:

$$C(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) = C_x \cdot V \quad (10)$$

где $C(\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3)$ – эквивалентная концентрация тиосульфата;
 C_x – эквивалентная концентрация выделившегося йода, которая равна эквивалентной концентрации двухвалентного железа;
 $V(\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3)$ – общий объем израсходованного тиосульфата от начала реакции к моменту времени τ ;
 V – объем реакционной смеси.

$$\text{Из уравнения (10) следует } C_x = C(\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3) / V \quad (11)$$

Результаты кинетических измерений заносят в таблицу 9.

Таблица 9 – Экспериментальные результаты по определению частного порядка исследуемой реакции по иону Fe^{3+}

Время от начала реакции τ , с	Общий объем добавленного $V(\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3)$, мл	C_x , моль/л	$1/C_x$	$1/\tau$

Для нахождения скорости реакции в начальный момент времени используется эмпирическое уравнение

$$1/C = \alpha + \beta \cdot 1/\tau \quad (12)$$

где α и β – постоянные величины.

Воспользовавшись уравнением (12), легко показать, что

$$(dC_x/d\tau)_{\tau=0} = 1/\beta$$

Величина β определяется из тангенса угла наклона прямой в координатах $1/C_x - 1/\tau$. Величина β может быть также рассчитана по способу наименьших квадратов.

Вычисленные значения $1/\beta$ записывают в сводную таблицу 10.

Таблица 10 – Сводная таблица для определения порядка реакции по иону Fe^{3+}

Номер варианта	1	2	3	4
$C(\text{Fe}^{3+})_0 \cdot 10^3$, моль/л	1,67	3,34	5,01	6,68
$1/\beta$				

На основании полученных значений $(dC_x/d\tau)_{\tau=0} = 1/\beta$ в четырех опытах (при выполнении каждого из четырех вариантов) строят график в осях координат $\lg 1/\beta - \lg C(\text{Fe}^{3+})_0$. Согласно уравнению (8) тангенс угла наклона прямой будет равен частному порядку по иону Fe^{3+} .

2 Определение частного порядка реакции по иону I^-

В четыре колбы наливают растворы KI, HCl, KCl и дистиллированную воду в соотношениях, указанных в таблице 12.

Таблица 11 – Варианты заданий для определения частного порядка исследуемой реакции по иону I^-

Растворы, мл	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4
0,025М KI	10	20	30	40
0,1М HCl	10	10	10	10
0,1М KCl	32,5	30	27,5	25
H ₂ O	27,5	20	12,5	5

В первую колбу добавляют несколько капель 1% раствора крахмала и 20 мл 1/60 М FeCl₃. Отмечают время начала реакции. В дальнейшем методика работы такая же, как и при определении порядка реакции по иону Fe³⁺. Порядок реакции по иону I^- находят из графика $\lg 1/\beta - \lg C(I^-)_0$.

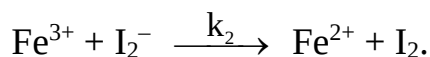
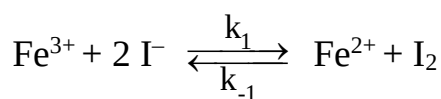
Таблица 12 – Сводная таблица для определения порядка реакции по иону I^-

Номер варианта	1	2	3	4
$C(I^-)_0 \cdot 10^3$, моль/л	2,5	5,0	7,5	10,0
$1/\beta$				

Общий порядок реакции равен сумме частных порядков по ионам Fe³⁺ и I^- :

$$n = p + q.$$

По результатам работы необходимо сделать выводы. В выводах необходимо объяснить полученные результаты, предполагая схему протекания реакции:



и применяя к промежуточному веществу I_2^- принцип стационарности.

Требования к содержанию отчета

Отчет должен содержать:

1. цель работы;
2. экспериментальные результаты в виде таблицы для построения графика

$1/C = \alpha + \beta \cdot 1/\tau$ (для своего варианта задания при определении частного

порядка реакции по иону Fe^{3+} ;

3. график $1/C = \alpha + \beta \cdot 1/\tau$ (для своего варианта задания), результаты определения β и $1/\beta$ (определение частного порядка реакции по иону Fe^{3+});

4. результаты определения начальной скорости реакции при различных начальных концентрациях иона Fe^{3+} (определение частного порядка реакции по иону Fe^{3+});

5. график зависимости $\lg 1/\beta - \lg C(\text{Fe}^{3+})_0$;

6. экспериментальные результаты в виде таблицы для построения графика

$1/C = \alpha + \beta \cdot 1/\tau$ (для своего варианта задания при определении частного порядка реакции по иону Γ^-);

7. график $1/C = \alpha + \beta \cdot 1/\tau$ (для своего варианта задания), результаты определения β и $1/\beta$ (определение частного порядка реакции по иону Γ^-);

8. график зависимости $\lg 1/\beta - \lg C(\Gamma^-)_0$.

9. результаты определения начальных скоростей реакции при различных начальных концентрациях иона Γ^- (определение частного порядка реакции по иону Γ^-);

10. график зависимости $\lg 1/\beta - \lg C(\Gamma^-)_0$.

11. выводы.

Контрольные вопросы

1. В чем состоит сущность метода избыточных концентраций и метода равных концентраций?

2. Какие методы определения порядка реакции относятся к интегральным? Перечислите их. В чем состоит сущность каждого из интегральных методов?

3. В чем состоит сущность дифференциального метода определения порядка реакции, предложенного Вант-Гоффом?

4. При гомогенно-каталитическом разложении пероксида водорода получены следующие данные:

$\tau \cdot 10^{-2}, \text{с}$	0	5,00	8,40	12,84	19,5	31,08
$C(\text{H}_2\text{O}_2), \text{моль/л}$	0,35	0,227	0,160	0,110	0,06	0,025

Определите порядок и константу скорости реакции.

5. Фенилдиазохлорид разлагается по уравнению:

6. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{N}_2$. При температуре 323К и начальной концентрации 10 г/л были получены следующие результаты:

7. $\tau, \text{мин}$	6	12	18	24	30	∞
8. $V(\text{N}_2), \text{см}^3$	19,3	32,6	41,3	46,5	50,4	58,3

9. Определите порядок и константу скорости реакции графическим методом. Рассчитайте период полураспада N_2O_5 в тетрахлорметане.

10. При изучении кинетики омыления метилацетата щелочью были получены следующие данные:

τ , мин.....	0	5	10	25
$C(NaOH)$, моль/л.....	0,00740	0,00634	0,00464	0,00254.

Начальные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны 0,01 моль/л. Определите порядок и константу скорости реакции графическим методом.

11. Докажите, что реакция этерификации лауриновой кислоты лауриловым спиртом имеет третий порядок, если при начальных концентрациях кислоты и спирта по 0,02М были получены следующие данные:

τ , мин.....	0	30	60,0	120	180	240
Степень превращения, %.....	0	5,48	9,82	18,1	23,8	27,1.

Определите константу скорости реакции.

РАБОТА № 11.
Изучение химического равновесия реакции
 $2 \text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \leftrightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$

Выполнение работы

Последовательность выполнения работы. Взять четыре сухие колбы с притертыми пробками вместимостью 100 мл. Пронумеровать колбы, налить в них следующие количества растворов точной концентрации:

Колба	1	2	3	4
Раствор, мл				
0,03 М FeCl ₃	50	—	55	—
0,03 М KI	—	50	—	45

Затем колбы поместить на 30 мин в термостат при температуре 25 ± 0.2 °С. Приготовить для титрования восемь конических колб вместимостью 100 мл. В каждую колбу налить 35—50 мл дистиллированной воды и поставить их для охлаждения в охлаждающую смесь (лед). Слить вместе содержимое колб 1 и 2, а через 10 мин после этого содержимое колб 3 и 4. Момент сливания растворов отмерить по часам. Колбы плотно закрыть пробками и установить термостат. Через 25 мин от момента смешения из каждой колбы, не вынимая ее из термостата, отобрать пипеткой 15 мл раствора слить в сильно охлажденную колбу для титрования. За момент отбора пробы считать сливание раствора из пипетки в колбу для титрования. Время отбора пробы отмечать с точностью до 1 мин. Сразу после титрования выделившийся иод титровать 0,015 М Na₂S₂O₃ с известным титром. Раствор тиосульфата прибавлять до образования бледно-желтой окраски раствора. Затем добавить несколько капель раствора крахмала и титровать раствором тиосульфата до исчезновения синего окрашивания раствора. Светло-синяя окраска раствора, появляющаяся через некоторое время после титрования, не учитывается. Пипетку перед отбором пробы сполоснуть исследуемым раствором.

Через 30 мин после отбора пробы из каждой колбы взять снова 15 мл раствора и титровать тиосульфатом. Затем через 4 мин отобрать третью пробу и т.д. Одинаковое количество миллилитров тиосульфата, израсходованное на титрование иода в двух последовательно взятых пробах из каждой колбы, указывает на достижение равновесия.

Вычисления

1. Концентрация иода C(I₂) в состоянии равновесия равна

$$c_{\text{I}_2} = c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1}{2} (v_1 / v_2)$$

где $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ — концентрация тиосульфата, моль/л; v_1 — количество тиосульфата, израсходованное на титрование иода в момент равновесия, мл; v_2 — количество взятой пробы, мл.

2. Концентрация ионов Fe^{2+} равна удвоенной концентрации иода, так как по уравнению реакции образуется одна молекула иода и два иона Fe^{2+} , следовательно, $c_{\text{Fe}^{2+}} = 2c_{\text{I}_2}$.

3. Концентрация ионов Fe^{3+} при равновесии равна разности начальной и равновесной концентрации ионов Fe^{2+} , так как прирост концентрации Fe^{2+} равен убыли концентрации Fe^{3+} :

$$c_{\text{Fe}^{3+}} = c_{\text{FeCl}_3} - c_{\text{Fe}^{2+}}$$

или

$$c_{\text{Fe}^{3+}} = c_{\text{FeCl}_3} - 2c_{\text{I}_2}.$$

Содержание FeCl_3 вычисляют из концентрации исходного раствора и степени разбавления его при смешении растворов:

$$c_{\text{FeCl}_3} = c_{\text{FeCl}_3}^0 [a/(a+b)],$$

где $c_{\text{FeCl}_3}^0$ — начальная концентрация раствора FeCl_3 , моль/л, a и b — количество растворов FeCl_3 и KI соответственно.

4. Концентрацию ионов I^- рассчитывают по уравнениям:

$$c_{\text{I}^-} = c_{\text{KI}} - ac_{\text{Fe}^{2+}}$$

$$c_{\text{KI}} = c_{\text{KI}}^0 [b/(a+b)]$$

где c_{KI}^0 — концентрация исходного раствора, моль/л.

В такой же последовательности провести опыт при другой температуре (например, при 40°C). Константу K_c рассчитать отдельно для двух других взятых растворов при двух температурах.

Номер Пробы	Колба		Колба 2		Вещество	К		К	
	Время отбора пробы	Количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованное на титрование	Время отбора пробы	Количество $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованное на титрование		Начальная концентрация при t_1	Равновесная концентрация при t_2	Начальная концентрация при t_2	Равновесная концентрация при t_2

На основании экспериментальных данных рассчитать для исследуемой реакции среднюю константу равновесия при двух

температурах, средний тепловой эффект ΔH . Экспериментально расчетные данные записать в таблицу по образцу.

РАБОТА № 12.

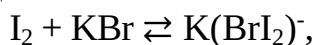
Изучение химического равновесия в растворах при образовании комплекса методом распределения

Растворимость иода в воде увеличивается при добавлении иодиов или бромидов. Это объясняется образованием комплексов $(I_3)^-$ и $(BrI_2)^-$. Используя данные по распределению иода между водой и органическим растворителем, можно рассчитать константу равновесия реакций образования комплексов при тех же температурах, при которых определяется константа распределения. Константу равновесия рассчитывают по уравнениям:

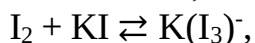
$$K_c = [I_3^-]/([I_2][I^-]), \quad K_c = [BrI_2^-]/([I_2][Br^-])$$

Для этого изучают распределение иода между 0,05 н. KBr или 0,01 н. KI и органическим растворителем.

Последовательность выполнения работы. Предварительно определить коэффициент распределения иода между водой и органическим растворителем. Затем провести опыты, используя вместо дистиллированной воды 0,01 н. KI или 0,05 н. KBr. При изучении равновесия реакции



равновесные концентрации в органическом и водном слоях определяют титрованием пробы из органического слоя 0,05 н. $Na_2S_2O_3$ и пробы из водного слоя 0,001 н. $Na_2S_2O_3$. При изучении равновесия реакции



пробы из органического слоя титруют 0,1 н. $Na_2S_2O_3$ и пробы из водного слоя — 0,01 н. $Na_2S_2O_3$. При титровании водного слоя раствором гипосульфита определяют весь растворенный иод, находящийся как в свободном виде I_2 , так и в виде комплексного иона $(I_3)^-$ или $(I_2Br)^-$. Концентрацию молекулярного иода I_2 в водном растворе определяют по коэффициенту распределения и концентрации иода в сопряженном неводном слое из соотношения

$$K = [I_2]_{\text{орг}}/[I_2]_{\text{водн}},$$

где K — коэффициент распределения иода между водой и органическим растворителем.

Концентрацию комплексного иона $(I_3)^-$ или $(BrI_2)^-$ рассчитывают по уравнению

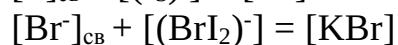
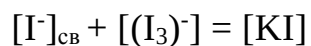
$$[I_2]_{\text{св}} + [(I_3)^-] = [I_2]$$

где $[I_2]$ — суммарное содержание иода в водном слое.

Откуда

$$[(I_3)^-] = [I_2] + [I_2]_{\text{св}}$$

Концентрацию свободного $[I^-]$ или $[Br^-]$ находят из равенства



где $[\text{KI}]$ — концентрация исходного раствора KI; $[\text{KBr}]$ — концентрация исходного раствора KBr.

Провести опыты при температурах T_1 и T_2 , определить константы соответственно равновесия $K_{с, T_2}$ при T_2 и $K_{с, T_1}$ при T_1 , используя уравнение изобары Вант-Гоффа:

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

Вычислить тепловой эффект химической реакции и ΔS .

РАБОТА №13

Адсорбция

Тела с очень большой поверхностью при соприкосновении с газообразной или жидкой фазой способны поглощать часть газообразного вещества или вещества, растворенного в жидкости. Поглощение не всегда имеет одинаковый характер. Так, поглощаемое вещество может диффундировать внутрь поглотителя, как бы растворяясь в нем, или же поглощение может происходить исключительно на поверхности поглотителя.

Явление поглощения одним веществом других веществ называется сорбцией. Сорбция, происходящая только на поверхности тела, называется адсорбцией, в отличие от поглощения в толще поглотителя, называемого абсорбцией.

Сорбция связана и с конденсацией газа в капиллярах пористых поглотителей; в этом случае говорят о капиллярной конденсации.

Адсорбция зависит от природы поглотителя и поглощаемого вещества, от температуры и давления газа или концентрации растворов.

Зависимость адсорбции от давления газа (его концентрации) или содержания адсорбируемого вещества в растворе при данной температуре выражается уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{c}{K + c}, \quad (1)$$

где Γ и Γ_{∞} - концентрация адсорбированного вещества на 1 см поверхности адсорбента (Γ - в момент равновесия, Γ_{∞} - максимально возможная); c - молярная концентрация раствора адсорбируемого вещества в момент адсорбционного равновесия (равновесная концентрация).

При адсорбции из газовой среды величина c заменяется пропорциональной ей величиной давления:

$$P = Kc,$$

где K - константа, зависящая от химической природы и физического состояния адсорбента и адсорбированного вещества.

В сравнительно широких пределах концентраций зависимость адсорбции от концентрации (или давления) выражается довольно простым эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$\frac{x}{m} = ac^n, \quad (2)$$

где x - общее количество растворенного вещества, адсорбированное массой m поглотителя и находящееся в равновесии с раствором концентрации c ; a и n - константы, характерные для данного процесса адсорбции в определенных пределах, причем $n < 1$ (рис.9).

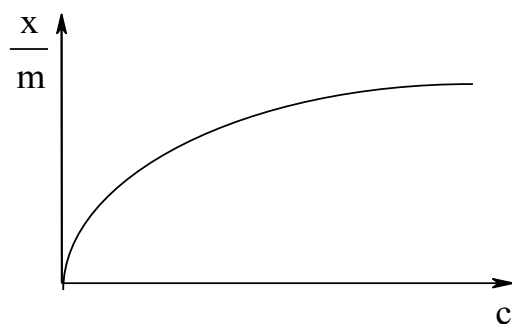


Рис. Изотерма адсорбции

Адсорбированное количество вещества нужно было бы относить не к единице массы, а к единице поверхности, но для мелко раздробленных веществ и однородных суспензий (например, взмученный природный уголь) эта поверхность растет пропорционально общей массе.

Если на оси ординат отложить соответствующие значения x/m , а на оси абсцисс - c , то получится кривая, изображенная на рис. 9. Сначала эта кривая идет почти прямолинейно, так как для очень слабых концентраций величина x/m - прямо пропорциональна c , т.е. здесь $n = 1$. При высоких концентрациях достигается предельное значение x/m , т.е. полное насыщение.

Это наблюдается, когда вся адсорбирующая поверхность покрыта адсорбируемым веществом; в этом случае $n = 1$. Между этими двумя предельными случаями имеется постепенный переход в области промежуточных концентраций, для которых величина n остается приблизительно постоянной.

Если прологарифмировать уравнение (2), то оно примет вид:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg a + n \lg C \quad (3)$$

Полученное уравнение есть уравнение прямой линии (рис. 10). По оси ординат откладывают величины $\lg \frac{x}{m}$, а по оси абсцисс - $\lg C$. Отрезок ОА дает величину $\lg a$.

К адсорбентам (поглотителям) можно отнести уголь, глину, каолин, целлюлозу, фильтровальную бумагу, хлопчатобумажную ткань, натуральный шелк, шерсть и другие материалы.

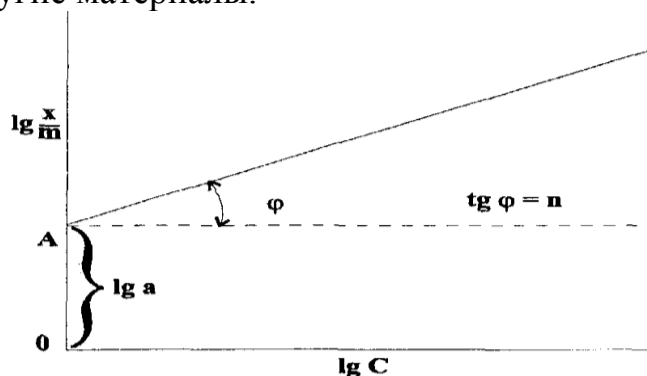


Рис. Логарифмическая изотерма адсорбции

А. Измерение адсорбции уксусной кислоты на поверхности животного угля

Цель работы

1. Наблюдать адсорбцию на границе жидкой и твердой фаз.
2. Построить изотерму адсорбции.
3. Найти значения a и n в уравнении Фрейндлиха.

Выполнение работы

1. Разбавлением 2 М раствора уксусной кислоты приготавливают в шести колбах растворы примерно следующих концентраций и в количествах, указанных в таблице:

Объем раствора, мл	1	2	3	4	5	6
Концентрация, моль/л	150 0,012	150 0,025	150 0,05	125 0,1	110 0,2	105 0,4

2. Точное содержание уксусной кислоты в приготовленных растворах определяют титрованием проб 0,1 М раствором NaOH (индикатор - фенолфталеин). Пробы отбирают пипеткой. Из колб № 1, 2, 3 отбирают пробы по 50 мл, из колбы № 4 - 25 мл, из колбы № 5 - 10 мл, из колбы № 6 - 5 мл.

3. К оставшимся в колбах растворам (100 мл) добавляют по 3 г растертого животного угля и тщательно взбалтывают содержимое колб в течение 10 мин.

4. Отфильтровывают каждый раствор через складчатый фильтр.

5. Отбирают пипеткой из фильтратов пробы в таких же количествах, какие были взяты для первоначального титрования, титруют 0,1 М раствора NaOH (индикатор - фенолфталеин).

6. Данные титрования и расчетов заносят в таблицу

№ Колбы	V(NaOH) до адс.	V(NaOH) После адс.	c	c ₁	c-c ₁ =x	x/m	lgc ₁	lg $\frac{x}{m}$
1								
2								
3								
4								
5								
6								

Вычисления

1. По формуле $V_{\text{к}}c_{\text{к}} = V_{\text{щ}}c_{\text{щ}}$ рассчитать концентрацию уксусной кислоты до адсорбции (c) и после адсорбции (c_1). $V_{\text{к}}$, $V_{\text{щ}}$ - объем кислоты и щелочи $c_{\text{к}}$, $c_{\text{щ}}$ - концентрация кислоты и щелочи.

2. Рассчитать $\frac{x}{m}$, $\lg \frac{x}{m}$ и $\lg c_1$

3. Построить график зависимости $\frac{x}{m} = f(c_1)$.

4. Построить график зависимости $\lg \frac{x}{m} = f(\lg c_1)$. Найти по графику $\lg a$ и n .

Контрольные вопросы

1. Что называется сорбцией, адсорбцией, абсорбцией?
2. Какие вещества называют адсорбентами, адсорбатами?
3. От каких факторов зависит адсорбция?
4. Возможна ли адсорбция в гомогенной (однородной) системе?
5. Как аналитически можно определить адсорбцию вещества из раствора на твердом адсорбенте?
6. Где находит практическое применение адсорбция?
7. В чем заключается особенность адсорбции твердыми адсорбентами различных веществ из растворов?
8. Сформулируйте основное положение теории адсорбции И.Ленгмюра.
9. В чем заключаются особенности адсорбции сильных электролитов? Какому правилу подчиняется избирательная адсорбция?
10. Как меняется заряд белка в различных средах и его адсорбционные свойства? Где можно использовать эти свойства белка?

Б. Избирательность Адсорбции. Влияние растворителя на адсорбцию

Цель работы. Наблюдать адсорбцию из растворов смеси веществ. Сравнить различную адсорбируемость катионов тяжелых и легких металлов. Усвоить понятие селективности адсорбента и чем оно определяется.

Адсорбция зависит не только от природы поглотителя, но и от природы поглощаемого вещества. Когда в растворе содержится не одно, а несколько веществ, то они будут адсорбироваться адсорбентом в соответствии с их адсорбционной способностью. Однако если сначала адсорбируется одно адсорбционно-активное вещество, а затем в раствор добавляют другое, более адсорбционно-активное, то происходит вытеснение первого вещества вторым. При этом соотношение количества адсорбированных поглотителем веществ будет соответствовать их адсорбционной активности. Например, катионы тяжелых металлов адсорбируются лучше, чем катионы такой же валентности легких металлов.

Если адсорбция какого-либо вещества значительно превосходит адсорбцию других веществ, то говорят о его *избирательной адсорбции* данным адсорбентом. Подбирая нужные адсорбенты, можно извлекать из сложных по составу смесей определенные вещества. Одним из критериев различной адсорбируемости служит величина теплоты адсорбции или смачивания. Адсорбенты делят на две основные группы: *полярные* и

аполярные. Полярные адсорбенты состоят из поляризованных молекул с достаточно большой долей ионной связи (например, алюмосиликаты), аполярные – из неполярных молекул, атомов (например, уголь). Адсорбционное сродство полярных веществ к полярным адсорбентам значительно выше, чем аполярных веществ к полярным адсорбентам.

Примером избирательной адсорбции является *ионная адсорбция* – адсорбция сильных электролитов из водных растворов. Ионы из раствора электролита адсорбируются на поверхности адсорбента, состоящего из полярных молекул или ионов. Почти всегда на такой поверхности один из ионов адсорбируется избирательно. Поэтому ионную адсорбцию часто называют *полярной адсорбцией*. Катионы и анионы обладают различной адсорбционной способностью в силу различия их природы.

Согласно первому правилу (сформулированному К. Фаянсом, Ф. Панетом и Н. П. Песковым) *на твердой поверхности адсорбента преимущественно адсорбируются ионы, входящие в состав адсорбента, или имеющие общую с данной поверхностью атомную группировку (или изоморфную с ней)*.

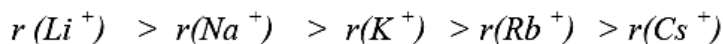
Так, например, на кристалликах **BaSO₄**, образующихся при реакции $H_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2 HCl$,

адсорбируются либо ионы SO_4^{2+} , либо ионы Ba^{2+} , но не ионы H^+ , Cl^- , K^+ или NO_3^- , если они присутствуют в растворе. Такую адсорбцию можно рассматривать как кристаллизацию, т.е. достройку кристаллической решетки адсорбента.

Поверхность адсорбентов, образованная полярными молекулами, в растворах электролитов обладает электрическим зарядом вследствие диссоциации ионогенных групп адсорбента или вследствие избирательной адсорбции. *Микроучастки поверхности адсорбента, несущие определенный заряд, адсорбируют противоположно заряженные ионы электролита* – это второе правило *Фаянса – Панета – Пескова*. При этом ионы электролита противоположного знака непосредственно не адсорбируются, но под действием сил электростатического притяжения остаются вблизи адсорбированных ионов, образуя с ними на поверхности адсорбента так называемый *двойной электрический слой*.

Радиус ионов сильно влияет на их способность адсорбироваться. Ионы одинаковой валентности адсорбируются тем лучше, чем больше их эффективный радиус (радиус в кристаллической решетке). Причина этого заключается в том, что поляризующее действие иона тем больше, чем меньше его размер. А это в свою очередь приводит к различной степени гидратации ионов. Ионы большого радиуса (при одном и том же заряде) гидратируются в меньшей степени, а поэтому их гидратная оболочка в меньшей степени препятствует адсорбции. Гидратная оболочка препятствует адсорбции ионов, так как она уменьшает электрическое взаимодействие. На рисунке (рис. 13) представлено соотношение между эффективными

радиусами катионов щелочных металлов и их радиусами в гидратированном состоянии.

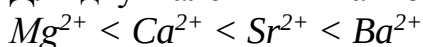


Увеличение адсорбционной способности →

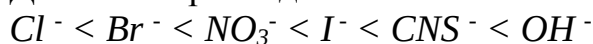
Ионы расположенные в порядке возрастания (или уменьшения) адсорбционной способности, образуют ряды, которые называют *лиотропными рядами (или рядами Гофмейстера)*. Так, гидратированные катионы щелочных металлов могут быть расположены в лиотропный ряд:



Для двухвалентных катионов это будет следующий ряд:

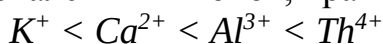


Для некоторых одновалентных анионов лиотропный ряд имеет вид:



В этих рядах каждый последующий ион адсорбируется лучше предыдущего.

Многовалентные ионы адсорбируются значительно лучше одновалентных ионов, практически независимо от природы адсорбента:



Это имеет большое значение для коагуляции коллоидно – дисперсных систем электролитами. Чем выше валентность коагулирующего иона, тем лучше его адсорбция и тем быстрее наступает коагуляция.

Возможен случай, когда на одном и том же адсорбенте могут быть активные центры с различной избирательностью, поэтому одни вещества будут лучше адсорбироваться на одних центрах, другие – на других.

Адсорбция называется *эквивалентной*, если адсорбируется одинаковое число положительно заряженных и отрицательно заряженных ионов. Адсорбция может быть и *обменной*. Она наблюдается в тех случаях, когда ион одного знака заряда адсорбируется лучше, чем ион с противоположным знаком. При этом сохранение электронейтральности раствора достигается тем, что из адсорбента вытесняется в раствор электролита эквивалентное число ионов с зарядами того же знака, как у адсорбируемых ионов.

Типичным примером адсорбентов, проявляющих обменную адсорбцию, могут служить природные цеолиты (водные алюмосиликаты натрия и кальция) или искусственные пермутиты того же состава. Они хорошо поглощают ионы кальция и магния, выделяя в раствор эквивалентное количество ионов натрия. Это свойство цеолитов и пермутитов широко используют для уменьшения жесткости воды. Обменную адсорбцию применяют в котельном хозяйстве, где во избежание образования накипи в паровых котлах необходимо устранять соли кальция и магния, обуславливающие жесткость воды, используют ее и в технологии крашения и т. д. Адсорбенты, которые проявляют высокую избирательность по

отношению к какому либо одному иону или группе близких по свойствам ионов по сравнению с другими, называют *специфичными*. Преимущественное поглощение адсорбентом одного вида частиц (молекул, ионов) называют *селективностью*. Специфичность, селективность адсорбента – полезное свойство, позволяющее эффективно выделять из раствора необходимые вещества. Но, *чем выше селективность вещества, тем труднее извлечь его из адсорбента* – десорбировать, так как оно прочнее связано с адсорбентом.

Адсорбируемость вещества значительно зависит и от природы растворителя. Выбор растворителя тесно связан как с природой выбранного адсорбента, так и со свойствами компонентов анализируемой среды. Растворители должны, прежде всего, удовлетворять следующим основным условиям: *они должны хорошо растворять все компоненты анализируемой смеси, минимально адсорбироваться на выбранном адсорбенте, не реагировать химически ни с анализируемыми веществами, ни с адсорбентом.*

В аналитической практике часто используется последовательное вымывание веществ с поверхности адсорбента рядом растворителей с постепенно увеличивающейся десорбционной способностью (другими словами – увеличивающейся степенью взаимодействия адсорбированного вещества с растворителем). В связи с этим представляет интерес *элюотропный ряд Траппе*, в котором наиболее часто применяемые растворители расположены в порядке убывания их десорбирующей способности с *полярных* адсорбентов. Десорбирующая способность растворителей, за небольшим исключением, связана с их диэлектрической постоянной ϵ . Очевидно, что для *аполярных* адсорбентов десорбирующая способность, приведенная в таблице растворителей, изменяется в обратном порядке (Приложение 2).

Оборудование и реактивы. *Штатив с кольцами и лапками; штатив для пробирок; шесть пробирок, из них две с корковыми пробками; теххимические весы; шесть конических колб на 200—300 мл; три конические колбы на 100 мл; промывалка с дистиллированной водой; бюретка на 25 мл с делениями 0,1 мл; пипетки на 20, 10 и 2 мл; три воронки диаметром 5—7 см; фильтровальная бумага, восковой карандаш для стекла, белые шерстяные нитки. Животный уголь; ацетон; растворы: 0,1 н. CH_3COOH ; 0,1 н. и 2 н. NaOH ; 0,1 н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 0,02 н. CaCl_2 ; 0,1 н. $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$; 0,05%, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 2% спиртовой раствор фенолфталеина; раствор фусина и эозина; 0,05% раствор метиленового синего; каолин (глина); этиловый спирт.*

Опыт 1. *Вытеснение с поверхности адсорбента одного вещества другим.* В три конические колбы вместимостью 200—300 мл, пронумерованные восковым карандашом, наливают пипеткой по 20 мл 0,1 н. раствора уксусной кислоты. В колбы 1 и 2 добавляют по 20 мл

дистиллированной воды, а в колбу 3 — 20 мл ацетона. Колба 1 — контрольная. В колбы 2 и 3 вносят точно по 1,0 г животного угля и взбалтывают жидкость в каждой колбе в течение 5 минут.

За первыми тремя колбами ставят предварительно перенумерованные три такие же колбы с воронками и сухими фильтрами и отфильтровывают в них содержимое колб первого ряда (из первой колбы в первую, из второй во вторую и т. д.). Убирают первые три колбы в сторону, на их место ставят три маленькие колбы (1, 2, 3) и пипеткой переносят в них по 10 мл фильтратов в том же порядке (из первой в первую и т. д.). Наливают в бюретку 0,1 н. раствор едкого натра. В каждую из трех колб с фильтратами вносят по две капли фенолфталеина и титруют уксусную кислоту. Отмечают число миллилитров раствора едкого натра, пошедшее на каждое титрование.

Экспериментальные и расчетные данные

Содержимое колб	№ колбы		
	1	2	3
Взято 0,1 н. раствора уксусной кислоты, мл	20	20	20
Добавлено воды, мл	20	20	—
Добавлено ацетона, мл	—	—	20
Внесено в раствор угля, г	—	1	1
Израсходовано на титрование 0,1 н. раствора едкого натра, мл			
Число мл 0,1 н. раствора едкого натра, отвечающее адсорбированной углем кислоте (по разности между первой и остальными колбами)			
Количество адсорбированной уксусной кислоты в колбах 2 и 3 (за 100% принимается число миллилитров едкого натра, пошедшее на титрование кислоты в колбе 1)			

Опыт 2. Адсорбция из растворов, содержащих ионы кальция и свинца.

В пробирку наливают примерно 5 мл 0,05% раствора нитрата свинца. К 2-3 каплям раствора взятым из пробирки добавляют 2 – 3 капли раствора хромата калия при этом образуется желтый осадок $PbCrO_4$ к оставшемуся раствору в пробирке прибавляют около 0,1 г активированного угля, закрывают ее пробкой и после 3-минутного встряхивания отфильтровывают раствор в чистую пробирку и убеждаются (проба с K_2CrO_4) в отсутствии ионов Pb^{2+} в растворе.

Аналогично проводят эксперимент с 0,02 н. раствором нитрата кальция. Ионы кальция обнаруживают качественной реакцией с оксалатом аммония.

Опыт 3. Влияние растворителя на адсорбцию (избирательность адсорбции).

В одну пробирку приливают 5 мл слабоокрашенного водного раствора фуксина, в другую — 5 мл также слабоокрашенного спиртового раствора фуксина, вносят по 0,1 г угля (порошка), взбалтывают и фильтруют. Из спиртового раствора фуксин не адсорбируется.

Опыт 4. Избирательная адсорбция кислых и основных красок каолином.

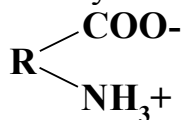
В пробирку вливают по 2 мл разбавленных растворов эозина (или флюоресцеина) и метиленового синего, вносят около 0,2 г каолина,

взбалтывают и фильтруют. Метиленовый синий адсорбируется, а эозин (или флюоресцеин) не адсорбируется каолином.

Опыт 5. Окрашивание шерсти.

В три пробирки приливают по 3 мл 0,05% раствора метиленового синего, во вторую из них прибавляют 5 капель 2 н. раствора HCl и в третью — 5 капель 2 н. раствора $NaOH$. В каждую пробирку вносят несколько белых шерстяных ниток, оставляют на 20—30 минут, после чего сливают растворы и тщательно промывают нитки холодной водой. Шерсть интенсивно окрасилась в щелочном растворе, слабо — в нейтральном и не окрасилась в кислом растворе. Какой электрический заряд имеет шерсть (белок) в кислом и щелочном растворах? Окрасится ли шерсть в кислом или щелочном растворе кислой краской, например эозином? Проверьте.

Объясните, почему интенсивность окраски шерсти различна в зависимости от реакции среды и типа краски (кислые, основные), для этого воспользуйтесь пояснением, что шерсть — белок, а ИЭТ имеет общий вид:



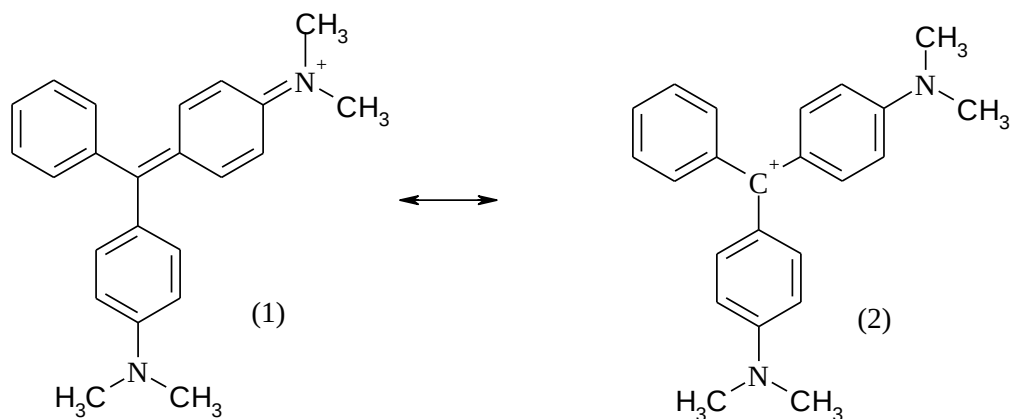
Контрольные вопросы

1. Объяснить, почему в опыте 1 при одинаковой концентрации уксусной кислоты процент адсорбированной кислоты в колбах 2 и 3 различен.
2. Почему эозин не адсорбируется, а метиленовый синий адсорбируется каолином?
3. Дать объяснение, почему фуксин адсорбируется из водного раствора и не адсорбируется из спиртового раствора.
4. Чем можно объяснить окрашивание шерсти в щелочном и нейтральном растворах красителей, в то время как в кислых растворах шерсть не окрашивается?

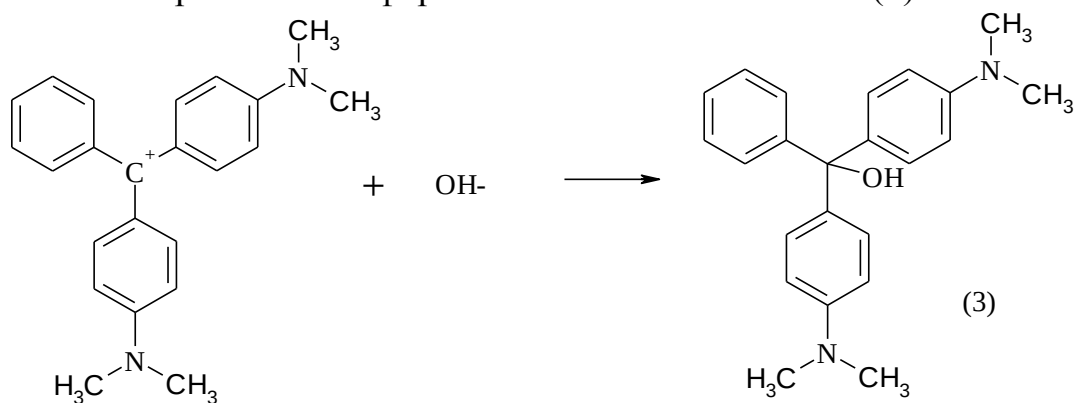
РАБОТА № 14

Фотометрическое изучение влияния ионной силы раствора на константу скорости взаимодействия малахитового зеленого со щелочью

Для малахитового зеленого наиболее важными резонансными структурами являются (1) и (2)



Вклад резонансной структуры (2) указывает на то, что атом углерода электроннодефицитный и поэтому взаимодействие с OH^- приводит к образованию карбинольной формы малахитового зеленого (3)



Скорость реакции изучается фотометрическим методом.

При избытке гидроксид-ионов скорость реакции описывается уравнением реакции первого порядка:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{a}{a-x}; \quad k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{D_0}{D_\tau},$$

где a — исходная концентрация реагирующего вещества, $(a-x)$ — концентрация в момент времени τ , D_0 — оптическая плотность в начальный момент времени, D_τ — оптическая плотность раствора в момент времени τ .

Цель работы

Изучение влияния ионной силы раствора на константу скорости взаимодействия малахитового зеленого со щелочью.

Установка

Оптическая плотность растворов измеряется на фотоэлектроколориметре КФК-2 (см. описание установки и порядок измерения оптической плотности в работе №11).

Выполнение работы

1. Для измерения оптической плотности растворов используют оранжевый светофильтр (590-625нм) и кюветы длиной 1 см.

2. Для приготовления растворов с различной ионной силой используют объемы реагентов, приведенные в таблице:

Растворы, мл	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5
0.02н КОН	5	5	5	5	5
0.4н KNO ₃	5	4	3	2	1
H ₂ O	0	1	2	3	4

3. Готовят фотоколориметр для измерения оптической плотности: устанавливают нуль отсчета, помещают в первое отделение кюветодержателя кювету длиной 1 см с дистиллированной водой (раствор сравнения), во второе отделение помещается кювета с исследуемым раствором.

4. Сливают реагенты для опыта 1 с 10 мл раствора малахитового зеленого ($D \sim 0.8-1$, $l=1\text{см}$). Выливают раствор в кювету длиной 1 см, помещают в кюветодержатель и измеряют оптическую плотность через 0.5 мин до $D=0.1$ Первое измеренное значение – D_0 , последующие – D_τ .

5. Аналогичным образом измеряют оптическую плотность растворов, полученных для последующих опытов.

Вычисления

1. Концентрации NaOH и KNO₃ рассчитывают по формуле:

$$C = C_1 V_1 / 20,$$

где C_1 и V_1 – концентрация и объем рабочего раствора NaOH или KNO₃.

2. Ионная сила раствора рассчитывается по уравнению:

$$I = \frac{1}{2} [C(\text{Na}^+) + C(\text{K}^+) + C(\text{OH}^-) + C(\text{NO}_3^-)]$$

3. Кинетические экспериментальные данные заносят в таблицу:

№	C(NaOH)	C(KNO ₃)	$I=1/2\sum C_i Z_i^2$	τ	D	lnD	lgD
1.							
.....							
15							

4. Строят график зависимости $\lg D$ от времени. Из графика константу скорости рассчитывают по формуле:

$$k = -2.3 \operatorname{tg} \alpha,$$

где α – угол наклона прямой

5. Рассчитывают для каждого опыта значение констант скорости по формуле:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{D_0}{D_\tau}.$$

Контрольные вопросы

1. Уравнение для расчета ионной силы раствора.
2. Формула для расчета константы скорости реакции первого порядка по оптической плотности раствора.
3. Уравнение для расчета константы скорости реакции, выведенное на основе теории активного комплекса.
4. Выводы теории активного комплекса о влиянии ионной силы раствора на константу скорости реакций первого и второго порядков.

РАБОТА № 15

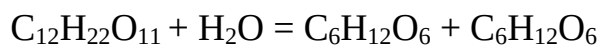
Определение константы скорости инверсии тростникового сахара поляриметрическим методом

Поляриметрический метод основан на измерениях, связанных с явлением поляризации света. В световой волне колебания совершаются в направлении, перпендикулярном направлению ее распространения. Плоскость, проходящая через линии, соответствующие направлению ориентированных колебаний и направлению распространения световой волны, называют плоскостью колебаний, перпендикулярную ей плоскость называют плоскостью поляризации.

Оптически активными называют вещества, при прохождении через которые плоскополяризованного света происходит поворот плоскости поляризации на определенный угол.

Поляриметрический метод основан на зависимости угла вращения плоскости поляризации плоскополяризованного света от концентрации оптически активного вещества в растворе.

При реакции гидролиза тростникового сахара образуются фруктоза и глюкоза:



Все три вещества обладают асимметрическим атомом углерода и являются оптически активными. Водный раствор тростникового сахара вращает плоскость поляризации проходящего света вправо, раствор продуктов реакции – влево. По мере протекания реакции правое вращение сменяется левым. Поэтому приведенную реакцию называют инверсией тростникового сахара.

Гидролиз тростникового сахара в нейтральном водном растворе практически не идет: его ускоряют прибавлением сильной кислоты в качестве катализатора.

Константу скорости инверсии тростникового сахара рассчитывают по уравнению:

$$k = \frac{2.3}{\tau} \lg \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_0}, \text{ или } k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_0},$$

где α_0 – угол вращения плоскости поляризации света в начальный момент времени, α_τ – угол вращения плоскости поляризации света в момент времени τ , α_∞ – угол вращения плоскости поляризации света в конце реакции.

Угол вращения плоскости поляризации света α связан с концентрацией раствора «С» и толщиной слоя «l» раствора соотношением:

$$\alpha = \pm[\alpha]Cl,$$

где $[\alpha]$ при $C=1\text{г/мл}$ и $l=1\text{дм}$ называют удельным вращением. Знаки «+» и «-» отвечают соответственно правому и левому вращению. У тростникового сахара $[\alpha]=+66,55^\circ$, у глюкозы $[\alpha]=+52,56^\circ$, у фруктозы $[\alpha]=-91,9^\circ$.

Угол вращения смеси оптически деятельных веществ представляет собой алгебраическую сумму углов вращения отдельных веществ (свойство аддитивности угла вращения смеси).

Цель работы

1. Определение константы скорости и времени полупревращения реакции инверсии сахара при двух температурах.
2. Расчет энергии активации и температурного коэффициента скорости реакции.

Установка

Угол вращения данного раствора определяют с помощью поляриметра. Существенными его частями (рис. 20) являются поляризаторы 3, 4 и

анализатор 6. Поляризатором и анализатором служат призмы Николя (николи), которые лучше всего пропускают свет, поляризованный в плоскости, перпендикулярной плоскости главного сечения призмы (плоскость главного сечения проводят через оптическую ось кристалла и падающий луч; оптическая ось – любая ось, параллельная кристаллографической), и не пропускает свет, поляризованный в главной плоскости сечения.

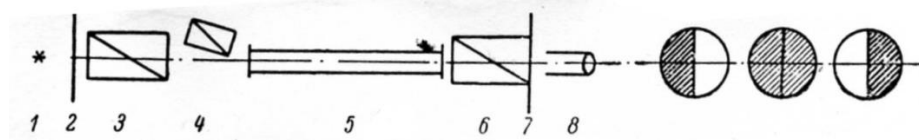


Рис. 20 Схема поляризатора:

1-источник света; 2-светофильтр; 3,4-поляризаторы; 5-трубка с раствором; 6-анализатор; 7-шкала; 8-окуляр.

Если главные сечения в призмах поляризатора и анализатора установлены параллельно (николи параллельны), то свет, поляризованный поляризатором, пройдет через анализатор. Если главные сечения перпендикулярны (николи скрещены), то свет погасится анализатором. При других взаимных расположениях главных сечений интенсивность света меняется от нуля до максимума.

Обычно поляризатор составляют из двух призм Николя. Одна из них (3) покрывает все поле зрения, наблюдаемое через окуляр (8), а вторая (4) – его половину. Главное сечение этой призмы установлено под малым углом ($<3^\circ$) по отношению к главному сечению большой призмы. Призма анализатора может вращаться вокруг оптической оси прибора. При ее вращении изменяется освещенность поля зрения.

Если установить главное сечение призмы анализатора перпендикулярно главному сечению большой призмы поляризатора, то половина поля (отвечающая скрещенным призмам) становится темной. Другая же половина будет более светлой, так как наличие малой призмы препятствует скрещению. Если вращать анализатор до затемнения противоположной стороны поля, то осветится первая половина. Можно добиться и промежуточной одинаковой освещенности обоих полей. Тогда установку считают нулевой: небольшой поворот анализатора в ту или иную сторону образует в поле зрения полутень (отсюда и название поляриметра этого типа – полутеневого). В силу чувствительности глаза к контрасту нулевую установку можно воспроизвести с хорошей точностью.

Если после установки нулевого положения поместить между поляризатором и анализатором трубку (5) с раствором оптически активного вещества, вращающим на угол α , то появиться полутень. Чтобы вернуться к нулевому положению, следует повернуть анализатор на такой же угол α . Этот угол отсчитывается с точностью 0.1° на шкале (7), передвигающейся при вращении анализатора. Источник света (1) должен быть

монохроматическим. При использовании белого света употребляют светофильтр (2) обычно составляющий часть поляриметра.

Существуют и другие типы поляриметров: в них поле зрения состоит из трех частей или двух концентрических частей. Устройство их принципиально не отличается от описанного. У некоторых поляриметров (сахариметры) на шкале непосредственно показаны концентрации тростникового сахара.

Для определения угла вращения в начале устанавливают с помощью анализатора ясно видимую разницу освещенности двух полей.

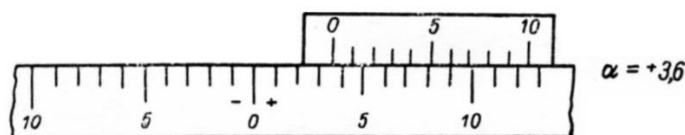


Рис. 21. Отсчет по нониусу

Затем, вращая анализатор, добиваются уравнивания освещенности. Нужная резкость изображения достигается выдвиганием окуляра установкой источника света на соответствующей высоте и расстоянии от поляризатора. Отсчет на шкале осуществляется с помощью нониуса. Продолжая вращение анализатора, приводят части поля к ясно видимой перемене освещенности. После этого вращением в противоположную сторону вновь приводят части поля к одинаковой освещенности и записывают отсчет. Повторением этих действий (3-5 раз) добиваются хорошей сходимости отсчетов (с точностью $\pm 0.1^\circ$), после чего берут за нулевой отсчет среднее из полученных значений. При этом нуль шкалы может не совпадать с нулем нониуса. Разница, то есть отсчет по шкале в этом случае, представляет собой инструментальную поправку α_n . Знак поправки считают положительным, если нуль нониуса расположен в положительном направлении от нуля шкалы. Истинные углы вращения получаются вычитанием инструментальной поправки (с ее знаком) из полученных отсчетов. Способ отсчета с помощью нониуса ясен из рис. 21.

Выполнение работы

1. Приготовить в мерной колбе на 50 мл 20%-ный раствор сахара; в случае появления мути отфильтровать раствор.
2. В две мерные колбы на 50 мл налить 4 М раствор HCl и дистиллированную воду (отдельно).
3. Измерить начальный угол вращения сахара α_0 . Для этого найти нулевое положение анализатора и вращением его уравнивать освещенность поля (светофильтр 2). Резкость изображения достигается выдвиганием окуляра и установкой лампы на определенной высоте. Для заполнения поляриметрической трубки осторожно над столом отвинтить штуцер, прижимающий окно к торцу трубки, сполоснуть ее дистиллированной водой и 2-3 раза исследуемым раствором (25 мл раствора сахара и 25 мл 4М

раствора HCl при комнатной температуре). Для споласкивания трубки наливать несколько миллилитров исследуемого раствора. Трубку поставить вертикально и заполнить раствором до образования выпуклого мениска над ее торцом. Сбоку осторожно надвинуть сухое окно так, чтобы в трубке не появилось пузырьков воздуха, и завинтить штуцер. Наполненную трубку обтереть снаружи фильтровальной бумагой. Поместить трубку в желобок поляриметра в ближнее к окуляру крайнее положение. Вращением анализатора добиться ровной освещенности полей и отсчитать показания по шкале, предварительно установив окуляр на максимальную резкость, вдвигая и выдвигая его до появления четкой границы между полями. Записать угол вращения α'_0 раствора (он положителен). Угол α_0 равен половине угла α'_0 .

Время смешивания раствора сахара и кислоты принять за нулевую точку отсчета.

4. Измерение угла вращения плоскости поляризации провести через 5, 10, 20, 40, 60 мин после измерения α_0 (полученные данные представляют α_t).

5. Для определения α_∞ смешать 25 мл раствора сахара и 25 мл кислоты, нагреть в продолжение 30-40 мин при 50-60° в термостате, охладить до комнатной температуры и провести измерение ($\alpha_\infty < 0$).

6. Опыт повторить при температуре 35°C. Для этого нагреть отдельно раствор сахара и кислоты. Смешать растворы. Измерить α_0 и α_t .

7. По окончании измерений 2-3 раза промыть трубку дистиллированной водой.

Вычисления

1. Результаты измерений занести в таблицу:

τ от начала реакции, мин	α_0	α_t	α_∞	k_1	$k_1(\text{ср})$
0					
5					
10					
20					
40					
60					

Приготовить две таблицы для двух температур.

2. Рассчитать константы скоростей при двух температурах и среднее значение константы:

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha_\tau - \alpha_\infty}$$

3. Рассчитать энергию активации реакции и температурный коэффициент скорости реакции по уравнениям:

$$E_{акт} = \frac{R(\ln k_2 - \ln k_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1};$$

$$\gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}} = \frac{k_2}{k_1}$$

Контрольные вопросы

1. Сущность поляриметрического метода анализа.
2. Оптически активные вещества: тростниковый сахар, глюкоза, фруктоза. Углы вращения плоскости поляризации.
3. Формулы для расчета константы скорости химической реакции, энергии активации, температурного коэффициента скорости реакции.

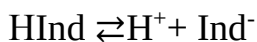
РАБОТА № 16

Фотометрическое определение рК одноцветного индикатора

Кислотно – основные индикаторы представляют собой слабые основания, изменяющие свою окраску в определенном интервале рН при изменении концентрации ионов водорода. Их используют в определении рН растворов и эквивалентной точки при титровании кислот и оснований.

Индикаторы характеризуются константой диссоциации.

Если индикатор слабая кислота, то диссоциация протекает по уравнению:



Константа диссоциации выражается уравнения:

$$K_{дис} = \frac{c(H^+) c(Ind^-)}{c(HInd)}$$

Показатель константы рКа = - lgK_{дис};

$$pKa = pH - \lg \frac{c(Ind^-)}{c(HInd)}$$

Окраска индикатора зависит от соотношения $\frac{c(Ind^-)}{c(HInd)}$.

Если через «С» обозначить общую концентрацию индикатора в растворе, через «α» - степень его диссоциации, то концентрации будут равны $c(HInd) = c - c\alpha$, $c(Ind^-) = c\alpha$.

$$\text{Следовательно, } pK_a = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

В кислой среде равновесие смещено в сторону недиссоциированных молекул кислоты и раствор принимает окраску этой формы. В щелочной среде равновесие смещается в сторону продуктов диссоциации и раствор принимает окраску, соответствующую окраске основной формы индикатора.

Цель работы

Определение условной константы диссоциации п-нитрофенола измерением оптической плотности буферных растворов с различной концентрацией фенолят-ионов $C_6H_5O^-$.

Установка

Для определения оптической плотности используют фотоколориметр КФК-2 (см. описание установки и порядок выполнения в работе №11.)

Выполнение работы

1. Приготовить пять буферных растворов серии Мак-Ильвена в интервале перехода окраски индикатора 5,0 – 7,6, которые отличаются на 0,5 pH.

Буферные смеси по Мак – Ильвену: pH 5,0 – 7,6, 10 мл смеси, из них x мл. 0,2М раствора Na_2HPO_4 , y мл 0,1М раствора лимонной кислоты $C_3H_4(OH)(COOH)_3 \cdot H_2O$

pH	x	y
5,0	5,15	4,85
5,6	5,8	4,20
6,0	6,32	3,68
6,8	7,72	2,28
7,6	9,36	0,64

2. В буферные растворы (10 мл) добавить 0,1 мл 0,01М раствора п-нитрофенола.

3. Определить на прибора КФК-2 оптическую плотность D каждого раствора при максимальной длине волны.

4. Для определения D_{∞} приготовить по 10 мл 0,01; 0,05; и 0,1М раствора NaOH. Добавить к приготовленным растворам по 0,1 мл 0,01 М раствора п – нитрофенола. Измерить оптическую плотность каждого раствора 3-4 раза, взять среднее значение. Определить концентрацию NaOH, при которой достигается максимальное значение оптической плотности D_{∞} .

Вычисления

1. Степень диссоциации индикатора рассчитывать по формуле:

$$\alpha = \frac{D}{D_{\infty}}$$

где D – оптическая плотность буферных растворов с индикатором; D_{∞} – максимальная оптическая плотность для раствора NaOH с индикатором.

2. Константу диссоциации п – нитрофенола рассчитать по уравнению:

$$K_{\text{дис}} = \frac{c(H^+)c(\text{Ind}^-)}{c(H\text{Ind})},$$

где $c(H^+) = c(\text{Ind}^-) = \alpha c$, $c(H\text{Ind}) = c - \alpha c$.

3. Показатель константы диссоциации pK_a рассчитать по уравнению:

$$pK_a = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

4. Оформить результаты в виде таблицы по форме:

№ пробирки	Объем, мл		pH	α	$K_{\text{дис}}$	pK
	кислоты	соли	буферного раствора			
1						
2						
3						
4						
5						

Контрольные вопросы

1. Уравнение диссоциации кислотно – основного индикатора.

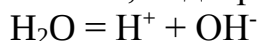
2. Каковы причины изменения окраски кислотно – основных индикаторов с изменением pH раствора.

3. Уравнения для расчета степени диссоциации, константы диссоциации $K_{\text{дис}}$ и $p K_{\text{дис}}$.

РАБОТА № 17

Определение pH раствора колориметрическим методом

Вода, хотя и в очень слабой степени, подвергается диссоциации:



Применяя закон действующих масс к данному уравнению, получим следующее выражение для константы диссоциации:

$$K_{\text{дис}} = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})},$$

где c - концентрация соответствующих частиц. Так как диссоциирует очень небольшая часть молекул воды, то $c(\text{H}_2\text{O}) = \text{const}$. Тогда

$$K_{\text{дис}} \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = \text{const} = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_{\text{В}}$$

Эта величина называется ионным произведением воды и является величиной постоянной при данной температуре. При 25 °С $K_{\text{дис}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$. $c(\text{H}_2\text{O}) = 1000/18 = 55,56$ моль/л.

отсюда $K_{\text{В}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$, $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 10^{-14}$.

В нейтральной среде $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$ моль/л.

В кислых растворах $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$.

В щелочных растворах $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$

Чтобы упростить способ выражения концентрации ионов водорода, вводится величина pH (водородный показатель):

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+).$$

В нейтральной среде $\text{pH} = 7$.

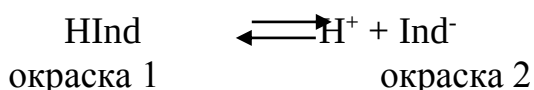
В кислых растворах $\text{pH} < 7$.

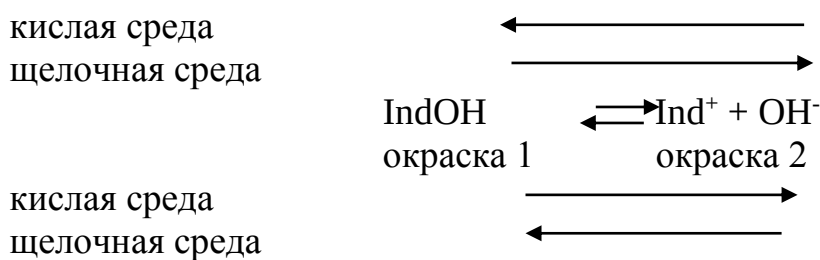
В щелочных растворах $\text{pH} > 7$.

Гидроксильный показатель $\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)$.

Из выражения $c(\text{H}^+)c(\text{OH}^-) = 10^{-14}$ можно установить связь между водородным и гидроксильным показателем среды $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Для определения кислотности среды используют колориметрический и электрометрический методы. Колориметрический метод основан на сравнении окраски исследуемого раствора с окраской стандартных растворов, pH которых известно. В качестве индикаторов используются органические вещества, представляющие собой слабые кислоты или основания, имеющие в диссоциированном и недиссоциированном состоянии различную окраску.





Индикаторы подразделяются на двухцветные (окрашенные в разные цвета в кислой и щелочной средах) и одноцветные (окрашенные только в одной среде). Между крайними состояниями имеется область перехода, в которой недиссоциированные молекулы, и ионы находятся в различных соотношениях, и, следовательно, окраска растворов будет различной.

Таблица.1.

Индикатор	Зона перехода окраски (pH)	Изменение цвета
метилловый оранжевый	3,1 – 4,4	красный - желтый
бромфеноловый синий	3,0 – 4,6	желтый-синефиолетовый
метилловый красный	4,2 – 6,3	красный - желтый
феноловый красный	6,8 – 8,4	желтый – красный
фенолфталеин	8,5 – 10,5	бесцветный – малиновый

Если в две пробирки - одну с кислотой, другую со щелочью добавить двухцветный индикатор и поставить так, чтобы свет проходил через толщу жидкостей в обеих пробирках, то будет наблюдаться такая же смешанная окраска, какая получилась бы, если бы в одной пробирке находились совместно те же количества щелочной и кислой форм индикатора. Для равновесного состояния $\text{HInd} = \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ константа диссоциации

$$K_{\text{дис}} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Ind}^-)}{c(\text{HInd})}.$$

Из этого выражения находим $c(\text{H}^+) = K_{\text{дис}} \frac{c(\text{HInd})}{c(\text{Ind}^-)}$. Если при данном значении pH степень диссоциации α , то концентрация щелочной формы $c(\text{Ind}^-) = \alpha c$, концентрация кислой $c(\text{HInd}) = c - c\alpha$, где c - общая концентрация индикатора в растворе

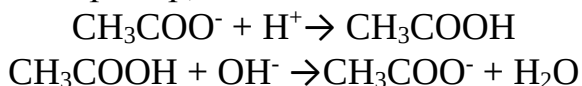
$$c(\text{H}^+) = K_{\text{дис}} \frac{1 - \alpha}{\alpha} = K_{\text{дис}} \frac{\text{объем инд. в кислой среде}}{\text{объем инд. в щелочной среде}}$$

Прологарифмировав, получим:

$$\lg c(\text{H}^+) = \lg K_{\text{дис}} + \lg \frac{1 - \alpha}{\alpha}, \quad \text{pH} = \text{pK} - \lg \frac{1 - \alpha}{\alpha}$$

Растворы с устойчивым значением pH, не меняющимся при разбавлении, а также добавлении небольших количеств кислоты или щелочи, называются буферными.

Буферными свойствам обладают смеси слабых кислот и их растворимых солей, слабых оснований и их растворимых солей. Они способны уменьшать эффект влияния H^+ и OH^- переводом последних в слабодиссоциирующие кислоты или основания. Например,



Уксусная кислота - слабый электролит, диссоциирующий по уравнению $CH_3COOH = CH_3COO^- + H^+$ константа диссоциации CH_3COOH равна

$$K_{дис} = \frac{c(CH_3COO^-) \cdot c(H^+)}{c(CH_3COOH)}$$

В буферных растворах концентрация анионов определяется концентрацией соли, поэтому $K_{дис} = \frac{c(соль) \cdot c(H^+)}{c(кислота)}$.

$$\text{Отсюда } c(H^+) = K_{дис} = \frac{c(кислота)}{c(соль)}.$$

С разбавлением раствора отношение концентраций не будет меняться и поэтому буферные растворы поддерживают постоянное значение pH. Для количественной характеристики буферных свойств используется буферная емкость $B = \frac{\Delta a}{\Delta pH}$. Буферная емкость равна числу эквивалентов кислоты или щелочи Δa , которое необходимо добавить к 1 л буферного раствора, чтобы изменить pH на единицу.

Цель работы

Определение pH исследуемого раствора.

А. Буферный метод.

Б. Метод Жиллеспи (безбуферный метод).

Установка

Для сравнения окраски исследуемого раствора со стандартными растворами используют компаратор (рис. 16). Компаратор представляет собой коробку с 6 гнездами для пробирок.

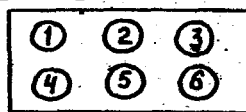


Рис. 16

Выполнение работы

А. Буферный метод.

1. При помощи универсальной индикаторной бумаги определяют приближенное значение рН исследуемого раствора.
2. По найденному значению рН подбирают необходимый индикатор (табл.1) и буферную смесь (табл.2).
3. Готовят стандартные буферные растворы.
4. В стандартные растворы и исследуемый (10 мл) добавляют одинаковое число капель индикатора.
5. Сравнение окраски проводят в компараторе. В гнезда 1 и 3 помещают стандартные растворы, в гнездо 2 - исследуемый.

Таблица 2. РН буферных растворов

№№ п/п	Отношение концентраций	$\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COONa}}$	$\frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{\text{NaH}_2\text{PO}_4}$	$\frac{\text{NH}_4\text{OH}}{\text{NH}_4\text{Cl}}$
1	9:1	3,72	5,91	10,28
2	8:2	4,05	6,24	9,95
3	7:3	4,27	6,47	9,73
4	6:4	4,45	6,64	9,55
5	5:5	4,63	6,81	9,37
6	4:6	4,80	6,98	9,20
7	3:7	4,99	7,17	9,01
8	2:8	5,23	7,38	9,77
9	1:9	5,57	7,73	8,43
	.			

Вычисления

1. Записывают приближенное и точное значение рН.

Б. Метод Жиллеспи

1. Универсальной бумагой определяют приближенное значение рН.
2. По найденному значению рН выбирают необходимый индикатор (табл. 1).
3. Стандартные растворы готовят по табл. 3.
4. К 5 мл. исследуемого раствора добавляют 0,5 мл индикатора.
5. Сравнение окраски исследуемого раствора со стандартными проводят в компараторе. Пробирки со щелочью ставят в гнезда 1 и 3, пробирки с кислотой в гнезда 4 и 6. В гнездо 2 помещают пробирку с исследуемым раствором, в гнездо 5 пробирку с водой.

Таблица 3.

Вещество	Объем, мл									
0,5М НСl	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Индикатор	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45	0,50

H ₂ O	5,45	5,40	5,35	5,30	5,25	5,20	5,15	5,10	5,05	5,00

Вещество	Объем, мл									
0,5M NaOH	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Индикатор	0,45	0,40	0,35	0,30	0,25	0,20	0,15	0,10	0,05	0,00
H ₂ O	5,00	5,05	5,10	5,15	5,20	5,25	5,30	5,35	5,40	5,45

Вычисления

Значение pH исследуемого раствора вычислить по уравнению

$$pH = pK - \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

где 1-α - объем индикатора в кислой среде;

α - объем индикатора в щелочной среде.

Контрольные вопросы

1. Как связаны концентрации ионов водорода и гидроксид-ионов в водных растворах?
2. Водородный и гидроксильный показатели. Ионное произведение воды.
3. Одноцветные и двухцветные индикаторы.
4. Буферные растворы. Механизм действия буферных растворов. Буферная емкость.

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Киреев В.А. Краткий курс физической химии – М.: Химия, 1969, с 640.
2. Курс физической химии / Под редакцией Я.И. Герасимова – М-Л.: Химия, т. I, 1964, с 624; т. II, 1966, с 656.
3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия – М.: Высшая школа, 2000, с 496.

Дополнительная

1. Барковский В.Ф., Горелик С.М., Городенцева Т.Б. Физико-химические методы анализа. - М.: Высшая школа, 1972, с 344.
2. Дулицкая Р.А., Фельдман Р.И. Практикум по физической и коллоидной химии. - М.: Высшая школа, 1978, с 296.
3. Практикум по физической химии / Под ред. В.В. Буданова, Н.К. Воробьева - 5 изд. исп. - М.: Химия, 1986, с 352.
4. Практикум по физической химии / Под ред. А.Ф. Воробьева. Изд. 4 перераб. и доп. - М.: Химия, 1972, с 368.
5. Практикум по неорганической химии / Под ред. А.Ф. Воробьева и С.И. Дракина. - М.: Химия, 1984, с 248.
6. Практические работы по физической химии /. Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. - Л.: Химия, 1967, с 347.

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Методические указания для выполнения лабораторных работ по дисциплине

**Термодинамика и фазовые равновесия в
наноразмерных системах
Часть 2.**

Направление подготовки: 28.03.02 Наноинженерия

**Ставрополь
2026**

Лабораторный практикум предназначен для студентов изучающих химическую термодинамику, фазовые равновесия, кинетику и другие разделы физической химии. При его подготовке учтено возрастание требований к взаимосвязи между теоретической и экспериментальной подготовкой студентов, а также предусмотрено соответствие и интеграция с общетеоретическими химическими дисциплинами.

Лабораторный практикум должен дать студенту правильное понимание взаимосвязи между теорией и практикой эксперимента, закрепить теоретические знания и привить навыки в научной работе с использованием современного оборудования.

Физическая химия – это наука, изучающая при помощи теоретических и экспериментальных физических методов сущность химических явлений.

Изучение физической химии расширяет знания об окружающем нас мире, позволяет более глубоко понять общетеоретические основы неорганической, органической и биологической химии, а также физиологии животных и растений. Физико-химические методы исследования широко используются в биологии, геологии, медицине и других отраслях знаний. Современные производственные процессы по получению новых веществ и рациональному использованию и выбору наиболее правильных параметров неразрывно связаны с физической химией.

Основными задачами курса являются:

1. Изучение основных разделов физической химии для более глубокого понимания не только теоретических основ химических дисциплин, но и использования полученных знаний для доказательства материальности и познаваемости мира.

2. Ознакомиться с физико-химическими методами исследования.

3. Научиться анализировать и обобщать изученный материал. Уметь графически представить результаты опыта, приобрести навыки работы со справочной литературой, овладеть современной символикой и терминологией.

Эффективность освоения этой учебной дисциплины в значительной мере зависит от содержания и постановки лабораторного практикума.

Для выполнения каждой лабораторной работы необходимо:

1) ознакомиться по учебнику с тем разделом физической химии, к которому относится данная работа;

2) внимательно прочитать и понять содержание теоретического введения к выполняемой работе; в нем рассматриваются основные закономерности физико-химических процессов, а также формулируется цель работы, которую необходимо отчетливо представлять, чтобы сознательно выполнить экспериментальную работу;

3) ознакомиться со схемой и описанием прибора;

4) выполнить опыт;

- 5) составить отчет о работе;
- 6) ответить на контрольные вопросы.

Составление отчета

По окончании работы составляется отчет. В отчете указать номер работы, ее название и дату выполнения, затем написать порядок выполнения работы, основные уравнения и формулы, по которым выполняются соответствующие расчеты. Полученные данные опыта и результаты расчетов занести в таблицу.

При выполнении некоторых лабораторных работ требуется составить график или сделать вычисления на основании графиков. Для графиков, как правило, следует выбирать более крупные масштабы, на осях координат указывать единицы измерения.

Обычно, данные опыта не укладываются на кривую, выражающую функциональную зависимость между величинами, а имеют "разброс", что объясняется ошибками опыта. В этом случае кривую проводят так, чтобы все полученные точки (данные эксперимента) ложились равномерно по обе стороны кривой.

РАБОТА №1

Криоскопический метод определения молярной массы вещества

Давление пара над раствором ниже давления пара над чистым растворителем (закон Рауля). Это приводит к тому, что растворы замерзают при более низкой температуре, чем чистый растворитель (рис. 1).

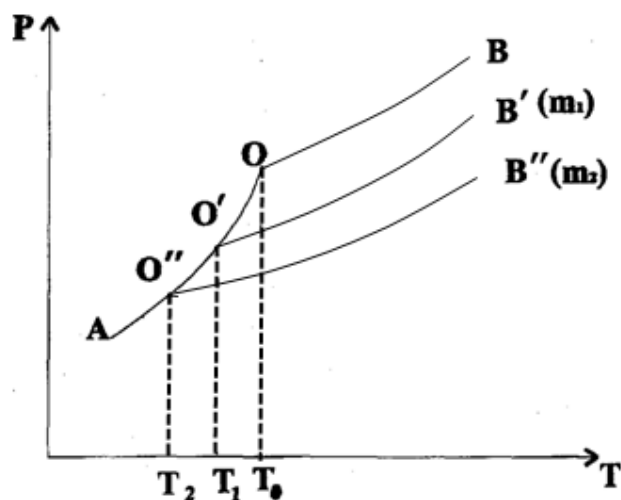


Рис. 1

АО - кривая давления пара над твердым растворителем;

ОВ - кривая давления пара над чистым растворителем;

О'В' - кривая давления пара над раствором с моляльной концентрацией m_1 ;

О"В"- кривая давления пара над раствором с моляльной концентрацией

$m_2 (m_2 > m_1)$;

T₀ - температура замерзания растворителя;

T₁, T₂ - температура замерзания растворов;

Понижение температуры замерзания растворов пропорционально концентрации раствора $\Delta T = T_0 - T$; $\Delta T = K \cdot m$, где K - криоскопическая постоянная, m - моляльная концентрация (число моль вещества в 1000 г растворителя).

Если в G г растворителя растворено q г вещества с молярной массой M, то моляльная концентрация будет равна $m = \frac{q \cdot 1000}{G \cdot M}$

$$\text{Отсюда} \quad \Delta T = K \cdot \frac{q \cdot 1000}{G \cdot M}; \quad M = K \cdot \frac{q \cdot 1000}{G \cdot \Delta T}$$

Цель работы

Определение молярной массы вещества по понижению температуры замерзания раствора.

Установка

Определение температуры замерзания вещества проводится в приборе ОХ-9 с помощью чувствительного дифференциального термометра Бекмана.

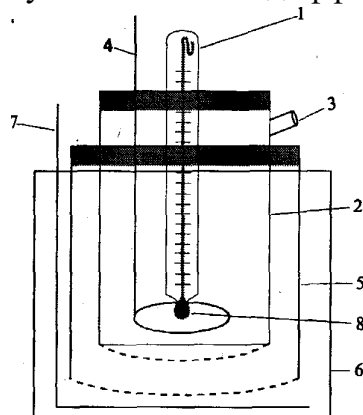


Рис.2

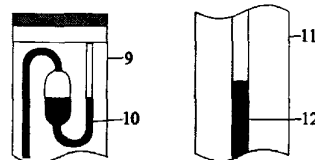


Рис.3

- 1 — термометр Бекмана
- 2 — пробирка
- 3 - боковой отросток 4,7 - мешалки
- 5 - кожух
- 6 — стакан
- 8 - нижний резервуар термометра
- 9 - верхняя часть термометра
- 10 - дополнительный резерв
- 11 - средняя часть термометра
- 12 - внутренний капилляр

При криоскопических опытах не требуется измерять действительные температуры замерзания растворителя и раствора, а нужно только с большой точностью измерить разность между этими температурами. Для измерения разности температур пользуются дифференциальными термометрами Бекмана. Вся шкала этого термометра разделена на 5 град с делением 0,01 град. Особая конструкция термометра требует специальной настройки перед каждым опытом. На рис. 3 изображены верхняя и средняя части термометра Бекмана. Дополнительный резервуар 10 позволяет менять объем ртути в нижнем резервуаре 8 и капилляре 12. При настроенном на данную температуру термометре мениск ртутного столба в капилляре 12 должен стоять против деления 3-4 град. Установку ртутного столба на желаемую высоту производят следующим образом. Термометр держат верхней частью 9 вниз и, слегка постукивая, перемещают ртуть дополнительного резервуара 10 в верхнюю часть термометра, затем осторожно переворачивают термометр в его первоначальное положение и нагревают нижний резервуар 8 рукой или погружают в теплую воду так, чтобы ртуть капилляра 12 соединилась со ртутной каплей верхнего резервуара 10. После этого медленно охлаждают термометр до температуры на 2-3 град выше температуры растворителя, для чего погружают его в жидкость, нагретую до нужной температуры, контролируя последнюю

при помощи обыкновенного термометра. Когда требуемая температура установится, отрывают излишнюю ртуть от ртутного столба в капилляре резким толчком верхней части термометра там, где капилляр переходит в расширение. Затем опускают термометр в стакан с замерзающим растворителем и отмечают положение мениска ртути в капилляре 12. Если мениск при этом расположен не на 3 град, и для измерения положения температуры замерзания оставшегося участка шкалы может не хватить, повторяют описанное выше еще раз.

Выполнение работы

1. Приготовить охлаждающую смесь из льда и соли в соотношении 3:1. Заполнить охлаждающей смесью стакан 6.
2. Приготовить навеску вещества 0,5-1 г (по указанию преподавателя).
3. Настроить термометр Бекмана (если это необходимо на температуру замерзания бензола).
4. Налить во внутреннюю пробирку 25 - 30 мл бензола.
5. Осторожно, чтобы не стряхнуть капельку ртути в резервуар, вставить термометр Бекмана с мешалкой 4 в пробирку 2.
6. Пробирку 2 с термометром и мешалкой закрепить в кожухе 5.
7. Перемешивая содержимое пробирки 2, определить температуру замерзания растворителя (при охлаждении температура начинает понижаться, в момент кристаллизации температура начинает подниматься вверх). Температуру, при которой начинается подъем, принимают за T_0 . Измерение повторить, вынимая пробирку 2 и расплавляя кристаллы.
8. Растворить навеску вещества. Определить два раза температуру замерзания раствора.

Вычисления

1. Вычислить молярную массу вещества $M = K \cdot \frac{q \cdot 1000}{G \cdot \Delta T}$.
2. Вычислить теоретическую молярную массу вещества.
3. Рассчитать относительную ошибку $\Delta = \frac{M_{теор} \pm M_{эсп}}{M_{теор}} \cdot 100\%$.

Контрольные вопросы

1. Термометр Бекмана и его настройка.
2. Что называется температурой замерзания?
3. Закон Рауля. Кривые зависимости давления пара над раствором нелетучего компонента различных концентраций.
4. Криоскопическая постоянная, ее физический смысл.

РАБОТА № 2

Определение изотонического коэффициента и степени электролитической диссоциации слабых электролитов криоскопическим методом

Растворы электролитов замерзают при более низкой температуре, чем растворы неэлектролитов той же молярной концентрации, что связано с увеличением числа частиц в растворе вследствие диссоциации. Для того, чтобы можно было применять закон Рауля к растворам электролитов Вант-Гоффом был введен изотонический коэффициент i , который показывает во сколько раз измеренное значение понижения температуры замерзания больше теоретически вычисленного для данной концентрации:

$$i = \frac{\Delta T_{\text{зам}}}{K \cdot m} = \frac{\Delta T_{\text{зам}} \cdot M \cdot G}{K \cdot q \cdot 1000}$$

где K - криоскопическая постоянная растворителя;

m — моляльная концентрация;

q - навеска растворенного вещества;

G - навеска растворителя;

M - молярная масса растворенного вещества.

По величине изотонического коэффициента можно рассчитать степень электролитической диссоциации α :

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

где n - число ионов, образующихся при диссоциации.

Цель работы

Определение изотонического коэффициента и степени электролитической диссоциации слабого электролита криоскопическим методом.

Установка (та же, что в раб. № 1)

Выполнение работы

1. Приготовить охлаждающую смесь из льда, соли и глицерина в соотношении 3:1:1. Заполнить охлаждающей смесью стакан 6.
2. Настроить термометр Бекмана на температуру замерзания воды.
3. Налить в пробирку 3 25 мл дистиллированной воды. Пробирку с термометром Бекмана укрепить в кожухе 5.
4. Перемешивая содержимое пробирки, определить температуру замерзания растворителя (при охлаждении температура понижается, в момент кристаллизации температура начнет повышаться). Температуру, при которой

начинается подъем, принимают за T_0 . Измерение повторить три раза, вынимая пробирку и расплавляя кристаллы.

5. Приготовить навеску вещества 0,3 моль на 1000 г растворителя.

6. Поместить навеску вещества в пробирку 2 с дистиллированной водой, растворить и измерить три раза температуру замерзания раствора.

Вычисления

1. Рассчитать изотонический коэффициент

$$i = \frac{\Delta T \cdot M \cdot G}{K \cdot q \cdot 1000}$$

2. Рассчитать степень электролитической диссоциации

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

Контрольные вопросы

1. Устройство и настройка термометра Бекмана.
2. Применение закона Рауля к растворам электролитов.
3. Изотонический коэффициент.
4. При одинаковой ли температуре замерзнут растворы мочевины, глюкозы, щавелевой кислоты, уксусной кислоты одинаковой молярной концентрации?

РАБОТА №3

Термический анализ

Термический анализ - метод физико-химического анализа, основанный на изучении зависимости температуры начала кристаллизации от состава системы. Состав системы определяется по приготовлению, температура начала кристаллизации - по кривым охлаждения. Если при охлаждении системы в ней не происходят процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла, то ее температура уменьшается со скоростью, находящейся в прямой зависимости от разности температур между системой и окружающей средой. Образование твердой фазы из расплавов протекает с выделением тепла, и на кривой охлаждения образуется излом (рис. 7). По положению излома можно найти температуру начала кристаллизации.

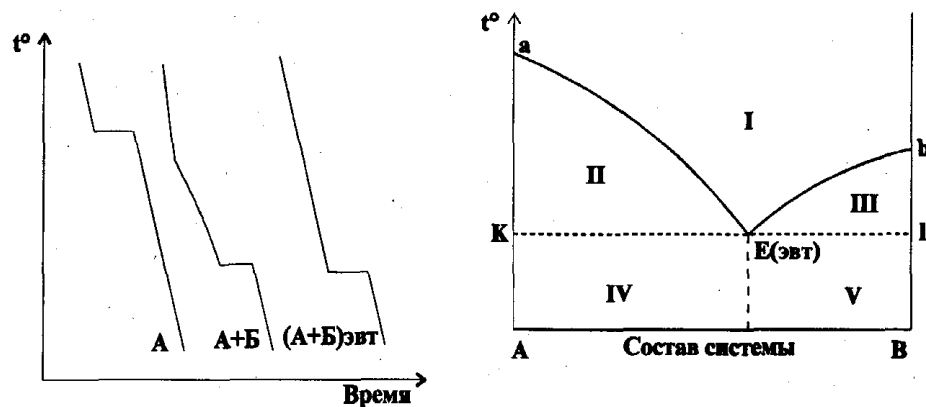


Рис. 7

aEb - линия ликвидуса (начала кристаллизации);

KEI - линия солидуса (конца кристаллизации);

I — область расплава;

II - область кристаллов A и расплава;

III - область кристаллов B и расплава;

IV - область кристаллов A и эвтектической смеси;

V - область кристаллов B и эвтектической смеси;

E - эвтектическая точка (наименьшая температура совместной кристаллизации обоих компонентов).

Диаграмма, представленная на рис.6, характерна для систем, образованных компонентами с неограниченной взаимной растворимостью в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии, не образующих химического соединения.

Для систем с неограниченностью взаимной растворимостью в жидком состоянии, но образующих химическое соединение, диаграмма плавкости имеет вид:

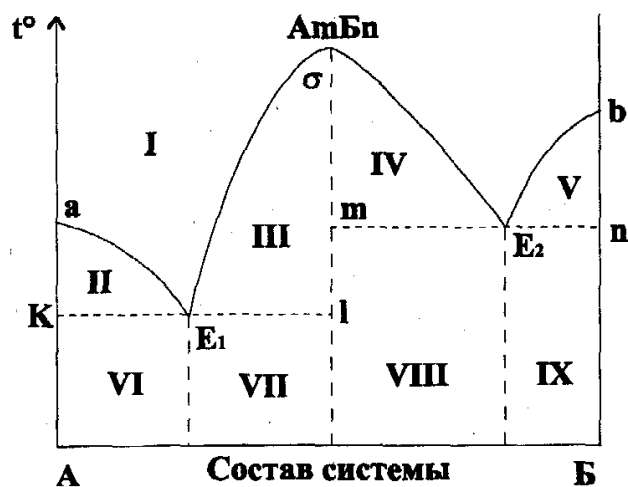


Рис.8

I - область расплава

II - область кристаллов A и расплава

III, IV - область кристаллов химического соединения A_mB_n и расплава

V - область кристаллов B и расплава

VI - область кристаллов А и эвтектической смеси, состоящей из кристаллов А и химического соединения

VII - область кристаллов химического соединения A_mB_n и эвтектической смеси из кристаллов А и химического соединения

VIII - область кристаллов химического соединения A_mB_n и эвтектической смеси, состоящей из кристаллов химического соединения и Б

IX - область кристаллов Б и эвтектической смеси, состоящей из кристаллов химического соединения и Б

E_1 и E_2 - эвтектические точки

aE_1 , σE_2b - линия ликвидуса

kE_1I и mE_2n - линии солидуса

Цель работы

Определение температур кристаллизации смесей различного состава и построение диаграммы температура кристаллизации - состав системы.

Установка

Установка состоит из набора пробирок с мешалкой, водяной бани, песчаной бани.

Выполнение работы

Изучаемые системы: А - Б
фенол-нафталин

1. В семи пробирках приготовить смеси нафталина и фенола следующего состава.

Концентрация $\omega\%$	№ пробирок						
	1	2	3	4	5	6	7
$C_{10}H_8$	100	75	62.5	50	37.5	25	0
C_6H_5OH	0	25	37.5	50	62.5	75	100

2. Поместить пробирки в баню с водой. Нагреть до температуры близкой к $100^\circ C$.

3. Не вынимая пробирки из бани записать температуру.

4. Вынуть пробирку, вытереть насухо и поместить в воздушную рубашку.

5. Отмечать температуру через 1 мин, все время перемешивая содержимое пробирок мешалкой до температуры $30-35^\circ C$.

Вычисления

1. По результатам измерений построить кривые охлаждения (рис.7)

2. По изломам кривых охлаждения определить температуру начала кристаллизации систем 1-7.
3. Построить диаграмму плавкости системы нафталин-фенол (рис.7)
4. Определить состав эвтектической смеси и ее температуру плавления.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте сущность термического анализа.
2. Кривые охлаждения однокомпонентных и двухкомпонентных систем.
3. Диаграмма плавкости системы, компоненты которой неограниченно растворимы в жидком виде, не образуют химические соединения, при охлаждении образуют две кристаллические фазы.
4. Диаграмма плавкости системы, компоненты которой образуют конгруэнтно плавящееся соединение.
5. Правило фаз Гиббса. Применение его к кривым охлаждения и диаграммам плавкости.

РАБОТА № 4

Фазовые равновесия в системе жидкость – пар (перегонка неограниченно смешивающихся жидкостей)

Состав жидкого раствора в большинстве случаев отличается от состава пара, находящегося в равновесии с данным раствором. По мере испарения более летучего компонента температура кипения возрастает, находясь в зависимости от состава раствора. Если известны состав жидкости и пара при различных температурах, то можно построить диаграмму "Температура кипения - состав" (рис. 12).

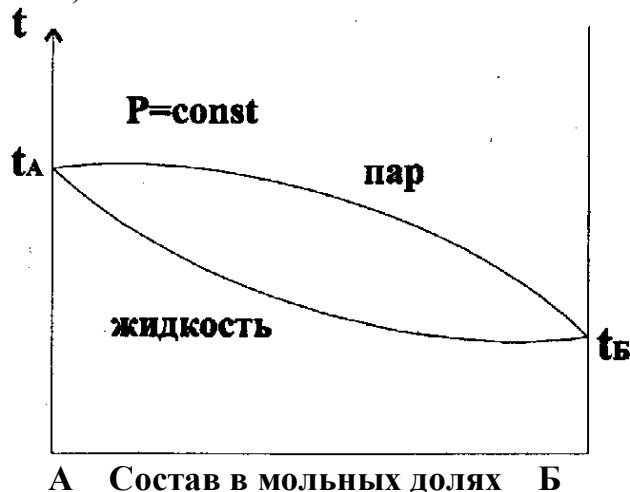


Рис. 12

Нижняя кривая отражает зависимость температуры кипения от состава жидкости и называется кривой жидкости. Верхняя кривая характеризует зависимость температуры кипения от состава пара и

называется кривой пара. Ниже кривой жидкости - область существования растворов переменного состава, выше кривой пара — область существования пара, между кривыми - область существования гетерогенной системы, состоящей из жидкости и пара.

Первый закон Коновалова. В насыщенном паре по сравнению с равновесной жидкостью преобладает более летучий компонент.

При значительных отклонениях от закона Рауля (т.е. при более или менее интенсивном взаимодействии между частицами раствора) на кривых температура кипения - состав может появиться максимум или минимум. К таким системам применим *второй закон Коновалова*: в точках максимума или минимума на кривой зависимости температуры кипения от состава раствора состав пара совпадает с составом раствора (рис. 13, 14).

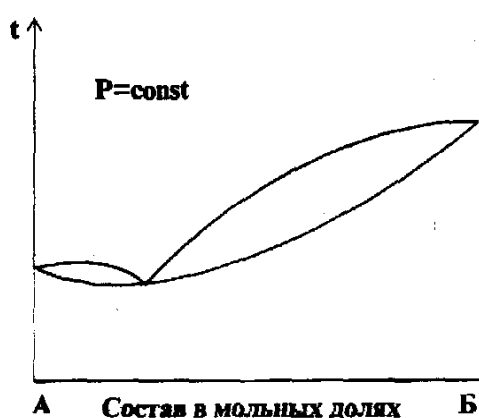


Рис. 13

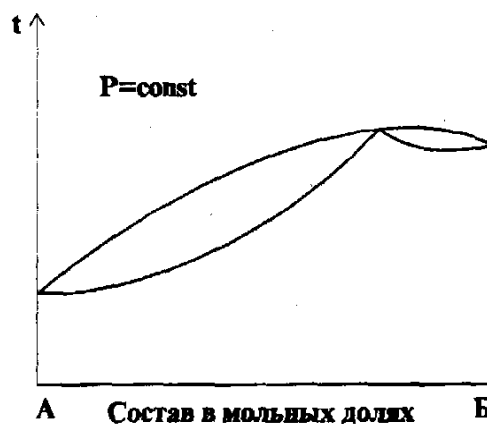


Рис. 14

Растворы, отвечающие по составу этим экстремальным точкам, называются азеотропными или нераздельно кипящими.

Цель работы

Ознакомление с перегонкой неограниченно смешивающихся жидкостей, построение диаграммы состав - свойство.

Установка

Концентрация конденсата определяется рефрактометрическим методом (см. раб. 6). Для определения температуры кипения и проведения перегонки жидкостей используется перегонная установка, состоящая из колбы Вюрца 1 термометра 2, холодильника 3 и приемника конденсата 4 (рис. 15). В колбу наливают исследуемый раствор и опускают (для равномерного кипения) мелкие кусочки стекла (кипятильные камешки). Колбу соединяют с холодильником, через который циркулирует вода для охлаждения паров. Нагревание колбы ведут на электрической плитке. В момент кипения собирают по 0,5 мл конденсата и измеряют температуру кипения. Колбу и холодильник при переходе от одного раствора к другому не промывают.

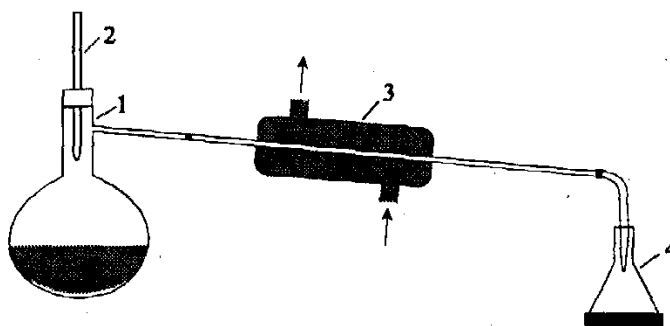


Рис. 15

Выполнение работы

Изучаемые системы:

А – Б

$\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{CH}_3\text{COOH}$

$\text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br} - \text{CH}_3\text{COOH}$

$\text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{CHCl}_3$

$\text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{C}_6\text{H}_6$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$

1. Приготовить три раствора различного состава из компонентов А и Б (по указанию преподавателя).

2. Определить показатели преломления А, Б и приготовленных растворов.

3. Определить температуры кипения растворов. Температуры кипения А и Б взять из справочника.

4. Собрать по 0,5 мл конденсата в момент определения температуры кипения растворов.

5. Определить показатели преломления конденсатов.

6. Измеренные значения температуры кипения и показателей преломления занести в таблицу:

Система	Температура кипения	Показатель преломления		Состав, ω%	
		Р-ра.	Конденс.	Р-ра.	Конденс.
А					
Б					
1					
2					
3					

Вычисления

1. Построить график зависимости показателя преломления от состава раствора.
2. По графику зависимости показателя преломления от состава раствора определить состав конденсата.
3. Построить диаграмму состав - свойство.

Контрольные вопросы

1. Закон Рауля. Положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля.
2. Приведите примеры растворов с положительными и отрицательными отклонениями от закона Рауля.
3. Приведите примеры разных типов диаграммы состав - свойство для бинарных жидких систем.
4. Поясните первый и второй законы Коновалова на примере соответствующих диаграмм.
5. Поясните процесс перегонки на диаграмме «Температура кипения - состав».

РАБОТА № 5

Изучение взаимной растворимости трех жидкостей: ацетон – бензол (толуол) – вода

Цель работы: построение диаграммы состояния трехкомпонентной системы, отражающей количественные закономерности взаимной растворимости трех соединений: А – ацетон, В – бензол (толуол), С – вода.

Взаимная растворимость жидкостей обусловлена полярностью их молекул. Вода, обладающая высокой полярностью, хорошо смешивается с полярными жидкостями: низкомолекулярные спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты. Увеличение молекулярной массы этих соединений за счет роста неполярного органического радикала снижает полярность кислородсодержащих соединений и ограничивает их растворимость в воде. Неполярные органические соединения (углеводороды (бензин, бензол), высшие спирты, кислоты, масла и т.п.) с водой практически не смешиваются.

Более сложная картина наблюдается при смешении трех жидкостей различной степени полярности. Взаимная растворимость при этом определяется диаграммой состояния, полученной по экспериментальным данным.

Экспериментальная часть

Внимательно ознакомьтесь с оборудованием работы. Органические жидкости находятся в соответствующих закрытых склянках, к каждой из которых прилагается мерный цилиндр с обозначением жидкости. Мерные цилиндры закрыты пробками. Ознакомьтесь с расположением делений на пипетках, оцените точность деления. Ознакомьтесь с бюреткой – стеклянной градуированной трубкой с наконечником. В гибком шланге, соединяющем наконечник с трубкой, имеется стеклянный шарик-запор, препятствующий истечению жидкости из бюретки. Обратите внимание на объем бюретки и цену делений, большого и малого. Бюретку заполните водой выше нулевого уровня, заполните наконечник: приподняв его, отожмите каучук от шарика-запора, после чего доведите уровень воды в бюретке до нуля по нижнему мениску.

В восьми приготовленных сухих колбочках получите смеси двух хорошо растворимых друг в друге жидкостей А и В (объемы жидкостей и рассчитанные массовые проценты приведены в таблице). Смеси должны быть приготовлены очень тщательно. Для этого органические жидкости А и В наливаются в соответствующие мерные цилиндры, куда погружаются одноименные пипетки (не путать!). Точно определите по пипетке нужный объем (по нижнему мениску) и поместите его в соответствующую пронумерованную колбу.

Таблица 14

Форма записи результатов

№ колбы	Объем компонентов, мл			Массовые (объемные), %		
	А	В	С	А	В	С
1	1.5	3.5		20	70	
2	2.25	2.75		45	55	
3	3.0	2.0		60	40	
4	3.5	1.5		70	30	
5	4.0	1.0		80	20	
6	4.25	0.75		85	15	
7	4.5	0.5		90	10	
8	4.75	0.25		95	5	

В каждую колбочку с приготовленными смесями добавляйте воду из бюретки до появления помутнения при перемешивании смеси. Осторожнее с колбами №1 и №2, где помутнение наступает от нескольких капель воды. При расчете объема в этих случаях учитываем объем одной капли, равный 0.05 мл.

Затем доведите уровень воды в бюретке до нуля и в последующие колбы добавляйте воду до помутнения (при перемешивании!), отсчитывая объем по делениям бюретки и доливая воду до нуля при каждом последующем опыте. Помутнение жидкости в колбе означает переход гомогенной однофазной системы в гетерогенную – двухфазную. Следует отметить, что в отсутствие перемешивания помутнение исчезает, но жидкость заметно расслаивается, перемешивание же способствует кратковременному образованию эмульсии, что и вызывает помутнение в системе. Запишите в таблицу количество мл воды (С), необходимое для получения гетерогенной системы. Пересчитайте эти количества в объемные проценты по формуле:

$$\%C = \frac{C, \text{мл}, 100}{A + B + C, \text{мл}}$$

Данные расчета запишите в таблицу и на миллиметровой бумаге постройте диаграмму состояния. Для этого начертите равносторонний треугольник со сторонами, равными 10 см (рис. 25).

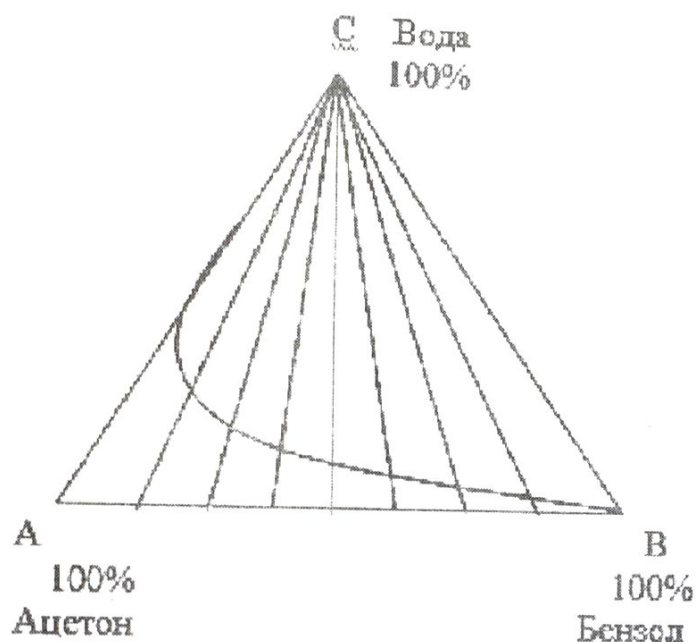


Рис. 25. Общий вид диаграммы состояния

На стороне АВ отложите точки составов двухкомпонентных систем А-В. Каждую точку состава А-В соедините лучом с вершиной треугольника С. На этих лучах отложите рассчитанные объемные проценты воды, полученные для каждой смеси. Постройте кривую, близкую по характеру с кривой на рис. 25, учитывая при этом достаточно равномерный разброс экспериментальных точек на плоскости треугольника. Обратите внимание, что кривая выпуклостью направлена к компоненту А. отметьте, что область правой части треугольника, ограниченная построенной кривой, является гетерогенной областью, где количество компонента А недостаточно для образования тройной однородной системы. Область, лежащая слева от кривой расслоения, является гомогенной, т.е. зоной полной растворимости всех трех жидкостей.

Начертите диаграмму состояния, сделайте вывод по работе.

Ответьте на следующие вопросы:

1. Будет ли наблюдаться расслоение в системе, содержащей 30% ацетона, 20% воды и 50% бензола (толуола)?
2. Исходная смесь содержит по 50% веществ А и В. Каким должно быть максимальное содержание воды, чтобы система была гомогенной?
3. Каково количество фаз в системе, содержащей:
 - 40% В и 60% А;
 - 30% А, 50% В, 20% С;
 - 70% А и 30% С.

Примечание: для нахождения составов смесей на диаграмме состояния следует знать:

- состав двухкомпонентной системы на соответствующей стороне треугольника, где вершины содержат 100% компонента;
- состав трехкомпонентной системы (точки состава на плоскости треугольника) находится проведением двух прямых через точку состава на любую сторону треугольника (прямые параллельны двум другим сторонам). Отсекаемые на стороне треугольника отрезки отвечают процентному составу соответствующих компонентов (рис. 26).

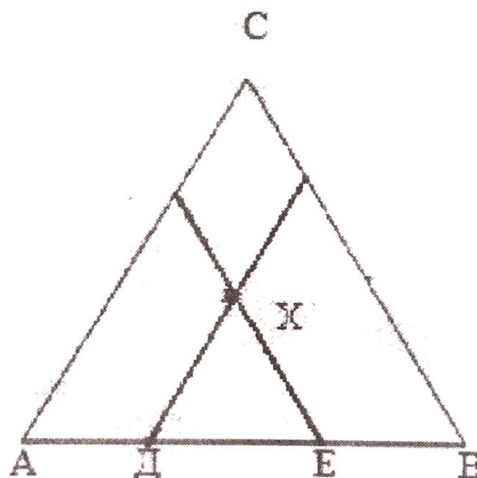


Рис. 26. Состав точки «X»:
компонент А – ВЕ %; компонент В – АД%;
компонент С – ДЕ%.

РАБОТА №6

Изучение спектра поглощения раствора окрашенного вещества

Цель работы

- А. Изучение спектра поглощения раствора окрашенного вещества.
- Б. Проверка закона Бугера-Ламберта-Бера.

Установка

Для измерения оптической плотности растворов окрашенного вещества используется спектрофотометр СФ-26 (рис. 19).

Измерение оптической плотности производится по методу электрической автокомпенсации. В монохроматический поток излучения поочередно вводятся контрольный и измерительный образцы. При введении контрольного образца стрелка измерительного прибора устанавливается на 100 (по шкале оптической плотности 0) регулировкой ширины и значение установившегося при этом светового потока принимают за 100% пропускания. При введении в поток излучения измеряемого образца стрелка измерительного прибора отклоняется пропорционально изменению потока, величина оптической плотности отсчитывается по шкале оптической плотности.

В спектрофотометре используются два источника сплошного спектра: дейтериевая лампа для работы в области от 186 до 350 нм и лампа накаливания для работы в области от 340 до 1100 нм. Смена источников излучения производится в диапазоне от 340 до 350 нм путем переключения рукоятки.

Спектрофотометр состоит из монохроматора 1 с измерительным прибором 2, кюветного отделения 3, камеры 4 с фотоприемниками и усилителем и осветителя 5 с источниками излучения и стабилизатором.

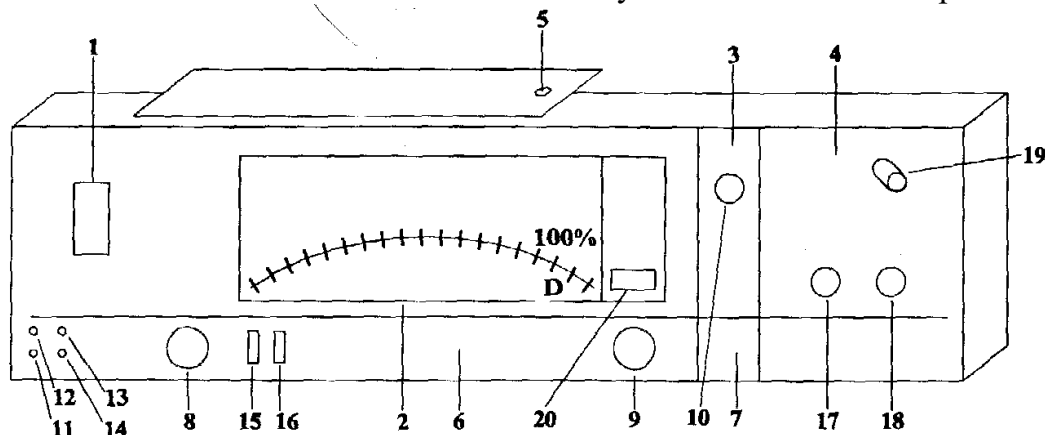


Рис.19. Спектрофотометр СФ-26

1 - монохроматор позволяет регулировать необходимую длину волн, при которой производится измерение.

2 - измерительный прибор имеет две градуировки: верхняя шкала показывает пропускание раствора в % ($T = \frac{J}{J_0}$), нижняя шкала показывает значение оптической плотности ($D = \lg \frac{J_0}{J}$).

3 - кюветное отделение, в которое помещаются в положение 1, 2, 3, 4 кюветы с исследуемыми растворами.

4 - камера с фотоприемниками и усилителем.

5 - осветитель с источниками излучения и стабилизатором.

6,7 - основания, к которым жестко крепятся съемные части спектрофотометра - кюветное отделение и камера с фотоприемниками и усилителем.

8 - рукоятка, с помощью которой регулируется необходимая длина волн монохроматора.

9 - рукоятка, с помощью которой регулируется раскрытие щели 20.

10 - рукоятка, с помощью которой перемещается каретка с кюветами. Рукоятка может фиксироваться в четырех положениях: "1", "2", "3", "4", соответствующим четырем кюветам.

11 - тумблер включения прибора в сеть.

12 - сигнальная лампа включения прибора в сеть.

13 - сигнальная лампа (Д), показывающая включение дейтериевой лампы.

14 - сигнальная лампа (Н), показывающая включение лампы накаливания.

15 - рукоятка включения резисторов компенсации при растяжке 10%-ного диапазона на всю шкалу, имеющая 10 положений в диапазонах коэффициента пропускания от 10 до 100, 100-90 ... от 10 до 0.

16 - рукоятка отсчета для выбора шкалы измерений, имеющая четыре положения. Положение "х 1" рукоятки отсчета используется для измерения в диапазоне от 100 до 0, положение "х 0,1" используется для растяжки 10%-ного диапазона на всю шкалу измерительного прибора при включенном компенсаторе, положение калибр используется для установки 100%-ного отсчета при работе с сильно поглощающими образцами, когда световые потоки, прошедшие через измеряемый образец и попадающие на фотоприемник, малы. При этом измерение производится с более широкими щелями, чтобы увеличить световой поток; положение "х 0,01" используется при измерении образцов с пропусканием менее 10% для растяжки одного процента из диапазона от 0 до 10% в 100 раз на всю шкалу измерительного прибора (растяжка от 1 до 10% производится при включенном компенсаторе).

17 - рукоятка шторки, перекрывающей световое окно камеры.

18 - рукоятка установки нуля. Рукояткой установки нуля следует пользоваться с большой осторожностью, не прилагая усилий.

19 - рукоятка установки чувствительности.

Питание спектрофотометра осуществляется от сети переменного тока напряжением 220 В, 50 Гц. Спектрофотометр должен эксплуатироваться в помещении с температурой от +10 до +35 °С, на столе на расстоянии не ближе 1,5 м от обогревательных приборов, при этом следует избегать прямого освещения солнечным светом и светом от других ярких источников.

Порядок определения оптической плотности

1. Установите в рабочее положение фотоэлемент и источник излучения, соответствующие выбранному спектральному диапазону измерений. Дейтериевая лампа для работы от 186 до 350 нм (фотоэлемент ставится в положение Д). Лампа накаливается для работы в диапазоне от 340 до 1100 нм (положение фотоэлемента Н).

Смена источников излучения производится в диапазоне от 340 до 350 нм переключением рукоятки.

2. Закройте фотоэлемент, поставив рукоятку 17 шторку в положение "закр".

3. Включите прибор в сеть.

4. Включите тумблер 11 "сеть", должны загореться сигнальная лампа "Сеть" и сигнальные лампы Д и Н в соответствии с выбранным источником излучения.

5. Стабильная работа спектрофотометра обеспечивается через 1 час после его включения.

6. Поместите в кюветное отделение 3-1, 2, 3 или 4 кюветы с исследуемым раствором и растворителем.

7. Установите требуемую длину волн монохроматора 1 при помощи рукоятки 8.

8. При помощи рукоятки 10 поместите в световой поток кювету с растворителем.
9. Установите рукоятку 15 "Компенсация" в положение 0.
10. Установите рукоятку 19 "Чувствительность" в положение 1 (при необходимости 2, 3, 4).
11. Установите рукоятку 16 в положение "х 1".
12. Установите рукояткой 18 стрелку измерительного прибора на 0.
13. Откройте фотоэлемент, установив рукоятку 17 шторки в положение "откр".
14. Установите стрелку измерительного прибора на деление 100, вращая рукоятку 9 механизма измерения ширины щели.
15. Включите рукояткой 17 световое окно камеры.
16. При помощи рукоятки 10 поместите в световой поток кювету с исследуемым раствором.
17. При помощи рукоятки шторки 17 откройте фотоэлемент.
18. Проведите отсчет оптической плотности исследуемого раствора по шкале оптической плотности.
19. Закройте фотоэлемент, установив рукоятку шторки 17 в положение "Закр".
20. Изменив длину волны монохроматора 1 при помощи рукоятки 8, повторите измерение оптической плотности исследуемого раствора аналогичным образом.

Изучения спектра поглощения раствора окрашенного вещества

Исследуемые системы: 0,1 М раствор CuSO_4 (в 0,05 н H_2SO_4), 0,05 н раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Выполнение работы

1. Спектр поглощения 0,1 М раствора CuSO_4 в 0,05 н H_2SO_4 измеряют с помощью спектрофотометра в области 580-950 нм, изменяя длину волны монохроматора на 10 нм. При измерениях используют кюветы длиной 1 см.
2. Спектр поглощения 0,05 н раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ измеряют с помощью спектрофотометра в области 300-500 нм, изменяя длину волны монохроматора на 5 нм. При измерениях используют кюветы длиной 1 см.
3. Результаты измерений заносят в таблицу (~20 измерений):

Длина волны, $\lambda(\text{нм})$	Оптическая плотность раствора Д	Молярный коэффициент поглощения К

Вычисления

По данным таблицы строят график зависимости $D = f(\lambda)$.

Проверка закона Бугера-Ламберта-Бера

1. Из работы А по спектру поглощения раствора окрашенного вещества находят длину волны, отвечающую максимуму поглощения.

2. В мерных колбах на 10 мл из 0,1 М CuSO_4 , 0,05 Н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ готовят серию растворов методом разбавления (0,1; 0,05; 0,025; 0,0125; 0,00625 М).

3. Измеряют оптическую плотность растворов при одной и той же длине волны, отвечающей максимуму поглощения. Для измерения используют кювету длиной 1 см.

4. Результаты измерений и расчетов заносят в таблицу:

Концентрация раствора С, моль/л		Длина кюветы	Длина волны
		Оптическая плотность Д	Молярный коэффициент поглощения К
CuSO_4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$		
0,1	0,05		
0,05	0,025		
0,025	0,0125		
0,0125	0,00625		

Вычисления

1. По формуле $D = KC/l$ рассчитывают молярный коэффициент поглощения для всех исследуемых растворов.

2. По данным таблицы строят график зависимости $D = f(c)$. Из графика находят среднее значение молярного коэффициента поглощения.

4. На основе эксперимента делают вывод о том, соблюдается ли закон Бугера-Ламберта-Бера.

Контрольные вопросы

1. Устройство спектрофотометра СФ-26 и порядок определения оптической плотности.

2. Закон Бугера-Ламберта-Бера.

3. Объяснение спектров поглощения растворов окрашенных веществ.

РАБОТА №7

Построение диаграммы для системы вода - фенол

РАБОТА №8

Определение коэффициента распределения органических кислот в бензоле (или в хлороформе)

Если к бинарной смеси двух несмешивающихся друг с другом растворителей добавить третий компонент, растворимый в обеих жидкостях, то он распределится между этими жидкостями.

$$K = \frac{c_1}{c_2},$$

где K – коэффициент распределения, c_1 и c_2 – равновесные концентрации растворенного вещества в обеих фазах (водной и органической).

Указанное соотношение справедливо для систем, в которых не происходит ассоциации и диссоциации растворенного вещества.

Если вещество не диссоциирует в воде, но образует ассоциаты в органических растворителях, то коэффициент распределения находится по уравнению:

$$K = \frac{c_1}{\sqrt[n]{c_2}},$$

где c_1 – концентрация в водном слое;

c_2 – концентрация в органическом слое;

n – число молекул в ассоциате.

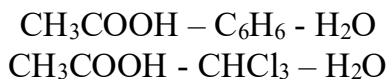
Уксусная кислота, как и другие карбоновые кислоты (пропионовая, бензойная) в органических растворителях находится в виде двойных молекул за счет водородных связей. В воде кислоты диссоциируют незначительно и их диссоциацией можно пренебречь.

При экстрагировании в бензольном растворе устанавливается равновесие димер – мономер, а между бензольным и водным растворами идет обмен только молекулами мономера.

Цели работы

1. Определить равновесие концентрации карбоновой кислоты в воде и органическом растворителе.
2. Расчет коэффициента распределения.
3. Сделать заключение о состоянии молекул карбоновой кислоты в органическом растворителе.

Исследуемые системы



Выполнение работы

1. Последовательным разбавлением приготовить три раствора карбоновой кислоты с концентрацией 2; 1 и 0,5 моль/л (по 20 мл).
2. Добавить в колбы по 20 мл органического растворителя и встряхивать в течение 20-25 мин.
3. Провести разделение слоев после расслаивания.
4. Из водного раствора пипеткой отобрать 2 мл раствора и оттитровать 0,5 н раствором щелочи по фенолфталеину (по 2 пробы из каждого раствора)
5. Из органического слоя отобрать пипеткой по 5 мл, добавить 20 мл дистиллированной воды и оттитровать 0,02 н раствором щелочи по фенолфталеину.
6. Результаты занести в таблицу.

Слой	Исходная концентрация С моль/л	V _p (NaOH)	С моль/л	К	
				C _{H2O} /C _{орг}	C _{H2O} /√C _{орг}
Водный	2				
	1				
	0,5				
органический	2				
	1				
	0,5				

Вычисления

1. Концентрация исследуемого вещества в каждом из слоев определяется по формуле:

$$C_{\text{пробы}} = \frac{V_p(\text{NaOH}) \cdot C(\text{NaOH})}{V(\text{пробы})}$$

2. Коэффициент распределения рассчитывается по формулам:

$$K = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{C_{\text{орг}}}; \quad K = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}}}{\sqrt{C_{\text{орг}}}}.$$

3. Сделать заключение о состоянии молекул в органическом растворителе на основании значений коэффициента распределения.

4. Построить график зависимости коэффициента распределения от концентрации вещества в водном слое. Найти предельное значение, т.е. термодинамическую константу распределения.

Контрольные вопросы

1. Закон распределения.
2. Условия равновесия трехкомпонентной системы.
3. Экстрагирование. Вывод уравнения.

РАБОТА №9

Потенциометрическое определение констант рКа органических соединений

Представление о кислотах и основаниях, близкие к современным, впервые высказал Дэви, который предположил, что носителем кислых свойств является водород. С точки зрения теории электролитической диссоциации Аррениуса, кислотами стали называться электролиты, диссоциирующие в водных растворах с образованием катионов водорода, основаниями – электролиты, образующие в водных растворах гидроксид-ионы.

Позднее было показано, что не только ионы водорода и гидроксид-ионы могут являться носителями кислотных и основных свойств. NH_4^+ - ионы в жидком аммиаке являются носителями кислых, NH_2^- - ионы-носителями основных свойств. Свойства подобных электролитов были объяснены теорией сольвосистем, протонной теорией Бренстеда – Лоури, электронной теорией Льюиса.

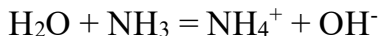
Протолитическая теория Бренстеда – Лоури

Согласно взглядам Бренстеда, Лоури и Бьеррума, кислота – вещество, способное отдавать протон (донор протона), а основание – вещество, способное присоединять протон (акцептор протона). В основе этой теории лежит следующая схема взаимодействий:

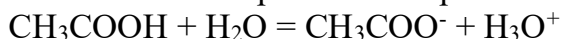


кислота основание

Кислота или основание, согласно этому определению, могут быть молекулой или ионом:

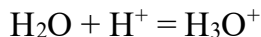


кисл. основ. сопр.кисл. сопр.основ.



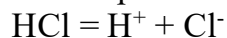
кисл. основ. сопр.основ. сопр.кисл.

Вода является амфотерным соединением, так как возможны реакции H_2O :

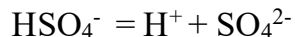


Согласно протонной теории, можно установить три типа кислот:

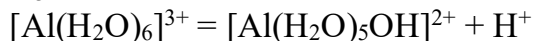
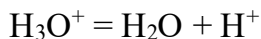
1. Незаряженные кислоты:



2. Анионные кислоты (отрицательные ионы):



3. Катионные кислоты (положительные ионы):

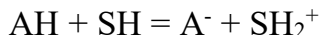


Аналогично можно выделить 3 типа оснований:

1. Незаряженные основания: NH_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.
2. Анионные основания: OH^- , CH_3COO^- , Cl^- .
3. Катионные основания: $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_3^+$.

Протонная теория расширила область кислотно-основных реакций, внесла ясность относительно роли растворителя в кислотно-основных реакциях, показала, что сила кислот с оснований зависит от природы растворителя.

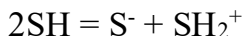
Полная кислотно-основная реакция содержит две сопряженные кислотно-основные пары:



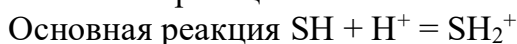
кисл. основ. сопр.основ. сопр.кисл.

Если SH находится в избытке, то оно называется растворителем.

В связи с несовпадением кислотных и основных свойств растворителей оказывается возможной их самодиссоциация:



Уравнение может быть представлено, состоящим из двух полуреакций:



Каждая полуреакция характеризуется своей константой равновесия:

$$K_{\text{кисл}} = \frac{a_{\text{S}^-} \cdot a_{\text{H}^+}}{a_{\text{SH}}}$$

$$K_{\text{осн}} = \frac{a_{\text{SH}_2^+}}{a_{\text{SH}} \cdot a_{\text{H}^+}}$$

$$pK_a = -\lg K_{\text{кисл}}; pK_b = -\lg K_{\text{осн}};$$

Между ними существует взаимосвязь:

$$pK_a + pK_b = 14$$

Таким образом, определив значение pK_a протонированной формы органического основания, можно рассчитать и константу его основности.

Одним из физико-химических методов, позволяющих определить pK_a является потенциометрическое титрование.

Цель работы

1. Ознакомиться с работой рН-метра (рН-121).
2. Ознакомиться с методикой определения pK_a органических соединений потенциометрическим методом.

Установка

РН-метр-милливольтметр рН-121 (рис. 22) предназначен для измерения активности ионов водорода (рН) и окислительно-восстановительного

потенциала (Е) водородных растворов, а также для использования в качестве высокоомного нуль-индикатора и милливольтметра. Работа рН-метра (рис. 23) основана на преобразовании ЭДС электродной системы, состоящей из двух измерительных 1 и вспомогательного 2 электродов, в постоянный ток, измеряемый с помощью вольтметра, шкала которого проградуирована и в единицах рН.

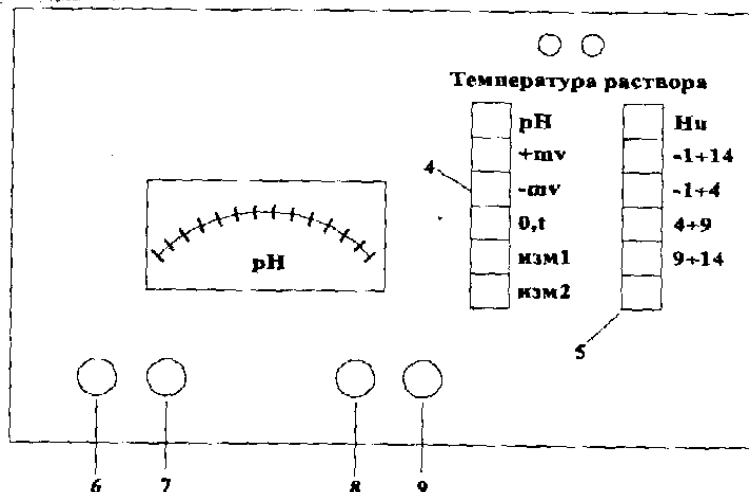


Рис. 22. рН-метр-милливольтметр-рН-121

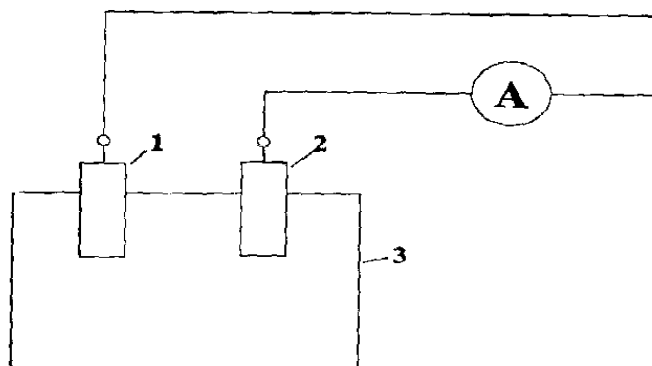


рис. 23

- 1 - Измерительный электрод (стеклянный).
 - 2 - Вспомогательный электрод (каломельный, хлорсеребряный).
 - 3 - Электролитическая ячейка.
 - 4 - Шкала включения прибора и измерения рН, Е, подключение измерительных электродов.
 - 5 - Шкала включения рН в определенном диапазоне.
 - 6, 7 - Ручки переменных резисторов "калибровка", "рНи".
 - 8, 9 - Ручки переменных резисторов "крутизна", "Нн".
- Для перемешивания исследуемого раствора используется магнитная мешалка, представляющая собой помещенный в корпус электродвигатель, на оси которого установлен магнит. Вращающееся магнитное поле увлекает за собой вертушку, помещенную в раствор, при этом происходит перемешивание. Измерительные электроды подключают к гнездам "Изм 1" и "Изм 2", вспомогательный электрод - в гнездо "Всп".

Выполнение работы

1. Налить в электролитическую ячейку 25 мл 0,05 М буферного раствора тетраоксалата калия ($pH = 1,68$) при температуре 20-25°C. Погрузить в ячейку измерительный и вспомогательный электроды, предварительно промытые дистиллированной водой.

2. Включить прибор и мешалку в сеть. Переключатель вида работ установить в положение 0,t; переключатель пределов измерений в положение - 1÷14. Прогреть прибор не менее 30 мин.

3. При ручной термокомпенсации при отжатых кнопках 0,t и - 1÷14 ручкой "Температура раствора" установить стрелку показывающего прибора в нулевое положение.

4. Нажать кнопку выбора соответствующего диапазона измерений (1÷14), а затем кнопку pH. Ручкой "калибровка" установить стрелку показывающего прибора на отметку, соответствующую значению pH буферного раствора при 20°C.

5. Проверить показания прибора в буферном растворе со значением pH, наиболее отдаленном от первоначального. Для этого промыть электроды два раза дистиллированной водой, промокнуть кончики электродов фильтрованной бумагой и погрузить в буферный раствор 0,01 М раствора тетрабората натрия ($pH = 9,22 - 9,18$ при 20°C). В случае отклонения этой величины откорректировать показания прибора ручкой "крутизна".

6. Повторить пункты 4, 5 и проверить показания прибора в буферных растворах:

0,05 М раствор фталата калия - $pH = 4$;

0,05 М раствор дигидрофосфата калия - $pH = 6,88$.

Ошибки измерения не должны превышать 0,05 pH.

7. Навеску 0,0002 моль органического основания (хинолина, 8-оксихинолина или другого органического основания) растворить в 12,5 мл органического растворителя (ацетон, этанол), прибавить 10 мл дистиллированной воды, 0,146 г NaCl, 2 мл 0,1 М раствора HCl.

8. При перемешивании раствора измерить значение pH, затем добавлять по 0,1 мл 0,1 М раствора KOH из микробюретки и измерять значение pH. Измерения проводить не менее чем через 1 мин до тех пор, пока не будет прибавлено 2 мл раствора KOH.

Вычисления

1. Рассчитать степень нейтрализации по формуле

$$a = \frac{Q_{(KOH)}}{Q_{(в-ва)}} = \frac{C_{(KOH)} \cdot V_{(pKOH)}}{0,2 \text{ ммоль}}.$$

2. Рассчитать концентрацию органического основания

$$C_{i(с-ва)} = \frac{Q_{(с-ва)}}{V_{(общ)}} = \frac{0,2 \text{ ммоль}}{25 + V_{(рКОН)}} .$$

3. рКа протонированной формы органического основания рассчитать по формуле:

Для одноосновных кислот

$$pKa = pH + \lg \frac{(1-a) \cdot C_L - [H^+] + [OH^-]}{a \cdot C_L + [H^+] - [OH^-]}$$

при рН < 5

$$pKa = pH + \lg \frac{(1-a) \cdot C_L - [H^+]}{a \cdot C_L + [H^+]}$$

при рН > 9

$$pKa = pH + \lg \frac{(1-a) \cdot C_L + [OH^-]}{a \cdot C_L - [OH^-]}$$

6. Расчет рКа проводят в области значений степени нейтрализации от 25а до 0,75а.

7. По результатам расчета находят среднее значение рКа.

Контрольные вопросы

1. Сущность протолитической теории Бренстеда, Лоури и Бьеррума.
2. Ионное произведение воды. Водородный и гидроксильный показатели.
3. Сущность потенциометрического метода определения рКа.

РАБОТА №10

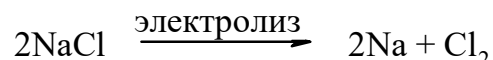
Электролиз

Электролизом называют окислительно-восстановительные процессы, протекающие на электродах под действием постоянного электрического тока в растворах и расплавах электролитов.

Электролиз расплава NaCl:

Катод (-) $\text{Na}^+ + 1e \rightarrow \text{Na}$

Анод (+) $\text{Cl}^- - 1e \rightarrow \text{Cl}$



В водных растворах в электродных процессах могут принимать участие молекулы воды.

Электролиз водного раствора NaCl (р-р, угольные электроды):

катод (-) $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$

анод (+) $2\text{Cl}^- - 2e \rightarrow \text{Cl}_2$

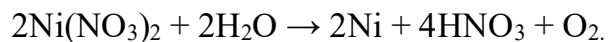


Электролиз водного раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$:

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{NO}_3^-$ (р-р. угольные электроды)

K(-) $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Ni}$ | 2

A(+) $2\text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2$ | 1



С количественной стороны электролиз может быть охарактеризован двумя законами Фарадея.

Первый закон. Масса вещества, выделяющегося на электродах, пропорциональна количеству электричества, протекающего через электролит:

$$m = kJt = \frac{M\left(\frac{1}{z} \cdot X\right) \cdot J \cdot t}{F}$$

где m - масса вещества (г), k - электрохимический эквивалент (г/Кл), J – сила тока (А), t - время (с), $M\left(\frac{1}{z} \cdot X\right)$ - молярная масса эквивалента (г/моль), F - число Фарадея (96500 Кл/моль).

Второй закон. При пропускании одинакового количества через растворы различных электролитов выделяются количества вещества (массы) пропорциональные их эквивалентам:

$$m_1 : m_2 : m_3 = k_1 : k_2 : k_3$$

Цель работы

Определение электрохимического эквивалента меди.

Установка

Для определения электрохимического эквивалента используют установку, схематически изображенную на рис.26

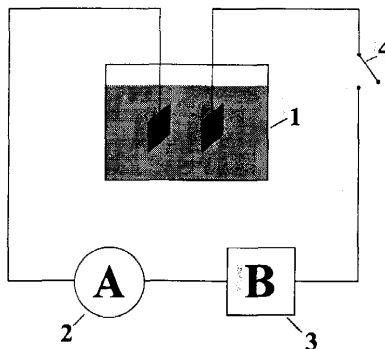


Рис. 26

Установка для определения электрохимического эквивалента

1 - кулонометр; 2 - амперметр; 3 - выпрямитель постоянного тока; 4 - ключ.

Цель работы

Определение электрохимического эквивалента.

Выполнение работы

1. Зачистить наждаком электроды, опустить их в 20%-ный раствор HNO_3 , промыть водой, высушить в сушильном шкафу, взвесить.
2. Измерить площадь электродов, рассчитать силу тока (при плотности тока $0,05\text{A}$ на 1 см^2 поверхности катода).
3. Собрать установку (рис. 26), налить в кулонометр раствор CuSO_4 опустить электроды, отрегулировать ручкой выпрямителя необходимую силу тока.
4. Проводить электролиз в течение 5-10 мин.
5. Высушить электроды, взвесить.
6. Результаты занести в таблицу.

	1	2
1. Сила тока, А		
2. Время, с		
3. Масса электрода до опыта, г		
4. Масса электрода после опыта, г		
5. Масса вещества, г		
6. Электрохимический эквивалент, г/Кл		

Вычисления

1. Экспериментальное значение электрохимического эквивалента
рассчитать по формуле $k = \frac{m}{J \cdot t}$

2. Теоретическое значение электрохимического эквивалента
рассчитать по формуле $k = \frac{M(\frac{1}{z} \cdot X)}{F}$.

Контрольные вопросы

1. Что называется электролизом?
2. Особенности электролиза водных растворах электролитов.
3. Электролиз расплавов электролитов.
4. Законы электролиза. Электрохимический эквивалент.

РАБОТА № 11

Определение константы диссоциации слабого электролита методом электропроводности

Удельная электропроводность (χ) – это электропроводность 1 см³ раствора, помещенного между электродами площадью 1 см² и расстоянием между ними 1 см ($[\chi] = [\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}]$). Удельная электропроводность – величина, обратная удельному сопротивлению. В системе единиц СИ она измеряется в обратных Омах (Ом^{-1}) или Сименсах и выражается в См/м (Сименс на метр).

$$\chi = \frac{1}{\rho};$$

У 0,1 н раствора KCl при 15 °C $\chi^0 = 0,01046$, при 18 °C – 0,01116, при 20 °C – 0,01164, при 30 °C – 0,01410 ($\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$).

Так как измерения проводят при комнатной температуре, при расчётах следует построить вспомогательный график зависимости χ^0 от температуры и интерполяцией найти значение χ^0 при температуре опыта. удельная электропроводность зависит от концентрации как для сильных, так и для слабых электролитов

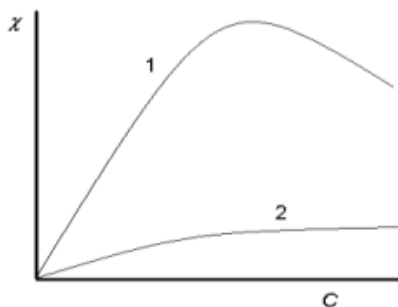


Рис. Зависимость удельной электропроводности от концентрации для сильного (1) и слабого(2) электролитов.

Эквивалентная электропроводность (λ) это электропроводность такого объема раствора электролита, который содержит 1 моль эквивалента вещества и помещенного между параллельными электродами, находящимися на расстоянии 1 см друг от друга ($[\lambda] = [\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}]$).

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{c_n},$$

где ρ – удельное сопротивление проводника электрического тока; c_n – молярная концентрация эквивалента вещества.

Эквивалентная электропроводность раствора слабых электролитов повышается с разбавлением раствора, что объясняется увеличением степени диссоциации электролита. При некотором разведении ($\alpha = 1$) электропроводность достигает максимального значения, которое называется электропроводностью при бесконечном разведении (λ_∞). Различные электролиты при

бесконечном разведении обладают разной величиной λ_{∞} , что объясняется тем, что различные ионы перемещаются с неодинаковой скоростью.

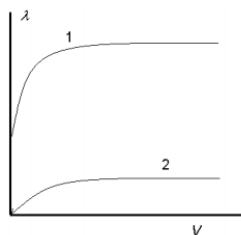


Рис. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации для сильного (1) и слабого (2) электролитов.

Электропроводность электролита при бесконечном разведении равна сумме подвижностей или электропроводностей ионов при бесконечном разведении (закон Кольрауша):

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^{\kappa} + \lambda_{\infty}^{\alpha}.$$

Определив эквивалентную электропроводность и рассчитав по закону Кольрауша электропроводность при бесконечном разведении, можно определить степень диссоциации слабого электролита:

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_{\infty}}.$$

В растворах слабых электролитов между недиссоциированными молекулами и ионами устанавливается равновесие, которое характеризуется константой электролитической диссоциации. Для химического равновесия $AB \rightleftharpoons A^+ + B^-$ константа диссоциации равна

$$K_{\text{дис}} = \frac{c(A^+) \cdot c(B^-)}{c(AB)}$$

где $c(A^+)$, $c(B^-)$ - равновесные концентрации ионов; $c(AB)$ - равновесная концентрация недиссоциированных молекул электролита.

Если молярная концентрация эквивалента вещества в растворе объемом V - c , то $c(A^+) = c(B^-) = c \cdot \alpha$, где α - степень электролитической диссоциации, $c(AB) = c - c\alpha$, тогда

$$K_{\text{дис}} = \frac{c_{\alpha} \cdot c_{\alpha}}{c - c_{\alpha}} = \frac{c\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Таким образом, константу диссоциации электролита вычисляют по результатам измерений электропроводности.

Цель работы

Определение степени и константы диссоциации слабого электролита по электропроводности растворов.

Установка

Посуда и приборы:

- Кондуктометр S30 **SevenEasy**
- Кондуктометрический электрод **InLab 720 MT**

Порядок измерения электропроводности

Включить кондуктометр в сеть, нажать клавишу включения On/Off. В течение 3-5 секунд идет автоматическая настройка кондуктометра. Выбрать измеряемый параметр, нажимая клавишу Mode.

При необходимости откалибровать прибор по стандартным буферным растворам (**см. руководство пользователя**).

Выполнение работы

1. Измерить электропроводность уксусной кислоты следующих концентраций: 2Н, 1Н, 1/2Н, 1/4Н, 1/8Н, 1/16Н, 1/32Н, 1/64Н, приготовивая их путем разбавления 2Н раствора.
2. Результаты измерений и вычислений занести в таблицу:

№ измерений	С	R _x , Ом 0,00	X, Ом ⁻¹ см ⁻¹ 0,0000	λ _c , Ом ⁻¹ моль ⁻¹ см ² 0,00	α 0,0000	K _{дис} 0,000000
1	2Н					
2	1Н					
-//-						
9	1/64Н					

Вычисления

1. Вычислите удельную электропроводность раствора по формуле:

$$x = \frac{K}{R_x}.$$

2. Вычислите эквивалентную электропроводность исследуемых растворов:

$$\lambda_c = \frac{x \cdot 1000}{c}.$$

3. Вычислите λ_∞ по закону Кольрауша:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}^k + \lambda_{\infty}^a$$

4. Вычислите степень электролитической диссоциации:

$$\alpha = \frac{\lambda_c}{\lambda_{\infty}}.$$

5. Вычислите K_{дис} всех исследуемых растворов:

$$K_{дис} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}.$$

6. Постройте графическую зависимость удельной и эквивалентной электропроводности от концентрации С или разведения V.

Контрольные вопросы

1. Что называется удельной и эквивалентной электропроводностью, как они изменяются с разбавлением?
2. Сформулируйте закон Кольрауша.
3. Что понимают под постоянной сосуда и как ее измеряют?
4. Изменяется ли константа диссоциации с разбавлением раствора?

РАБОТА №12

Определение коэффициента электропроводности и предельного значения электропроводности сильного электролита

Коэффициент электропроводности сильного электролита вычисляется по формуле:

$$f = \frac{\lambda_c}{\lambda_\infty},$$

где λ_c электропроводность раствора электролита с определенной молярной концентрацией эквивалента вещества; λ_∞ - предельное значение электропроводности при бесконечном разведении.

Предельное значение электропроводности сильного электролита может быть найдено графическим путем. График зависимости $\lambda_c = f(\sqrt{c})$ имеет следующий вид:

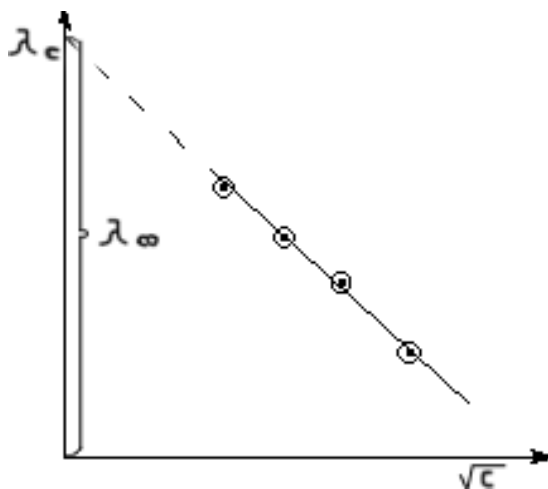


Рис. 28. Зависимость эквивалентной электропроводности от $\sqrt{c}$

Экстраполируя кривую зависимости $\lambda_c = f(\sqrt{c})$ на ось ординат находят λ_∞ (рис. 28).

Цель работы

Определение коэффициента электропроводности и предельного значения электропроводности сильного электролита.

Установка
Порядок измерения электропроводности
Выполнение работы

1. Измерить сопротивление R_x раствора NaOH (при убывающих концентрациях от 0,1 до 0,0001 моль/л (0,1, 0,05, 0,025, 0,0125, 0,0061). Растворы готовить последовательным разбавлением.
2. Результаты измерений и вычислений занести в таблицу:

№ измерен.	C	R_x , Ом 0,00	χ , Ом ⁻¹ см ⁻¹ 0,0000	λ_c , Ом ⁻¹ моль ⁻¹ см ² 0,00	$\sqrt{c}$ 0,000	f 0,00
1	0,1					
2	0,05					
3	0,025					
4	0,0126					
5	0,0061					
...						

Вычисления

1. Вычислите постоянную сосуда
 $K = 0,002768 \cdot R_{KCl}$.
2. Вычислите удельную электропроводность раствора по формуле:

$$x = \frac{K}{R_x}.$$

3. Вычислите эквивалентную электропроводность исследуемых растворов:

$$\lambda_c = \frac{x \cdot 1000}{c}.$$

4. Вычислите корень квадратный из концентрации раствора $\sqrt{c}$.
5. Постройте график зависимости $\lambda_c = f(\sqrt{c})$, экстраполяцией найдите по графику λ_∞ .
6. Вычислите коэффициент электропроводности для всех исследуемых растворов:

$$f = \frac{\lambda_c}{\lambda_\infty}.$$

7. Вычислите λ_∞ по закону Кольрауша:

$$\lambda_\infty = \lambda_\infty^k + \lambda_\infty^a.$$

где λ_∞^k и λ_∞^a – эквивалентные электропроводности катиона и аниона при бесконечном разведении, взятые из справочника. Сравните теоретическое и экспериментальное значение λ_∞ .

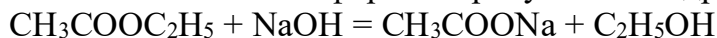
Контрольные вопросы

1. Что такое электролитическая диссоциация, какова ее движущая сила, от каких факторов
2. зависит?
3. Количественные меры диссоциации. Сильные и слабые электролиты; зависит ли сила
4. электролита от свойств растворителя и от каких именно.
5. Закон разведения Оствальда.
6. Что понимают под удельной и эквивалентной электропроводностью?
7. Как изменяется удельная и эквивалентная электропроводность растворов сильных электролитов с разбавлением?
8. Закон Кольрауша, эквивалентная электропроводность при бесконечном разбавлении.
9. Что называется коэффициентом электропроводности?
10. Катафоретическое и релаксационное торможение ионов.
11. Как графически можно определить λ_{∞} сильных электролитов?

РАБОТА № 13

Изучение кинетики реакции второго порядка методом электропроводности

Примером бимолекулярной реакции второго порядка является омыление сложных эфиров в присутствии гидроксид-ионов.



Изучаемая реакция проходит почти до конца, скорость ее определяется по кинетическому уравнению реакции второго порядка:

$$k = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \right),$$

где k – константа скорости химической реакции, τ – время, a – исходная концентрация, $(a-x)$ – концентрация в момент времени τ .

Реакция протекает с измеряемой при комнатной температуре скоростью и может быть изучена с помощи измерения электропроводности.

В начале реакции проводниками электрического тока являются ионы Na^+ и OH^- . По окончании реакции – ионы Na^+ и CH_3COO^- . в процессе реакции ионы OH^- заменяются менее подвижными ионами CH_3COO^- и сопротивление раствора растет. Реакция протекает практически до конца. Уравнение для удельной электропроводности смеси электролитов принимает вид:

$$\chi = \frac{\sum C_i \lambda_i}{1000} = \frac{K}{R},$$

где C_i – концентрация i – го иона, λ_i – эквивалентная электропроводность i – го компонента, K – постоянная сосуда, R – измеренное сопротивление раствора.

Эквивалентная электропроводность раствора связана с концентрацией ионов уравнением:

$$\lambda = \sum \lambda_i c_i$$

Применяя последнее уравнение для реакционной смеси получим одновременно три уравнения. Первое уравнение для начала реакции, когда в растворе присутствуют только ионы Na^+ и OH^- . В этом случае электропроводность λ_0 соответствует электропроводности раствора NaOH начальной концентрации «а», то есть $\lambda_0 = a[\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{OH}^-)]$. Второе уравнение для конца реакции, когда в растворе присутствуют только ионы Na^+ и CH_3COO^- , в этом случае $\lambda_\infty = a[\lambda(\text{Na}^+) + \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)]$. Третье уравнение для электропроводности раствора в момент времени τ , когда в растворе присутствуют все три иона, в этом случае $\lambda_\tau = a\lambda(\text{Na}^+) + (a-x)\lambda(\text{OH}^-) + x\lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)$.

В уравнении для константы скорости реакции второго порядка величину $a-x$ для разбавленных растворов можно выразить через λ_0 , λ_τ и λ_∞ .

Вычитая λ_∞ из λ_τ и из λ_0 , получим:

$$\lambda_\tau - \lambda_\infty = (a-x)[\lambda(\text{OH}^-) - \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)], \quad \lambda_0 - \lambda_\infty = a[\lambda(\text{OH}^-) - \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)]$$

$$a - x = \frac{\lambda_\tau - \lambda_\infty}{\lambda_0 - \lambda_\infty} a.$$

Заменяя электропроводность λ измеренным значением сопротивления $\lambda_0 = 1/R_0$, $\lambda_\infty = 1/R_\infty$, $\lambda_\tau = 1/R_\tau$ и $(a-x)$ в уравнении для константы скорости реакции второго порядка получим следующее выражение:

$$k = \frac{1}{a\tau} \frac{(R_\tau - R_0)R_\infty}{(R_\infty - R_\tau)R_0}.$$

Цель работы

1. Измерение электропроводности раствора в различные промежутки времени.
2. Расчет константы скорости реакции омыления этилацетата на основе полученных экспериментальных данных.

Установка

Описание прибора Р-38

Реохордный мост Р-38 является уравновешенным мостом со ступенчаторегулируемым плечом сравнения. Прибор предназначен для измерения сопротивлений на переменном токе. Питание моста осуществляется от сети переменного тока с частотой 50 Гц и напряжением 127 или 220 В. Рабочая область показаний моста находится в пределах от 0,3 до 30000 Ом. Рабочая область показаний моста делится на 5 пределов измерений, каждый из которых характеризуется определенной величиной сопротивления сравнительного плеча моста. Сравнительное плечо выполнено в виде набора сопротивлений 1, 10, 100, 1000 Ом, включенного с

помощью рычажного переключателя. Отсчет сопротивления производится по шкале, расположенной в правом верхнем углу моста. Слева расположены гальванометр, переключатель сопротивления и переключатели питания гальванометра. Электролитическая ячейка подключается к зажимам R_x .

Порядок измерения электропроводности

1. Соединить электроды электролитической ячейки с зажимами R_x .
2. Включить прибор в сеть 220 В с частотой 50 Гц.
3. Перевести переключатель «питание» в положение «переменный ток».
4. С помощью корректора установки стрелку гальванометра установить на нулевую отметку при положении гальванометра «точно».

5. Вращением рычажного переключателя выбрать значение плеча сравнения m (1, 10, 100, 1000, 10000) при положении переключателя гальванометра «грубо». После этого вращением ручки реохорда стрелку гальванометра привести к нулевому показателю сначала при положении переключателя «грубо», а затем «точно». Произвести отсчет значения сопротивления сравнительного плеча R и отсчет отношения плеч m по шкале реохорда. Значение сопротивления раствора вычисляют по формуле: $R_x = mR$.

Внимание! Не допускается длительное (более 10 секунд) включение прибора, если стрелка прибора выходит за пределы шкалы. Не разрешается так же оставлять прибор включенным, если при этом не производится наблюдение за стрелкой гальванометра.

Выполнение работы

1. Измерить постоянную сосуда K . для этого поместить в сосуд 200 мл 0,02 М раствора KCl . Измерить его сопротивление R_{KCl} и вычислить постоянную сосуда по формуле: $K = 0,002768 R_{KCl}$.
2. Налить в сосуд для измерения электропроводности по 100 мл 0,05 М раствора $NaOH$ и 0,05 М раствора этилацетата.
3. Измерять сопротивление раствора через каждые 5 минут в течение получаса (R).
4. Оставить раствор в сосуде и измерить сопротивление в конце занятия (R_∞).
5. Полученные экспериментальные данные оформить в виде таблицы:
 $K = \dots$

τ , мин	R , Ом ⁻¹		$\frac{(R_\tau - R_0)}{(R_\infty - R_\tau)}$	k	Среднее значение $\bar{k}$
0		R_0			
5					
10					
15					

20		R_{τ}			
25					
30					
80		R_{∞}			

Вычисления

1. Постоянную сосуда рассчитывают по формуле:
 $K=0,002768R(KCl)$
2. Константу скорости реакции омыления этилацетата рассчитывают по уравнению:

$$k = \frac{1}{at} \frac{(R_{\tau}-R_0)R_{\infty}}{(R_{\infty}-R_{\tau})R_0}$$

где а – начальная концентрация NaOH и $CH_3COOC_2H_5$.
3. Рассчитывают среднее значение константы скорости.
4. Построить график зависимости $(R_{\tau}-R_0)/(R_{\infty}-R_{\tau})$ от времени. Определить по графику константу скорости.

Контрольные вопросы

1. Порядок и молекулярность реакции.
 2. Закон действующих масс. Константа скорости химической реакции.
 3. Кинетическое уравнение для реакции второго порядка.
- Формулы для расчета постоянной сосуда, электропроводности растворов, константы скорости, выраженной через сопротивление растворов.

РАБОТА №14

Кондуктометрическое титрование

Способность проводить электрический ток является одним из важнейших физико-химических свойств водных растворов электролитов. Электропроводность растворов зависит от их концентрации и природы присутствующих заряженных частиц. Поэтому изменение электропроводности может быть использовано для количественного определения химического состава раствора. Кондуктометрическим методом анализа называется метод, основанный на определении эквивалентной точки при титровании путем измерения электропроводности раствора.

В практике производственных лабораторий кондуктометрия находит применение при анализе различных солевых растворов, определении концентраций кислот и растворов органических соединений.

Удельная электропроводность (χ) – это электропроводность раствора электролита, заключенного между электродами площадью 1 см² и находящимися на расстоянии друг от друга 1 см. Удельная электропроводность имеет размерность Ом⁻¹см⁻¹.

Эквивалентная электропроводность (λ) – это электропроводность такого объема раствора, который находится между электродами, находящимися на расстоянии 1см друг от друга и содержит 1 моль эквивалента растворенного вещества.

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$$

$$\text{или } \lambda = \chi \cdot V \cdot 1000$$

где «C»- молярная концентрация эквивалента вещества, «V»- разведение ($V=1/C$).

Эквивалентная электропроводность имеет размерность Ом⁻¹моль⁻¹см².

Предельная электропроводность (λ_{∞}) – это электропроводность раствора при бесконечно большом разбавлении.

По закону Кольрауша предельная эквивалентная электропроводность равна сумме электропроводностей при бесконечном разведении катиона и аниона: $\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty}(\text{кат.}) + \lambda_{\infty}(\text{ан.})$

Наибольшей электропроводностью обладает катион водорода Н⁺ и гидроксид-ион ОН⁻, что объясняется эстафетным механизмом переноса заряда.

Эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении ионов при 25°С

Ион	λ_{∞} , Ом ⁻¹ моль ⁻¹ см ²
H ⁺	349,8
CH ₃ COO ⁻	40,9
Cl ⁻	76,35
ОН ⁻	197,6

При сливании двух электролитов в результате протекающих между ними химических реакций изменяется ионный состав раствора и электропроводность.

Кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты сильным основанием имеет вид:

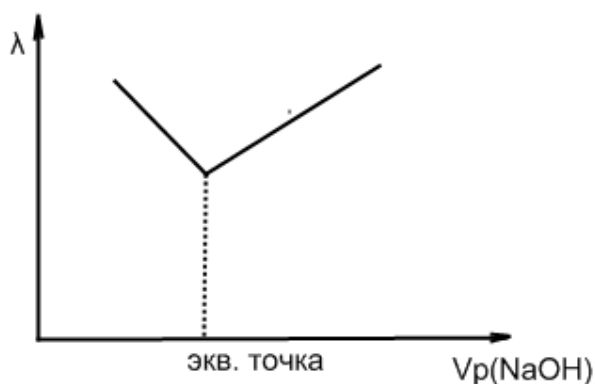


Рис. 29. Кривая кондуктометрического титрования сильной кислоты сильным основанием

При титровании соляной кислоты раствором гидроксида натрия происходит реакция: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

До эквивалентной точки электропроводность раствора уменьшается, так как высокоподвижные ионы H^+ заменяются менее подвижными ионами Na^+ . За эквивалентной точкой происходит возрастание электропроводности за счет появления подвижных ионов OH^- .

При титровании слабой кислоты сильным основанием кривая кондуктометрического титрования имеет вид:

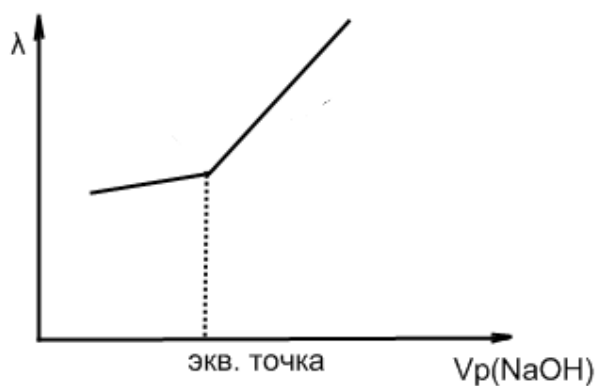


Рис. 30. Кривая титрования слабой кислоты сильным основанием

При титровании уксусной кислоты раствором гидроксида натрия протекает реакция: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$.

Малодиссоциирующая кислота заменяется хорошо диссоциирующей солью, ионы которой обладают невысокой электропроводностью, поэтому до эквивалентной точки происходит незначительное увеличение электропроводности, за эквивалентной точкой небольшой избыток раствора NaOH приводит к появлению высокоподвижных ионов OH^- и электропроводность резко возрастает. При титровании смеси сильной и слабой кислот сильным основанием наблюдаются две эквивалентные точки. Вначале титруется сильная кислота, затем слабая. Кривая кондуктометрического титрования имеет следующий вид:

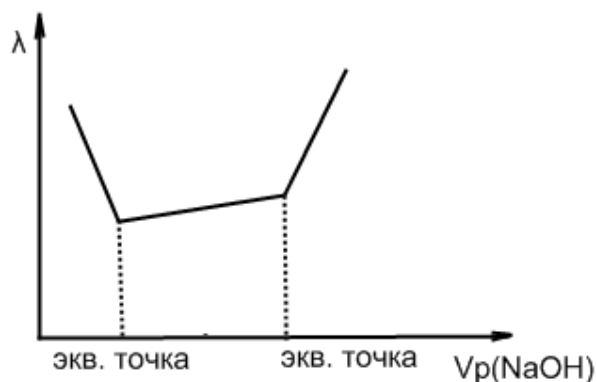


Рис. 31. Кривая титрования смеси сильной и слабой кислот сильным основанием

Цель работы

1. Провести кондуктометрическое титрование раствора сильной кислоты раствором сильного основания и установить концентрацию кислоты.
2. Провести кондуктометрическое титрование раствора слабой кислоты раствором сильного основания и установить концентрацию кислоты.

Установка

Измерение электропроводности растворов электролитов осуществляется с помощью реохордного моста Р-38 (описание установки см. в работе №25).

Выполнение работы

1. Измерить постоянную сосуда K . для этого поместить в стакан с электролитической ячейкой 200 мл 0,02 н раствора KCl . Присоединить электроды электролитической ячейки к зажимам R_x . Включить прибор в сеть 220 в с частотой 50 Гц. Перевести переключатель «питание» в положение «переменный ток» с помощью корректора установки стрелку гальванометра установить на нулевую отметку при положении переключателя гальванометра «точно». Вращением рычажного переключателя выбрать значение плеча сравнения R (1, 10, 100, 1000, 10000) при положении переключателя гальванометра «грубо». После этого вращением ручки реохорда стрелку гальванометра привести к нулевому положению сначала при положении переключателя «грубо», а затем «точно». Провести отсчет значения сопротивления сравнительного плеча R и отсчет отношения плеч m по шкале реохорда. Значение сопротивления вычислить по формуле:

$$R_x = mR$$

Внимание! Не допускать длительное (более 10 секунд) включение прибора, если стрелка выходит за пределы шкалы. Не разрешается

- оставлять прибор включенным, если при этом не производится наблюдение за стрелкой гальванометра.
2. Ополоснуть стакан с электролитической ячейкой после работы с раствором KCl два раза водопроводной водой и один раз дистиллированной.
 3. Налить в стакан с электролитической ячейкой 200 мл раствора сильной или слабой кислоты (по указанию преподавателя). Измерить электропроводность раствора.
 4. Добавить к раствору кислоты 2 мл 0,1 М раствора NaOH. Измерить электропроводность. Добавление щелочи по 2 мл повторить 15 раз, каждый раз измеряя электропроводность. Результаты измерений и вычислений занести в таблицу.

№ изм.	R, Ом	χ , Ом ⁻¹ см ⁻¹

Вычисления

1. Вычислите постоянную сосуда по формуле: $K=0,002768R_{KCl}$.
2. Вычислите удельную электропроводность растворов с точностью до 0,0001 по формуле $\chi=K/R$
3. Постройте график зависимости удельной электропроводности от объема прилитой щелочи.
4. Определите по графику объем щелочи в эквивалентной точке.
5. Рачитайте концентрацию кислоты по формуле: $C_k V_k = C_{щ} V_{щ}$.
- 6.

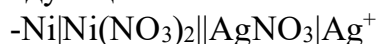
Контрольные вопросы

1. Удельная и эквивалентная электропроводность.
2. Закон Кольрауша.
3. Сущность кондуктометрического титрования.
4. Кривые кондуктометрического титрования сильной и слабой кислот сильными основаниями.

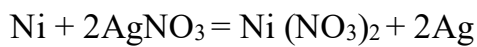
РАБОТА № 21

Определение электродвижущих сил (ЭДС), электродных потенциалов. Расчет термодинамических величин электрохимического элемента

Гальваническим элементом называется прибор, в котором энергия химической реакции превращается в электрическую. Он состоит из двух электродов, погруженных в растворы электролитов. Примером такого прибора может служить следующий гальванический элемент:



В этом элементе электрическую энергию получают в результате химической реакции:



Электродвижущую силу данного гальванического элемента рассчитывают по уравнению:

$$E = \varepsilon_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}} - \varepsilon_{\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}}$$

Величина электродного потенциала, возникающего на границе металл - раствор, рассчитывается по уравнению Нернста:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{zF} \ln c$$

где ε^0 - стандартный (нормальный) электродный потенциал; R - универсальная газовая постоянная, 8,32 Дж/(моль·К); T - абсолютная температура; z - число электронов, участвующих в электродном процессе; F - число Фарадея, 96500 Кл/моль.

Подставив в уравнение Нернста числовые значения R, T (298°K) и перейдя к десятичным логарифмам, получим:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \lg c$$

При работе гальванического элемента химическая энергия частично или полностью превращается в электрическую. Получаемая работа A при T=const и p=const будет максимальной полезной работой. Максимальная работа, отнесенная к превращению 1 моль эквивалента, будет равна:

$$A = -\Delta G = zFE, \quad (1)$$

где G - изобретено-изотермический потенциал; z - число электронов, участвующих в электрохимической реакции; F - число Фарадея; E - электродвижущая сила.

Электродвижущая сила гальванического элемента связана с ΔG протекающей в элементе реакции:

$$\Delta G = -zFE.$$

Зная стандартную ЭДС можно рассчитать константу равновесия протекающей в элементе реакции

$$K = \exp\left\{\frac{-\Delta G}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{zFE}{RT}\right\}$$

Зная температурный коэффициент ЭДС (dE/dT) можно найти другие термодинамические функции:

$$\Delta S = -\left\{\frac{d\Delta G}{dT}\right\}_p = zF \frac{dE}{dT}$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = -zFE + zFT \frac{dE}{dT}$$

Цель работы

1. Определение электродвижущей силы гальванического элемента Даниэля-Якоби.

2. Определение термодинамических функций (ΔG , ΔH , ΔS) по электродвижущей силе гальванического элемента Даниэля-Якоби.

Установка

Для определения ЭДС применяется компенсационный метод измерения. Принципиальная схема установки изображена на рис. 24. Ток от аккумулятора ($E_{\text{акк}} \approx 2\text{В}$) подается на реохорд R. Вначале в цепь включают нормальный элемент Вестона (НЭ). Ток от нормального элемента протекает по малому контуру. Передвигая подвижный контакт К, добиваются отсутствия тока, регистрируемого гальванометром Г ($J_{\text{акк}} = J_{\text{нэ}}$). Затем подключают исследуемый элемент X и проводят его компенсацию ($J_{\text{акк}} = J_x$).

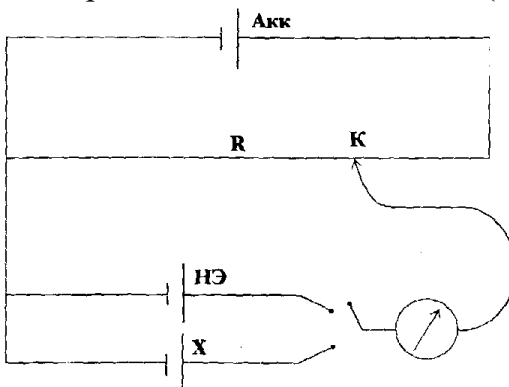


Рис. 24

Отсюда

$$\frac{E_x}{R_x} = \frac{E_{\text{нэ}}}{R_{\text{нэ}}} \quad \text{и} \quad E_x = E_{\text{нэ}} \cdot \frac{R_x}{R_{\text{нэ}}}$$

где $E_{\text{нэ}}$, E_x – ЭДС нормального и исследуемого, $R_{\text{нэ}}$, R_x – сопротивления на реохорде при их компенсации.

Вместо реохордной линейки для определения ЭДС компенсационным методом применяют потенциометр Р-307. Панель потенциометра изображена на рис. 25.

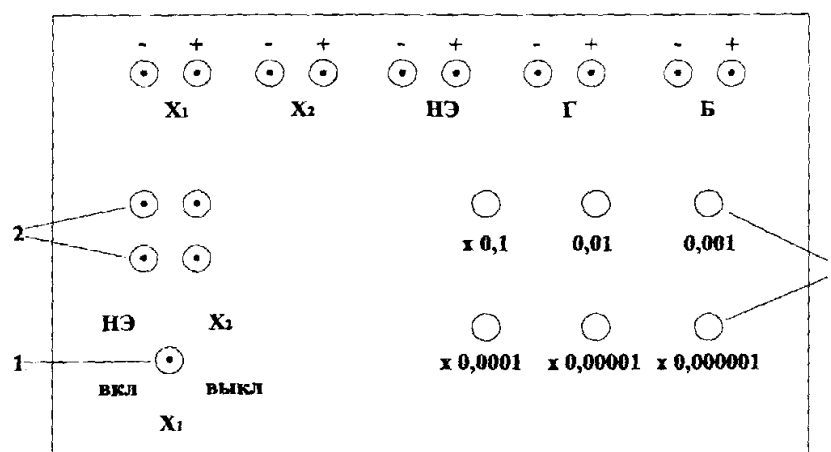


Рис. 25. Панель потенциометра Р307

1. Зажим "X₁" (или "X₂") служит для подключения исследуемого элемента, "НЭ" - нормального элемента, "Б" - вспомогательной батареи (аккумулятора), "Г" - гальванометра с чувствительностью $10^{-3} - 10^{-9}$ мм/А.

2. Кнопки "430", "О", "Успоко" служат для включения гальванометра в цепь. При нажатии на кнопку "430" гальванометр включается через сопротивление, на кнопку "О" - без сопротивления, "Успоко" - замыкается накоротко.

3. С помощью ручки переключателя 1 гальванометр может быть включен в цепь нормального элемента Вестона, в цепь исследуемого элемента. Ручки реохордов 2 служат для грубой и точной регулировки рабочего тока. Ручками переключателей 3 производится компенсация (уравнивание - ЭДС).

В качестве элемента сравнения используется нормальный элемент Вестона: $\text{Cd}|\text{CdSO}_4$, нас. р-р CdSO_4 8/3 $\text{H}_2\text{O}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{Hg}$.

В элементе Вестона протекает реакция $\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{CdSO}_4 + 2\text{Hg}$.

ЭДС элемента Вестона $E = 1,0183$ В.

Порядок измерения ЭДС на потенциометре Р-307

1. К соответствующим клеммам потенциометра (обратить внимание на полярность) подключить вспомогательную батарею, гальванометр, нормальный элемент Вестона и исследуемый элемент.

2. Переключатель 1 поставить в положение НЭ.

3. Ручками переключателей 3 выставить значение ЭДС нормального элемента Вестона.

4. Поворотом ручек 2 добиться компенсации нормального элемента Вестона (стрелка гальванометра находится в нулевом положении).

5. Переключатель 1 ставят в положение X₁. Поворотом ручек 3 добиться компенсации исследуемого элемента. Значение ЭДС равно сумме показаний всех декад с учетом цены их делений. Например: $(8 \cdot 0,1) + (3 \cdot 0,01) + (3 \cdot 0,001) = 0,833$ В.

6. Переключатель 1 поставить в положение "Выкл", отключить батарею, нормальный и исследуемый элемент.

Выполнение работы Определение ЭДС элемента Даниеля-Якоби

1. Зачистить наждаком цинковый и медный электроды, промыть водой.
2. Сосуды заполнить растворами солей заданной концентрации, поместить в них электроды (Zn - в раствор ZnSO₄, Cu - в раствор CuSO₄).
3. Соединить полуэлементы электролитическим мостиком (трубка, заполненная агар-агаром с KCl).
4. Присоединить гальванический элемент к потенциометру, измерить ЭДС.

Вычисления

1. Записать схему изучаемого гальванического элемента, уравнения реакций, протекающих на электродах, суммарное уравнение реакций.
2. Рассчитать электродные потенциалы, теоретическое значение ЭДС и сравнить его с экспериментальным значением.

$$E_{Me^{z+}/Me} = E^0_{Me^{z+}/Me} + \frac{0.059}{z} \lg a(Me^{z+});$$

$$E_{теор} = \varepsilon_{Cu^{2+}/Cu} - \varepsilon_{Zn^{2+}/Zn}$$

Определение термодинамических функций (ΔG , ΔH , ΔS) по электродвижущей силе гальванического элемента Даниеля-Якоби.

Выполнение работы

1. В работе использован гальванический элемент
Zn | ZnSO₄ (нас) || CuSO₄ (нас) | Cu .
2. Составляют данный гальванический элемент, предварительно зачистив электроды.
3. Измерения электродвижущей силы проводят на потенциометре Р-307.
4. Измерения проводят в интервале 20-50°C, предварительно термостатируя гальванический элемент в термостате в течение 20 мин.
5. Результаты расчетов и измерений заносят в таблицу.

Т, К	Е, В	$\Delta E/\Delta T$ в/к	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , кДж/моль
293					
303					
313					
324					

Вычисления

1. Рассчитывают:

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = \frac{E_2 - E_1}{T_2 - T_1}.$$

2. ΔG , ΔH , ΔS рассчитывают по формулам:

$$\Delta G = -zFE;$$

$$\Delta H = -zFE + zFT \frac{dE}{dT}$$

$$\Delta S = zF \frac{dE}{dT}$$

$$\hat{E} = \exp \left\{ \frac{zFE}{RT} \right\}$$

Методика проведения опыта: В один из двух чистых сухих стаканов на 200 см³ налейте раствор сульфата цинка, во второй – раствор сульфата меди такой же концентрации. Металлические пластины тщательно зачистите наждачной бумагой, промойте водой, промокните фильтровальной бумагой и погрузите в растворы своих солей. Цинковую пластину соедините с отрицательной клеммой потенциометра, а медную – с положительной клеммой. Отметьте, отклоняется ли стрелка гальванометра.

Затем соедините оба стакана сифонной трубкой и сразу после этого отметьте значение, которое показывает стрелка потенциометра. Запишите показания потенциометра в лабораторный журнал. Отметьте, изменится ли значение показания потенциометра через 5 мин после начала работы ГЭ.

После завершения опыта извлеките пластины из растворов, а сифонную трубку поместите в стакан с насыщенным раствором KCl.

По результатам эксперимента выполните следующие задания, сделайте соответствующие записи в лабораторном журнале и напишите выводы:

1. Объясните причину отсутствия тока во внешней цепи в отсутствие сифонной трубки.
2. Определите анод и катод, запишите уравнения электродных полуреакций и суммарной токообразующей реакции.
3. Рассчитайте величину ЭДС для стандартных условий и сравните её с экспериментально полученной величиной.
4. Объясните причину расхождения между рассчитанным (теоретическим) и экспериментальными значениями ЭДС.
5. Объясните, почему через некоторое время после начала работы гальванического элемента его ЭДС уменьшается (для объяснения привлечите понятие о концентрационной поляризации).

Опыт 2. Установление влияния концентрации растворов электролитов на величину электродных потенциалов и ЭДС гальванического элемента (УИРС)

Методика проведения опыта: Соберите медно-цинковый элемент Якоби-Даниэля по методике, описанной в опыте 1.

Получите задание у преподавателя, в соответствии с вариантами, указанными в табл. 8.1 (с. 21).

Залейте в сосуды растворы ZnSO_4 и CuSO_4 заданной концентрации. Запишите показания потенциометра в рабочий журнал. Для установления влияния концентрации растворов на величину электродных потенциалов воспользуйтесь данными других студентов и наблюдайте, как изменяются показания потенциометра.

Таблица 8.1 – Варианты заданий для опыта 2

№ варианта	Концентрация раствора, моль/л	
ZnSO_4	CuSO_4	
		0,1
	0,1	0,01
	0,01	0,001

После завершения опыта:

1. Определите, какой из электродов будет анодом, а какой – катодом. Для этого по формуле Нернста рассчитайте величины электродных потенциалов.
2. Запишите уравнения электродных процессов и токообразующей реакции.
3. Рассчитайте ЭДС для двух вариантов по Вашему заданию с учетом приведенных ниже значений электродных потенциалов $E_c(\text{В})$ цинка и меди (табл. 8.2).
4. Результаты расчета и измерения запишите в таблицу 8.3.

Таблица 8.2 – Значения электродных потенциалов цинка и меди в зависимости от концентрации их катионов в растворе

Концентрация катионов металла в растворе	$E_c, \text{В}$	
Zn	Cu	
0,001 моль\л 0,01 моль\л 0,1 моль\л 1,0 моль\л	-0,85 -0,82 - 0,79 -0,76 (E°)	+0,25 +0,28 +0,31 +0,34 (E°)

Таблица 8.3 – Результаты расчета и измерения ЭДС

Концентрация растворов, моль\л	Равновесные потенциалы, В	Показания потенциометра, В	Расчетное значение ЭДС гальванического элемента, В		
ZnSO ₄	CuSO ₄	E _{Zn²⁺/Zn}	E _{Cu²⁺/Cu}		
	0,1	-0,76	+0,31		
0,1	0,01				
0,01	0,001				

По полученным данным постройте график зависимости ЭДС от концентрации ионов металла в растворе.

В выводе объясните влияние концентрации ионов металла в растворе электролита на величину ЭДС.

Контрольные вопросы

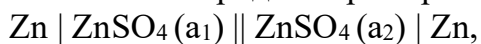
- 1.Строение двойного электрического слоя. Равновесные электродные потенциалы. Формула Нернста.
2. Электроды сравнения – водородный, каломельный, хингидронный.
3. Гальванический элемент. ЭДС. Измерение ЭДС компенсационным методом.
4. Типы гальванических цепей.

РАБОТА № 22

Измерение ЭДС концентрационного гальванического элемента. Расчет термодинамических величин.

Концентрационный гальванический элемент – это электрохимический элемент, в котором электрическая энергия вырабатывается за счет выравнивания концентраций электролита в двух одинаковых полуэлементах с различной концентрацией электролитов.

Концентрационный гальванический элемент может быть составлен из двух одинаковых электродов первого или второго рода, или одинаковых газовых электродов. Примером может служить следующий элемент:



где a_1 и a_2 – активные концентрации электролита в полуэлементах ($a_2 > a_1$).

Электродвижущую силу данного гальванического элемента рассчитывают по уравнению:

$$E = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1} \quad \text{или} \quad E = \frac{0,059}{z} \lg \frac{a_2}{a_1} \quad (t = 25^\circ\text{C}),$$

где z – число электронов, участвующих в электрохимической реакции.

Цель работы

1. Измерение электродвижущей силы концентрационного гальванического элемента.
2. Расчет термодинамических величин.

Установка

Для определения ЭДС применяется компенсационный метод измерения. Принципиальная схема и порядок измерения электродвижущей силы при помощи потенциометра Р-307 описаны в работе №21.

Выполнение работы

1. Зачистить наждаком два цинковых или два медных электрода (по указанию преподавателя).
2. Сосуды заполнить растворами солей с концентрацией 0.001 и 1 моль/л (или других концентраций), поместить в них электроды.
3. Соединить полуэлементы электрохимическим мостиком (трубка, заполненная агар-агаром с раствором KCl).
4. Присоединить полуэлементы к клеммам X_1 потенциометра Р-307. К клеммам НЭ присоединить нормальный элемент Вестона, к клеммам Б – вспомогательную батарею (аккумулятор). Все соединения выполнять с учетом полярности.
5. Кнопки «430», «0», «успоко.» служат для включения гальванометра в цепь. При нажатии кнопки «430» гальванометр включается через сопротивление, «0» - без сопротивления, «успоко.» - замыкается накоротко.
6. С помощью ручки переключателя 1 гальванометр (клеммы Г) может быть включен в цепь нормального элемента Вестона или в цепь исследуемого элемента. Ручки реохордов 2 служат для грубой и тонкой регулировки рабочего тока. Ручками переключателей 3 производится компенсация (уравнивание ЭДС).
В качестве элемента сравнения используется нормальный элемент Вестона: $Pt(Cd, Hg)/CdSO_4 \cdot 8/3H_2O/Hg_2SO_4/Hg, Pt$,
$$Cd + Hg_2SO_4 + 8/3H_2O = CdSO_4 \cdot 8/3H_2O + 2Hg$$

ЭДС элемента Вестона $E = 1.0183 \text{ В}$.
7. Переключатель 1 поставить в положение НЭ.
8. Ручками переключателей 3 выставить значение ЭДС нормального элемента Вестона.
9. Поворотом ручек 2 добиться компенсации нормального элемента Вестона (стрелка гальванометра находится в нулевом положении).
10. Переключатель 1 ставят в положение X_1 . Ручками переключателей 3 добиваются компенсации исследуемого элемента. Значение ЭДС

равно сумме показаний всех декадс учетом цены их делений.
Например: $(8 \cdot 0,1) + (3 \cdot 0,01) + (3 \cdot 0,001) = 0,833\text{В}$.

11. Переключатель 1 поставить в положение «выкл.», отключить батарею, нормальный и исследуемый элементы.

Вычисления

1. Записать схему изучаемого гальванического элемента, уравнения реакций, протекающих на электродах.
2. Рассчитать электродные потенциалы, теоретическое значение ЭДС, сравнить его с экспериментальным значением.

$$E_{Me^{z+}/Me} = E^0_{Me^{z+}/Me} + \frac{0.059}{z} \lg a(Me^{z+});$$

$$E_{теор} = \frac{0.059}{z} \lg \frac{a_2}{a_1}$$

3. Рассчитать ΔG , ΔH , ΔS для реакции, протекающей в данном гальваническом элементе, если температурный коэффициент ЭДС равен $1.5 \cdot 10^{-4} \text{В/К}$:

$$\Delta G = -ZFE;$$

$$\Delta S = -ZF \frac{dE}{dT}$$

$$\Delta H = -ZFE + ZFT \frac{dE}{dT}$$

Контрольные вопросы

1. Электродный потенциал. Формула Нернста.
2. Гальванический элемент. Типы гальванических элементов.
3. Электродвижущая сила гальванического элемента. Измерение ЭДС компенсационным методом.
4. Уравнения для расчета ЭДС, энергии Гиббса, энтропии, энтальпии.

РАБОТА № 24

Напряжение разложения растворов электролитов

Прохождение электрического тока через растворы электролитов вызывает химическое превращение электролита (электролиз) и электродов. Совокупность реакций, протекающих под действием электрического тока на электродах, называется электродным процессом. К ним применимы законы электролиза, открытые Фарадеем:

Первый закон: масса вещества, выделяющегося на электроде при электролизе прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через раствор.

$$m = kIt = kQ$$

Второй закон: при пропускании одинакового количества электричества через растворы различных электролитов выделяются массы веществ, пропорциональные их эквивалентам.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

m_1 и m_2 – массы веществ, выделяющихся на электродах, г.

k_1 и k_2 – электрохимические эквиваленты веществ, г/Кл.

I – сила тока, А.

t – время, с.

Q – количество электричества, Кл.

Протекание внешнего тока через растворы приводит к изменению состава раствора вблизи электрода, выделению продуктов электролиза на поверхности электрода, что приводит к изменению равновесных потенциалов электродов. Изменение величины потенциала электрода под действием внешнего тока называется поляризацией электрода. Различают электрохимическую и концентрационную поляризацию электродов. Причиной электрохимической поляризации является выделение продуктов электролиза (H_2 , O_2 , Cl_2 , металлов) на электродах, что приводит к образованию гальванопары, в которой протекают процессы, противоположные тем, которые идут под действием тока. Возникающая при этом электродвижущая сила носит название ЭДС поляризации. Для того, чтобы начался электролиз, нужно приложить напряжение, равное или большее ЭДС поляризации. Минимальная величина напряжения, которую нужно приложить к электродам для того, чтобы начался электролиз, называется напряжением разложения электролита. При отсутствии перенапряжения, перенапряжение разложения равно разности равновесных потенциалов электродов, образующихся в начале электролиза.

Например, при электролизе водного раствора HCl

$$E_{HCl} = \varepsilon^0_{Cl_2/Cl^-} - \varepsilon^0_{H^+/H_2} = 1,36 - 0 = 1,36 В.$$

Концентрационная поляризация возникает вследствие изменения концентраций электролита в катодном и анодном пространстве (электролиз раствора $CuCl_2$ с растворимым анодом). В результате возникает концентрационный гальванический элемент, ЭДС которого противоположно направлена приложенной извне. Напряжение разложения электролитов в этом случае рассчитывают по уравнению:

$$E = \frac{0,059}{z} \lg \frac{C_2}{C_1}$$

где C_2 и C_1 – концентрации электролита в анодном и катодном пространстве, z – число электронов, участвующих в электродном процессе.

Цель работы

Измерение напряжения разложения водных растворов электролитов.

Установка

Определение величины напряжения разложения производят на установке, схема которой представлена на рис. 27. Основными частями являются источник тока 1 на 4-6В (выпрямитель), вольтметр 2 на 3-7,5В, миллиамперметр 3 на 30-150мА, электродная ячейка 4 с платиновыми электродами.

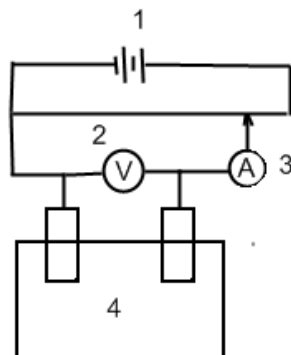


Рис. 27. Схема установки для определения напряжения разложения.

Выполнение работы

1. Проверить правильность сборки установки.
2. Ознакомиться с вольтметром, рассчитать цену деления вольтметра при 3 В и 7,5 В (шкала дается по указанию преподавателя) и цену деления амперметра.
3. Наливают раствор электролита в электролитическую ячейку до метки, сделанной на стенке сосуда (так, чтобы электроды были полностью погружены в раствор).
4. Включают мешалку.
5. Медленно передвигая ручку выпрямителя, доводят напряжение, измеряемое вольтметром до 0,2 В и через 2 мин отмечают показания миллиамперметра.
6. Повышают напряжение каждый раз на 0,2 В и отмечают показания миллиамперметра.
7. Отсчеты напряжения в вольтах и силу тока в делениях шкалы миллиамперметра записывают в таблицу.

[illegible]

Вычисления

1. Полученные результаты наносят на график, откладывая на оси абсцисс напряжение, а на оси ординат – силу тока.

Получаемая кривая должна соответствовать кривой, приведенной на рис. 28

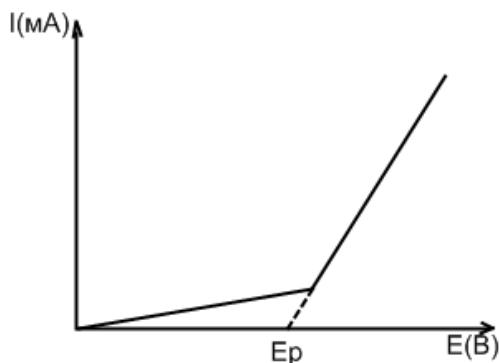


Рис. 28. Кривая напряжения разложения

Примечание: Крутая часть отвечает напряжениям большим, чем напряжение разложения, при которых может проходить стационарный процесс электролиза. Соединив точки крутой части графика прямой линией, продолжают прямую до пересечения с осью абсцисс. Точка пересечения указывает ориентировочное значение напряжения разложения.

При работе возможно затруднение, а именно, показания приборов вольтметра и амперметра могут оказаться неустойчивыми и быстро меняться. Полученные точки при нанесении их на график не ложатся на прямые. Причиной этих затруднений могут быть плохие контакты и недостаточно точная сборка установки, торопливость при выполнении работы – например, слишком быстрое изменение напряжения, отсутствие двухминутных выдержек, а так же недостаточная интенсивность или неравномерность перемешивания.

Из графика определяют экспериментальное значение напряжения разложения электролита.

2. Записать уравнения реакций, протекающих при электролизе данного электролита.

3. Рассчитать теоретическое значение напряжения разложения данного электролита и сравнить с экспериментальным.

Контрольные вопросы

1. Электролиз. Законы Фарадея
2. Поляризация электродов. Виды поляризации (электрохимическая и концентрационная).
3. Потенциал разложения. Напряжение разложения. Перенапряжение.
4. Как уменьшить поляризацию и в каких случаях применяют явление поляризации?

ЛИТЕРАТУРА

Основная

1. Киреев В.А. Краткий курс физической химии – М.: Химия, 1969, с 640.
2. Курс физической химии / Под редакцией Я.И. Герасимова – М-Л.: Химия, т. I, 1964, с 624; т. II, 1966, с 656.
3. Стромберг А.Г, Семченко Д.П. Физическая химия – М.: Высшая школа, 2000, с 496.
4. Яременко С.В. Физическая химия. – Ставрополь: СГУ, 2008 – 294 с.
5. Яременко С.В. Физическая химия. Краткий справочник физико-химических величин. - Ставрополь: СГУ, 2009 – 123 с.

Дополнительная

1. Барковский В.Ф., Горелик С.М., Городенцева Т.Б. Физико-химические методы анализа. - М.: Высшая школа, 1972, с 344.
2. Дулицкая Р.А., Фельдман Р.И. Практикум по физической и коллоидной химии. - М.: Высшая школа, 1978, с 296.
3. Практикум по физической химии / Под ред. В.В. Буданова, Н.К. Воробьева - 5 изд. исп. - М.: Химия, 1986, с 352.
4. Практикум по физической химии / Под ред. А.Ф. Воробьева. Изд. 4 перераб. и доп. - М.: Химия, 1972, с 368.
5. Практикум по неорганической химии / Под ред. А.Ф. Воробьева и С.И. Дракина. - М.: Химия, 1984, с 248.
6. Практические работы по физической химии /. Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. - Л.: Химия, 1967, с 347.

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**
**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования**
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания для обучающихся по организации и проведению
самостоятельной работы

**Термодинамика и фазовые равновесия в
наноразмерных системах**

Направление подготовки: 28.03.02 Наноинженерия

Ставрополь
2026

Данное пособие предназначено для студентов изучающих химическую термодинамику, фазовые равновесия, кинетику и другие разделы физической химии.

В соответствии с ФГОС ВО процесс обучения студентов в ВУЗе должен быть максимально индивидуализированным в связи с чем повышается роль самостоятельной работы студентов, четкая организация которой повышает качество подготовки специалистов.

При изучении физической химии применяются разнообразные формы самостоятельной работы. Часть теоретического материала курса физической химии выносится на самостоятельное изучение, контроль за этой работой осуществляется при защите лабораторных работ. Вопросы для защиты лабораторных работ и для подготовки к семинарским занятиям даются в учебно-методических пособиях, разработанных на кафедре. Важную роль в совершенствовании знаний имеет решение задач. Решение задач проводится на практических занятиях. Контроль за усвоением материала осуществляется путем химических диктантов по формулам темы, выполнением самостоятельных и контрольных работ. Задачи, которые требуют работы со справочной литературой, оформления графиков вынесены на самостоятельное изучение.

С пособия собраны многовариантные задания для самостоятельной контролируемой работы студентов по всем основным разделам курса: химическая термодинамика, термодинамика химического равновесия, химическая кинетика, растворы и электрохимия, а также многовариантные учебно-исследовательские работы.

Выполнение этих заданий способствует проявлению индивидуальных особенностей студентов, повышает их познавательную активность в процессе обучения, способствует развитию логического мышления, творческой активности.

Химическая термодинамика

Следствия из закона Гесса:

1. Тепловой эффект (энтальпия) химической реакции равен разности между суммой теплот образования продуктов реакции и суммой теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

2. Тепловой эффект (энтальпия) химической реакции равен разности между суммой теплот сгорания исходных веществ и суммой теплот сгорания продуктов реакции с учетом стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции.

Закон Кирхгофа: Температурный коэффициент теплового эффекта химической реакции ($\Delta H/\Delta T$) равен разности между суммой теплоемкостей продуктов реакции и суммой теплоемкостей исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$\frac{dH}{dT} = \sum n_{\text{прод}} \cdot c_{\text{прод}} + \sum n_{\text{исх}} \cdot c_{\text{исх}}.$$

С учетом зависимости теплоемкостей от температуры уравнение Кирхгофа имеет вид:

$$\frac{dH}{dT} = \sum n_i \cdot a_i + \sum n_i \cdot b_i T + \sum n_i \cdot c_i \cdot T^2 + \sum n_i \cdot c'_i \cdot T^{-2}.$$

После интегрирования получается следующее выражение для теплового эффекта химической реакции при температуре T :

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^o + \sum n_i \cdot a_i (T - 298) + \frac{\sum n_i \cdot b_i}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\sum n_i \cdot c_i}{3} (T^3 - 298^3) - \sum \Delta c'_i \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right).$$

Принцип возрастания энтропии: в изолированной системе самопроизвольно протекают процессы идущие с увеличением энтропии. В состоянии равновесия энтропия принимает максимальное значение.

Расчет энтропии:

1. для химической реакции

$$\Delta S_{x.p.} = \sum n_{\text{пр}} S_{\text{пр}}^o - \sum n_{\text{исх}} S_{\text{исх}}^o ;$$

2. по электрохимическим данным

$$\Delta S = \frac{\Delta H + zFE}{T},$$

где ΔH – тепловой эффект реакции при температуре T , z – число электронов, участвующих в электрохимической реакции; F – число Фарадея (96500 Кл/моль); E – электродвижущая сила гальванического элемента, в котором протекает данная реакция.

Свободная энергия Гиббса (изобарно-изотермический потенциал):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Возможность протекания реакции определяется знаком ΔG ($p=\text{const}$, $T=\text{const}$):

- а) $\Delta G < 0$ – возможно самопроизвольное протекание процесса в прямом направлении;
- б) $\Delta G = 0$ – в системе наблюдается химическое равновесие, т.е. могут одновременно протекать две противоположные реакции;
- в) $\Delta G > 0$ – реакция не может самопроизвольно протекать в прямом направлении.

Задачи

1. Рассчитайте тепловой эффект химической реакции при указанной температуре, используя закон Кирхгофа. Теплоты образования веществ и уравнения зависимости $C_p = f(T)$ взять из справочника.

№	Уравнения реакции	T
1.	$2\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_3\text{OH}$	400
2.	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$	700
3.	$\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$	400
4.	$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O (г.)}$	500
5.	$4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O} = 4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2$	1000
6.	$2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$	700
7.	$\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$	400
8.	$\text{Mg(OH)}_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O (г.)}$	300
9.	$\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$	1000
10.	$\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2$	1000
11.	$\text{S (п.)} + 2\text{CO}_2 = \text{SO}_2 + 2\text{CO}$	900
12.	$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3 \text{ (г.)}$	700
13.	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O (г.)}$	1000

14.	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$	400
15.	$2\text{CO} + \text{SO}_2 = \frac{1}{2} \text{S}_2 (\text{г.}) + 2\text{CO}_2$	900
16.	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$	400
17.	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{г.})$	1200
18.	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{г.})$	1000
19.	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$	700
20.	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	350
21.	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	400
22.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{г.}) = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} (\text{г.})$	400
23.	$\text{CH}_3\text{CHO} (\text{г.}) + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{г.})$	500
24.	$\text{C}_6\text{H}_6 (\text{г.}) + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12} (\text{г.})$	600
25.	$\text{C}_7\text{H}_{16} (\text{г.}) = \text{C}_7\text{H}_8 (\text{г.}) + 4\text{H}_2$	600

2. Определите изменение энтропии при протекании реакции при $p = 1,013 \cdot 10^5$ Па и 25°C , если известна электродвижущая сила электрохимического элемента, в котором может протекать данная реакция. Сделайте вывод о возможности протекания самопроизвольного процесса

№	Уравнение реакции	Е, В	$\Delta^\circ \text{H}_{298}$, кДж/моль
1.	$\text{Pb} + 2\text{AgCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$	0,490	-105,5
2.	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{KBr} = \text{Hg}_2\text{Br}_2 + 2\text{KCl}$	0,128	-29,54
3.	$\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + 2\text{Hg}$	0,394	-128,98
4.	$\text{Cd} + 2\text{AgCl} = \text{CdCl}_2 + 2\text{Ag}$	0,625	-136,4
5.	$\text{Tl} + \text{AgCl} = \text{TlCl} + \text{Ag}$	0,558	-78,17
6.	$2\text{Ag} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = 2\text{AgCl} + 2\text{Hg}$	0,046	+ 11,25
7.	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{KOH} = \text{Hg}_2\text{O} + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$	0,476	+ 69,09
8.	$\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$	1,1	-207,1
9.	$\text{Ag} + 1/2\text{I}_2 = \text{AgI}$	0,688	-64,2
10.	$\text{Ag} + 1/2\text{Br}_2 = \text{AgBr}$	0,994	-99,16
11.	$2\text{Hg} + \text{Br}_2 = \text{Hg}_2\text{Br}_2$	0,925	-206,77
12.	$2\text{Hg} + \text{Cl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2$	1,092	-264,85
13.	$\text{Pb} + \text{I}_2 = \text{PbI}_2$	0,662	-175,1
14.	$\text{Pb O}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,581	-608,68
15.	$\text{Cd} + \text{Cl}_2 = \text{CdCl}_2$	1,763	-389
16.	$\text{Cd} + \text{Br}_2 = \text{Cd Br}_2$	1,468	-314,5
17.	$\text{Cu} + \text{Cl}_2 = \text{CuCl}_2$	1,023	-205,9
18.	$\text{Cu} + 1/2\text{I}_2 = \text{CuI}$	0,025	-695,3
19.	$\text{Cu} + 1/2\text{Br}_2 = \text{CuBr}$	0,544	-105,1
20.	$\text{Cu} + 1/2\text{Cl}_2 = \text{CuCl}$	0,839	-134,7
21.	$\text{Mg} + \text{Cl}_2 = \text{MgCl}_2$	3,723	-641,83
22.	$\text{Ni} + \text{Cl}_2 = \text{NiCl}_2$	1,610	-315,9
23.	$\text{Zn} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2$	2,123	-415,9
24.	$\text{Ba} + \text{Cl}_2 = \text{BaCl}_2$	4,259	-859,8
25.	$\text{Ca} + \text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2$	4,226	-785,8

3. Вычислите стандартные изменения изобарного потенциала химической реакции при 25 °С по стандартным значениям энтальпий образования и абсолютных энтропий, воспользовавшись таблицами стандартных величин. Сделайте вывод о возможности самопроизвольного протекания процесса.

№	Уравнение реакции
1.	$\text{ZnO} + \text{CO} = \text{Zn} + \text{CO}_2$
2.	$\text{ZnS} + \text{H}_2 = \text{Zn} + \text{H}_2\text{S}$
3.	$2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$
4.	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = \text{CO}_2 + \text{H}_2$
5.	$2\text{HI} = \text{H}_2 + \text{I}_2$
6.	$\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} (\text{ж})$
7.	$\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} (\text{т})$
8.	$\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
9.	$2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$
10.	$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$
11.	$4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж}) + 2\text{Cl}_2$
12.	$\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$
13.	$\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} (\text{г})$
14.	$\text{CH}_3\text{COOH} + 2\text{H}_2 = 2\text{CH}_3\text{OH}$
15.	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 6\text{H}_2\text{O} (\text{г}) + 4\text{NO}$
16.	$\text{PCl}_5 (\text{г}) = \text{PCl}_3 (\text{г}) + \text{Cl}_2$
17.	$\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} (\text{ж})$
18.	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{12}$
19.	$2\text{AgNO}_3 = 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$
20.	$4\text{CO} + 2\text{SO}_2 = \text{S}_2 (\text{г}) + 4\text{CO}_2$
21.	$2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} (\text{г}) + \text{CO}_2$
22.	$\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$
23.	$2\text{NH}_3 + 5\text{CuO} = 5\text{Cu} + 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$
24.	$4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
25.	$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

Термодинамика химического равновесия

Расчет константы равновесия при любой температуре по термодинамическим свойствам (метод Темкина –Шварцмана).

Задание 1

Значение ΔG при любой температуре рассчитывается по уравнению:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$

где ΔH_{298}^0 - тепловой эффект реакции при стандартных условиях;

ΔS^0_{298} – изменение энтропии реакции при стандартных условиях;

ΔC_p – разность между суммой теплоемкостей продуктов реакции и суммой теплоемкостей исходных веществ.

После интегрирования получают уравнение Темкина-Шварцмана:

$$\Delta G_T = \Delta H^0_{298} - T\Delta S^0_{298} - T(M_0\Delta a + M_1\Delta b + M_2\Delta c + M_{-2}\Delta c'),$$

где $\Delta a = \sum n_i a_i (\text{прод}) - \sum n_i a_i (\text{исх})$;

$\Delta b = \sum n_i b_i (\text{прод}) - \sum n_i b_i (\text{исх})$;

$\Delta c = \sum n_i c_i (\text{прод}) - \sum n_i c_i (\text{исх})$;

$\Delta c' = \sum n_i c'_i (\text{прод}) - \sum n_i c'_i (\text{исх})$.

M_0, M_1, M_2, M_{-2} – величины для вычисления термодинамических функций по методу Темкина и Шварцмана.

Значение константы равновесия при любой температуре рассчитывается по уравнению:

$$\ln K = (-\Delta G_T + \Delta n RT \ln p) / RT,$$

где Δn – разность между суммой коэффициентов газообразных продуктов реакции и суммой коэффициентов газообразных исходных веществ.

Задачи

Воспользовавшись таблицами стандартных величин, вычислить по методу Темкина-Шварцмана константы равновесия приведенных реакций при указанных температурах.

№ Задачи	Уравнения реакции	T, K
1.	$\text{HBr} \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2 + 1/2\text{Br}_2$	800
2	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	600
3	$\text{HCl} \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2 + 1/2\text{Cl}_2$	500
4	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$	400
5	$4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} + 2\text{Cl}_2$	500
6	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	400
7	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2\text{S}_2$	400
8	$\text{N}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}$	1000
9	$\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	800
10	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$	1000
11	$2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$	1000
12	$\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 1/2\text{S}_2$	800
13	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	1000
14	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$	500
15	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	700
16	$\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + 1/2\text{O}_2$	700
17	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$	800
18	$2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$	1000
19	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$	1000

20	$\text{H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{HCOH}$	1000
21	$3\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}_{(\Gamma)} + 2\text{CO}_2$	400
22	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	1000
23	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\Gamma)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CHO}_{(\Gamma)} + \text{H}_2$	500
24	$2\text{SO}_3 \rightleftharpoons 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$	1000
25	$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$	1000

Величина M_n для вычисления термодинамических функций по методу Темкина и Шварцмана

T	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_3 \cdot 10^{-5}$
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,1490	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783

Расчет константы равновесия по уравнению изобары химической реакции.

Задание 2

Если известно значение константы равновесия при одной температуре и тепловой эффект химической реакции, то значение константы равновесия при другой температуре можно рассчитать по уравнению изобары химической реакции:

$$\ln \frac{(K_p)_{T_2}}{(K_p)_{T_1}} = \frac{\Delta H_{T_1}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

$$\ln (K_p)_{T_2} = \ln (K_p)_{T_1} + \frac{\Delta H_{T_1}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Если в условии задачи не дается тепловой эффект реакции при температуре T_1 , то его рассчитывают по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^0 + \sum n_i \cdot a_i (T - 298) + \frac{\sum n_i \cdot b_i}{2} (T^2 - 298^2) + \frac{\sum n_i \cdot c_i}{3} (T^3 - 298^3) - \sum \Delta c_i' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right),$$

где ΔH_{298}^0 – тепловой эффект реакции при стандартных условиях;

$\Delta a = \sum n_i a_i (\text{прод}) - \sum n_i a_i (\text{исх})$;

$\Delta b = \sum n_i b_i (\text{прод}) - \sum n_i b_i (\text{исх})$;

$\Delta c = \sum n_i c_i (\text{прод}) - \sum n_i c_i (\text{исх})$;

$\Delta c' = \sum n_i c_i' (\text{прод}) - \sum n_i c_i' (\text{исх})$.

Задачи

1. Рассчитать тепловой эффект химической реакции при стандартных условиях.
2. Рассчитать тепловой эффект реакции при температуре T_1 .
3. Зная тепловой эффект реакции и $\lg(K)_{T_1}$ при температуре T_1 , рассчитать константу равновесия при температуре T_2 .

№ варианта	Уравнение реакции	T_1, K	$(\lg K_P)_{T_1}$	T_2, K
1	$HBr \rightleftharpoons 1/2H_2 + 1/2Br_2$	1100	-2,856	500
2	$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O_{(г)}$	675	3,037	800
3	$HCl \rightleftharpoons 1/2H_2 + 1/2Cl_2$	1000	-5,258	500
4	$N_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons N_2O$	1500	-6,703	500
5	$1/2N_2 + 1/2O_2 \rightleftharpoons NO$	1400	-2,821	600
6	$4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O_{(г)} + 2Cl_2$	703	1,611	1000
7	$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O_{(г)}$	700	3,576	1000
8	$H_2S \rightleftharpoons H_2 + 1/2S_2$	1000	-2,133	1500
9	$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CO + H_2O_{(г)}$	800	-0,607	400
10	$H_2O_{(г)} \rightleftharpoons H_2 + 1/2O_2$	1600	-5,184	1000
11	$2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$	2000	-5,764	500
12	$SO_2 \rightleftharpoons O_2 + 1/2S_2$	800	-19,80	1000
13	$4HCl + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O_{(г)} + 2Cl_2$	923	-0,365	500
14	$C_2H_6 \rightleftharpoons C_2H_4 + H_2$	900	-1,292	500
15	$3/2H_2 + 1/2N_2 \rightleftharpoons NH_3$	800	-2,536	300
16	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	763	-2,67	500
17	$CO + H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	1200	-0,149	500
18	$CO_2 \rightleftharpoons CO + 1/2O_2$	1400	-5,994	1000
19	$2HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$	1000	-1,454	500
20	$2NO_2 \rightleftharpoons 2NO + O_2$	1000	1,690	800
21	$H_2 + CO \rightleftharpoons HCOH$	1000	-5,683	500
22	$3CO + 2H_2O \rightleftharpoons CH_3OH_{(г)} + 2CO_2$	400	6,451	500
23	$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH_{(г)} + H_2O_{(г)}$	900	-7,251	600
24	$C_2H_5OH_{(г)} \rightleftharpoons CH_3CHO_{(г)} + H_2$	523	-0,634	700
25	$SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + 1/2O_2$	1500	1,395	1000

Гетерогенные фазовые равновесия

Правило фаз Гиббса

Правило фаз Гиббса устанавливает, при каких условиях (температуре, давлении, концентрациях веществ) имеющиеся фазы гетерогенных систем находятся в состоянии термодинамического равновесия.

Уравнение Гиббса, выражающее правило фаз, можно записать так:

$$f = K + r - \Phi,$$

где f – число степеней свободы, или вариантность системы; K – число компонентов; r – число внешних факторов, определяющих равновесие системы; Φ – число равновесно сосуществующих фаз.

Если факторами, определяющими равновесие являются давление и температура, то уравнение Гиббса приобретает вид:

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

При постоянном давлении (для конденсированных систем):

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

Общее условие равновесия фаз в однокомпонентных системах выражается уравнением Клапейрона – Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\phi n}}{T_{\phi n} \Delta V},$$

где $\frac{dP}{dT}$ – температурный коэффициент давления насыщенного пара; $\Delta H_{\phi n}$ – теплота фазового перехода в условиях равновесия фаз (испарение, плавление, перегонка, возгонка, превращение модификаций); $T_{\phi n}$ – температура, ΔV – разница в объемах фаз, находящихся в равновесии.

Интегральная форма уравнения Клапейрона – Клаузиуса:

$$\lg \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\phi n}}{2,303R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 \cdot T_1} \right); \lg P = - \frac{\Delta H_{\phi n}}{2,303RT} + const,$$

где P_2 и P_1 – давление насыщенного пара при температурах T_2 и T_1 . График зависимости $\lg P$ от $\frac{1}{T}$ представляет собой прямую линию. Тангенс угла

наклона этой линии $\operatorname{tg}(\alpha) = - \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{2,303R}$.

В тройной точке теплоты возгонки, плавления и испарения связаны уравнением: $\Delta H_{\text{возг}} = \Delta H_{\text{исп}} + \Delta H_{\text{пл}}$.

Теплота испарения может быть вычислена по уравнению Кистяковского при нормальной температуре кипения ($p = 1,0132 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$).

$$\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} = 8,75 + 4,57 \lg T_{\text{кип}}.$$

Зависимость теплоты фазового перехода от температуры вычисляется по уравнению $\Delta H_{\phi, n(T_2)} = \Delta H_{\phi, n(T_1)} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$,

где ΔC_p – разность теплоемкостей фаз, находящихся в равновесии.

Задание 1

Определите число составляющих веществ, число компонентов, число фаз и вариантность в системах.

№ вар.	Система.
1	Водный раствор сульфата натрия, кристаллы льда, пары воды.
2	Водный раствор сульфата натрия, кристаллы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, пары воды. $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{p-p})} + 10\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{(\text{кр})}$.
3	Водный раствор сульфата натрия, кристаллы Na_2SO_4 , кристаллы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и пары воды. $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{p-p})} + 10\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}_{(\text{кр})}$.
4	$S_{(\text{ромб})} \leftrightarrow S_{(\text{мон})} \leftrightarrow S_{(\text{пар})}$
5	$S_{(\text{ромб})} \leftrightarrow S_{(\text{мон})} \leftrightarrow S_{(\text{ж})}$
6	$\text{CaCO}_{3(\text{т})} \leftrightarrow \text{CaO}_{(\text{т})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$
7	$\text{KNO}_3 + \text{NaCl} \leftrightarrow \text{KCl} + \text{NaNO}_3_{(\text{раствор})}$. Раствор находится в равновесии с водяными парами и кристаллами KNO_3 .
8	$\text{KNO}_3 + \text{NaCl} \leftrightarrow \text{KCl} + \text{NaNO}_3_{(\text{расплав})}$. Расплав находится в равновесии с кристаллами KNO_3 .
9	В водном растворе находятся ионы K^+ , Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} . Раствор находится в равновесии с водяными парами.
10	В водном растворе находятся ионы K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} . Раствор находится с равновесии с водяными парами.
11	В водном растворе находятся ионы K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} . Раствор находится в равновесии в водяными парами и кристаллами обеих солей.
12	$\text{CaC}_{2(\text{т})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{Ca}(\text{OH})_2_{(\text{p-p})}$
13	Система из NH_4Cl , NH_3 и HCl при температуре, когда вещества находятся в твердом состоянии.
14	Система из $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{т})}$, $\text{NH}_{3(\text{г})}$ и $\text{HCl}_{(\text{г})}$ при комнатной температуре.
15	В водном растворе протекает реакция $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{MgSO}_4 + 2\text{NaCl}$
16	Жидкий расплав, содержащий 40% Cd и 60% Bi, находится в равновесии с кристаллами Cd и Bi.
17	Сплав двух металлов, образующих одну кристаллическую фазу в момент затвердевания.
18	Сплав двух металлов, образующих две кристаллические фазы в момент затвердевания.
19	$2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_{2(\text{т})} + 5\text{C}_{(\text{т})} = 6\text{CaO}_{(\text{т})} + \text{P}_{4(\text{т})} + 5\text{CO}_{2(\text{г})}$
20	Расплав свинца и сурьмы, из которого частично выпали кристаллы сурьмы.

Задание 2

№ вар.	Вещество	ρ тв, кг/л	ρ ж, кг/л	$P \cdot 10^{-7}$ н/м ²
1,6	H ₂ O	0.918	1.000	0.405
2,7	I ₂	4.820	3.970	2.026
3,8	C ₆ H ₆	0.897	0.890	9.118
4,9	C ₁₀ H ₈	0.018	0.975	1.823
5,10	HCOOH	1.251	1.226	3.039

Выписать из справочной литературы данные по зависимости температуры кипения или возгонки указанных в варианте веществ при различных давлениях. (Краткий справочник физико–химических величин. М.-1.: Химия, 1965, с. 64-65 «Температура возгонки и кипения индивидуальных веществ при различном давлении», Справочник химика. - М., Госхимиздат, т.1, 1963, с.594-681, табл. «Температура кипения и возгонки простых веществ (неорганических и органических соединений) при различном давлении»).

1. Построить график зависимости давления насыщенного пара от температуры.
2. Построить график зависимости $\lg P$ от $1/T$.
3. Определить из графика координаты тройной точки.
4. Рассчитать среднюю теплоту испарения и возгонки.
5. Вычислить $\frac{dP}{dT}$ для процесса плавления вещества при температуре тройной точки.
6. Вычислить температуру плавления при давлении P .
7. Вычислить изменение энтропии при возгонке 1 моль вещества в тройной точке.

Задание 3

1. На основании данных о температуре начала кристаллизации двухкомпонентной системы построить диаграмму фазового состояния (диаграмму плавкости системы А-Б).

2. Обозначить точками: I – жидкий плав, содержащий $a\%$ вещества А при температуре T_1 ; II – плав, содержащий $a\%$ вещества А, находящийся в равновесии с кристаллами химического соединения; III – систему, состоящую из твердого вещества А в равновесии с расплавом, содержащим $b\%$ вещества А, IV – равновесие фаз одинакового состава; V – равновесие трех фаз.

3. Определить качественные и количественные составы эвтектик.

4. Начертить схематически все типы кривых охлаждения, возможные в данной системе; указать каким составам на диаграмме эти кривые соответствуют.

5. В каком физическом состоянии находятся системы, содержащие $6,2,0\%$ вещества А при температуре T_1 ? Что произойдет с этими системами, если их охладить до температуры T_2 ?

6. При какой температуре начнет отвердевать плав, содержащий 6% вещества А? При какой температуре он отвердеет полностью? Каков состав первых выпавших кристаллов?

7. При какой температуре начнет плавиться сплав, содержащий 2% вещества А? При какой температуре он расплавится полностью? Каков состав первых капель плава?

8. Всеми возможными методами вычислить теплоты плавления веществ А и Б.

9. Какой компонент и в каком количестве выкристаллизуется, если 2 кг плава, содержащего $a\%$ вещества А, охладить от T_1 до T_2 ?

Данные о температурах начала кристаллизации систем приведены в таблице.

№	Система	А, мол. %	Т° начала кристаллизации	А, мол. %	Т° начала кристаллизации
1	А – KCl Б – SnCl ₂	0	512	40	460
		5	507	45	481
		10	496	50	497
		15	479	52.5	583
		20	477	55	658
		25	481	70	853
		30	478	80	952
		35	473	100	1050
2	А – KCl Б – PbCl ₂	0	769	45	693
		10	748	50	703
		20	713	55	733
		25	701	65	811
		30	710	75	893
		33,5	713	90	1003
		40	707	100	1048
3	А – KCl Б – MnCl ₂	0	923	50	769
		8	895	60	731
		15	865	65	705
		25	715	66	701
		34	745	75	705
		36	722	85	925
		38	735	100	1047
		40	747		

№	Система	А, мол. %	Т° начала кристаллизации	А, мол. %	Т° начала кристаллизации
4	А – Li_2CO_3 Б – K_2CO_3	0	1133	50	788
		9	1050	54.5	778
		20	955	62	765
		33	765	66.6	798
		39,5	773	83.5	911
		44,2	778	100	983
5	А – MgSO_4 Б – Cs_2SO_4	0	1292	55	1048
		10	1241	60	1083
		20	1193	63	1098
		30	1116	65	1113
		40	1013	70	1163
		45	953	80	1238
		47	969	90	1323
		50	999	100	1397
6	А – Li_2SO_4 Б – Cs_2SO_4	0	1293	65	983
		10	1216	75.5	903
		20	1113	77.5	906
		25	1063	80	910
		31	953	85	905
		35	963	89,5	893
		45	1003	90	910
		50	1011	95	1055
		55	1007	100	1029
7	А – KI Б – CdI_2	0	658	53	504
		10	643	55	515
		30	696	60	575
		45	520	65	656
		47	470	80	833
		49	468	100	951
8	А – CsCl Б – SrCl_2	0	1147	50	1180
		10	1124	60	1153
		15	1089	70	1071
		20	1059	80	877
		25	1102	85	862
		35	1155	95	875,8
		40	1166	100	876,8

№	Система	А, мол.%	Т° начала кристаллизации	А, мол.%	Т° начала кристаллизации
9	А – RbCl Б – SrCl ₂	0	1147	55	969
		10	1089	6	896
		20	1004	70	827
		30	906	75	853
		40	964	80	879
		45	975	90	960
		50	978	100	999
10	А – KCl Б – CaCl ₂	0	1043	40	102
		5	1023	45	1015
		10	978	55	961
		18,5	911	67	873
		20	828	70	899
		25	980	90	1021
		35	1022	100	1049
11	А – CuCl Б – CsCl	0	912	65	542
		10	868	66,6	547
		20	814	70	541
		35	645	75	521
		45	571	80	541
		50	549	90	623
		60	533	100	695
12	А – CdCl ₂ Б – TlCl ₂	0	702	50	699
		10	656	57.5	697
		20	604	67.5	673
		28	572	80	754
		30	589	85	777
		36,5	645	95	823
		47	994	100	841
13	А – SrBr ₂ Б – KBr	0	1003	57	832
		10	972	66.7	847
		25	872	75	843
		29	829	82	835
		33,3	832	85	851
		40	826	95	897
		50	807	100	916

№	Система	А, мол. %	Т° начала кристаллизации	А, мол. %	Т° начала кристаллизации
14	А – InCl_3 Б – NaCl	0	1073	53	983
		13,3	1052	61,6	753
		22,2	1033	66,8	680
		35,8	989	74,6	641
		37,6	975	80,6	622
		40	983	81,6	642
		47	999	84,8	697
		50,6	1003	100	859
15	А – FeCl_3 Б – TlCl	0	702	35	525
		10	658	37	506
		22	598	45	533
		26	535	52	553
		29	549	62	572
		33	563	100	575
16	А – NiF_2 Б – KF	0	1121	23,8	1212
		4,9	1099	26	1224
		9,2	1060	30,3	1289
		13,4	1120	37,9	1359
		15,2	1141	46,7	1397
		18,4	1168	50,5	1403
		21,8	1193	58	1391
17	А – KI Б – PbI_2	0	685	45	618
		10	668	50	622
		20	640	55	651
		25	622	60	695
		30	579	70	777
		31	594	80	858
		35	603	90	914
		40	610	100	959
18	А – SrBr_2 Б – LiBr	0	825	50	768
		5	813	60	773
		20	772	66,6	803
		30	736	85	865
		34	720	100	916
		40	744	-	-

№	Система	А, мол. %	Т° начала кристаллизации	А, мол. %	Т° начала кристаллизации
19	А – LiNO ₃ Б – RbNO ₃	0	585	50	464
		10	535,5	60	457,6
		20	489	65	449
		22	479	70	467
		32,5	424	80	598
		36	438	90	519,5
		40	449,5	100	527
20	А – MgCl ₂ Б – TlCl	0	708	50	767
		5	698	66,6	796
		15	682	75	658
		28	635	90	950
		33,3	685	100	991
21	А – MgCl ₂ Б – RbCl	0	991	36,2	759
		17,5	868	37,5	784
		22,7	800	43,8	816
		23,7	764	50	823
		25,9	746	58,1	809
		28	736	65	783
		29	732	68,3	821
		30,4	743	78,7	898
		33,1	749	100	984
22	А – MgCl ₂ Б – RbCl	35,5	745	-	-
		0	999	45	793
		15	879	50	799
		22	813	55	797
		27	749	65	755
		30	741	68	733
		32	733	70	743
		35	713	80	803
23	А – MgSO ₄ Б – K ₂ SO ₄	40	767	100	923
		0	1349	63,9	1200
		10	1308	66,6	1203
		20	1236	71	1193
		30	1123	75,3	1177
		40	1019	82,2	1247
		50	1103	100	1397

№	Система	А, мол. %	Т° начала кристаллизации	А, мол. %	Т° начала кристаллизации
24	А – PbCl ₂ Б – TlCl	0	708	50	680
		10	679	60	705
		15,5	661	66,6	708
		20	675	70	707
		25	680	75	700
		30	676	80	720
		36,5	650	90	752
		40	658	100	773
25	А – NaCl Б – ZnCl ₂	0	595	30	569
		5	589	35	623
		10	577	46	683
		15	573	52,5	769
		25	543	58	813
		27	535	67,7	882
		-	-	100	1073

№	Т ₁	а	б	в	г	д	Т ₂
1	493	45	75	5	25	75	463
2	753	30	75	5	25	75	703
3	873	40	80	10	40	80	733
4	923	40	75	10	40	86	768
5	1173	55	90	10	40	72	1023
6	1173	40	95	10	40	95	973
7	723	55	75	10	40	70,5	503
8	1173	35	90	10	50	75	1093
9	1073	35	85	5	35	85	923
10	1023	25	75	5	25	85	923
11	773	55	80	10	25	60	533
12	773	42	80	10	40	90	643
13	973	60	90	10	50	75	833
14	1033	45	95	10	45	75	983
15	673	30	50	5	30	50	543
16	1273	15	-	5	20	40	1113
17	773	40	75	10	40	80	603
18	873	50	80	10	50	90	753
19	523	40	75	10	40	95	443
20	923	50	80	10	50	85	703
21	873	40	90	10	40	75	793
22	873	30	95	10	30	60	733
23	1273	50	90	10	50	85	1073
24	723	50	85	10	20	75	673
25	723	35	60	10	50	60	583

Химическая кинетика

Кинетические уравнения для реакций:

а) первого порядка $A \rightarrow B$

$$k = \frac{1}{\tau} \cdot \lg \frac{a}{a-x},$$

где a - исходное количество вещества, x - количество вещества, прореагировавшее к моменту времени τ .

б) второго порядка $A + B \rightarrow C$; $2A \rightarrow B$;

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

(при одинаковых исходных концентрациях реагентов a);

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

(при различных исходных концентрациях реагентов a и b).

Время полупревращения:

а) для реакций первого порядка $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$;

б) для реакций второго порядка $\tau_{1/2} = \frac{1}{k \cdot a}$.

Правило Вант-Гоффа:

$$\gamma^{\frac{t_2-t_1}{10}} = \frac{k_2}{k_1},$$

где k_2 и k_1 - константы скоростей при температурах t_2 и t_1 ;

γ - температурный коэффициент скорости химической реакции.

Уравнение Аррениуса:

$$E_{акт} = \frac{R(\ln k_2 - \ln k_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1},$$

где $E_{акт}$ — энергия активации;

k_2 и k_1 - константы скоростей при температурах T_2 и T_1 .

Задача 1.

В таблице приведены значения констант скорости k_1 и k_2 реакции при различных температурах T_1 и T_2 . Вычислите энергию активации этой

реакции, рассчитайте константу скорости k_3 при температуре T_3 и определите, сколько вещества прореагировало к моменту времени τ , если начальные концентрации веществ a . Рассчитайте температурный коэффициент скорости реакции и проверьте применимость правила Вант-Гоффа на этих примерах. Порядок реакции считать равным молекулярности.

№в ар	Реакция	T_1 , К	k_1	T_2 , К	k_2	T_3 , К	τ , мин	a , моль/ л
1	$H_2 + Br_2 = 2HBr$	547	$8,56 \cdot 10^{-2}$	497,2	$3,6 \cdot 10^{-4}$	483,2	60	0,03
2	$H_2 + Br_2 = 2HBr$	550,7	$1,59 \cdot 10^{-2}$	524,6	$2,6 \cdot 10^{-3}$	568,2	10	0,1
3	$H_2 + I_2 = 2HI$	599,0	$1,46 \cdot 10^{-3}$	672	$5,68 \cdot 10^{-2}$	648,2	28	2,83
4	$H_2 + I_2 = 2HI$	683,0	$6,59 \cdot 10^{-2}$	716	0,375	693,2	27	1,83
5	$2HI = H_2 + I_2$	456,2	$0,942 \cdot 10^{-6}$	700	$3,1 \cdot 10^{-3}$	923,2	17	2,83
6	$2HI = H_2 + I_2$	628,4	$0,809 \cdot 10^{-4}$	780,4	0,1059	976,2	18	1,87
7	$2NO = N_2 + O_2$	1525,4	47059	1251,4	1073	1423,2	45	2,83
8	$2N_2O = 2N_2 + O_2$	986	6,72	1165	977	1053,2	65	1,75
9	$N_2O_5 = N_2O_4 + 1/2O_2$	298,2	$2,03 \cdot 10^{-3}$	288,2	$0,475 \cdot 10^{-3}$	338,2	32	0,93
10	$PN_3 = P + 3/2N_2$	953,2	$1,83 \cdot 10^{-2}$	918,2	$3,8 \cdot 10^{-3}$	988,2	80	0,87
11	$SO_2Cl_2 = SO_2 + Cl_2$	552,2	$0,61 \cdot 10^{-4}$	593,2	$0,132 \cdot 10^{-2}$	688,2	35	2,5
12	$CO + H_2O = CO_2 + H_2$	288,2	$3,1 \cdot 10^{-4}$	313,2	$8,15 \cdot 10^{-3}$	303,2	89	3,85
13	$COCl_2 = CO + Cl_2$	655,0	$0,53 \cdot 10^{-2}$	745	0,676	698,2	104,5	0,8
14	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow$ $C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$	298,2	0,765	328,2	35,5	313,2	15	1,85
15	$C_2H_5ONa + CH_3I \rightarrow$ $C_2H_5OCH_3 + NaI$	273,3	$3,36 \cdot 10^{-2}$	303,2	2,125	288,2	10	0,87
16	$CH_2ClCOOH + H_2O \rightarrow$ $CH_2OHCOOH + HCl$	353,2	$0,222 \cdot 10^{-4}$	403,2	$2,37 \cdot 10^{-3}$	423,2	26	0,50

Задача 2.

Найти порядок и константу скорости данной реакции, протекающей при заданной температуре T , К, пользуясь данными о ходе процесса во времени τ (с начала реакции).

№	Реакция	τ , час	Результат контроля за ходом реакции	T , К
1	2	3	4	5
1	$2NCl_{3ж} \rightarrow N_2 + 3Cl_2$ a – объем N_2 , 10^{-6} м^3 Cl_2 поглощается	4 6 22 ∞	a 10 13 26 28,5	298,2

1	2	3	4		5
2	$2\text{HgCl}_2 + \text{HCOONa} \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{NaCl} + \text{HCl} + \text{CO}_2$ <i>a</i> - концентрация HgCl_2 , кмоль/ м^3 <i>b</i> – концентрация HCOONa , кмоль/ м^3		<i>a</i>	<i>b</i>	298,2
		0	0,1034	0,1734	
		3	0,0679	—	
		0	0,0503	0,1734	
		3	0,3260	—	
		0	0,1028	1,0227	
		1	—	0,9579	
		0	0,1028	0,3790	
		2,2	—	0,3279	
3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CCOONa} + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{I}=\text{CICOONa}$ Исходные концентрации эквивалентны <i>a</i> – количество 0,1 н. раствора гипосульфита, израсходованное на титрование $25 \cdot 10^{-6} \text{м}^3$ пробы в $1 \cdot 10^{-6} \text{м}^3$			<i>a</i>	298,2
		0		24,29	
		29		8,32	
		0 34,5	7,00	21,00	
4	$\text{Rn} \rightarrow \text{RaA}$ <i>a</i> – объем газа Rn, $1 \cdot 10^{-6} \text{м}^3$		<i>a</i>		293,2
		0	0,102		
		70	0,062		
		110	0,044		
		140	0,033		
		165	0,025		
		200	0,019		
		250	0,016		
		360	0,007		
		450	0,003		
		600	0,002		
		750	0,000		
5	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + 4\text{HBr}$ Спирт в большом избытке <i>a</i> – концентрация брома $\cdot 10^{-3}$, кмоль/ м^3		<i>a</i>		298,2
		0	4,24		
		4	3,14		
		6	2,49		
		10	2,24		
		15	1,78		
		0	8,14		
		4	6,10		
		10	4,45		
		15	3,73		

1	2	3	4		5
6	$2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ В водном растворе <i>a</i> – количество раствора KMnO_4 , пошедшее на титрование пробы, $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$	0 10 20	<i>a</i> 22,8 13,8 8,25		303,2
7	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{KI} \rightarrow 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2$ <i>a</i> – количество 0,01 н. раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, пошедшее на титрование $25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ пробы, $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$	9 16 32 ∞	<i>a</i> 4,52 7,80 14,19 20,05		298,2
8	Раствор N_2O_5 в CCl_4 разлагается с выделением O_2 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ <i>a</i> – объем O_2 , $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$	20 40 60 80 100 ∞	<i>a</i> 11,4 19,9 23,9 27,2 29,5		313,2
9	H_2O_2 в присутствии коллоидной платины разлагается с выделением O_2 <i>a</i> – объем O_2 , $1 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	10 30 ∞	<i>a</i> 3,3 8,1 15,6		303,2
10	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} =$ $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ <i>a</i> и <i>b</i> – начальные концентрации $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ и NaOH , кмоль/м^3 <i>x</i> – убыль исходных продуктов кмоль/м^3	0 178 273 531 866 1510 1918 2401	<i>a</i> – <i>x</i> 0,00980 0,00892 0,00864 0,00792 0,00724 0,00646 0,00603 0,00574	<i>b</i> – <i>x</i> 0,00486 0,00398 0,00370 0,00297 0,00230 0,00151 0,00109 0,00080	291,2

1	2	3	4	5
11	$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ c – концентрация сахара в данный момент, $кмоль/м^3$ c_0 – начальная концентрация 0,65 $кмоль/м^3$	0 1435 4315 7070 11360 14170 16935 19815 29925 ∞	c_0/c 1 1,081 1,266 1,464 1,830 2,117 2,466 2,857 4,962 —	298,2
12	$CH_3COOC_2H_5 + NaOH = CH_3COONa + C_2H_5OH$ a и b – начальные концентрации $CH_3COOC_2H_5$ и $NaOH$, $кмоль/м^3$ x – убыль исходных продуктов $кмоль/м^3$	0 300 900 1380 2100 3300 7200	$a - x$ 0,0200 0,0128 0,00766 0,00540 0,00426 0,00289 0,00138	293,7
13	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2} O_2$ a – концентрация N_2O_5 , $кмоль/м^3$	0 184 319 526 867 1198 1877 2315 3144	2,33 2,08 1,91 1,67 1,36 1,11 0,72 0,55 0,34	298,2

Задача 3.

Построить график зависимости константы скорости реакции k от температуры T , К и $\ln k$ от $\frac{1}{T}$. Вычислить энергию активации этой реакции графически и аналитически.

№	Реакция	Порядок реакции	T, К	k $кмоль^{n-k} \cdot c^{-1} \cdot м^3$
1	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + \frac{1}{2} O_2$	$n=1$	273,1 288,1 293,1 298,1 308,1	$7,87 \cdot 10^{-7}$ $1,04 \cdot 10^{-5}$ $1,76 \cdot 10^{-5}$ $3,38 \cdot 10^{-5}$ $1,35 \cdot 10^{-4}$

№	Реакция	Порядок реакции	Т, К	k $\text{кмоль}^{n-k} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^3$
			313,1 318,1 323,1 328,1 338,1	$2,47 \cdot 10^{-4}$ $4,98 \cdot 10^{-4}$ $7,59 \cdot 10^{-4}$ $1,50 \cdot 10^{-3}$ $4,87 \cdot 10^{-3}$
2	$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	n=2	556 575 629 647 666 683 700 716 784	$3,52 \cdot 10^{-7}$ $1,22 \cdot 10^{-6}$ $3,02 \cdot 10^{-5}$ $8,59 \cdot 10^{-5}$ $2,19 \cdot 10^{-4}$ $5,12 \cdot 10^{-4}$ $1,16 \cdot 10^{-3}$ $2,50 \cdot 10^{-3}$ $3,95 \cdot 10^{-2}$
3	$2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$	n=3	265,2 273,7 288,0	$2,12 \cdot 10^{-3}$ $2,35 \cdot 10^{-3}$ $2,68 \cdot 10^{-3}$
4	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{I}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{I}_2$	n=2	631 647 663 676 695,5	$1,23 \cdot 10$ $2,30 \cdot 10$ $4,48 \cdot 10$ $7,71 \cdot 10$ $1,44 \cdot 10^2$
5	$\text{Cu} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow \text{CuSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	n=2	293,2 313,3 333,2	$9,60 \cdot 10^{-3}$ $18,16 \cdot 10^{-3}$ $39,96 \cdot 10^{-3}$

Растворы

Способы выражения концентрации растворов

1. Массовая доля (или процентная концентрация):

$$\omega(v - va) = \frac{m(v - va)}{m(p - pa)} \cdot 100\%.$$

2. Молярная концентрация:

$$C_M(v - va) = \frac{n(v - va)}{V(p - pa)} \quad [\text{моль/л}].$$

3. Молярная концентрация эквивалента (или нормальная концентрация):

$$C_n(\varphi - \varphi a) = \frac{n_{\text{экв}}(\varphi - \varphi a)}{V(p - pa)} \quad [\text{моль/л}].$$

4. Моляльная концентрация:

$$C_m(\varphi - \varphi a) = \frac{n(\varphi - \varphi a)}{m(p - pa)} \quad [\text{моль/л}].$$

5. Мольная доля:

$$N(\varphi - \varphi a) = \frac{n(\varphi - \varphi a)}{\sum n}.$$

Закон Рауля

$$P_A = P_A^0 \cdot N_A, \quad \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0} = N_B,$$

где P_A^0 - давление насыщенного пара над чистым растворителем;
 P_A - давление насыщенного пара компонента А над раствором;
 N_A и N_B - мольные доли компонентов А и В в растворе.

Криоскопия

$$\Delta T = T_0 - T; \quad \Delta T = K m; \quad \Delta T = K \frac{g \cdot 1000}{G \cdot M};$$

$$M = K \frac{g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T}; \quad K = \frac{R \cdot T_0^2}{1000 \cdot l_{\text{пл}}},$$

где ΔT - понижение температуры замерзания раствора;
 T и T_0 - температуры замерзания раствора и растворителя;
 m - моляльная концентрация раствора;
 K - криоскопическая постоянная растворителя;
 g - масса растворенного вещества;
 M - молярная масса растворенного вещества;
 G - масса растворителя;
 l - удельная теплота плавления растворителя.

Эбуллиоскопия

$$\Delta T = T - T_0; \quad \Delta T = E m; \quad \Delta T = E \frac{g \cdot 1000}{G \cdot M};$$

$$M = E \frac{g \cdot 1000}{G \cdot \Delta T}; \quad E = \frac{R \cdot T_0^2}{1000 \cdot l_{\text{исп}}},$$

где ΔT - повышение температуры кипения раствора,
 T и T_0 - температуры кипения раствора и растворителя;
 E - эбуллиоскопическая постоянная растворителя;

g – масса растворенного вещества;
 M – молярная масса растворенного вещества;
 G – масса растворителя;
 $l_{исп}$ – удельная теплота испарения растворителя.

Осмотическое давление

$$P = cRT ,$$

где c – молярная концентрация вещества;
 R – универсальная газовая постоянная;
 T – температура.

Законы Рауля и Вант-Гоффа для электролитов

$$\frac{P_A^0 - P_A}{P_A} = iN_B ; \quad \Delta T_{зам} = iK_m ; \quad \Delta T_{кип} = iE_m ; \quad P = icRT ;$$

$$i = 1 + \alpha(n-1) ,$$

где i – изотонический коэффициент;
 α – степень диссоциации электролита;
 n – число образующихся при диссоциации ионов.

Задание 1

1-5 варианты.

Выразите концентрацию водного раствора через молярность, нормальность, моляльность и мольную долю.

№ вар.	Растворенное вещество	W, %	Плотность раствора г/см ³
1	AgNO ₃	50	1.668
2	AlCl ₃	30	1.242
3	Al ₂ (SO ₄) ₃	20	1.226
4	BaCl ₂	10	1.092
5	Ca(NO ₃) ₂	30	1.259

6-10 варианты.

Рассчитайте массовую долю, молярную концентрацию эквивалента, моляльную концентрацию и мольную долю, если известна молярная концентрация.

№ вар.	Растворенное вещество	c_m , моль/л	ρ , г/см ³
6	AlCl ₃	1.185	1.129
7	BaCl ₂	1.444	1.253
8	CaCl ₂	1.190	1.101

9	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	1.100	1.128
10	FeCl_3	1.900	1.234

11-15 варианты.

Рассчитайте массовую долю, молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, мольную долю, если известна молярная концентрация.

№ вар.	Растворенное вещество	c_m , моль/кг	ρ , г/см ³
11	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	1.33	1.189
12	CuCl_2	1.86	1.205
13	FeCl_2	1.97	1.200
14	CuSO_4	1.37	1.206
15	FeSO_4	1.65	1.213

16-20 варианты.

Рассчитайте процентную концентрацию, молярную концентрацию, молярную концентрацию эквивалента, молярную концентрацию, если известна мольная доля.

№ вар.	Растворенное вещество	N	ρ , г/см ³
16	HCl	0.050	1.050
17	HBr	0.250	1.679
18	AlCl_3	0.083	1.101
19	CaBr_2	0.084	1.259
20	CaCl_2	0.100	1.198

Задание 2

1-5 варианты.

В 100 г воды содержится 4,57 г сахарозы. Найти:

- осмотическое давление при 293 К;
- температуру замерзания раствора;
- температуру кипения раствора;
- давление насыщенного пара над раствором при 293 К.

Давление насыщенного пара над водой при 293 К равно 2,337 кПа.

Плотность раствора 1,1 г/мл. Криоскопическая постоянная $K=1,86 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$

6-10 варианты.

Температура кипения водного раствора сахарозы равна 101,4°C. Вычислите молярную концентрацию и массовую долю сахарозы в растворе. При какой температуре замерзает раствор? Эбуллиоскопическая постоянная $E=0,512 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$. Криоскопическая постоянная $K=1,86 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$.

11-15 варианты.

Давление пара раствора тростникового сахара в 1 кг воды составляет 98,88% давления пара чистой воды при той же температуре. Вычислите температуру кипения и осмотическое давление этого раствора при 373 К, если плотность раствора 1 г/см³, а эбуллиоскопическая постоянная $E=0,512 \text{ К}\cdot\text{кг/моль}$.

Задание 3

Дана зависимость составов жидкой (x) и газообразной (y) фаз от температуры (T) для бинарной жидкой системы А — Б при постоянном давлении P . Составы x и y выражены в молярных процентах вещества А.

1) Построить график зависимости состава пара (y) от состава жидкой фазы (x) при $P = \text{const}$.

2) Построить график зависимости состав — температура кипения.

3) При какой температуре начнется кипение системы, содержащей a мол. % компонента А; каков состав первого пузырька пара, при какой температуре исчезнет последняя капля жидкости и каков ее состав?

4) Определить состав пара, находящегося в равновесии с жидкой бинарной системой, кипящей при T_1 .

5) С помощью какого эксперимента можно установить состав жидкой бинарной системы, если известно, что она начинает кипеть при T_1 (при наличии диаграммы состав — температура кипения)?

6) Какое количество вещества А (в кг) будет в парах и в жидкой фазе, если 2 кг смеси, содержащей $a\%$ вещества А, нагреть до температуры T_1 ?

№	Система	Состав, мол. %		Т, К	$P \cdot 10^{-4},$ н/м ²
		x	y		
1	А — HNO ₃ Б — H ₂ O	0	0	373	10,133
		8,4	0,6	379,5	
		12,3	1,8	385	
		22,1	6,6	391,5	
		30,8	16,6	394,6	
		38,3	38,3	394,9	
		40,2	60,2	394,0	
		46,5	75,9	391,0	
		53,0	89,1	385	
		61,5	92,1	372	
2	А — HNO ₃ Б — C ₂ H ₄ O ₂	0,0	0,0	391,1	10,079
		10,0	3,0	395,1	
		20,0	8,0	399,5	
		33,3	34,0	401,6	
		40,0	47,0	400,3	
		50,0	82,0	393,3	
		60,0	96,0	378,0	
		100,0	100,0	358,3	

№	Система	Состав, мол, %		T, К	$P \cdot 10^{-4}$
3	А — HF Б — H ₂ O	4,95	0,8	374,6	10,133
		9,2	1,8	375,8	
		18,9	6,4	379,8	
		22,8	10,6	381,4	
		27,9	17,8	383,3	
		33,8	30,5	384,7	
		34,4	32,1	385,0	
		35,8	35,8	385,4	
		39,7	47,5	384,4	
		44,4	63,3	381,7	
		50,3	81,0	374,7	
		52,2	86,2	371,9	
		56,0	92,2	369,9	
		58,2	95,8	359,6	
		61,7	98,9	352,0	
		79,8	99,2	318,1	
		87,9	99,5	306,5	
		100,0	100,0	392,4	
4	А — H ₂ O Б — C ₅ H ₄ O ₂ (фурфурол)	0,0	0,0	435,0	10,133
		2,0	10,0	431,8	
		4,0	19,0	427,8	
		6,0	36,0	419,0	
		8,0	68,0	395,5	
		10,0	81,1	382,5	
		20,0	89,0	373,6	
		30,0	90,5	371,7	
		50,0	90,8	370,9	
		90,8	90,8	370,9	
		96,0	90,8	370,9	
		98,0	92,0	371,1	
		99,0	94,5	371,6	
		100,0	100,0	373,0	
5	А — H ₂ O Б — <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ O	3,9	26,7	384,5	10,133
		4,7	29,9	383,6	
		5,5	32,3	382,6	
		7,0	35,2	381,8	
		25,7	62,9	379,9	
		27,5	64,1	370,2	
		29,2	65,5	369,7	
		30,5	66,2	369,3	
		49,6	73,6	366,5	
		50,6	74,0	366,4	
		55,2	75,0	365,9	
		57,7	75,0	365,8	
		97,5	75,2	365,7	
		98,0	75,6	366,0	
		98,8	80,8	366,7	
		99,2	84,3	368,4	
		99,4	88,4	369,8	
		99,7	92,9	371,7	
		99,9	98,1	372,5	

№	Система	Состав, мол, %		Т, К	$P \cdot 10^{-4}$
6	А — H_2O Б — изо- $C_4H_{10}O$	13,5	40,1	370,8	10,133 ,
		15,0	42,0	370,1	
		15,9	43,7	369,6	
		17,2	44,6	369,0	
		39,7	62,6	363,3	
		40,5	63,3	363,2	
		56,4	66,0	362,5	
		60,5	66,7	362,4	
		67,0	67,0	362,2	
		97,5	67,2	362,5	
		97,8	67,3	363,1	
		98,6	71,4	364,5	
		99,1	78,2	366,4	
		99,8	95,7	371,9	
7	А — H_2O Б — $C_5H_{12}O$	0,0	0,0	377,5	10,246
		18,9	42,7	367,8	
		34,2	55,3	365,3	
		53,8	63,4	364,3	
		66,7	65,7	364,1	
		75,7	66,9	364,2	
		82,4	67,5	364,25	
		87,5	68,1	364,3	
		91,6	69,1	364,4	
		94,9	70,3	364,8	
		97,7	75,7	366,4	
		99,5	91,0	369,0	
		100,0	100,0	373,3	
8	А — CS_2 Б — CH_3COCH_3	0,0	0,0	322,2	10,133
		1,9	8,3	327,0	
		4,8	18,5	324,4	
		13,4	35,1	319,6	
		18,6	44,3	317,0	
		29,1	52,8	314,4	
		38,0	57,4	313,3	
		44,8	59,8	312,8	
		53,6	62,7	312,3	
		65,3	66,1	312,1	
		78,9	70,5	312,3	
		87,9	76,0	313,5	
		96,8	88,6	316,5	
		100,0	100,0	319,3	

№	Система	Состав, мол. %		Т, К	$P \cdot 10^{-4}$
9	А — CH ₃ OH Б — CCl ₄	0,0	0,0	349,7	10,133
		0,2	2,0	349,1	
		0,4	12,0	345,4	
		1,3	24,2	340,6	
		1,7	26,4	339,9	
		3,0	38,3	335,0	
		5,1	44,5	332,4	
		10,7	49,0	330,2	
		12,4	50,0	330,0	
		24,8	52,2	329,3	
		40,1	53,7	328,8	
		45,3	54,1	328,8	
		55,0	55,2	327,7	
		56,6	55,2	328,7	
		72,5	59,1	329,0	
		76,4	60,3	329,4	
		81,3	63,0	329,8	
		83,8	64,9	330,1	
		88,3	69,6	331,2	
		91,8	75,3	332,5	
		94,8	82,3	333,9	
		97,9	91,0	335,8	
		99,3	96,7	337,1	
		100,0	100,0	337,7	
10	А — CH ₃ OH Б — C ₆ H ₆	0,0	0,0	351,6	9,760
		2,4	17,5	341,2	
		3,6	30,1	336,9	
		4,7	43,5	333,3	
		4,7	48,7	331,8	
		5,9	51,1	330,7	
		6,3	51,1	330,5	
		6,3	53,4	330,3	
		9,2	54,6	329,8	
		24,9	59,9	329,4	
		64,5	64,5	329,4	
		78,5	66,6	329,9	
		84,7	71,3	330,6	
		90,2	77,1	331,3	
		94,1	84,4	332,6	
		98,3	93,6	334,9	
		100,0	100,0	336,1	
11	А — CH ₃ OH Б — C ₆ H ₆	0,0	0,0	363,2	10,000
		2,8	31,0	342,4	
		5,0	39,5	339,8	
		5,7	42,0	338,7	
		9,0	48,5	334,4	
		11,8	56,5	332,0	
		27,0	57,5	331,0	
		44,0	58,5	330,8	
		58,6	61,0	330,7	
		69,5	62,5	330,6	
		81,7	65,5	331,1	
		88,3	70,0	331,9	
		90,2	73,0	332,6	
		94,5	82,2	333,2	
		96,8	90,0	335,4	
		98,8	94,2	336,4	

№	Система	Состав, мол, %		T, К	$P \cdot 10^{-4}$
12	А — C_2H_6O Б — C_6H_6	0,0	0,0	352,8	10,000
		4,0	15,1	348,2	
		15,9	35,3	342,5	
		29,8	40,5	341,2	
		42,1	43,6	340,8	
		53,7	46,6	341,0	
		62,9	50,5	341,4	
		71,8	54,9	342,0	
		79,8	60,6	343,3	
		87,2	68,3	344,8	
		93,9	78,7	347,4	
		100,0	100,0	351,1	
13	А — $C_3H_6O_2$ Б — CH_3OH	0,0	0,0	337,7	10,133
		4,8	14,0	335,9	
		17,6	31,7	333,1	
		28,0	42,0	331,3	
		40,0	51,6	330,2	
		60,0	65,6	329,1	
		80,0	80,0	328,6	
		95,0	94,0	328,6	
		98,2	97,6	329,1	
		100,0	100,0	329,5	
14	А — $C_3H_6O_2$ Б — $CHCl_3$	0,0	0,0	332,9	9,760
		7,9	6,0	333,3	
		14,3	11,6	334,2	
		18,6	16,0	334,8	
		26,6	23,5	335,2	
		39,4	39,4	335,4	
		46,2	52,0	335,0	
		53,6	59,8	334,3	
		61,8	69,9	333,3	
		71,5	79,2	331,9	
		77,0	84,8	331,2	
		82,1	90,1	330,2	
		91,5	95,4	329,0	
		100,0	100,0	328,2	
15	А — $C_3H_6O_2$ Б — $CHCl_3$	0,0	0,0	334,3	10,000
		18,6	10,3	336,0	
		34,0	31,8	336,8	
		46,8	51,5	336,4	
		57,8	65,2	335,2	
		67,3	75,7	334,0	
		75,5	83,2	332,9	
		82,7	89,0	331,8	
		89,2	93,6	330,8	
		94,9	97,3	330,0	
		100,0	100,0	329,0	

№	Система	Состав, мол, %		T, К	$P \cdot 10^{-4}$
16	А — C_3H_8O Б — H_2O	0,0	0,0	373,0	10,133
		1,0	11,0	368,0	
		2,0	21,6	365,0	
		4,0	32,0	363,5	
		6,0	35,1	362,3	
		10,0	37,2	361,5	
		20,0	39,2	361,1	
		30,0	40,4	360,9	
		40,0	42,4	360,8	
		50,0	45,2	360,9	
		60,0	49,2	361,3	
		70,0	55,1	362,0	
		80,0	64,1	363,5	
		85,0	70,4	364,5	
		90,0	77,8	365,8	
		96,0	90,0	367,0	
		100,0	100,0	370,3	
17	А — $C_4H_{10}O$ Б — $C_6H_{12}O_2$ (бутилацетат)	0,0	0,0	325,6	0,668
		18,0	22,5	324,5	
		28,2	32,2	324,1	
		35,5	36,3	323,8	
		37,0	37,0	323,7	
		43,5	41,6	323,8	
		59,1	50,4	324,2	
		76,5	64,5	325,3	
		86,8	75,2	326,5	
		92,1	83,3	327,7	
		100,0	100,0	329,1	
18	А — $C_4H_{10}O$ Б — $C_6H_{12}O_2$ (бутилацетат)	0,0	0,0	353,5	2,200
		16,1	21,0	351,2	
		31,3	37,5	349,9	
		47,4	47,9	349,4	
		61,3	57,8	349,5	
		77,7	70,5	350,2	
		87,3	80,7	351,3	
		100,0	100,0	353,3	
19	А - $C_4H_{10}O$ Б — $C_6H_{12}O_2$ (бутилацетат)	0,0	0,0	399,0	10,133
		21,9	33,4	394,2	
		37,2	48,2	391,9	
		51,4	58,0	390,9	
		66,4	69,2	390,1	
		72,2	74,1	389,9	
		77,9	78,6	389,8	
		84,7	84,4	390,0	
		89,6	88,0	390,1	
		100,0	100,0	390,5	
20	А — $CHCl_3$ Б — CH_3OH	0,0	0,0	337,9	10,100
		2,9	8,3	337,1	
		6,3	16,1	335,4	
		10,3	24,0	333,7	
		15,2	32,3	332,1	
		21,2	41,2	330,5	
		28,7	48,8	328,9	
		38,5	54,2	327,5	
		51,8	58,9	326,7	
		70,72	67,8	326,7	
		84,7	82,3	330,0	
		100,0	100,0	334,4	

№	Система	Состав, мол. %		T, К	$P \cdot 10^{-4}$
21	А — CCl_4 Б — $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	0,0	0,0	350,9	9,930
		3,2	16,6	347,8	
		7,0	26,5	345,4	
		11,4	35,4	343,3	
		16,6	43,5	341,4	
		23,0	49,8	339,6	
		31,0	53,6	338,3	
		41,1	56,9	337,4	
		55,67	59,7	336,9	
		63,0	63,0	336,6	
		72,9	66,9	337,3	
		89,0	84,0	343,0	
		100,0	100,0	348,9	
22	А — CCl_4 Б — $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	0,0	0,0	347,1	9,140
		0,5	0,8	347,0	
		7,3	10,0	346,3	
		15,9	20,2	345,8	
		28,0	32,4	345,2	
		35,2	38,9	344,9	
		42,9	45,9	344,7	
		51,3	52,8	344,6	
		57,2	57,7	344,6	
		58,8	58,7	344,6	
		61,3	61,0	344,6	
		69,3	67,5	344,8	
		79,2	76,5	345,1	
		89,4	87,1	345,6	
		100,0	100,0	346,4	
23	А — C_7H_8 Б — <i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	0,0	0,0	381,0	10,133
		6,6	13,1	378,2	
		11,4	21,8	376,6	
		15,0	26,7	375,8	
		21,1	33,4	374,9	
		33,3	42,1	374,2	
		35,5	44,2	374,1	
		44,1	48,0	373,8	
		55,0	53,6	373,5	
		58,8	54,4	373,6	
		63,8	57,0	373,9	
		68,2	59,8	374,4	
		76,2	64,1	374,9	
		80,3	67,4	375,5	
		84,4	71,2	376,3	
		87,0	73,6	376,8	
		89,7	77,3	377,7	
		96,5	87,0	380,2	
		100,0	100,0	383,4	

№	Система	Состав, мол. %		Т, К	$P \cdot 10^{-4}$
24	А — <i>транс</i> -C ₂ H ₂ Cl ₂ Б — CH ₃ OH	0,0	0,0	337,6	10,133
		0,7	5,1	336,4	
		2,1	13,8	333,9	
		2,8	16,8	333,5	
		5,8	30,4	329,5	
		11,2	45,2	325,3	
		13,4	48,5	324,1	
		18,7	53,8	321,1	
		24,6	59,3	319,0	
		29,4	65,3	317,8	
		34,3	68,0	317,3	
		43,8	72,8	316,0	
		73,7	76,0	315,0	
		76,9	76,9	314,9	
		88,6	79,0	315,3	
		96,5	83,0	316,1	
		98,7	90,6	317,8	
		99,6	94,4	319,0	
		100,0	100,0	321,3	
25	А — C ₂ H ₂ Cl ₂ Б — CH ₃ OH	0,0	0,0	337,6	10,133
		2,9	8,9	336,3	
		4,8	13,7	334,8	
		7,0	18,7	333,6	
		13,6	33,1	331,0	
		16,9	37,1	329,9	
		19,6	39,1	329,0	
		25,9	45,4	327,5	
		31,4	50,4	326,7	
		36,5	53,9	326,1	
		40,0	55,9	325,6	
		42,6	57,6	325,4	
		51,3	60,9	325,0	
		57,1	63,4	324,8	
		65,1	65,1	324,5	
		70,5	65,5	324,8	
		85,0	70,8	325,3	
		91,6	74,0	325,9	
		98,6	84,0	328,4	
		99,6	87,3	329,3	
		99,8	93,9	330,8	
		100,0	100,0	333,3	

№	T ₁	а	б	в
1	388	55	81	19
2	394	60	61,2	38,8
3	383	65	67,4	32,6
4	372	50	15,8	84,2
5	368	50	19,6	80,4
6	365	35	68,8	31,2
7	367	25	6,4	93,6
8	317	25	30,4	69,6
9	333	25	27,1	72,9
10	331	80	62,2	37,8
11	335	10	4,4	56,4
12	345	75	64	36
13	329,25	60	73	27
14	334,5	55	37,2	62,8
15	336	55	37,2	62,8
16	365	80	93	7

17	325	65	54,2	45,8
18	350,5	75	65,5	34,5
19	390,25	65	54,2	45,8
20	330,5	25	55,5	44,5
21	345,4	25	36,8	63,2
22	343	25	52,7	47,3
23	377	80	83,4	16,6
24	320	25	50,5	49,5
25	339	25	50,5	49,5

Электрохимия

Электропроводность растворов

Электропроводность растворов: $K = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \chi \cdot \frac{S}{l}$,

где K – электропроводность раствора; R- сопротивление (Ом или См);
 ρ – удельное сопротивление (Ом·см); S - площадь сечения проводника (см²);

l- длина проводника (см); χ («Каппа») - удельная электропроводность (Ом⁻¹·см⁻¹ или См·см⁻¹). В системе СИ удельная электропроводность измеряется в Ом⁻¹·м⁻¹.

Эквивалентная электропроводность λ («лямбда»):

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{c} = 1000 \cdot \chi V,$$

где c – молярная концентрация эквивалента моль/л; V – разведение, л/моль;
 $V = \frac{1}{C}$. Эквивалентная электропроводность измеряется в Ом⁻¹·см²·моль⁻¹ или См·см²·моль⁻¹, в системе Си Ом⁻¹·м²·кмоль⁻¹.

Эквивалентная электропроводность λ_{∞} при бесконечном разведении:

$$\lambda_{\infty} = u \cdot F,$$

где u- абсолютная скорость движения иона (м·с⁻¹) при напряженности электрического поля E/l (В·м⁻¹); F- число Фарадея (F = 96485 Кл/моль).

Закон Кольрауша о независимой миграции ионов:

$$\lambda_{\infty} (AB) = \lambda_{\infty} (A^{+}) + \lambda_{\infty} (B^{-}).$$

Степень диссоциации и константа диссоциации слабых электролитов:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}; K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{V}.$$

Коэффициент электропроводности сильных электролитов:

$$f = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}.$$

$$\text{Число переноса } t_i = \frac{I_i}{\Sigma I_i} = \frac{c_i \lambda_i}{\Sigma c_i \lambda_i},$$

где I_i – ток, переносимый данным ионом;

ΣI_i – ток, переносимый всеми ионами;

λ_i – эквивалентная электропроводность иона при бесконечном разведении.

Электродные процессы

Формула Нернста для расчета электродного потенциала полуэлемента Me^{Z+}/Me :

$$\varepsilon_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}} = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a(\text{Me}^{Z+}); a(\text{Me}^{Z+}) = f \cdot c(\text{Me}^{Z+}),$$

где ε° – стандартный электродный потенциал при стандартных условиях ($T = 298 \text{ K}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$), измеряется в В; R – универсальная газовая постоянная, T – температура, К; z – число электронов, участвующих в электродном процессе ($\text{Me}^{Z+} + Ze^{-} \rightarrow \text{Me}$), $a(\text{Me}^{Z+})$ – активная концентрация (моль/л); f – коэффициент активности, $c(\text{Me}^{Z+})$ – аналитическая молярная концентрация (моль/л).

Электродный потенциал окислительно – восстановительного электрода рассчитывают по формуле:

$$\varepsilon_{\text{Ox, Red}} = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})},$$

где $a(\text{Ox})$ и $a(\text{Red})$ – активные концентрации окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции. Например для полуэлемента Mn^{2+} , MnO_4^{-} , H^{+}/Pt электродная реакция

$\text{MnO}_4^{-} + 8 \text{H}^{+} + 5e^{-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ и потенциал рассчитывается по формуле:

$$\varepsilon_{\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^{-}, \text{H}^{+}} = \varepsilon^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{a(\text{MnO}_4^{-}) \cdot a^8(\text{H}^{+})}{a(\text{Mn}^{2+})}.$$

При 25°C формулы Нернста для расчета электродных потенциалов имеют вид:

$$\varepsilon_{\text{Me}^{Z+}/\text{Me}} = \varepsilon^{\circ} + \frac{0,059}{z} \cdot \lg a(\text{Me}^{Z+});$$

$$\varepsilon_{\text{Ox, Red}} = \varepsilon^{\circ} + \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})}.$$

Гальванический элемент

Правила записи:

1. Слева записывают электрод, на котором протекает реакция окисления.
2. Справа записывают электрод, на котором протекает реакция восстановления.
3. Вертикальная черта означает границу раздела фаз.
4. Две вертикальные черты между полуэлементами означают, что исключен диффузионный потенциал при помощи солевого мостика.

$$\varepsilon^{\circ}_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = - 0,763 \text{ В}; \varepsilon^{\circ}_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} = + 0,337 \text{ В};$$



Электродвижущая сила гальванического элемента (ЭДС):

$$E = \varepsilon^{\circ}_{\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}} - \varepsilon^{\circ}_{\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}} = 0,337 + 0,763 = 1,1 \text{ В}$$

Термодинамика гальванического элемента

Свободная энергия Гиббса: $\Delta G^{\circ} = - zFE$.

$$\text{Изменение энтропии: } \Delta S^{\circ} = - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = zF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p,$$

где $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)$ - температурный коэффициент ЭДС $\left(\approx \frac{\Delta E}{\Delta T} \right)$.

$$\text{Изменение энтальпии: } \Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} + T\Delta S^{\circ} = - zFE + zFT \left(\frac{\Delta E}{\Delta T} \right)_p.$$

Константа равновесия реакции, протекающей в гальваническом элементе:

$$\ln K = - \frac{\Delta G^{\circ}}{RT} = \frac{zFE}{RT};$$
$$K = \exp \left(\frac{zFE}{RT} \right).$$

Задание 1

Используя приведенные ниже данные о свойствах растворов веществ А и В в воде, решить следующие задачи:

1. Построить графики зависимости удельной и эквивалентной электропроводности растворов А и В от разведения V.
2. Проверить, подчиняются ли растворы веществ А и В в воде закону разведения Оствальда.
3. Вычислить для веществ А и В из данных о зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации значение эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении и сопоставить результат с табличными значениями.

4. Вычислить абсолютные скорости и числа переноса аниона и катиона в обоих растворах при бесконечном разведении.

Для электролита, раствор которого подчиняется закону разведения Оствальда определить, при какой концентрации степень диссоциации электролита в растворе станет равной 0,01 и рН этого раствора.

№ варианта	А	В
1,2,3	HCN	HCl
4,5,6	HNO ₂	HI
7,8,9	HOCl	HNO ₃
10,11,12	HCOOH	HIO ₃
13,14,15	CH ₃ COOH	NaBrO ₃
16,17,18	(CH ₃) ₂ AsO·OH	KCNS
19,20,21	C ₆ H ₅ OH	KBrO ₃
22,23,24	C ₆ H ₅ COOH	CH ₃ COONa
25	NH ₄ OH	CH ₃ COOK

Данные о свойствах растворов А и В

Эквивалентная электропроводность (при 298°) и константа диссоциации вещества А при различных температурах.

Вещество	λ_0 , Ом ⁻¹ см ² моль ⁻¹	К
HCN	42,8	$6,6 \cdot 10^{-8}$ (291°)
HNO ₂	41,2	$3,2 \cdot 10^{-4}$ (273°)
HOCl	40,0	$3,7 \cdot 10^{-8}$ (290°)
HCOOH	40,4	$1,65 \cdot 10^{-4}$ (323°)
CH ₃ COOH	39,1	$1,63 \cdot 10^{-5}$ (323°)
(CH ₃) ₂ AsO·OH	38,2	$6,4 \cdot 10^{-7}$ (283°)
C ₆ H ₅ OH	38,3	$0,6 \cdot 10^{-10}$ (283°)
C ₆ H ₅ COOH	32,38	$5,7 \cdot 10^{-5}$ (318°)
NH ₄ OH	27,3	$1,37 \cdot 10^{-5}$ (273°)

Зависимость сопротивления ρ (ом·м) вещества А от концентрации c (моль/л) при T = 298 К

c	HCN	HNO ₂	HOCl	HCOOH	CH ₃ COOH	(CH ₃) ₂ AsO·OH	C ₆ H ₅ OH	C ₆ H ₅ COOH	NH ₄ OH
0,1	$3,10 \cdot 10^3$	4,32	927	6,06	19,6	131	$7,46 \cdot 10^3$	9,75	2,55
0,05	$4,37 \cdot 10^3$	5,7	1390	8,91	27,6	180	$10,80 \cdot 10^3$	14,1	10,3
0,03	$5,84 \cdot 10^3$	7,5	1810	10,3	34,8	235	$14,50 \cdot 10^3$	18,5	14,5
0,01	$10,1 \cdot 10^3$	13,4	3120	18,2	61,0	402	$23,5 \cdot 10^3$	31,4	25,8
0,005	$14,3 \cdot 10^3$	20,4	4560	25,9	87,0	582	$32,7 \cdot 10^3$	48,8	100

0,003	$18,3 \cdot 10^3$	26,8	5560	35,8	103	796	$41,50 \cdot 10^3$	57,9	143
0,001	$31,9 \cdot 10^3$	52,7	10000	68,5	185	1310	$74,60 \cdot 10^3$	10,4	251

Зависимость удельного сопротивления раствора вещества В (г,ом·м) от
концентрации (с) при Т = 298 К

с	Для вариантов								
	1,2,3	4,5,6	7,8,9	10,11,12	13,14,15	16,17,18	19,20,21	22,23,24	25
	HCl	HI	HNO ₃	HIO ₃	NaBrO ₃	KCNS	KBrO ₃	CH ₃ COONa	CH ₃ COOK
0,1	0,256	0,2542	0,261	0,360	1,17	0,832	0,982	1,37	1,035
0,05	0,501	0,500	0,514	0,645	2,21	1,60	1,780	2,60	1,970
0,02	1,230	1,220	1,245	1,455	5,24	3,81	4,240	6,18	4,730
0,01	2,43	2,430	2,470	2,78	10,20	7,46	8,250	12,0	9,220
0,005	4,82	4,820	4,900	5,310	21,0	14,50	16,3	23,4	18,20
0,002	11,9	12,10	12,10	13,20	48,60	36,0	40,0	57,0	44,5
0,001	23,7	23,80	24,2	26,0	95,20	71,4	79,20	113,0	87,6

Данные о подвижностях анионов и катионов при бесконечном разбавлении взять из справочника [М., стр.83].

Задание 2

Для окислительно-восстановительного элемента типа Pt|A, B||C, D|Pt по стандартным электродным потенциалам полуэлементов написать уравнение и вычислить константу равновесия реакции окисления – восстановления. Вычислить ЭДС элемента (Т=298 К). Указать, можно ли практически изменить направление реакции за счет изменения концентраций компонентов. Принять $a_{H_2O} = 1$, $a_H = 0,2$. Данные для расчета приведены в таблице.

№	A	B	C	D	a_A	a_B	a_C	a_D
1	Cr^{3+}	Cr^{2+}	MnO_4^-	Mn^{2+}	0,01	0,01	0,1	0,02
2	AsO_4^{3-}	AsO_2^-	MnO_4^-	Mn^{2+}	0,01	0,03	0,005	0,015
3	MnO_4^-	MnO_4^{2-}	MnO_4^-	Mn^{2+}	0,09	0,014	0,001	0,07
4	Sn^{4+}	Sn^{2+}	MnO_4^-	Mn^{2+}	0,08	0,15	0,02	0,01
5	V^{3+}	V^{2+}	MnO_4^-	MnO_4^{2-}	0,1	0,15	0,018	0,005
6	Cr^{3+}	Cr^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,1	0,001	0,005	0,15
7	$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	Co^{3+}	Co^{2+}	0,06	0,06	0,04	0,005
8	Cr^{3+}	Cr^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,006	0,1	0,08	0,002
9	$Fe(CN)_6^{3-}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	Co^{3+}	Co^{2+}	0,06	0,001	0,04	0,009
10	MnO_4^-	Mn^{2+}	Co^{3+}	Co^{2+}	0,01	0,007	0,1	0,006
11	Cr^{3+}	Cr^{2+}	Co^{3+}	Co^{2+}	0,005	0,06	0,012	0,01
12	Cu^{2+}	Cu^+	UO_2^{2+}	U^{4+}	0,007	0,016	0,002	0,05

13	Sn^{4+}	Sn^{2+}	Cu^{2+}	Cu^{+}	0,02	0,08	0,014	0,009
14	AsO_4^{3-}	AsO_2^{-}	MnO_4^{-}	MnO_4^{2-}	0,08	0,04	0,02	0,007
15	V^{3+}	V^{2+}	AsO_4^{3-}	AsO_2^{-}	0,005	0,01	0,15	0,005
16	V^{3+}	V^{2+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,016	0,007	0,001	0,1
17	Sn^{4+}	Sn^{2+}	AsO_4^{3-}	AsO_2^{-}	0,06	0,008	0,04	0,003
18	Sn^{4+}	Sn^{2+}	Pu^{4+}	Pu^{3+}	0,08	0,06	0,007	0,005
19	Sn^{4+}	Sn^{2+}	Tl^{3+}	Tl^{+}	0,01	0,05	0,02	0,01
20	Ce^{4+}	Ce^{3+}	Co^{3+}	Co^{2+}	0,08	0,07	0,02	0,005
21	MnO_4^{-}	MnO_4^{2-}	Ce^{4+}	Ce^{3+}	0,01	0,04	0,01	0,02
22	Tl^{3+}	Tl^{+}	Ce^{4+}	Ce^{3+}	0,009	0,04	0,02	0,02
23	UO_2^{2+}	U^{4+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,012	0,1	0,01	0,1
24	UO_2^{2+}	U^{4+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	0,012	0,1	0,01	0,1
25	UO_2^{2+}	U^{4+}	Pu^{4+}	Pu^{3+}	0,08	0,001	0,02	0,1

Задание 3

Составить схему гальванического элемента из полуэлементов, приведенных в таблице. Написать уравнения реакций, протекающих на электродах и во всей цепи. Пользуясь таблицами справочника «Термодинамические величины для простых веществ, соединений и ионов в водных растворах и жидком аммиаке» и «Стандартные электродные потенциалы в воде при 25°C» рассчитать электродвижущую силу, ΔG° , ΔH° , ΔS° и константу химического равновесия.

При 298 К.

№ вар.	Электроды		
1	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	и	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$
2	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	и	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^{+} / \text{Pt}$
3	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	и	$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$
4	$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} / \text{Pt}$	и	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$
5	$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} / \text{Pt}$	и	$\text{Cl}^{-}, \text{AgCl}, \text{Ag}$
6	$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+} / \text{Pt}$	и	$\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^{-}, \text{H}^{+} / \text{Pt}$
7	$\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^{-}, \text{H}^{+} / \text{Pt}$	и	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} / \text{Pt}$
8	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} / \text{Pt}$	и	$\text{Br}^{-}, \text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{Br}_2 / \text{Pt}$
9	$\text{Br}^{-}, \text{Hg}_2\text{Br}_2, \text{Br}_2 / \text{Pt}$	и	$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$
10	$\text{Cl}^{-}, \text{Cl}_2 / \text{Pt}$	и	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}$
11	$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	и	$\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}$
12	$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	и	$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$
13	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$	и	$\text{H}^{+} / \text{H}_2, \text{Pt}$
14	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} / \text{Pt}$	и	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$
15	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^{+} / \text{Pt}$	и	$\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+} / \text{Pt}$
16	$\text{Cl}^{-}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg} / \text{Pt}$	и	$\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}$

17	Cu^{2+}/Cu	и	$\text{Cl}^-; \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}/\text{Pt}$
18	$\text{SO}_4^{2-}, \text{PbSO}_4/\text{Pb}$	и	Cu^{2+}/Cu
19	$\text{Cl}^-, \text{Cl}_2/\text{Pt}$	и	Cu^{2+}/Cu
20	$\text{Cl}^-, \text{AgCl}, \text{Ag}$	и	Zn^{2+}/Zn
21	Cu^+/Cu	и	Cu^{2+}/Cu
22	Pb^{2+}/Pb	и	Ni^{2+}/Ni
23	Co^{2+}/Co	и	Ag^+/Ag
24	Ni^{2+}/Ni	и	$\text{Mn}^{2+}, \text{MnO}_4^-, \text{H}^+/\text{Pt}$
25	$\text{Cl}^-, \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg}/\text{Pt}$	и	$\text{Cl}^-, \text{AgCl}/\text{Ag}$

Учебно-исследовательская работа № 1

"Экспериментальное изучение аддитивности рефракции раствора"

Теоретическое обоснование работы представлено в учебно-методическом пособии (Яременко С.В., Ковалева Е.А., Демидов О.П. Физическая химия. Лабораторный практикум. – Ставрополь.: СГУ, 2002, с. 16-19).

Цель работы:

На основе экспериментального изучения рефракции растворов доказать аддитивность рефракции растворов.

Выполнение работы:

1. Приготавливают раствор из двух жидкостей, состав которого указывается преподавателем.

2. Измеряют показатель преломления раствора.

3. Определяют плотность раствора:

- находят массу сухого пикнометра (m_0);

- находят массу пикнометра с исследуемым раствором (m_1);

- находят массу пикнометра с водой (m_2).

4. Результаты измерений и расчетов заносят в таблицы:

Вещество	V, мл	m	ρ	M	N	R _{теор}
А						
Б						

Раствор А-Б	m_0	m_1	m_2	ρ	M _{смеси}	R _{эксп}	R _{теор}

Вычисления:

1. Рассчитывают плотность раствора по формуле:

$$\rho = \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0}.$$

2. Рассчитывают массы веществ А и Б по формуле: $m = V \cdot \rho$.

3. Рассчитывают количества веществ А и Б по формуле: $n = \frac{m}{M}$.

4. Рассчитывают массу смеси, количество вещества смеси и молярную массу смеси:

$$M_{\text{смеси}} = \frac{m_{\text{смеси}}}{n_{\text{смеси}}}.$$

5. Рассчитывают экспериментальное значение рефракции по формуле Лорентц-Лоренца:

$$R_{\text{теор(смеси)}} = R_A N_A + R_B N_B,$$

где N_A и N_B – мольные доли компонентов, рассчитываемые по формуле:

$$N_i = \frac{n_i}{\sum n_i}.$$

Контрольные вопросы:

1. Виды поляризуемости молекул.
2. Поляризация и рефракция молекул. Уравнения Клаузиуса-Моссоти и Лорентц-Лоренца.
3. Принцип действия рефрактометра.

Учебно-исследовательская работа № 2

"Потенциометрическое определение термодинамической константы диссоциации и среднего коэффициента активности электролита"

Процесс диссоциации электролита НА можно представить уравнением:



Диссоциация электролитов является обратимым процессом и может быть охарактеризована константой равновесия:

$$K_{\text{НА}} = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{НА})};$$

где $K_{\text{НА}}$ – концентрационная константа диссоциации; $c(\text{H}^+)$, $c(\text{A}^-)$, $c(\text{НА})$ – концентрации ионов и недиссоциированных молекул.

Реальные системы обнаруживают отклонения от поведения идеальных систем, поэтому для них используют термодинамическую константу диссоциации:

$$K = \frac{a(\text{H}^+) \cdot a(\text{A}^-)}{a(\text{НА})}.$$

где $a(\text{H}^+)$, $a(\text{A}^-)$, $a(\text{НА})$ – активные концентрации ионов и молекул, рассчитываемые по формуле: $a = \gamma c$, где γ – коэффициент активности, c – аналитическая концентрация.

Для практического определения константы диссоциации используются кислотно-основные буферные растворы, величина рН, которых связана с константой диссоциации уравнением:

$$pH = pK - \lg \frac{c_K}{c_C} \quad (1),$$

где c_K и c_C – концентрации кислоты и соли в растворе.

Термодинамическая константа диссоциации зависит только от природы электролита и температуры. Однако на практике, если приготовить серию буферных растворов, измерить их pH и вычислить константу диссоциации, то окажется, что ее значение зависит от концентрации. Это несоответствие между теорией и практикой обусловлено взаимодействием компонентов буферного раствора, приводящим к отклонению его свойств от свойств идеального раствора. По мере разбавления раствора взаимодействие ослабевает, и свойства растворов будут приближаться к свойствам идеального, а величина константы, вычисляемая из уравнения (1), будет стремиться к значению термодинамической константы. Поэтому константу диссоциации определяют путем экстраполяции экспериментально построенной зависимости pH буферного раствора от степени разбавления к бесконечно большому разбавлению.

Для того, чтобы экстраполяция была линейной, строят график зависимости pH буферного раствора от $\sqrt{J}$, где J (ионная сила) вычисляется из выражения:

$$J = \frac{1}{2} \sum_i c_i Z_i^2,$$

где Z_i – формальный заряд i-го иона, c_i – концентрация i-го иона в растворе.

В этом случае отрезок, отсекаемый экстраполяцией зависимости $pH=f(\sqrt{J})$ на оси ординат, соответствует величине n (рис. 1).

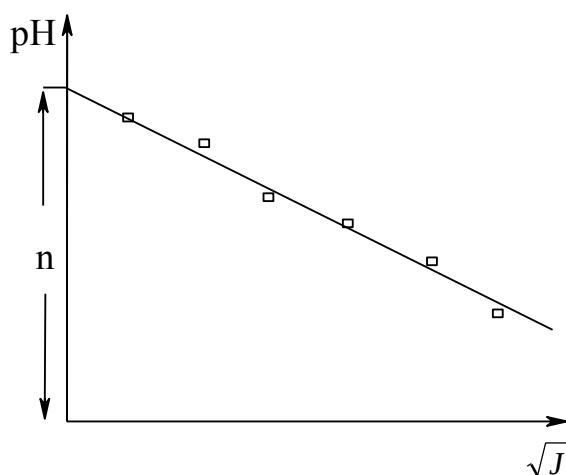


Рис. 1 . Экстраполяция зависимости pH буферных растворов от их ионной силы.

$$n = pK - \lg \left(\frac{c_K}{c_C} \right)_{J \rightarrow 0}.$$

pH раствора можно определить потенциометрическим методом (метод ЭДС). Метод основан на использовании функциональной зависимости между потенциалом электрода, опущенного в раствор, и свойствами раствора. Если

в раствор опустить хингидронный электрод $\text{Pt} | \text{X}, \text{H}_2\text{X}, 2\text{H}^+$, то потенциал электрода $\varepsilon_{\text{X,HX,H}^+}$ будет определяться активностью ионов H^+ , а значит рН раствора.

На практике измеряют не потенциал электрода, а разность между исследуемым электродом и электродом сравнения. В качестве электрода сравнения можно использовать хлорсеребряный электрод $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}_{\text{нас}}$, потенциал которого точно известен, отличается стабильностью к внешним воздействиям.

Потенциал хингидронного электрода, измеренный относительно хлорсеребряного электрода ε_{xc} , связан с рН раствора уравнением:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg(\gamma_{\text{H}^+}) = \frac{\varepsilon_{\text{x2}}^0 - \varepsilon_{\text{xc}} - \varepsilon_{\text{x2}}}{0,0591},$$

которое после подстановки численных значений принимает вид:

$$\text{pH} = \frac{0,699 - 0,1980 - \varepsilon_{\text{x2}}}{0,0591} = \frac{0,501 - \varepsilon_{\text{x2}}}{0,0591} \quad (2),$$

где предполагается, что ε_{x2} измеряется в В.

Уравнение (2) позволяет на основе измерений ЭДС гальванического элемента, составленного с использованием раствора с известной концентрацией ионов водорода, определить рН раствора, а значит активную концентрацию и коэффициент активности ионов водорода в этом растворе.

Варианты задания.

1. Оценка коэффициентов активности хлороводородной кислоты в водных растворах.

Вариант	Номера кислот	Номера буферных растворов
1	0, 1, 2, 4, 8, 11	1
2	1, 2, 3, 5, 7, 10	2
3	0, 2, 4, 6, 9, 11	3

2. Определение термодинамической константы диссоциации уксусной кислоты.

Буферные растворы:

№1 $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ (0,1 М, 9:1, рН=3,72)

№2 $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ (0,1 М, 8:2, рН=4,05)

№3 $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{CH}_3\text{COONa}$ (0,1 М, 7:13 рН=4,27)

Цель работы:

1. Оценка коэффициентов активности хлороводородной кислоты в водных растворах на основе электрохимического метода.

2. Определение термодинамической константы диссоциации уксусной кислоты электрохимическим методом.

Оценка коэффициентов активности хлороводородной кислоты в водных растворах на основе электрохимического метода.

Установка (описана в учебно-методическом пособии Яременко С.В., Ковалева Е.А., Демидов О.П. Физическая химия. Лабораторный практикум. – Ставрополь.: СГУ, 2002, с. 57-59)

Выполнение работы:

1. Налить в электрохимическую ячейку 25 мл 0,05 М буферного раствора тетраоксалат калия ($pH=1,68$) при температуре 20-25 °С. Погрузить в ячейку измерительный и вспомогательный электроды, предварительно промытые дистиллированной водой.

2. Включить прибор рН-метр-121 в сеть. Переключатель вида работ установить в положение 0, t, переключатель пределов измерения в положение 1-14. Прогреть прибор не менее 30 мин.

3. При ручной термокомпенсации при отжатых кнопках 0, t, и 1-14 ручкой "Температура раствора" установить стрелку показывающего прибора в нулевое положение.

4. Нажать кнопку выбора соответствующего диапазона измерений (1-14), а затем кнопку рН. Ручкой "калибровка" установить стрелку показывающего прибора на отметку, соответствующую значению рН буферного раствора при 20 °С.

5. Проверить показания прибора в буферном растворе со значением рН наиболее отдаленном от первоначального. Для этого промыть электроды два раза дистиллированной водой и погрузить в буферный раствор 0,01М раствора тетрабората натрия ($pH=9,22-9,18$ при 20 °С). В случае отклонения этой величины откорректировать показания прибора ручкой "крутизна".

6. Повторить пункты 4,5 и проверить показания прибора в буферных растворах:

0,05М раствор фталата калия – $pH=4$;

0,05М раствор дигидрофосфата калия $pH=6,88$.

Ошибки измерения не должны превышать 0,05 рН.

7. Исследуемые растворы HCl:

№ 1 – 2М, № 2 – 1М, № 3 – 0,5М, № 4 – 0,2М, № 5 – 0,1М, № 6- 0,05М.

Буферные растворы $CH_3COOH - CH_3COONa$.

8. В стакан отобрать 15 мл исследуемого раствора и 15 мл буферного раствора, соответствующего варианту задания, добавить хингидрон, перемешать.

9. Измерения рН и ε проводить не менее 15 мин.

10. Вывести электроды из раствора, промыть дистиллированной водой, кончики электродов осушить фильтровальной бумагой и повторить измерения с оставшимися растворами.

11. После окончания работы промыть электроды дистиллированной водой, погрузить их в стакан с дистиллированной водой.

Вычисления.

1. Вычислить значения эффективных pH^* растворов по формуле:

$$pH^* = -\lg c(H^+),$$

где $c(H^+)$ молярная концентрация ионов водорода в растворе.

2. По уравнению $pH = \frac{0,501 - \varepsilon_{x2}}{0,0591}$ вычислить pH исследуемого раствора.

3. Вычислить для каждого раствора приближенное значение коэффициента активности хлороводородной кислоты по формуле:

$$\lg \gamma = pH^* - pH.$$

4. Вычислить ионную силу раствора по уравнению:

$$J = \frac{1}{2} [c(H^+) \cdot Z^2(H^+) + c(Cl^-) \cdot Z^2(Cl^-)]$$

5. Построить график зависимости $\lg \gamma$ от $\sqrt{J}$.

6. Рассчитать значение γ .

7. Из справочника выписать значения γ для указанных концентраций.

8. Результаты измерений и вычислений занести в таблицу:

t °C =

Номер стакана	1	2	3	4	5	6
c _м (HCl), моль/л						
ЭДС, мВ (ε_{x2})						
ЭДС, мВ (ε_{x2})						
J						
$\sqrt{J}$						
$\lg \gamma$						
$\gamma_{\text{рассчит}}$						
$\gamma_{\text{теор}}$						

9. Сделать вывод о применимости предельного закона Дебая к исследованной системе. Если применим, то в каком диапазоне концентраций. Каковы причины отклонения от закона Дебая.

Учебно-исследовательская работа № 3

«Определение термодинамической константы диссоциации уксусной кислоты электрохимическим методом»

Установка (описана в учебно-методическом пособии Яременко С.В., Ковалева Е.А., Демидов О.П. Физическая химия. Лабораторный практикум. – Ставрополь.: СГУ, 2002, с. 57-59).

Выполнение работы:

1. Настройка pH-метра-121 описана в работе "Оценка коэффициентов активности хлороводородной кислоты".

2. Налить в стакан № 1 60 мл буферного раствора (CH₃COOH – CH₃COONa pH=3,72). Отобрать 30 мл буферного раствора и перенести в стакан № 2, добавить 30 мл воды, перемешать. Аналогичным образом приготовить растворы № 3, № 4. Из последнего стакана отобрать 30 мл.

3. Проводят измерения pH и ε_{x2} по методике, описанной в работе "Оценка коэффициентов активности хлороводородной кислоты". Измерения начинать с более разбавленного раствора № 4.

Вычисления.

1. Вычислить молярные концентрации кислоты и соли в исследуемых буферных растворах, ионную силу раствора по формуле:

$$J = \frac{1}{2} [c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot Z^2(\text{CH}_3\text{COO}^-) + c(\text{H}^+) \cdot Z^2(\text{H}^+) + c(\text{Na}^+) \cdot Z^2(\text{Na}^+)]$$

Концентрация CH_3COO^- берется с учетом концентрации кислоты и соли.

2. По формуле $pH = \frac{0,501 - \varepsilon_{x2}}{0,0591}$ рассчитать рН каждого раствора.

3. Построить график зависимости рН от $\sqrt{J}$.

4. Провести линейную экстраполяцию до пересечения с осью ординат и определить параметр n (рис.1).

5. С использованием уравнения $n = pK - \lg\left(\frac{c_K}{c_C}\right)_{J \rightarrow 0}$ рассчитать pK и константу диссоциации CH_3COOH . Сравнить экспериментально полученное значение со справочным значением.

6. Результаты измерений и вычислений занести в таблицу:

$t^{\circ}\text{C} =$

Номер стакана	1	2	3	4
$c_{\text{M}}(\text{CH}_3\text{COOH})$, моль/л				
$c_{\text{M}}(\text{CH}_3\text{COONa})$, моль/л				
ЭДС, мВ				
ЭДС (ε_{x2}), мВ				
J				
$\sqrt{J}$				
$\lg \gamma$				
рН				
$K_{\text{эксперимент}}$				
$K_{\text{справочн}}$				

Литература

1. Беляев А.П., Евстратова К.И., Кучук В.И., Скворцов А.М., Шихеева Л.В., Тришин В.В. Электрохимическое определение физико-химических величин. – Санкт-Петербург.: СПХФА, 2004, 63 с.
2. Гамеева О.С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. – М.: Высшая школа, 1980, 191 с.
3. Еремин В.В., Каргов С.И., Кузьменко Н.Е. Задачи по физической химии. Часть II. Химическая кинетика. Электрохимия. – М.: Изд-во МГУ, 1999, 91 с.
4. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высшая школа, 1970, 474 с.
5. Яременко С.В., Ковалева Е.А., Демидов О.П. Физическая химия. Лабораторный практикум. – Ставрополь.: СГУ, 2002, 78 с.

Оглавление

От составителей.....	Ошибка! Закладка не определена.
Химическая термодинамика	3
Термодинамика химического равновесия	6
Гетерогенные фазовые равновесия	9
Химическая кинетика	19
Растворы.....	24
Электрохимия	36
Учебно-исследовательская работа № 1.....	42
Учебно-исследовательская работа № 2.....	43
Учебно-исследовательская работа № 3.....	47
Литература	49

РЕЦЕНЗИЯ

на учебно-методическое пособие «Физическая химия. Задания для самостоятельной контролируемой работы студентов» доц. Яременко С.В., доц. Демидова О.П., доц. Демидовой Н.В., ст. преп. Головченко О.М., уч. химии Ковалевой Е.А.

Общая характеристика работы

Учебно-методическое пособие предназначено для студентов университетов, обучающихся по специальности 020101 – Химия.

Пособие составлено в соответствии программой курса «Физическая химия». Пособие включает краткий теоретический материал, необходимый для выполнения самостоятельной работы студентов; многовариантные задачи, которые требуют работы со справочной литературой, оформления графиков, учебно-исследовательских лабораторных работ. Задания для самостоятельной контролируемой работы разработаны по всем основным разделам физической химии: химическая термодинамика, термодинамика химического равновесия, гетерогенные фазовые равновесия, растворы, электрохимия.

Положительные стороны работы:

1. Краткость и четкость в изложении необходимого теоретического материала.
2. Многовариантные задания для самостоятельной контролируемой работы.

Закключение: учебно-методическое пособие «Физическая химия. Задания для самостоятельной контролируемой работы студентов» доц. Яременко С.В., доц. Демидова О.П., доц. Демидовой Н.В., ст. преп. Головченко О.М., уч. химии Ковалевой Е.А. является результатом обобщения опыта работы со студентами по изучению физической химии в соответствии с государственным образовательным стандартом, отвечает всем требованиям предъявляемым к пособиям данного типа и рекомендуется опубликованию.

_____ 2007г.

Рецензент _____

Шибаета Людмила Михайловна

Место работы и должность – СГУ, доцент кафедры неорганической и аналитической химии.