

Министерство образования и науки Украины  
Луганский национальный университет имени Тараса Шевченко  
кафедра химии и биохимии

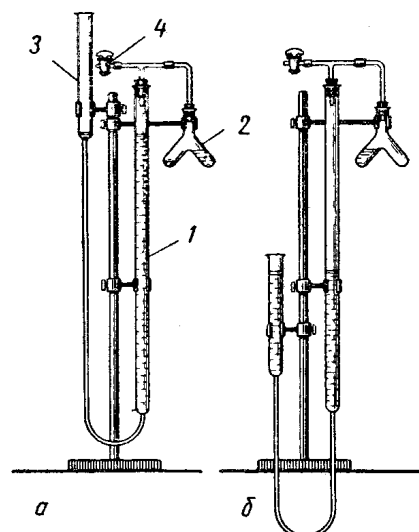
Хрусталёва Н.М. Клокол Г.В.

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к изучению курса физической химии

*для студентов специальности «Химия»*

### Часть I



Луганск 2009

УДК 544(076)  
ББК 24.5р 3  
Х95

Методические указания к изучению курса физической химии для студентов специальности «Химия». Часть I. Луганск, Знання. 2009. – 74 с.

Составители: доц., к.х.н. Хрусталёва Н.М.,  
доц., к.х.н. Клокол Г.В.

Включает материалы, необходимые для самостоятельной подготовки к занятиям по физической химии. Приведены вопросы для теоретического изучения, задания для самоконтроля, задачи для решения в аудитории и самостоятельной работы студентов, указания к выполнению лабораторных работ, вопросы для модульного контроля, список рекомендованной литературы, справочные материалы, критерии оценивания.

Рецензент: доц., к.х.н. Роман С.В.

Рекомендовано к печати на заседании кафедры химии и биохимии Луганского национального университета им. Тараса Шевченко (Протокол № 1 от 26.08.09)

Хрусталёва Н.М. Клокол Г.В.

## **МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**

к изучению курса физической химии

*для студентов специальности «Химия»*

Підписано до друку 14.10.09. Формат 60x84 1/16. Папір офсетний.  
Гарнітура Times New Roman. Надруковано на різнографі.  
Умовн. друк. арк. 4,75. Тираж 100. Зам. 596.  
Реєстраційне свідоцтво ДК № 320 від 29.01.01 р.

Надруковано ТОВ «Знання»

91.055, м. Луганськ, вул. Володарського, 59а  
Тел. 52-34-21, 71-71-43

## Введение

Физическая химия является теоретической основой химии, способствует формированию у студентов научного мировоззрения, «химического» мышления. Знание физической химии позволяет теоретически осмыслить широкий круг физических, химических и биологических явлений, принципы химической технологии, создает фундамент для изучения методов физико-химического анализа. Курс физической химии ставит также своей задачей овладение студентами навыками и умениями постановки и проведения химического эксперимента, математической обработки экспериментальных данных, их осмысления, а также работы с различными измерительными приборами.

Настоящие методические указания состоят из двух частей. Первая часть включает в себя такие разделы как «Химическая термодинамика» и «Химическая кинетика», во второй части рассматриваются разделы «Растворы», «Электрохимия», «Поверхностные явления».

В методических указаниях содержится перечень лабораторных занятий, вопросы теоретической подготовки, задания для самоконтроля, расчётные задачи для решения в аудитории и самостоятельной работы студентов, список рекомендованной литературы, а также приводится описание техники и методики выполнения работ физико-химического практикума. В приложение включены таблицы основных физико-химических величин, что позволит студентам овладеть навыками самостоятельной работы со справочной литературой, а также призвано облегчить работу над решением задач, так как весь необходимый для этого фактический и цифровой материал содержится в данном издании.

Руководствуясь предлагаемыми методическими указаниями, студенты смогут целенаправленно работать над формированием важнейших понятий, законов и теорий физической химии. При подготовке к занятиям рекомендуется следующий порядок самостоятельной работы студента:

- изучить вопросы теоретической подготовки, используя любой из предлагаемых в списке основной литературы учебников и конспект лекций (2 часа)
- оценить уровень самоподготовки, ответив устно на вопросы для самоконтроля, при необходимости используя дополнительную литературу (2 часа)
- в процессе подготовки к контрольной работе решить задачи соответствующего индивидуального занятия (на выполнение каждого задания отводится 5 часов самостоятельной работы)
- при подготовке к лабораторной работе изучить теоретическое введение, ознакомиться с методикой выполнения работы (2 часа)
- произвести математическую обработку экспериментальных данных, оформить результаты работы, подготовиться к защите (4 часа)
- в случае вынесения какого-либо раздела на самостоятельное изучение, время на ознакомление с ним и выполнение заданий оговаривается особо.

При оценивании контрольных работ и индивидуальных заданий по 2 балла начисляется за полное и правильное решение каждой из задач. При оценивании выполнения лабораторных работ устанавливаются следующие критерии:

- за выполнение эксперимента – 1 балл;
- за получение достоверных данных – 1 балл;
- за выполнение расчетов и оформление таблиц, построение графиков, формулировку выводов – 2 балла;
- за защиту работы – 2 балла.

## Формы контроля знаний и критерии оценивания в I семестре

**Форма контроля – экзамен.** Экзаменационная оценка выставляется на основании написания двух модульных работ в тестовой форме. К каждому вопросу теста предлагается шесть вариантов ответа, из которых один или несколько являются верными. Количество правильных ответов не указывается. За каждый верный ответ начисляется один балл, за каждый неправильный ответ один балл вычитается.

**Максимальное количество баллов за модуль 1 – 90, за модуль 2 – 70. Устанавливаются следующие критерии экзаменационной оценки:**

- «Відмінно» – свыше 90 % баллов
- «Добре» – от 75 до 89 % баллов
- «Задовільно» - от 50 до 74 % баллов

**Форма контроля – зачёт.**

Форма контроля	Тема	Форма выполнения работы	Максимальное оценивание
<b>Модуль А – максимум 70 баллов</b>			
Контрольная работа №1	Первый закон термодинамики, термохимия, термодинамические потенциалы	аудиторная	12 баллов
Контрольная работа № 2	Химическое равновесие	аудиторная	12 баллов
Контрольная работа № 3	Фазовое равновесие	самостоятельная	16 баллов
Индивидуальное задание № 1	Первый закон термодинамики, термохимия, термодинамические потенциалы	самостоятельная	6 баллов
Индивидуальное задание № 2	Химическое равновесие	самостоятельная	6 баллов
Лабораторная работа № 1	Определение теплоты растворения соли	аудиторная	6 баллов
Лабораторная работа № 2	Термический анализ системы нафталин-фенол	аудиторная	6 баллов
Лабораторная работа № 3	Изучение равновесия гомогенной химической реакции в растворе	аудиторная	6 баллов
<b>Модуль Б – максимум 30 баллов</b>			
Контрольная работа № 4	Химическая кинетика	аудиторная	12 баллов
Индивидуальное задание № 3	Химическая кинетика	самостоятельная	6 баллов
Лабораторная работа № 4	Определение константы скорости и энергии активации реакции омыления этилацетата	аудиторная	6 баллов
Лабораторная работа № 5	Исследование кинетики каталитического разложения перекиси водорода	аудиторная	6 баллов

**Для получения зачёта необходимо набрать не менее 50 % баллов по каждому модулю.**

## **Занятие № 1**

### **Тема: Газы. Газовые законы.**



#### **Изучить следующие теоретические вопросы:**

Идеальный газ. Уравнение состояния идеального газа (уравнение Менделеева-Клапейрона). Универсальная газовая постоянная, ее физический смысл и численное значение в различных единицах измерения. Законы Шарля, Бойля-Мариотта, Гей-Люссака, уравнение объединенного газового закона. Закон Авогадро и следствия из него. Нормальные условия для газа, приведение объема газа к нормальным условиям, молярный объем газа, абсолютная плотность газа, плотность одного газа по другому, молярная концентрация газа.

Смеси идеальных газов, способы выражения состава газовых смесей (молярная, объемная, массовая доля). Парциальное давление компонента газовой смеси. Закон Дальтона.

Кинетическая теория газов. Скорости движения молекул в газах. Распределение молекул по скоростям (закон Максвелла) и энергиям (закон Больцмана). Температура как мера кинетической энергии молекул.

Реальные газы. Уравнение состояния реального газа (уравнение Ван-дер-Ваальса).



#### **Литература**

1. В.И.Горшков, И.А.Кузнецов. *Основы физической химии*. М. Бинком – 2006. Гл.1. § 1– 2.
2. В.А.Киреев. *Краткий курс физической химии*. М. Химия – 1978. Гл. III. § 29 – 34, §36, §38.
3. Л.І.Каданер. *Фізична і колоїдна хімія*. К. Вища школа – 1971. Гл.І. § 1 – 7.
4. С.А.Балезин, Б.В.Ерофеев, Н.И.Подобаев. *Основы физической и коллоидной химии*. М. Просвещение – 1975. Гл. I. § 1 – 4.

#### **? Вопросы для самоконтроля:**

1. Какие параметры определяют физическое состояние газа. Какие из параметров состояния газа являются экстенсивными, а какие интенсивными?
2. Какие условия состояния газа называют нормальными? Как привести объем газа к нормальным условиям?
3. Какие существуют системные и внесистемные единицы измерения давления, объема, массы, температуры? Как соотносятся между собой различные единицы измерения?
4. Какая величина называется универсальной газовой постоянной, каков ее физический смысл и в каких единицах она может быть выражена?
5. Дайте формулировку законов, определяющих физическое состояние газов при условии постоянства одного из параметров (температура, давление, объем).
6. Зависят ли абсолютная и относительная плотность газа, а также его молярная концентрация от условий их определения (температура, давление)?
7. Что называется парциальным давлением газа? Как зависит парциальное давление газа от его объемной и молярной доли в данной смеси?
8. В чем отличие реального газа от идеального? Каков физический смысл поправок Ван-дер-Ваальса? При каких условиях газовые законы, выведенные для идеальных газов, могут быть без большой погрешности применены к реальным газам?
9. Перечислите основные положения кинетической теории газов. Какие макроскопические и микроскопические параметры состояния газа можно связать с помощью основного уравнения данной теории?
10. Дайте определение температуры, исходя из основного уравнения кинетической теории газов.

 **Решить задачи:**

1.  $1 \text{ м}^3$  газа находится при  $0^\circ\text{C}$ , при какой температуре объем газа удвоится, если давление останется неизменным?
2. Давление газа занимающего объем  $2,5 \text{ л}$ , равно  $121,6 \text{ кПа}$ . Чему будет равно давление, если при постоянной температуре сжать газ до объема в  $1 \text{ л}$ .
3. В закрытом баллоне находится газ при температуре  $-3^\circ\text{C}$  под некоторым давлением. До какой температуры должен быть нагрет газ, чтобы давление внутри баллона возросло на  $20 \%$ ?
4. В баллоне находится газ при температуре  $27^\circ\text{C}$ . Какая часть газа останется, если при открытом баллоне поднять температуру до  $100^\circ\text{C}$ ?
5. Шар объемом  $5 \text{ л}$  при давлении  $1 \cdot 10^5 \text{ Па}$  и температуре  $300 \text{ К}$  поднят в верхние слои атмосферы, где давление  $1 \cdot 10^3 \text{ Па}$  и температура  $250 \text{ К}$ . Вычислите объем шара в этих условиях.
6. Объем резиновой камеры автомобильной шины равен  $0,025 \text{ м}^3$ , давление в ней  $5,0665 \cdot 10^5 \text{ Па}$ . Определите массу воздуха, находящегося в камере, при  $20^\circ\text{C}$ .
7. В одном из двух закрытых баллонов находится кислород, в другом – азот. Массы обоих газов одинаковы. Температура обоих газов  $27^\circ\text{C}$ . В каком баллоне давление больше и во сколько раз? До какой температуры необходимо нагреть содержимое одного баллона, чтобы давление сравнялось?
8. До какой температуры должен быть нагрет азот, чтобы его плотность при нормальном атмосферном давлении составила  $1 \text{ г/л}$ .
9. Под каким давлением находится азот, если его плотность при  $273 \text{ К}$  составляет  $5,625 \text{ кг/м}^3$ ? Плотность азота при нормальных условиях  $1,25 \text{ кг/м}^3$ .
10.  $0,024 \text{ кг}$  кислорода при  $P = 6,0795 \cdot 10^5 \text{ Па}$  занимает объем  $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ . Вычислить, какое давление необходимо для того, чтобы концентрация кислорода была  $0,1 \text{ моль/л}$ , если температура его не изменяется.
11. В закрытом сосуде емкостью  $5,6 \text{ л}$  находится при  $0^\circ\text{C}$  смесь состоящая из  $2,2 \text{ г CO}_2$ ,  $4 \text{ г}$  кислорода и  $1,2 \text{ г}$  метана. Вычислить а) общее давление газовой смеси; б) парциальное давление каждого компонента; в) выразить состав газовой смеси в массовых долях, объемных долях, мольных долях.
12. Газовая смесь приготовлена из  $2 \text{ л H}_2$ , находившегося под давлением  $93,3 \text{ кПа}$  и  $5 \text{ л CH}_4$  с давлением  $112 \text{ кПа}$ . Объем полученной смеси составил  $7 \text{ л}$ . Найти парциальное давление каждого из компонентов и общее давление смеси.
13. Вычислите среднеквадратичную скорость движения молекул гелия и азота при  $25^\circ\text{C}$ .
14. Чему равна кинетическая энергия  $1 \text{ моля}$  идеального газа при  $0^\circ\text{C}$  и  $500^\circ\text{C}$ .
15. Рассчитайте, какое количество соударений испытывает в  $1 \text{ секунду}$  молекула кислорода, находящегося при температуре  $25^\circ\text{C}$  и нормальном атмосферном давлении. Сколько всего соударений между молекулами происходит в  $1 \text{ м}^3$  за это же время. Принять молекулярный диаметр кислорода равным  $3,61 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ .
16. В емкости вместимостью  $600 \text{ м}^3$  находится  $10600 \text{ кг}$  метана. Определите давление газа в емкости при  $30^\circ\text{C}$ , используя уравнение Ван-дер-Ваальса (константы  $a$  и  $b$  для метана составляют соответственно  $0,228 \text{ (Дж} \cdot \text{м}^3)/\text{моль}^2$  и  $4,28 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}$ ). Сопоставьте вычисленное значение с рассчитанным по уравнению состояния идеального газа.

## Занятие № 2

### **Тема: Химическая термодинамика. Основные понятия, первый закон термодинамики.**



#### **Изучить следующие теоретические вопросы:**

Предмет и метод химической термодинамики, ее роль в изучении химических процессов. Основные понятия термодинамики: тело, система, состояние, процесс. Параметры состояния и функции состояния.

Работа как форма передачи энергии. Виды работы, работа расширения идеального газа. Максимальная работа. Частные случаи выражения работы для различных процессов.

Теплота как форма передачи энергии. Теплоемкость истинная и средняя. Мольная теплоемкость идеального газа при постоянном объеме и постоянном давлении. Теория теплоемкости газов и твердых тел. Эмпирические уравнения зависимости теплоемкости от температуры.

Закон сохранения энергии, формы энергии. Внутренняя энергия и энтальпия, связь между ними. Первый закон термодинамики, его математическое выражение. Термодинамические процессы – изобарный, изохорный, изотермический, адиабатический, круговой; частные случаи уравнения первого закона применительно к данным процессам.



#### **Литература**

1. В.И.Горшков, И.А.Кузнецов. *Основы физической химии*. М. Бином – 2006. Гл.2. § 1– 3.
2. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. *Физическая химия*. М.Высшая школа – 2001. Гл.II. § 1– 3, § 7 – 9.
3. В.А.Киреев. *Краткий курс физической химии*. М. Химия – 1978. Гл. VI. § 65 – 68, § 73.
4. Л.І.Каданер. *Фізична і колоїдна хімія*. К. Вища школа – 1971. Гл.ІІ. § 1 – 5.
5. С.А.Балезин, Б.В.Ерофеев, Н.И.Подобаев. *Основы физической и коллоидной химии*. М. Просвещение – 1975. Гл. II. § 1 – 5.

#### **? Вопросы для самоконтроля:**

1. Работа определяется двумя величинами: фактором интенсивности и фактором емкости (экстенсивности). Что будут представлять собой эти факторы при совершении механической работы, электрической и работы по расширению газов?
2. Что такое максимальная работа расширения идеального газа? Почему газ не совершает работы при расширении в вакуум?
3. Как объяснить, что теплоемкость одноатомного газа не зависит от температуры?
4. Как изменяются теплоемкости газов при увеличении числа атомов в молекуле? В чем причина неравенства изобарной и изохорной теплоемкости?
5. Как можно объяснить, что а) изобарная и изохорная теплоемкость отличаются на величину, равную газовой постоянной; б) теплоемкости одноатомного и двухатомного газов различаются на ту же величину?
6. Каков физический смысл внутренней энергии как функции состояния? Можно ли значение внутренней энергии системы найти опытным путем?
7. К какому изменению внутренней энергии проявляет стремление каждая система? В чем это находит выражение?
8. Почему в термодинамических расчетах используют не абсолютные значения внутренней энергии  $U$ , а ее изменение  $\Delta U$  при переходе системы из одного состояния в другое?
9. Постоянной или переменной является внутренняя энергия изолированной системы?
10. Почему внутренняя энергия идеального газа складывается только из кинетической энергии его молекул?



11. На какую величину отличается изменение энтальпии от изменения внутренней энергии системы? В каких случаях  $\Delta H = \Delta U$ ? Почему для конденсированных систем разница между энтальпией и внутренней энергией мала, а для газовых систем значительна?
12. Как известно, плотность льда меньше плотности жидкой воды. Плавление льда происходит при постоянной температуре и постоянном давлении. Укажите, какие из приводимых ниже соотношений правильны:  $A > 0; Q > 0; \Delta H > \Delta U$ ;  $A < 0; Q < 0; \Delta H < \Delta U$ .
13. Приведите несколько формулировок первого закона термодинамики и покажите, что они не противоречат друг другу.
14. Опишите физический смысл следующих выражений первого закона термодинамики:  
 $\Delta U = Q - A$   
 $Q = \Delta U + A$   
 $A = Q - \Delta U$
15. При каких условиях количество теплоты, получаемой системой из окружающей среды, равно изменению внутренней энергии; изменению энтальпии?

### Решить задачи:

1. Какое количество теплоты необходимо для изохорического нагревания 50 г углекислого газа в интервале температур от 300 до 400°C, если  $C_v = 40,2$  Дж/моль?
2. Мольная теплоемкость *n*-бутана выражается уравнением:  $C_p = 19,41 + 0,2335 T$ . Рассчитать, какое количество теплоты необходимо для повышения температуры 1 моля от 25 до 300°C при постоянном давлении.
3. Азот (5 моль) при 100°C занимал объем 0,025 м<sup>3</sup>. При нагревании газа до 200°C было затрачено 14,65 кДж. Определите  $C_p$  и конечный объем, если давление газа при этом не изменилось.
4. 10 кг воздуха при давлении 2,142 бар и 25°C подвергаются изотермическому сжатию до 1/3 первоначального объема. Какое при этом установится давление, какую работу необходимо затратить и сколько тепла при этом отводится?
5. Рассчитать повышение температуры и конечное давление одного моля гелия, подвергнутого адиабатическому обратимому сжатию от 44,8 л при 0°C до 22,4 л.
6. 1 кмоль идеального двухатомного газа, взятого при 300 К, нагревают при постоянном давлении до 600 К, а затем адиабатически расширяют до первоначальной температуры. Найдите работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в суммарном процессе и каждом из составляющих процесса по отдельности.
7. Найти изменение внутренней энергии при испарении 200 г бензола при 25°C, приняв, что пары бензола подчиняются законам идеальных газов, и что объем жидкости незначителен по сравнению с объемом пара. Мольная теплота испарения бензола 30,92 кДж/моль.
8. При растворении 1 моль цинка в разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 25°C выделяется 143,1 кДж теплоты. Одновременно выделяется 1 моль водорода, причем против внешнего давления совершается работа. Определите изменение внутренней энергии.
9. На сколько градусов поднимется температура 10 л воды за 1 час работы электрического нагревателя мощностью 500 Вт, если потерь теплоты нет? Удельная теплоемкость воды может быть принята 1 кал/(К·г), а плотность воды 1 г/см<sup>3</sup> независимо от температуры.
10. Вычислить, на какую высоту мог бы взобраться человек весом 70 кг, если бы энергию, полученную от одной плитки шоколада (600 кДж) можно было бы полностью превратить в работу вертикального перемещения.

## Занятия № 3, 4

### Тема: Термохимия.



#### Изучить следующие теоретические вопросы:

Приложение первого закона термодинамики к химии, термохимия. Тепловые эффекты химических реакций при постоянном давлении и постоянном объеме, связь между ними. Термодинамическая и термохимическая система обозначения тепловых эффектов химических реакций, термохимические уравнения. Закон Гесса и следствия из него. Энтальпия фазовых превращений, образования, сгорания, растворения. Расчет тепловых эффектов химических реакций с использованием справочных данных. Стандартные условия в термодинамике. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры, уравнение Кирхгоффа.



#### Литература

1. В.И.Горшков, И.А.Кузнецов. *Основы физической химии*. М. Бином – 2006. Гл.2. § 3.
2. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. *Физическая химия*. М.Высшая школа – 2001. Гл.II. § 4 – 6, § 10.
3. В.А.Киреев. *Краткий курс физической химии*. М. Химия – 1978. Гл. VI. § 69 – 72.
4. Л.І.Каданер. *Фізична і колоїдна хімія*. К. Вища школа – 1971. Гл.ІІ. § 6 – 8.
5. С.А.Балезин, Б.В.Ерофеев, Н.И.Подобаев. *Основы физической и коллоидной химии*. М. Просвещение – 1975. Гл. II. § 6 – 12.

#### ? Вопросы для самоконтроля:

1. Применяя математическое выражение первого закона термодинамики, покажите, что тепловой эффект реакции при постоянном давлении есть изменение энтальпии, а тепловой эффект при постоянном объеме – изменение внутренней энергии.
2. Объясните, почему закон Гесса является следствием первого закона термодинамики.
3. Перечислите следствия, вытекающие из закона Гесса. Для каких определений они используются в термохимических расчетах?
4. Чем отличаются термодинамическая и термохимическая система знаков для тепловых эффектов реакций? Как обозначается в этих системах тепловой эффект экзотермической и эндотермической реакции?
5. Какие условия состояния системы принимают в термодинамике в качестве стандартных? Какими символами их обозначают?
6. Что называется стандартной энтальпией образования соединения  $\Delta H_{298}^{\circ}$ ? Почему необходима стандартизация состояний вещества?
7. Энергетические эффекты каких процессов можно вычислять с помощью табличных значений  $\Delta H_{298}^{\circ}$ ?
8. Докажите (любым способом: при помощи примера, общих рассуждений, от противного и т.д.), что тепловой эффект реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов.
9. Согласно принципу Берто (1867) химические реакции самопроизвольно протекают в сторону выделения теплоты, т.е. в сторону уменьшения энтальпии. Является ли это правило общим или ограниченным?
10. Чем объясняется постоянство теплоты нейтрализации сильной кислоты сильным основанием? Одинаковый ли тепловой эффект будет наблюдаться при нейтрализации серной кислоты а) гидроксидом натрия; б) раствором аммиака?
11. Из тепловых эффектов каких процессов складывается теплота растворения твердого вещества? Почему безводный сульфат меди растворяется с выделением теплоты, а медный купорос – с поглощением?

12. В каких случаях тепловой эффект реакции не зависит от температуры?

 **Решить задачи:**

1. При сгорании 20 г фосфора выделяется 493,55 кДж теплоты. Представьте процесс термохимическим уравнением. Определите теплоту образования  $\Delta H^\circ_{298}(\text{P}_2\text{O}_5)$  и теплоту сгорания фосфора. Определите количество теплоты, которое выделится при сгорании 1 кг фосфора, при образовании 1 кг  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
2. При сгорании нафталина в калориметрической бомбе при 298 К с образованием воды и углекислого газа тепловой эффект при постоянном объеме  $\Delta U^\circ_{298} = -5181,56$  кДж/моль. Вычислить тепловой эффект сгорания нафталина при постоянном давлении  $\Delta H^\circ_{298}$ , если водяной пар, образующийся при сгорании нафталина: а) конденсируется; б) не конденсируется.
3. Определите  $\Delta H^\circ_{298}$  – стандартный тепловой эффект реакции  $\text{NH}_{3(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{N}_{2(\text{г})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ , используя справочные данные по теплоте образования соединений.
4. Вычислите количество теплоты, которое выделится при сгорании 20 л диборана (н.к.), если  $\Delta H^\circ_{298} \text{B}_2\text{O}_{3(\text{к})}$  и  $\text{B}_2\text{H}_{6(\text{г})}$  соответственно равны  $-1264$  и  $+31,4$  кДж/моль. Целесообразно ли использовать в качестве топлива диборан вместо этана, если стандартная теплота сгорания этана  $-1559,88$  кДж/моль?
5. Вычислите теплоту образования оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и сравните ее с табличным значением, если известно, что при реакции  $\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$  на каждые 80 г восстанавливаемого оксида железа (III) выделяется 424,1 кДж.
6. При взаимодействии 5 г металлического натрия с водой выделяется 40,25 кДж теплоты, а при взаимодействии 10 г оксида натрия с водой выделяется 36,46 кДж. Рассчитайте  $\Delta H^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{O})$ , зная, что  $\Delta H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285,8$  кДж/моль.
7. Стандартная теплота сгорания октана равна  $-5512,2$  кДж/моль, а теплота сгорания бутана и бутена-1 равна  $-2879,2$  и  $-2719,0$  кДж/моль соответственно. По этим данным определите стандартный тепловой эффект реакции крекинга октана.
8. Рассчитайте тепловой эффект реакции гидрирования этилена, используя следующие данные:

$2\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$	$\Delta H = 52,30$ кДж	(1)
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\Delta H = -393,51$ кДж	(2)
$\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2 \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\Delta H = -1559,88$ кДж	(3)
$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\Delta H = -285,83$ кДж	(4)
9. При растворении в большом количестве воды 0,3 моль безводного карбоната натрия выделяется 8,2 кДж теплоты, а при растворении такого же количества кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  поглощается 22,2 кДж. Рассчитайте энтальпию гидратации безводного карбоната натрия и объясните знаки энтальпий растворения безводной соли и ее кристаллогидрата.
10. Теплоты нейтрализации соляной и бензойной кислот гидроксидом натрия равны соответственно  $-57,01$  и  $-56,43$  кДж/моль. Какова теплота диссоциации бензойной кислоты?
11. Какая масса ядер грецких орехов может компенсировать суточную потребность человека в энергии (6276 кДж), если известно, что в орехах массовая доля жиров составляет 64,4%, белков 15,6% и углеводов 12%. Считать, что при метаболизме жиров в среднем выделяется 38 кДж/г, а при метаболизме белков и углеводов по 17 кДж/г.
12. Найти тепловой эффект реакции  $\text{ZnS}_{(\text{к})} + 3/2\text{O}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{ZnO}_{(\text{к})} + \text{SO}_{2(\text{г})}$  при температуре  $900^\circ\text{C}$ , используя табличные данные по теплоемкостям реагентов. Расчет выполнить в двух приближениях а) без учета зависимости  $c_p$  от температуры; б) с учетом зависимости  $c_p$  реагентов от температуры.

## Занятие № 5

### Тема: Второй закон термодинамики.



#### Изучить следующие теоретические вопросы:

Содержание второго закона термодинамики. Предсказание возможности и направленности процессов. Процессы равновесные и неравновесные, обратимые и необратимые, самопроизвольные и несамопроизвольные. Формулировки второго закона термодинамики (постулаты Клаузиуса и Томсона). Цикл Карно и коэффициент полезного действия тепловой машины.

Энтропия как функция состояния системы. Математическое выражение второго закона термодинамики. Изменение энтропии в обратимых и необратимых процессах. Изменение энтропии в химической реакции, при изменении объема, давления и температуры системы, фазовых превращениях.

Приложение второго закона термодинамики к изолированной системе. Критерии самопроизвольного протекания процессов и достижения равновесия в изолированной системе. Объединенное уравнение первого и второго закона термодинамики.

Энтропия и вероятность. Статистическая интерпретация энтропии. Уравнение Больцмана. Абсолютная энтропия, постулат Планка, тепловая теорема Нернста. Термодинамические свойства системы при абсолютном нуле.



#### Литература

1. В.И.Горшков, И.А.Кузнецов. *Основы физической химии*. М. Бином – 2006. Гл.2. § 4.
2. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. *Физическая химия*. М.Высшая школа – 2001. Гл.II. §11–15.
3. В.А.Киреев. *Краткий курс физической химии*. М. Химия – 1978. Гл. VII. § 74 – 81.
4. Л.І.Каданер. *Фізична і колоїдна хімія*. К. Вища школа – 1971. Гл.ІІ. § 9 – 10, 12, 20 – 21 .
5. С.А.Балезин, Б.В.Ерофеев, Н.И.Подобаев. *Основы физической и коллоидной химии*. М. Просвещение – 1975. Гл. II. § 13 – 14, 18.

#### **? Вопросы для самоконтроля:**

1. Приведите как можно больше различных формулировок второго закона термодинамики. Какая из формулировок представляется вам наиболее общей? частной? понятной?
2. Почему первого закона термодинамики недостаточно для описания термодинамических процессов? В чем состоит значение второго закона?
3. Почему коэффициент полезного действия даже идеальной тепловой машины всегда меньше единицы?
4. Какой функцией состояния характеризуется тенденция системы к достижению так называемого вероятного состояния, которому соответствует максимальная беспорядочность распределения частиц?
5. В изолированной системе все самопроизвольные процессы протекают в сторону увеличения беспорядка. Как изменяется при этом энтропия?
6. Напишите выражение для изменения энтропии применительно к
  - обратимому процессу в изолированной системе;
  - необратимому процессу в изолированной системе;
  - состоянию равновесия в изолированной системе;
  - обратимому процессу в неизолированной системе;
  - необратимому процессу в неизолированной системе.
7. Чем объясняется рост энтропии при повышении температуры?
8. Как изменяется энтропия вещества при переходе из твердого состояния в жидкое и из жидкого в газообразное?

9. Предскажите, у какого вещества – этана, этилена или ацетилена – при равных температурах и давлениях и одинаковых агрегатных состояниях больше энтропия. Обоснуйте предположение, сравните с табличными данными.
10. Как влияет на энтропию системы образование газообразных продуктов?
11. Почему энтропия системы всегда больше нуля? Для какого состояния вещества энтропия может стать равной нулю?
12. Что называется стандартной энтропией вещества?
13. Почему говорят, что второй закон термодинамики имеет статистический или вероятностный характер?
14. Обоснуйте состоятельность или несостоятельность вывода Клаузиуса о «тепловой смерти Вселенной».

### Решить задачи:

1. Сравните термодинамическую эффективность паровой машины и машины, работающей на ртутном паре, если котёл первой имеет температуру 200°C, второй 460°C, а холодильник каждой из машин имеет температуру 30°C.
2. В цикле Карно 1 кг воздуха сообщается 50,28 кДж тепла при 800 К. Определить коэффициент полезного действия и величину отведённого тепла, если температура теплоприёмника 273 К.
3. Рассчитайте изменение энтропии при плавлении 3 моль уксусной кислоты, если температура её плавления 16,6°C, а удельная теплота плавления 194 Дж/г.
4. Как изменится энтропия одного моля гелия при нагревании его от 20 до 70°C, если объём при этом изменился от 24 до 28,1 л?
5. Найти изменение энтропии при превращении 2 молей воды, взятой при 25°C, в пар при 130 °C и постоянном давлении 101,325 кПа, если удельная теплота парообразования воды равна 2255,18 Дж/г, молярная теплоёмкость жидкой воды  $C_p = 75,31$  Дж/моль·К, а молярная теплоёмкость пара  $C_p = 30,124$  Дж/моль·К. На каком из этапов происходит наибольший прирост энтропии и почему?
6. Рассчитайте изменение энтропии в реакции разложения (в присутствии катализатора  $MnO_2$ ) 1 моль бертолетовой соли, если  $S^\circ_{298}(KClO_3) = 142,97$  Дж/моль·К,  $S^\circ_{298}(KCl) = 82,68$  Дж/моль·К,  $S^\circ_{298}(O_2) = 205,03$  Дж/моль·К.
7. В 0,30 кг жидкого ацетона поместили серебряную ложку массой 53 г. Определите энтропию системы при 25°C.
8. В воду, находящуюся при 60°C, бросили кусок железа, нагретый до 200°C. Рассчитайте конечную температуру системы и изменение энтропии, если масса воды 250 г, масса железа – 80 г, удельные теплоемкости воды и железа 4,168 и 0,46 Дж/г·К.
9. Найдите изменение энтропии при смешении 200 г воды, взятой при температуре 47°C, и 150 г льда, взятого при температуре –10°C. Теплоемкость воды равна 4,187 Дж/г·К, льда – 1,88 Дж/г·К, а удельная теплота плавления льда составляет 335 Дж/г.
10. Найдите изменение энтропии при изотермическом смешении 1 моль азота с 1 моль кислорода, взятом при том же давлении. Принять, что оба газа подчиняются уравнению состояния идеального газа.
11. Газовая смесь, заменяющая воздух, содержит кислород (20,95 % по объему) и азот (79,05 % по объему). Найдите, каким изменением энтропии сопровождается обратимое разделение 1 м<sup>3</sup> смеси на чистые газы при нормальных условиях.
12. Газообразные водород и хлор при 25°C поступают в реактор синтеза хлороводорода, где взаимодействуют при 725°C. Определите изменение энтропии системы, начиная от момента поступления газов в реактор, если их объемный расход одинаков.

## Занятие № 6, 7

### Тема: Термодинамические потенциалы.



#### Изучить следующие теоретические вопросы:

Изохорно-изотермический потенциал или свободная энергия Гельмгольца, изобарно-изотермический потенциал или свободная энергия Гиббса. Их физический смысл, связь с другими термодинамическими функциями и максимальной работой. Критерии самопроизвольного протекания процессов и достижения равновесия при постоянных температуре и объёме; постоянных температуре и давлении.

Применение термодинамических потенциалов к химическим реакциям. Стандартные энергии Гиббса образования химических соединений. Расчёт изменения энергии Гиббса в химической реакции (при стандартных условиях) с использованием справочных данных. Критерии самопроизвольного протекания химических реакций. Максимальная работа химической реакции. Связь между энергиями Гиббса и Гельмгольца для химической реакции.



#### Литература

1. В.И.Горшков, И.А.Кузнецов. *Основы физической химии*. М. Бином – 2006. Гл.2. § 4.
2. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. *Физическая химия*. М.Высшая школа – 2001. Гл.II. §16 - 17.
3. В.А.Киреев. *Краткий курс физической химии*. М. Химия – 1978. Гл. VII. § 82.
4. Л.І.Каданер. *Фізична і колоїдна хімія*. К. Вища школа – 1971. Гл.II. § 11, 13 - 15.
5. С.А.Балезин, Б.В.Ерофеев, Н.И.Подобаев. *Основы физической и коллоидной химии*. М. Просвещение – 1975. Гл. II. § 16 – 17.

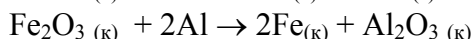
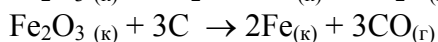
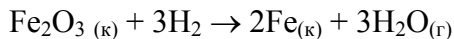
#### ? Вопросы для самоконтроля:

1. В чём состоит физический смысл свободной энергии Гиббса и свободной энергии Гельмгольца?
2. Напишите уравнения, которые связывают термодинамические потенциалы с другими термодинамическими функциями.
3. Как связаны свободные энергии Гиббса и Гельмгольца с полезной работой химической реакции?
4. Каков критерий самопроизвольного протекания химических реакций:
  - при постоянных температуре и давлении;
  - при постоянных температуре и объёме;
  - в стандартных условиях;
  - в условиях, которые отличаются от стандартных.
5. Что можно сказать о реакции, для которой  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta G = 0$ ,  $\Delta G > 0$ ?
6. Чем отличается свободная энергия Гиббса и стандартная свободная энергия Гиббса?
7. Если  $\Delta G^\circ$  для химической реакции больше нуля, какой вывод вы считаете верным:
  - реакция протекает самопроизвольно;
  - реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях;
  - реакция не может протекать самопроизвольно;
  - реакция не может протекать самопроизвольно в стандартных условиях.
8. Какую тенденцию системы выражает а) энтальпийный фактор; б) энтропийный фактор? Проиллюстрируйте примерами тот факт, что направление химического процесса зависит и от энтальпийного, и от энтропийного факторов.
9. Объясните, какой знак теплового эффекта реакции и изменения энтропии в процессе реакции благоприятствуют её самопроизвольному протеканию.

- Согласно принципу Берто, химические реакции протекают в сторону выделения теплоты. Является это правило общим или ограниченным? Чем объясняется возможность эндотермических реакций, и почему она возрастает с повышением температуры?
- Возможны ли в принципе реакции, которые сопровождаются повышением энергии Гиббса? Какие условия необходимы для осуществления этих процессов?
- Почему вывод о том, что биологические объекты не подчиняются второму закону термодинамики, несостоятелен? Какие аргументы вы бы использовали в споре со сторонниками этой теории?

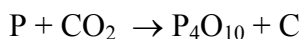
### Решить задачи:

- Могут ли протекать следующие реакции в стандартных условиях:



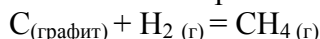
Вывод сделайте на основании расчёта  $\Delta G^\circ_{298}$  указанных реакций, используя справочные данные.

- Вычислите изменение свободной энергии реакции:



Можно ли потушить горящий фосфор углекислым газом?

- Вычислите изменение энергии Гиббса при 25°C для процесса:



зная  $\Delta H^\circ_{298}$  и  $S^\circ_{298}$  реагирующих веществ.

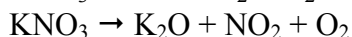
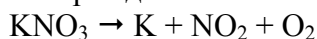
- Вычислите значения  $\Delta H^\circ_{298}$ ,  $\Delta G^\circ_{298}$  и  $\Delta S^\circ_{298}$  для процесса



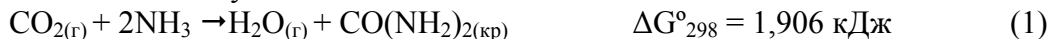
и составьте ряд термической стабильности карбонатов  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ . Как влияет на течение этих процессов температура?

- Что является более сильным окислителем – хлор или кислород в системе, состоящей из газообразных  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , при комнатной температуре и 1000 К? Вычислите температуру, при которой в данной системе окислительные свойства хлора и кислорода одинаковы.

- Какое направление разложения нитрата калия является наиболее предпочтительным с точки зрения термодинамики:



- Рассчитайте изменение энергии Гиббса для реакции образования мочевины из простых веществ по следующим данным:



Возможен ли прямой синтез мочевины из простых веществ с точки зрения термодинамики?

- Используя данные таблицы стандартных термодинамических величин, определите, какие из оксидов не могут быть получены прямым синтезом из простых веществ при стандартных условиях. Определите, какие из оксидов могут быть получены при повышении или понижении температуры. Рассчитайте температурный интервал, в котором данные оксиды могут быть синтезированы из простых веществ.

## Занятие № 8

### Контрольная работа «Химическая термодинамика».

## Занятие № 9, 10

### Тема: Химическое равновесие.



#### Изучить следующие теоретические вопросы:

Общие условия равновесия и его устойчивости. Обратимость химических реакций. Математическое выражение закона действующих масс для обратимых реакций, кинетический вывод закона действующих масс.

Физический смысл константы равновесия. Константа равновесия гомогенной и гетерогенной химической реакции; её выражение через концентрации ( $K_c$ ) и парциальное давление ( $K_p$ ) реагирующих веществ, термодинамическая константа равновесия ( $K_a$ ), взаимосвязь констант равновесия. Смещение равновесия; факторы, вызывающие смещение равновесия. Принцип Ле-Шателье.



#### Литература

1. В.И.Горшков, И.А.Кузнецов. *Основы физической химии*. М. Бином – 2006. Гл.4. § 2.
2. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. *Физическая химия*. М.Высшая школа – 2001. Гл.III. §4 - 6.
3. В.А.Киреев. *Краткий курс физической химии*. М. Химия – 1978. Гл. VIII. § 93, 97.
4. Л.И.Каданер. *Фізична і колоїдна хімія*. К. Вища школа – 1971. Гл.II. § 14, 17 - 18.
5. С.А.Балезин, Б.В.Ерофеев, Н.И.Подобаев. *Основы физической и коллоидной химии*. М. Просвещение – 1975. Гл. III. § 1 – 3.

#### ? Вопросы для самоконтроля:

1. Что такое состояние химического равновесия? Как можно определить, что в системе наступило равновесие? Означает ли наступление равновесия прекращение реакции?
2. Что определяет константа равновесия химической реакции? Перечислите факторы, от которых она зависит, в порядке понижения значимости.
3. Напишите математическое выражение закона действующих масс для гомогенной и гетерогенной химической реакции. Почему в выражение для константы равновесия не входят концентрации веществ, находящихся в твёрдой фазе?
4. Константа равновесия реакции образования аммиака из простых веществ может быть написана различными способами в зависимости от коэффициентов уравнения. Напишите различные варианты констант равновесия. Различаются ли они численно? Если различаются, выведите математическое соотношение между ними.
5. Если константа скорости прямой реакции много меньше или много больше константы скорости обратной реакции, то, как это влияет на числовое значение константы равновесия и выход продуктов реакции? Объясните, почему числовое значение константы равновесия определяет глубину превращения исходных веществ в продукты реакции. Объясните с точки зрения закона действующих масс случаи, когда химическая реакция протекает практически до конца.
6. Какими параметрами характеризуется каждое химическое равновесие? К чему приводит изменение одного из этих параметров?
7. Какой процесс называют смещением химического равновесия? На конкретных примерах покажите, как смещается равновесие системы под влиянием изменения а) концентрации одного из реагирующих веществ; б) температуры; в) давления.
8. Назовите факторы, которые смещают химическое равновесие за счёт изменения константы равновесия.
9. Назовите факторы, которые смещают равновесие, но не изменяют при этом константу равновесия.
10. Изменится ли состояние равновесия при введении в реакционную смесь катализатора? Какой вывод следует сделать о влиянии катализатора на константу равновесия?



11. На некоторых заводах по производству аммиака, азотной кислоты и азотных удобрений можно наблюдать, как из труб в атмосферу выбрасывается жёлто-красного цвета газ. Объясните причину различной интенсивности его окраски в зависимости от времени года (лето и зима).

 **Решить задачи:**

1. Определить константу равновесия  $K_c$  реакции  
$$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$$
и исходные концентрации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , если при температуре 930 К равновесная смесь содержит по объему 4 %  $\text{CO}$ , 64 % водяного пара и по 16 % водорода и углекислого газа.
2. Вещества А и В в количестве 3 и 4 моль соответственно, находящиеся в сосуде емкостью 2 л, реагируют согласно уравнению  $5\text{A} + 3\text{B} \rightleftharpoons \text{A}_5\text{B}_3$   
До достижения равновесия прореагировало 1,6 моль вещества А. Определите количества прореагировавшего вещества В и полученного продукта. Рассчитайте константу равновесия  $K_c$ .
3. В сосуде емкостью 8,5 л установилось равновесие  $\text{CO}_{(г)} + \text{Cl}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(г)}$   
Состав равновесной смеси: 11 г  $\text{CO}$ , 38 г  $\text{Cl}_2$  и 42 г  $\text{COCl}_2$ . Вычислите константы равновесия реакции  $K_c$ ,  $K_p$ ,  $K_a$ .
4. Вычислите  $K_p$ ,  $K_c$ ,  $K_a$  реакции  $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{CO}_2$   
при 1000 К и давлении  $20,26 \cdot 10^5$  Па, если равновесная смесь газов по объему содержала 22,2 % метана, 31,8 % углекислого газа, 25,8 % водорода.
5. При нагревании некоторых количеств водорода и йода в закрытом сосуде объемом 1 л до 444°C протекает реакция  
$$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$$
Равновесная смесь при этой температуре состоит из 5,64 моль йодоводорода, 0,12 моль йода и 5,28 моль водорода. а) Вычислить константы равновесия этой реакции ( $K_p$ ,  $K_c$ ,  $K_a$ ) и определить исходные концентрации водорода и йода. б) Найти равновесный выход йодоводорода, если исходная смесь будет состоять из стехиометрических количеств (1:1) водорода и йода. в) Во сколько раз больше стехиометрического количества нужно взять водорода, чтобы 90 % йода превратить в йодоводород при данных условиях.
6. Химическое равновесие реакции  $\text{COCl}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Cl}_2$   
установилось при следующих концентрациях реагирующих веществ  $c(\text{COCl}_2) = 10$  моль/л;  $c(\text{CO}) = 2$  моль/л;  $c(\text{Cl}_2) = 4$  моль/л. В равновесную систему добавили хлор, так что его концентрация возросла в два раза. Определите новые равновесные концентрации всех реагирующих веществ после восстановления равновесия.
7. При 300 К константа равновесия реакции  $\text{N}_2\text{O}_{4(г)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{(г)}$   
равна  $0,177 \cdot 10^5$  Па. Какое равновесное давление устанавливается в сосуде, имеющем объем  $0,05 \text{ м}^3$ , если в него внесены при температуре 300 К 184 г оксида азота (IV)?
8. Для реакции  $\frac{1}{2} \text{SnO}_{2(тв)} + \text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Sn}_{(тв)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$   
общее давление в системе при 750°C равно 32,0 мм.рт.ст., а парциальное давление водяного пара составляет 23,7 мм.рт.ст. а) Рассчитать  $K_p$  для этой реакции. Для реакции  $\text{H}_{2(г)} + \text{CO}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(г)} + \text{H}_2\text{O}_{(г)}$   $K_p$  равно 0,771 при 750°C. б) Рассчитать  $K_p$  для реакции  $\frac{1}{2} \text{SnO}_{2(тв)} + \text{CO}_{(г)} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{Sn}_{(тв)} + \text{CO}_{2(г)}$  при этой температуре.
9. Для реакции  
$$\text{CH}_{4(г)} + 2\text{H}_2\text{S}_{(г)} \rightleftharpoons \text{CS}_{2(г)} + 4\text{H}_{2(г)}$$
 $K_a = 2,05 \cdot 10^9$  при 25°C. Рассчитать при этой температуре  $K_p$  и  $K_c$  для реакции  
$$2\text{H}_{2(г)} + \frac{1}{2} \text{CS}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_{(г)} + \frac{1}{2} \text{CH}_{4(г)}$$
10. Для реакции  
$$\text{C}_{(тв)} + 2\text{H}_{2(г)} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(г)}$$
 $K_a$  равно 0,263 при 1000°C. Рассчитать давление в сосуде после достижения равновесия, если 0,1 моль метана помещают в сосуд объемом 2 л при этой температуре.

## **Занятие № 11, 12**

### **Тема: Термодинамика химического равновесия.**



#### **Изучить следующие теоретические вопросы:**

Изменение термодинамических функций при протекании химических реакций. Термодинамический вывод закона действующих масс для обратимой химической реакции (уравнение изотермы-изобары Вант Гоффа). Связь максимальной работы химической реакции с различными термодинамическими функциями. Расчёт константы равновесия из термодинамических потенциалов. Термодинамическая устойчивость химических соединений.

Зависимость константы равновесия от температуры (уравнения изобары и изохоры химической реакции в дифференциальной и интегральной форме).



#### **Литература**

1. В.И.Горшков, И.А.Кузнецов. *Основы физической химии*. М. Бином – 2006. Гл.4. § 2.
2. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. *Физическая химия*. М.Высшая школа–2001. Гл.III. §1– 3, 7.
3. В.А.Киреев. *Краткий курс физической химии*. М. Химия – 1978. Гл. VIII. § 94 – 96, 100 – 106.
4. Л.І.Каданер. *Фізична і колоїдна хімія*. К. Вища школа – 1971. Гл.ІІ. § 14 – 18.
5. С.А.Балезин, Б.В.Ерофеев, Н.И.Подобаев. *Основы физической и коллоидной химии*. М. Просвещение – 1975. Гл. III. § 4 – 5.

#### **? Вопросы для самоконтроля:**

1. Как изменяется величина максимальной работы химической реакции по мере приближения её к состоянию равновесия? Каким уравнением выражается это изменение?
2. С помощью каких справочных данных можно теоретически вычислить константу равновесия химической реакции при стандартных условиях?
3. Как связана стандартная энергия Гиббса химической реакции с её константой равновесия?
4. Из какого уравнения следует, что при отрицательных значениях  $\Delta G^\circ$  реакции константа равновесия должна быть больше единицы? При каких значениях  $\Delta G^\circ$   $K < 1$  и  $K = 1$ ?
5. Как, используя лишь справочные данные, вычислить константу равновесия химической реакции при любой температуре?
6. Как влияет изменение температуры на константу равновесия? Есть ли в этом случае аналогия с температурной зависимостью константы скорости химической реакции?
7. Как изменяется при повышении температуры константа равновесия экзотермической и эндотермической реакции?
8. Объясните принцип Ле-Шателье в отношении влияния температуры на равновесие, используя уравнения изобары и изохоры химической реакции.
9. Согласно принципу Ле-Шателье влияние температуры на равновесие определяется знаком и величиной теплового эффекта процесса. Объясните, почему влияние температуры определяется энтальпией процесса, а не энтропийным членом  $T\Delta S$ , хотя повышение температуры соответствует увеличению как самого члена  $T\Delta S$ , так и в большинстве случаев энтропии системы.
10. Докажите, что с изменениями изобарного потенциала и энтропии можно поступать как с изменениями энтальпии при всех видах расчетов по закону Гесса.
11. Как можно получить соединения термодинамически неустойчивые? Приведите способы получения и несколько примеров.

### Решить задачи:

1. Рассчитайте константы равновесия гипотетических реакций, для которых  $\Delta G^\circ = 1000, 100, 10, -10, -100, -1000$  кДж/моль. Как изменяется константа равновесия при изменении знака стандартной энергии Гиббса? Как изменяется константа равновесия при изменении  $\Delta G^\circ$  в 10 раз? Как изменяется константа равновесия при изменении  $\Delta G^\circ$  на 10, 100 или 1000 кДж/моль? При каких значениях  $\Delta G^\circ$  можно считать, что реакция проходит полностью или не протекает совсем?
2. Вычислите константу равновесия реакции  $\text{NO}_2 + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{SO}_3$  при 25°C и нормальном атмосферном давлении, используя данные таблицы стандартных термодинамических величин.
3. Выразите константу равновесия реакции  $K$ , изменение изобарного потенциала  $\Delta G^\circ$ , изменение энтальпии  $\Delta H^\circ$  и энтропии  $\Delta S^\circ$  реакции  $\text{CO}_{2(\text{газ})} + \text{C}_{(\text{тв})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{газ})}$  через те же характеристики реакций  $2\text{C}_{(\text{тв})} + \text{O}_{2(\text{газ})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{газ})}$  и  $2\text{CO}_{(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{2(\text{газ})}$ . Рассчитайте для всех реакций соответствующие значения при 298 К.
4. Для реакции  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  константа равновесия при 893 К  $K_{p,893} = 7,3 \cdot 10^{-6}$  и при 973 К  $K_{p,973} = 2,16 \cdot 10^{-6}$ . Определите тепловой эффект реакции на этом температурном интервале и константу равновесия при температуре 933 К.
5. Стандартный тепловой эффект реакции  $\text{CO}_{(\text{газ})} + \text{SO}_{3(\text{газ})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{газ})} + \text{SO}_{2(\text{газ})}$  равен -184,8 кДж/моль, а стандартное изменение энтропии равно 8,18 Дж/моль·К. Полагая, что энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры, вычислите константу равновесия при температурах 298 и 400 К. Вычислите константу равновесия реакции при данных условиях с учетом зависимости  $\Delta H$  и  $\Delta S$  от температуры, полагая, что теплоемкости реагирующих веществ постоянны.
6. Для реакции  $\text{N}_{2(\text{газ})} + 3\text{H}_{2(\text{газ})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{газ})}$   $K_a = 1,64 \cdot 10^{-4}$  при 400°C. Рассчитать а)  $\Delta G^\circ$  и б)  $\Delta G$ , если давления азота и водорода поддерживаются равными соответственно 10 и 30 атм, а аммиак удаляется из реакционной смеси при парциальном давлении 3 атм. Протекает ли реакция самопроизвольно в условиях а) и б)?
7. Константа равновесия реакции  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  при температуре 420 °C равна 50. Будет ли происходить образование йодоводорода в газовой смеси, состоящей из водорода, йода и йодоводорода, если начальные концентрации этих веществ имеют следующие значения:  
а)  $[\text{H}_2] = 2$  моль/л,  $[\text{I}_2] = 5$  моль/л,  $[\text{HI}] = 10$  моль/л;  
б)  $[\text{H}_2] = 1,5$  моль/л,  $[\text{I}_2] = 0,25$  моль/л,  $[\text{HI}] = 5$  моль/л;  
в)  $[\text{H}_2] = 1$  моль/л,  $[\text{I}_2] = 2$  моль/л,  $[\text{HI}] = 10$  моль/л.
8. Рассчитайте на основании справочных данных термодинамические характеристики процесса диссоциации карбоната кальция на оксид кальция и углекислый газ при стандартной температуре. Рассчитайте давление углекислого газа над карбонатом кальция при стандартной температуре и 500°C. Какова температура, при которой давление углекислого газа над карбонатом кальция составит 101325 Па? Определите температуру, при которой давление над карбонатом кальция увеличится в 10 раз. Чему равна температура, при которой давление диоксида углерода над карбонатом кальция равно его парциальному давлению в воздухе (3 кПа)
9. 10 г карбоната кальция помещают в сосуд емкостью 1 л и нагревают до 800°C. Сколько граммов неразложившегося  $\text{CaCO}_3$  останется? Какое количество неразложившегося карбоната останется, если первоначально его будет 20 г?
10. Что является более сильным окислителем – хлор или кислород в системе, состоящей из газообразных кислорода, хлора, хлороводорода и воды, при комнатной температуре и 1000 К? Вычислите температуру, при которой окислительные свойства хлора и кислорода в данной системе одинаковы

### **Занятие № 13**

#### **Контрольная работа «Химическое равновесие».**

## Самостоятельная работа студента (15 часов)

### Тема: Термодинамика фазового равновесия.



#### Изучить следующие теоретические вопросы:

Основные понятия. Фазы, компоненты, степени свободы. Условие равновесия компонента в двух фазах гетерогенной системы. Правило фаз Гиббса. Однокомпонентные системы. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса. Правило Трютонна. Диаграмма состояния воды. Диаграмма состояния серы. Моно- и энантиотропные фазовые переходы. Двухкомпонентные системы. Нерастворимые друг в друге твердые компоненты. Эвтектика. Системы с конгруэнтно и инконгруэнтно плавящимися химическими соединениями. Системы, образующие твердые растворы замещения. Твердые растворы внедрения. Диаграммы «состав – свойство». Методы построения диаграмм плавкости двухкомпонентной системы.



#### Литература

1. В.И.Горшков, И.А.Кузнецов. *Основы физической химии*. М. Бином – 2006. Гл.4. § 1.
2. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. *Физическая химия*. М.Высшая школа – 2001. Гл.V. §1– 9.
3. В.А.Киреев. *Краткий курс физической химии*. М. Химия – 1978. Гл. VIII. § 88 – 91, Глава X. §131 – 134, 136.
4. Л.І.Каданер. *Фізична і колоїдна хімія*. К. Вища школа – 1971. Гл.III. § 1 – 4.
5. С.А.Балезин, Б.В.Ерофеев, Н.И.Подобаев. *Основы физической и коллоидной химии*. М. Просвещение – 1975. Гл. III. § 6 – 7.

#### ? Вопросы для самоконтроля:

1. Укажите условия, при которых справедливы формулы, выражающие правило фаз Гиббса:  
 $C = K - \Phi + n$   
 $C = K - \Phi + 2$   
 $C = K - \Phi + 1$
2. Определите максимально возможное число тройных точек для систем, состоящих из а) двух кристаллических фаз, жидкости и газа; б) 5 кристаллических фаз, жидкости, газа.
3. Вычислите число степеней свободы в равновесной системе  $2\text{H}_2\text{O}_{(г)} \rightleftharpoons 2\text{H}_2_{(г)} + \text{O}_{2(г)}$  при  $T > 1200 \text{ K}$  в том случае, если система получена: а) диссоциацией воды; б) из смеси водорода и кислорода, взятых в мольном соотношении 2:1; в) смешением произвольных количеств всех трех веществ.
4. В чем состоит отличие тройной точки воды от температуры замерзания?
5. Тройная точка йода соответствует температуре  $116^\circ\text{C}$  и давлению  $11970 \text{ Па}$ . Как получить жидкий йод?
6. В чем заключается разница между энантиотропными и монотропными фазовыми переходами. Поясните на примере фазовых диаграмм серы и фосфора.
7. Пользуясь формулой  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  и считая, что константа равновесия процесса испарения воды представляет собой давление пара воды  $K = p_{\text{H}_2\text{O}}$  вычислите  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  процесса испарения воды.
8. Для каких фазовых переходов применимо уравнение Клапейрона?
9. В чем состоит физический смысл правила Трютонна? Для каких жидкостей оно не выполняется?
10. Что такое жидкая и твердая эвтектика?
11. Фазовая диаграмма для системы Mg – Cu при постоянном давлении показывает, что образуются два химических соединения –  $\text{MgCu}_2$  с температурой плавления  $800^\circ\text{C}$  и  $\text{Mg}_2\text{Cu}$  с точкой плавления  $580^\circ\text{C}$ . Медь плавится при  $1085^\circ\text{C}$ , а магний – при  $648^\circ\text{C}$ . Диаграмма имеет три эвтектики с содержанием Mg по весу 9,4 % ( $680^\circ\text{C}$ ), 34 % ( $560^\circ\text{C}$ ) и 65 % ( $380^\circ\text{C}$ ). Постройте по этим данным фазовую диаграмму. Найдите число степеней свободы во всех областях диаграммы.

#### **Контрольная работа «Фазовое равновесие».**

## Занятие № 14, 15

### Тема: Химическая кинетика (формальная кинетика)



#### Изучить следующие теоретические вопросы:

Задачи и методы исследования в химической кинетике. Стадийность химического процесса, механизм химической реакции. Простые и сложные реакции. Скорость гомогенной химической реакции, истинная и средняя, её зависимость от концентрации реагирующих веществ. Закон действующих масс. Константа скорости химической реакции. Кинетическая классификация химических реакций; порядок и молекулярность. Кинетические уравнения. Кинетика простых реакций первого, второго, n-го порядков. Экспериментальные методы определения порядка реакции и константы скорости реакции.

Сложные реакции, их виды. Формальная кинетика параллельных, последовательных обратимых реакций.



#### Литература

1. В.И.Горшков, И.А.Кузнецов. *Основы физической химии*. М. Бином – 2006. Гл.6. § 1.
2. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. *Физическая химия*. М.Высшая школа–2001. Гл.VIII. §1– 4. Глава IX. §1 – 4. Глава X. §1 – 4, б.
3. В.А.Киреев. *Краткий курс физической химии*. М. Химия – 1978. Гл. XIV. § 190 – 197.
4. Л.І.Каданер. *Фізична і колоїдна хімія*. К. Вища школа – 1971. Гл.VI. § 1 – 7.
5. С.А.Балезин, Б.В.Ерофеев, Н.И.Подобаев. *Основы физической и коллоидной химии*. М. Просвещение – 1975. Гл. X. § 1 – 9, 13.

#### ? Вопросы для самоконтроля:

1. В каких единицах измеряется скорость химической реакции; может ли она быть отрицательной? Что означает знак “плюс-минус” в выражении для скорости химической реакции?
2. Назовите в порядке понижения значимости факторы, влияющие на скорость химической реакции; на константу скорости химической реакции.
3. В чём отличие истинной и средней скорости химической реакции? Почему о скорости химической реакции имеет смысл говорить только для данного момента времени?
4. Как формулируется основной постулат химической кинетики? В чём состоит физический смысл константы скорости химической реакции, в каких единицах она измеряется?
5. Перечислите способы, которыми можно увеличить и уменьшить скорость химической реакции.
6. Что понимают под общим порядком реакции и порядком по отдельному веществу?
7. Может ли порядок реакции быть нулевым, дробным, отрицательным? Может ли изменяться порядок в процессе реакции?
8. Дайте характеристику и приведите примеры реакций первого, второго и третьего порядка, запишите для них кинетические уравнения.
9. Поясните термин “молекулярность химической реакции”. Может ли молекулярность быть больше или меньше порядка реакции? Для каких реакций порядок и молекулярность всегда совпадают?
10. Какие экспериментальные данные необходимы для определения порядка реакции; константы скорости реакции?
11. Какие существуют виды сложных реакций? Какой принцип положен в основу изучения кинетики сложных реакций? Что такое лимитирующая стадия сложной химической реакции?
12. В чём состоят термодинамические и кинетические особенности сопряжённых реакций?

**Решить задачи:**

1. Реакция идёт по уравнению  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ . При  $508^\circ\text{C}$  константа скорости этой реакции равна  $0,16 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$ . Вычислите начальную скорость реакции, если исходные концентрации реагирующих веществ были:  $[\text{H}_2] = 0,04 \text{ моль/л}$ ,  $[\text{I}_2] = 0,05 \text{ моль/л}$ . Чему будет равна скорость этой реакции, когда концентрация водорода понизится до  $0,03 \text{ моль/л}$ ?
2. Константа скорости радиоактивного распада  $\text{Ra}$  равна  $3,79 \cdot 10^{-3} \text{ (сек}^{-1}\text{)}$ . Определите период полураспада и время, за которое радий распадётся на 90 %.
3. Период полураспада радиоактивного  $^{14}\text{C}$  равен 5600 лет. В останках мамонта содержание  $^{14}\text{C}$  составило  $1/32$  от исходного. Определите когда жил мамонт.
4. Константа скорости разложения пенициллина при  $293 \text{ K}$  составляет  $3,12 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$ . Рассчитайте срок хранения (время, за которое разложится 10 % действующего вещества) таблеток при данной температуре.
5. Константа скорости бимолекулярной реакции омыления этилацетата щелочью равна  $2,38 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$  при  $10^\circ\text{C}$ . Определите время, необходимое для омыления 90 % эфира, если смешать 1 л  $0,05 \text{ н}$  раствора эфира с а) 1 л  $0,05 \text{ н}$  раствора  $\text{NaOH}$ ; б) 1 л  $0,1 \text{ н}$  раствора  $\text{NaOH}$ .
6. Сколько времени необходимо для того, чтобы реакция второго порядка прошла на 60 %, если за 20 мин она проходит на 30 %? Начальные концентрации реагирующих веществ одинаковы и составляют  $2,0 \text{ моль/л}$ .
7. Реакция превращения цианата аммония в мочевины в водном растворе проходит по схеме  $\text{NH}_4\text{CNO} \rightarrow (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . При изучении зависимости периода полупревращения от начальной концентрации были получены такие данные:

$\text{C}_0$ , моль/л	0,05	0,1	0,2
$t_{1/2}$ , мин	2321,8	1170	580

Определите порядок реакции и константу скорости.

8. Определите порядок реакции и среднее значение константы скорости реакции гидролиза уксусно-метилового эфира, если для нейтрализации равных частей реагирующей смеси израсходовано следующее количество  $0,05 \text{ н}$  раствора  $\text{NaOH}$ :

Время, мин	0	30	60	120	$\infty$
Количество $\text{NaOH}$ , мл	12,7	13,81	14,73	16,31	20,22

9. Реакция сульфирования бензола оксидом серы (VI), проводимая в нитробензоле, изучалась следующим образом. Вначале поддерживалась постоянная концентрация оксида серы (VI) и определялось, как изменяется со временем содержание бензола в смеси, а затем поддерживалась постоянная концентрация бензола, и оценивалось время уменьшения в два раза концентрации оксида серы (VI). Полученные результаты приведены в таблицах. Вывести кинетическое уравнение реакции сульфирования бензола.

$$C(\text{SO}_3) = \text{const}$$

Время, с	0	10	20	30	40	50	70
$C(\text{C}_6\text{H}_6)$ , усл.един	100	70	49	35	24,5	17,2	8,4

$$C(\text{C}_6\text{H}_6) = \text{const}$$

$C(\text{SO}_3)$ , усл.един	600	400	300	200	100	70
$t_{1/2}$ , с	50	75.5	100	149	300	430

10. Две параллельные реакции первого порядка протекают по схеме  $\text{A} \rightarrow \text{B} (k_1)$ ;  $\text{A} \rightarrow \text{C} (k_2)$  и характеризуются следующими данными: выход вещества  $\text{C}$  в конце реакции составляет 63 %, а время половинного превращения  $\text{A}$  равно 19 мин. Найдите значения констант скорости  $k_1$  и  $k_2$ .
11. Раствор вещества  $\text{A}$  смешивается с равным объемом вещества  $\text{B}$ , содержащим такое же число молей. Происходит реакция  $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ . Через 1 час прореагировало 75 %  $\text{A}$ . Сколько  $\text{A}$  останется в растворе через 2 часа, если реакция имеет а) первый порядок по  $\text{A}$  и нулевой по  $\text{B}$ ; б) первый порядок по  $\text{A}$  и  $\text{B}$ ; в) нулевой порядок по  $\text{A}$  и  $\text{B}$ .

## Занятие № 16, 17

### Тема: Химическая кинетика (теории кинетики)



#### Изучить следующие теоретические вопросы:

Зависимость скорости химической реакции от температуры. Температурный коэффициент, правило Вант-Гоффа. Уравнение Аррениуса. Энергия активации, методы ее определения, энергетическая диаграмма реакции. Понятие о современных теориях в химической кинетике – теории активных соударений и теории переходного состояния (активированного комплекса).

Особенности кинетики гетерогенных реакций. Стадийность, диффузионная и кинетическая область реакции.

Катализ. Особенности и классификация каталитических процессов. Гомогенный катализ, теория промежуточных продуктов в гомогенном катализе. Кислотно-основный катализ. Гетерогенный катализ, теории гетерогенного катализа. Промотирование и отравление катализаторов. Важнейшие технологические каталитические процессы. Особенности ферментативного катализа и его роль в живой природе.

Реакции с нетермическим характером активации. Цепные реакции с неразветвленными и разветвленными цепями. Фотохимические реакции. Закон Штарка-Эйнштейна, квантовый выход.



#### Литература

1. В.И.Горшков, И.А.Кузнецов. *Основы физической химии*. М. Бином – 2006. Гл.6. § 2 – 9.
2. А.Г.Стромберг, Д.П.Семченко. *Физическая химия*. М.Высшая школа–2001. Глава IX. §6 – 7. Глава XI. §1 – 4. Глава XII. §1 – 4. Глава XIII. §1 – 3. Глава XV. §1,2, 6, 7. Глава XVI.
3. В.А.Киреев. *Краткий курс физической химии*. М. Химия – 1978. Гл. XIV. § 198 – 208.
4. Л.І.Каданер. *Фізична і колоїдна хімія*. К. Вища школа – 1971. Гл.VI. § 8 – 22.
5. С.А.Балезин, Б.В.Ерофеев, Н.И.Подобаев. *Основы физической и коллоидной химии*. М. Просвещение – 1975. Гл. X. § 10 – 12,14 – 17.

#### ? Вопросы для самоконтроля:

1. Почему скорость химического взаимодействия сильно возрастает с повышением температуры: а) из-за повышения средней кинетической энергии молекул; б) из-за увеличения доли активных молекул; в) из-за увеличения числа столкновений?
2. Используя выводы кинетической теории газов, покажите, что скорость химической реакции должна возрастать с ростом температуры. Скорость каких реакций (экзотермических, эндотермических) увеличивается с повышением температуры?
3. Всякое ли столкновение молекул реагирующих веществ приводит к их химическому превращению? Чем отличаются активные молекулы от остальных? Какие возможны источники активации молекул?
4. Что такое энергия активации химической реакции? Зависит ли доля активных молекул в системе от величины энергии активации? Как влияет величина энергии активации на скорость реакции? Какова трактовка энергии активации в рамках теории активированного комплекса и теории активных соударений?
5. Сравните между собой правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса. Какое выражение точнее даёт зависимость скорости химической реакции от температуры? Почему? В каких случаях правило Вант-Гоффа не выполняется?
6. Каким образом может быть определен предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса? Какова его трактовка в рамках теории активированного комплекса и теории активных соударений?

7. Каким образом необходимо провести эксперимент, чтобы из его данных можно было определить величину энергии активации?
8. Что такое катализ, какие вещества называются катализаторами? За счёт чего происходит увеличение скорости реакции при использовании катализаторов? Каким образом катализатор влияет на энергию активации химической реакции? Почему катализатор не влияет на тепловой эффект реакции и не смещает химического равновесия?
9. Проведите сравнение гомогенного, гетерогенного, ферментативного катализа (механизм; состояние разработки теории; эффективность; распространённость в природе и технике).
10. Что такое отрицательный катализ? Приведите примеры веществ, которые относятся к отрицательным катализаторам. Существует ли разница между понятиями “отрицательный катализатор”, “ингибитор” и “каталитический яд”? Если есть, то в чём она заключается?
11. Опишите механизм цепных реакций с разветвлённой и неразветвлённой цепью. Как ход цепных реакций зависит от объёма реакционного сосуда?
12. Что такое квантовый выход фотохимической реакции? Какие значения он может принимать? Если квантовый выход отличается от единицы, о чём это свидетельствует?
13. В какой форме закон действия масс применим для гетерогенных реакций?

### Решить задачи:

1. При 150°C химическая реакция заканчивается за 16 мин. Принимая температурный коэффициент скорости реакции равным 2,5, рассчитайте, через сколько минут закончилась бы эта реакция при 200 °С и при 80 °С.
2. На сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 90 раз, если ее температурный коэффициент равен 2,7.
3. Определите температурный коэффициент скорости реакции, если при понижении температуры на 45°C реакция замедлилась в 25 раз.
4. Рассчитайте, какова энергия активации реакций, протекающих при обычных температурах (300 К) и имеющих температурный коэффициент, равный 1; 2; 3; 4.
5. Вычислите энергию активации, предэкспоненциальный множитель и константу скорости реакции
 
$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$$
 при 303 К, если константы скорости этой реакции при 288 и 313 К соответственно равны  $3,1 \cdot 10^{-4}$  и  $8,15 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ .
6. Энергия активации реакции разложения йодоводорода  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  в газовой фазе при 800 К равна 190 кДж/моль. В присутствии платины она снижается до 60 кДж/моль. Определите, во сколько раз скорость реакции в присутствии катализатора выше скорости некаталитического разложения йодоводорода.
7. Энергия активации денатурации вируса гриппа составляет 630 кДж/моль. Период полураспада вируса при 30°C составляет 5 часов. Рассчитайте период полураспада при температурах 36,6°C и 38°C. Рассчитайте при указанных температурах время, за которое произойдет распад 90 %, 99 %, 99,9 % вирусов, если считать что реакция денатурации вируса подчиняется кинетическим закономерностям реакций первого порядка.
8. Для реакции омыления этилформиата гидроксидом натрия при температурах 283 и 318 К значения констант скорости составляли соответственно 2,307 и 21,65 л·моль<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>. Рассчитайте время, на протяжении которого омыляется 30 % эфира при 300 К, если начальные концентрации эфира и гидроксида одинаковы и равны 0,06 моль/л.
9. Разность энергий активаций двух параллельных реакций равна 8 кДж/моль. При 400 К выход вещества В составляет 25 %. Каким (в процентах) окажется выход этого вещества при 500 К?

## **Занятие № 18**

### **Контрольная работа «Химическая кинетика».**



# Лабораторная работа № 1

## Определение теплоты растворения соли

**Цель работы:** 1. Ознакомиться с калориметрическим методом измерения тепловых эффектов. 2. Определить теплоту растворения соли. 3. Определить теплоту образования кристаллогидрата из безводной соли.

### Приборы и оборудование

Толстостенный стеклянный сосуд; стакан на 0,5 л; мешалка; 3 ампулы для соли; термометр Бекмана; часы или секундомер; теххимические весы; фарфоровая ступка с пестиком; мерный цилиндр на 0,5 л; сухой KCl;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; безводный  $\text{CuSO}_4$ .

### Теоретическое введение

Химические реакции, как правило, протекают с поглощением или выделением энергии – тепловой, электрической, световой и др. Иногда в процессе реакции энергия проявляется сразу в нескольких формах (например, реакции горения сопровождаются одновременно выделением тепла и света). Чаще всего химические реакции сопровождаются тепловыми эффектами, которые изучаются в разделе физической химии, называемом **термохимией**.

Одним из основных понятий термохимии является понятие **теплого эффекта химической реакции**:

*Тепловым эффектом химической реакции называется теплота, которая выделяется или поглощается в результате реакции при соблюдении следующих условий:*

- не совершается никакой работы, кроме работы расширения газов;
- объем или давление сохраняются постоянными;
- температура исходных веществ и продуктов реакции одинакова.

При соблюдении этих условий тепловой эффект каждой реакции будет представлять собой воспроизводимую постоянную величину. Необходимым условием воспроизводимости теплового эффекта является отсутствие полезной работы (т.е. любых видов работы, кроме работы расширения газов). В соответствии с **первым законом термодинамики**:

*В любом процессе изменение внутренней энергии системы  $\Delta U$  равно разности между количеством сообщенной системе теплоты  $q$  и количеством работы  $A$ , совершенной системой.*

$$\boxed{\Delta U = q - A} \quad (1)$$

В том случае, если полезная работа не совершается ( $A' = 0$ ), то вся химическая энергия в процессе реакции преобразуется в теплоту. Если запас энергии продуктов реакции меньше, чем запас энергии исходных веществ, избыточная энергия выделяется в виде теплоты – реакция экзотермическая. Если же большим запасом энергии обладают продукты реакции, процесс протекает с поглощением теплоты – реакция эндотермическая. Если же провести реакцию особым образом, то можно превратить химическую энергию не в теплоту, а в работу (например, при проведении окислительно-восстановительной реакции в гальваническом элементе получаем электрическую работу). При этом  $A' \neq 0$ , количество выделяемой теплоты будет меньше, а в случае полного превращения химической энергии в работу  $q = 0$ .

Тепловой эффект реакции принято определять при постоянстве одного из внешних факторов:  $V = \text{const}$  или  $P = \text{const}$ . При постоянном объеме работа расширения газа  $A = 0$  и тепловой эффект равен изменению внутренней энергии в процессе реакции:  $q_v = \Delta U$ , при постоянном давлении тепловой эффект равен изменению энтальпии:  $q_p = \Delta H$ . Химические реакции чаще проводятся при постоянном давлении, поэтому в термодимических расчетах в основном используют именно тепловые эффекты при постоянном давлении  $\Delta H$ . Положительной принято считать ту теплоту, которая поглощается в процессе реакции, то есть для эндотермических реакций  $\Delta H > 0$ , для экзотермических реакций  $\Delta H < 0$ .

Основным законом термодимии является **закон Гесса**:

***Тепловой эффект химической реакции определяется только природой исходных веществ и продуктов реакции, но не зависит от способа химического превращения, то есть числа и вида промежуточных химических реакций.***

Закон Гесса дает возможность, пользуясь термодимическими уравнениями, вычислять тепловые эффекты реакций в тех случаях, когда измерить их непосредственно или трудно, или невозможно вовсе. Так, закон Гесса может быть использован для определения теплового эффекта образования кристаллогидрата из безводной соли. Измерить экспериментально эту теплоту весьма сложно – реакция идет быстро только вначале, пока не прореагируют с водой поверхностные слои соли, затем реакция сильно замедляется; также процесс осложняется растворением вещества в воде.

Растворение солей представляет собой сложное физико-химическое явление, при котором протекает одновременно два процесса:

- разрушение кристаллической решетки и диссоциация на ионы – эндотермический процесс, который сопровождается поглощением теплоты в количестве  $\Delta H_1$ ;
- гидратация (сольватация) образовавшихся ионов, процесс экзотермический с выделением теплоты  $\Delta H_2$ .

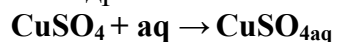
Теплота растворения в целом равна алгебраической сумме тепловых эффектов этих двух процессов:

$$\Delta H_{\text{раств}} = \Delta H_1 + \Delta H_2$$

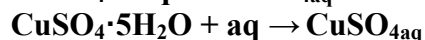
В зависимости от прочности кристаллической решетки и степени гидратации ионов преобладает тот или иной процесс, и растворение соли в целом протекает с выделением или поглощением тепла. Теплота растворения вещества меняется при увеличении количества растворителя, приходящегося на 1 моль растворяемого вещества, так как изменяется степень гидратации. Если же на 1 моль вещества приходится более 300 моль растворителя, то дальнейшее разбавление практически не изменяет теплоты растворения.

***Теплотой растворения называется теплота, выделяющаяся или поглощающаяся при растворении 1 моль вещества в большом (около 300 моль) количестве растворителя, причем дальнейшее прибавление растворителя не оказывает влияния на величину теплоты растворения.***

Для того чтобы определить теплоту образования кристаллогидрата из безводной соли, необходимо измерить теплоту растворения безводной соли и теплоту растворения кристаллогидрата:



$$\Delta H_{\text{безводн}} =$$



$$\Delta H_{\text{кристал}} =$$

Вычитая из первого уравнения второе (и из первой теплоты вторую), получим нужное уравнение превращения безводного сульфата меди в кристаллогидрат и тепловой эффект процесса гидратации:



$$\Delta H_{\text{гидрат}} = ?$$

$$\Delta H_{\text{гидрат}} = \Delta H_{\text{безводн}} - \Delta H_{\text{кристал}}$$

(2)

## Экспериментальная часть

### Описание прибора

Для определения теплоты растворения соли можно воспользоваться калориметром простой конструкции, изображенном на рис.1.

Калориметр состоит из толстостенного стеклянного цилиндра 1, играющего роль теплоизолирующей оболочки, стакана 2, установленного на подставку (8). Калориметр закрывается крышкой 3, имеющей три отверстия – для термометра 4, пробирки 5, в которой помещается вещество, предназначенное для растворения, и мешалки 6.

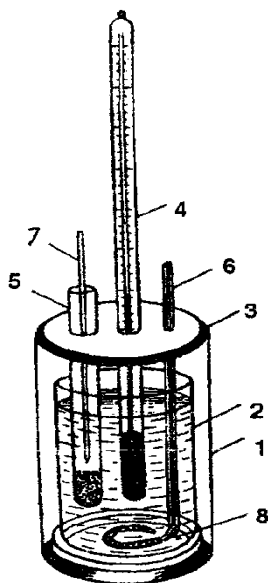


Рисунок 1

Измеряемой величиной в калориметрическом опыте является изменение температуры  $\Delta t$ , которое вызвано протеканием какой-либо химической реакции. Для большей точности в измерении  $\Delta t$  пользуются дифференциальными (разностными) термометрами Бекмана. Термометр Бекмана состоит из основного резервуара с ртутью, капилляра, расположенного на фоне шкалы большой длины (примерно 5 см на  $1^\circ\text{C}$ ) и запасного резервуара с ртутью в верхней части термометра. Также вверху термометра расположена небольшая дополнительная шкала, которая позволяет судить о том, на какой интервал измерений настроен термометр в данный момент. Наличие вверху термометра запасного резервуара позволяет изменять количество ртути в рабочей части термометра, и, тем самым, температурные интервалы измерения. Поэтому термометр Бекмана непригоден для измерения действительных температур, однако разность между двумя температурами может быть измерена с высокой степенью точности, недоступной для термометров обычной конструкции.

Особая конструкция термометра требует его настройки перед каждым опытом. Для определения теплоты растворения  $\text{KCl}$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , растворение которых происходит эндотермически, термометр необходимо настроить таким образом, чтобы при погружении его в воду комнатной температуры, в которой предстоит растворять соль, ртуть находилась в верхней части шкалы (между третьим и пятым делением). Если ртуть занимает положение выше пятого деления шкалы, это означает, что в нижнем резервуаре содержится избыточное количество ртути, и необходимо перенести этот избыток в верхний резервуар. Для этого осторожно нагревают термометр рукой или на водяной бане. При этом ртуть не только заполнит весь капилляр термометра, но и войдет в верхнюю часть запасного резервуара. После этого термометр встряхивают с тем, чтобы произошел отрыв ртутной капли в верхней части капилляра. Далее необходимо вновь проверить термометр, погрузив его в калориметр.

Если ртуть занимает положение ниже третьего деления шкалы, это означает, что в рабочей части термометра содержится недостаточное количество ртути. Для переноса недостающего количества ртути из запасного верхнего резервуара в рабочую часть поступают следующим образом:

- нагревают термометр рукой или на водяной бане так, чтобы ртуть полностью заполнила капилляр и зашла в расширение верхнего резервуара;
- резко переворачивают термометр запасным резервуаром вниз (при этом должно произойти соединение ртути из капилляра рабочей части и верхнего резервуара);
- осторожно возвращают термометр в первоначальное положение (необходимо следить, чтобы не произошло разрыва ртутного столбика);
- опускают термометр в калориметр и выдерживают там 2-3 мин. При этом будет происходить опускание ртутного столбика. О температуре, на которую настроен в

данный момент термометр, примерно можно судить по дополнительной шкале, расположенной в верхней части термометра;

– когда требуемая температура установлена, отрывают излишнюю ртуть резким толчком верхней части термометра.

При выполненной настройке термометра выполняется два опыта – по растворению KCl и CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O. Для определения теплоты растворения CuSO<sub>4</sub> термометр необходимо перенастроить таким образом, чтобы ртутный столбик находился не выше второго деления шкалы, так как растворение безводного сульфата меди сопровождается существенным экзотермическим эффектом, и температура в ходе опыта будет подниматься

### **Выполнение калориметрических измерений**

Так как целью калориметрического опыта является определение теплового эффекта реакции ΔH, а измеряемой величиной – температура, необходимо определить коэффициент пропорциональности, связывающий данные величины между собой. Этот коэффициент носит название постоянной калориметра K, и показывает, какое количество теплоты q (кДж) необходимо для нагревания калориметра со всем его содержимым (термометр, пробирка, мешалка, вода, соль) на один градус. Определить постоянную калориметра можно несколькими способами. В данной работе предлагается определение постоянной калориметра, исходя из теплового эффекта реакции растворения KCl. Известно, что теплота растворения KCl составляет ΔH = 17,57 кДж/моль. Тогда при растворении навески соли массой g, получим:

$$q = \Delta H \cdot n = \Delta H \cdot \frac{g}{M} = K \cdot \Delta t \quad (3)$$

$$\Delta H = \frac{K \cdot \Delta t \cdot M}{g} \quad (4)$$

$$K = \frac{\Delta H \cdot g}{M \cdot \Delta t} \quad (5)$$

где ΔH – молярная теплота растворения соли, кДж/моль;

n – количество вещества соли, моль;

g – навеска соли, г;

M – молярная масса соли, г/моль;

Δt – наблюдаемое изменение температуры, °С.

Точность опыта и правильность определения теплового эффекта будет, в первую очередь, определяться погрешностью в измерении Δt. Для учета теплообмена калориметра с окружающей средой и определения истинного изменения температуры весь калориметрический опыт разбивается на три периода:

1. Предварительный период
2. Главный период – собственно процесс растворения соли
3. Заключительный период

**Предварительный период.** Собирают калориметр, как показано на рис.1. Пробирку с точно взвешенной навеской соли помещают внутрь калориметра. Помешивая воду, наблюдают за температурой, которая меняется вследствие процесса теплообмена с окружающей средой. Записывают показания термометра с точностью до 0,002°С каждую минуту в течение примерно 5 мин.

**Главный период.** Когда изменения температуры становятся достаточно равномерными и небольшими, соль из пробирки высыпают в воду. В главном периоде происходит резкое изменение температуры, поэтому отсчет производится каждые 30 сек. (так как температура изменяется резко и скачками, то точность первых измерений главного периода может быть невелика – до десятых долей градуса). Для ускорения процесса раствор

перемешивают мешалкой, необходимо добиться полного растворения соли. Пустую пробирку после высыпания соли необходимо поместить вновь в калориметр.

**Заключительный период.** После того, как растворение соли закончится, ход температуры в калориметре становится вновь равномерным. В заключительном периоде, как и в предварительном, температура отмечается в течение не менее 5 мин через 1 мин.

Данные, полученные в опыте, наносят на график, где по оси абсцисс откладывают время, а по оси ординат - температуру. Примерный ход зависимости изображен на рис.2.

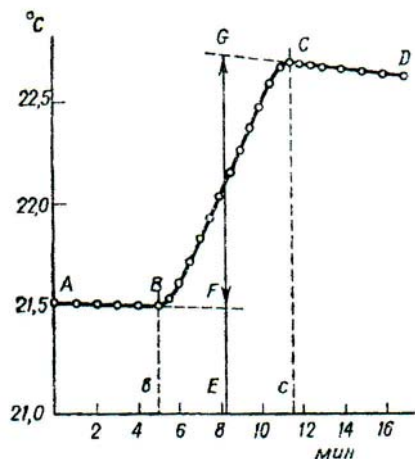


Рисунок 2  
отрезка GF и соответствует истинному изменению температуры  $\Delta t$ , вызванному растворением соли.

### Ход работы

1. Собрать калориметр по рис.1, заполнить его дистиллированной водой комнатной температуры в количестве 300 мл. Вода отмеряется мерным цилиндром с точностью до 1 мл.
2. На теххимических весах взвесить пустую пробирку, затем пробирку, в которую насыпано 7 – 8 г KCl. Для того чтобы соль легче растворялась, необходимо растереть ее до мелкодисперсного состояния в фарфоровой ступке. По разности вычислить точную навеску соли, занести результаты в таблицу 1.

Таблица 1

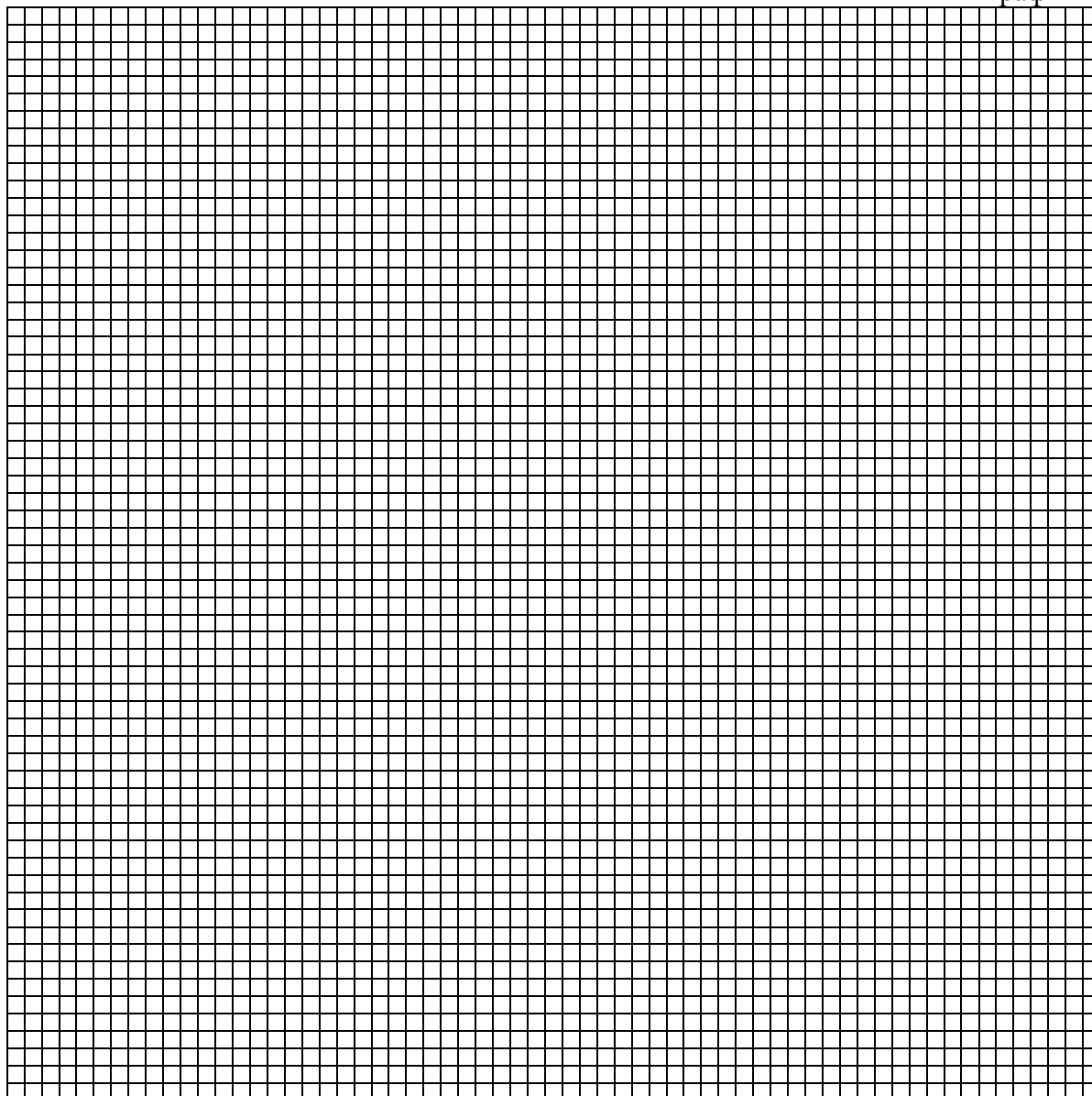
	KCl	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuSO}_4$
Масса пустой пробирки, г			
Масса пробирки с солью, г			
Масса соли г, г			

3. Произвести калориметрические измерения при растворении KCl. Так как растворение этой соли представляет собой эндотермический процесс, термометр Бекмана должен быть настроен таким образом, чтобы ртуть находилась в верхней части шкалы (в процессе опыта температура будет понижаться). Результаты отсчета температуры занести в таблицу 2.

Таблица 2

№ измерения	Время от начала опыта, мин	Температура при растворении KCl, °C	Температура при растворении $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , °C	Температура при растворении $\text{CuSO}_4$ , °C
1				
2				
3				
4				
5				
6				
7				
8				
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				
17				
18				
19				
20				

4. Построить по данным таблицы график 1 зависимости температуры от времени при растворении KCl; определить по графику истинное значение изменения температуры  $\Delta t_1$ .

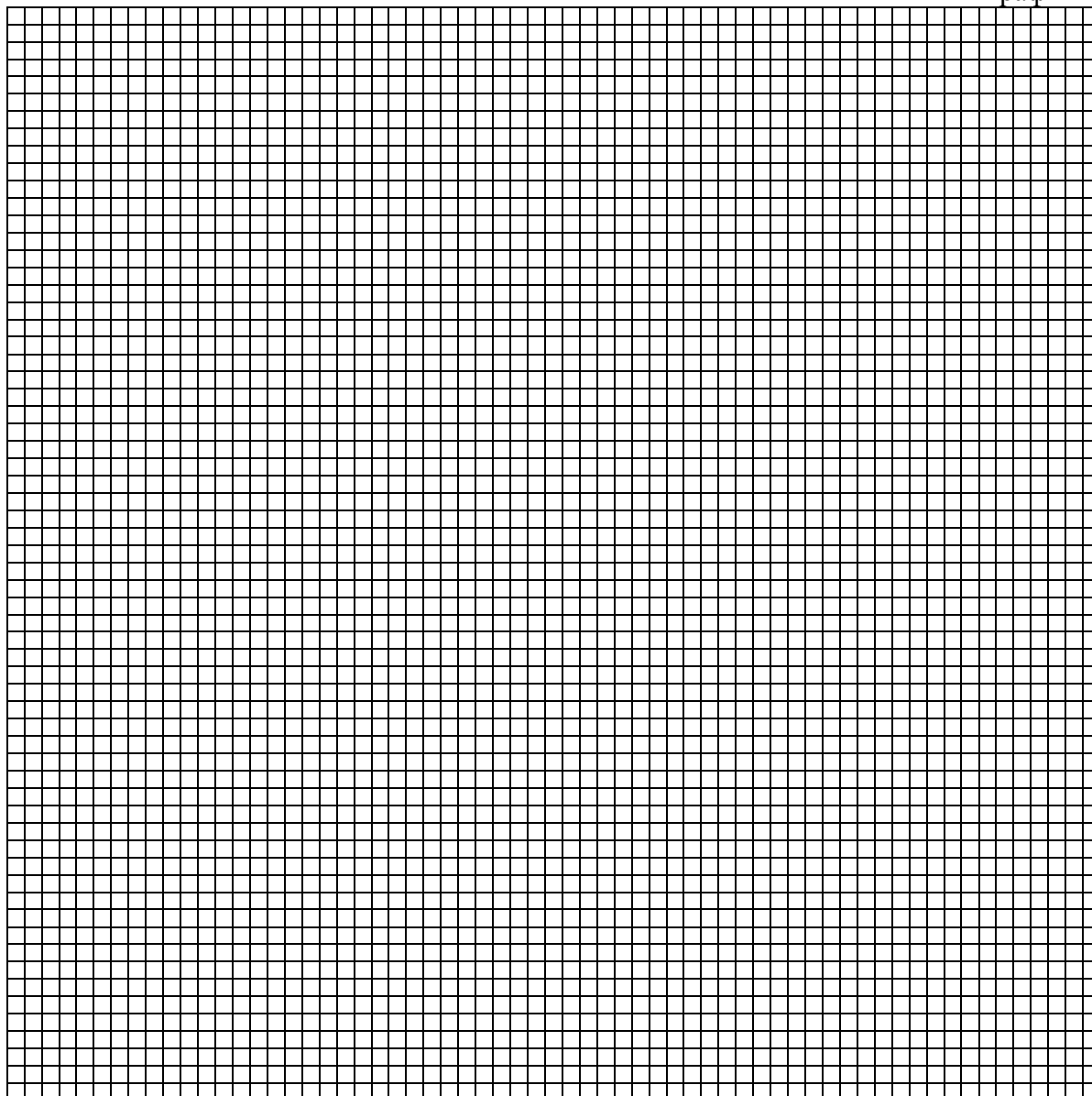


$$\Delta t_1 = \quad ^\circ\text{C}$$

5. Используя полученное значение  $\Delta t_1$ , рассчитать постоянную калориметра  $K$  по формуле (5).

$$K = \quad \text{кДж}/^\circ\text{C}$$

6. Вновь заполнить калориметр водой (300 мл), взять навеску медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (примерно 9-10 г). Занести данные в таблицу 1.
7. Произвести калориметрические измерения для медного купороса (так как данная соль, как и хлорид калия, растворяется эндотермически, опыт производится без перенастройки термометра); занести данные в таблицу 2, построить по данным график 2, определить истинное изменение температуры  $\Delta t_2$ , вызванное растворением медного купороса. Используя значение постоянной калориметра  $K$ , найденное в предыдущем опыте, рассчитать тепловой эффект растворения кристаллогидрата  $\Delta H_{\text{крист}}$  по формуле (4).



$$\Delta t_2 = \quad ^\circ\text{C}$$

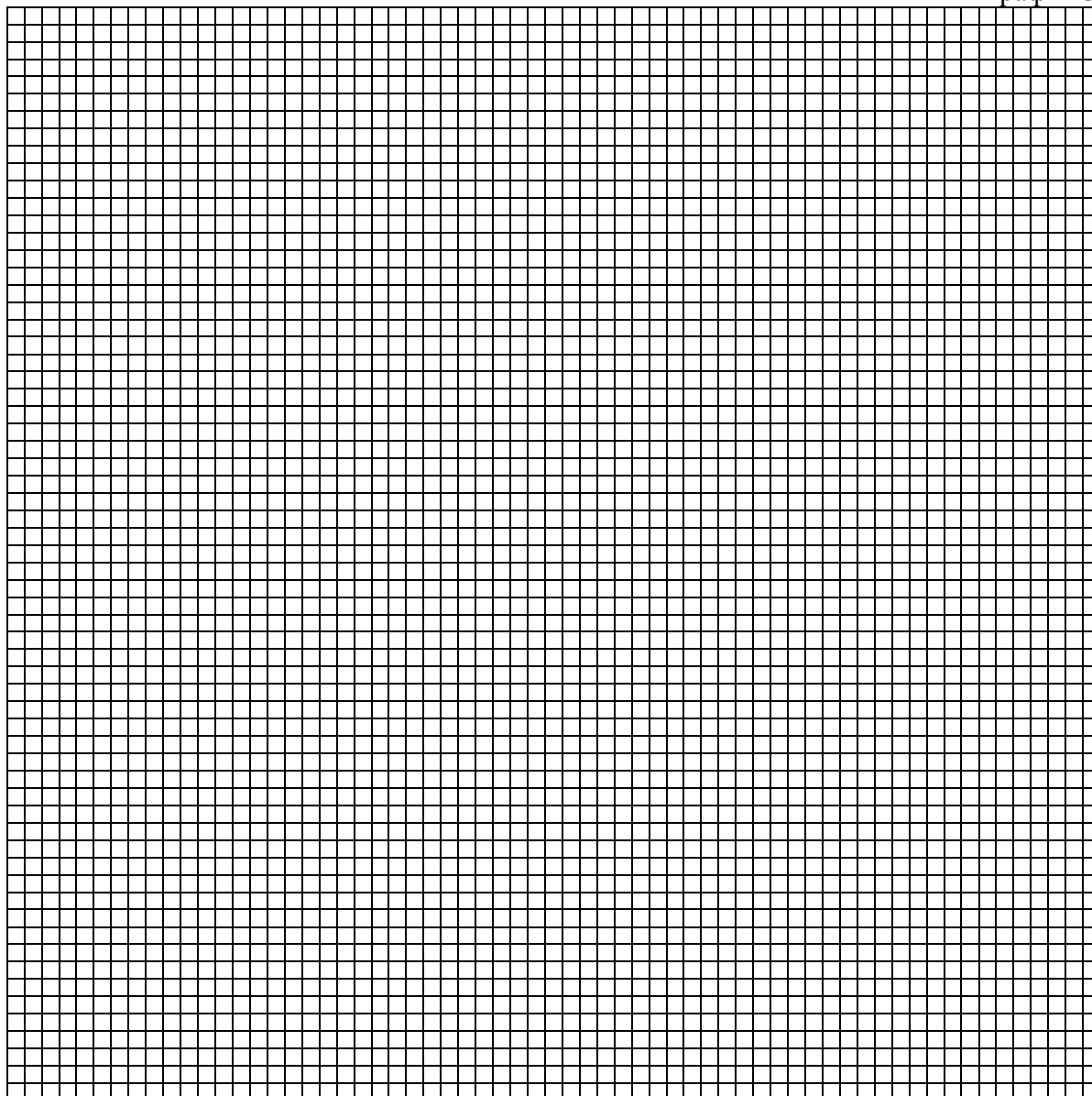
$$\Delta H_{\text{кристал}} = \quad \text{кДж/моль}$$

8. Заполнить калориметр прежним количеством воды (300 мл), взять навеску прокаленного безводного сульфата меди (6-7 г). Занести данные в таблицу 1.
9. Для калориметрических измерений при растворении  $\text{CuSO}_4$  термометр должен быть перенастроен таким образом, чтобы ртуть находилась в нижней части шкалы, так как процесс растворения безводной соли экзотермический и температура в ходе опыта будет существенно подниматься.
10. Произвести калориметрические измерения при растворении  $\text{CuSO}_4$ , данные занести в таблицу 2, по данным построить график 3. Определить  $\Delta t_3$ , рассчитать теплоту растворения безводной соли  $\Delta H_{\text{безводн}}$  по формуле (4).

$$\Delta t_3 = \quad ^\circ\text{C}$$

$$\Delta H_{\text{безводн}} = \quad \text{кДж/моль}$$





11. Рассчитать теплоту образования медного купороса из безводного сульфата меди (теплоту гидратации)  $\Delta H_{\text{гидрат}}$  по формуле (2).

$$\Delta H_{\text{гидрат}} = \quad \text{кДж/моль}$$

**Вывод:**

## Вопросы к защите работы

1. Что называется теплотой образования вещества, теплотой сгорания, теплотой растворения, тепловым эффектом химической реакции?
2. Сформулировать основной закон термохимии. В чем заключается его физический смысл? Привести примеры использования закона Гесса для определения тепловых эффектов химических реакций.
3. Сформулировать следствия из закона Гесса. Каким образом эти следствия могут быть использованы для расчета тепловых эффектов химических реакций?
4. Объяснить, почему закон Гесса является следствием первого закона термодинамики. Показать, изменению каких термодинамических функций равен тепловой эффект реакции при постоянном объеме и при постоянном давлении.
5. Какие процессы протекают при растворении соли, почему одни соли растворяются с выделением теплоты, а другие – с поглощением? Как влияет тепловой эффект растворения соли на зависимость ее растворимости от температуры? Проанализировать полученные в работе данные и объяснить знаки тепловых эффектов при растворении  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .
6. В чем заключается сущность калориметрического метода измерения теплоты растворения?
7. Описать устройство термометра Бекмана и порядок его настройки.
8. Составить план эксперимента по определению тепловых эффектов других физических и физико-химических процессов с использованием того же оборудования, что и в данной работе.

## Лабораторная работа № 2

### *Термический анализ системы нафталин-фенол*

**Цель работы:** 1. Ознакомиться с методом термического анализа на примере системы нафталин-фенол. 2. Построить кривые охлаждения для систем различного состава. 3. Построить диаграмму плавкости системы нафталин-фенол.

### Приборы и оборудование

Семь пробирок с пробками, в которые вставлены термометры со шкалой на  $100^\circ\text{C}$  и проволочные мешалки; штатив для пробирок; большая пробирка с подставкой для использования ее в качестве воздушной рубашки; стакан емкостью 500 мл; печь; аналитические весы; секундомер, нафталин; фенол.

### Теоретическое введение

При помощи метода термического анализа изучают зависимость температуры плавления, растворимости, теплоемкости и других свойств от состава системы. В основе метода термического анализа лежит исследование скорости изменения температуры системы по мере ее охлаждения или нагревания. Если при охлаждении в системе не происходит никаких изменений, сопровождающихся поглощением или выделением теплоты, то при этом ее температура плавно изменяется в соответствии с уравнением:

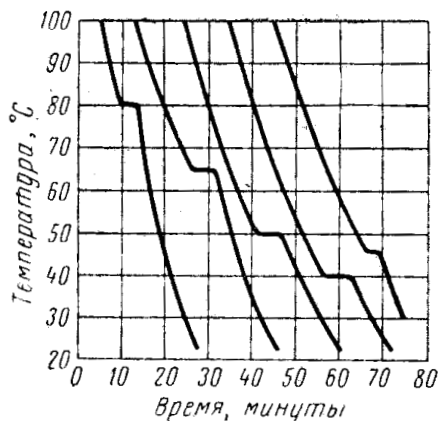
$$\boxed{\frac{\Delta t_{\text{вещ}}}{\Delta \tau} = K(t_{\text{вещ}} - t_{\text{среды}})} \quad (1)$$

где  $\frac{\Delta t_{\text{вещ}}}{\Delta \tau}$  – средняя скорость охлаждения вещества;

$t_{\text{вещ}}$  – средняя температура вещества за промежуток времени;

$K$  – коэффициент, зависящий от теплоемкости вещества, теплопроводности среды и стенок сосуда;

$t_{\text{среды}}$  – средняя температура среды.

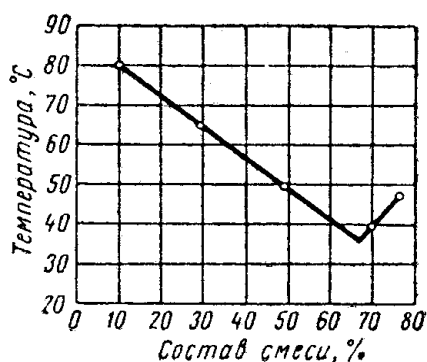


Чем больше разность температур нагретого вещества и окружающей среды, тем больше скорость охлаждения системы. Но по мере охлаждения нагретого вещества его температура приближается к температуре окружающей среды, поэтому со временем скорость охлаждения уменьшается, в результате чего кривая охлаждения несколько изгибается в сторону от оси температур (рис.1). Этот изгиб увеличивается по мере приближения температуры вещества к температуре окружающей среды. При достаточно большой разности температур вещества и окружающей среды кривую охлаждения можно считать прямой линией.

Рисунок 1  
Если при охлаждении в системе происходят изменения, протекающие с выделением теплоты, то на кривой охлаждения образуется излом (рис.1), соответствующий остановке или замедлению падения температуры вещества. Здесь температура практически не изменяется, пока не закончится превращение и не прекратится выделение теплоты. После этого снова начинается плавное охлаждение.

Построив кривую охлаждения данного вещества или смеси веществ, т.е. откладывая на оси абсцисс время, а на оси ординат – температуру, по положению излома кривой определяют температуру фазового перехода (например, температуру плавления) данного вещества или смеси определенного состава.

В результате исследования нескольких сплавов с различным процентным содержанием компонентов получают серию кривых, число которых равно числу исследуемых смесей.



Определив температуру плавления чистых веществ и их смесей различного состава, можно построить диаграмму плавкости системы, если по оси ординат откладывать температуру плавления смеси, а по оси абсцисс – состав этой смеси в процентах содержания одного из ее компонентов (рис.2).

Рисунок 2  
Появлению изломов на кривых охлаждения смеси отвечает начало кристаллизации одного из компонентов. В результате этого концентрация другого компонента в жидкой фазе непрерывно возрастает, пока не будет получена **эвтектическая смесь**. Затем начинается кристаллизация всех компонентов смеси одновременно. Если взять сразу смесь с эвтектической концентрацией компонентов, то она имеет кривую охлаждения того же типа, как и чистое вещество, т.е. с одной резкой остановкой понижения температуры на кривой охлаждения.

## Ход работы

1. В семь пробирок внести по 40 г смеси следующего состава:

Компоненты смеси	Масса вещества в пробирке, г						
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
Нафталин	40	30	25	20	15	10	0
Фенол	0	10	15	20	25	30	40

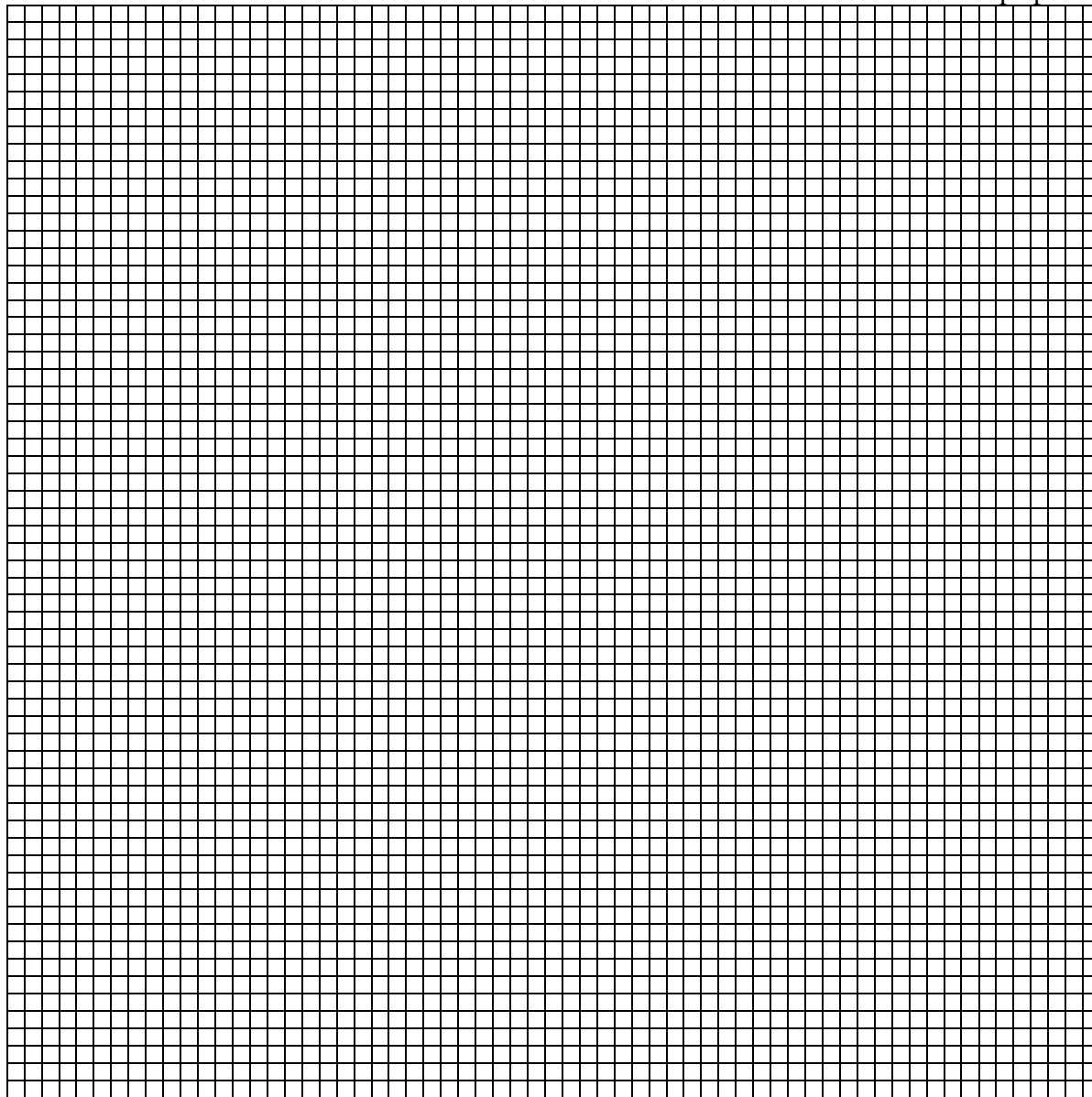
2. Рассчитать состав смесей в процентах по массе и внести данные в таблицу 2.
3. Пробирки со смесями закрыть пробками, через которые проходят термометр на 100°C и проволочная мешалка, установить в штатив.
4. В стакане емкостью 500 мл нагреть воду до кипения и опустить туда пробирку 1. Когда вещество полностью расплавится и нагреется после плавления еще на 5°C, пробирку вынуть из стакана, вытереть насухо и укрепить в воздушной рубашке.
5. Включить секундомер и записывать температуру вещества в пробирке каждые 30 сек, постоянно перемешивая содержимое пробирки мешалкой со скоростью 1 об/сек. То же самое проделать с остальными пробирками. Полученные результаты занести в таблицу 1.

Таблица 1

№ измерения	Время от начала опыта, мин	Температура смеси (°C) в пробирке						
		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								
13								
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20								

6. Построить на основании полученных результатов кривые охлаждения (график 1), откладывая на оси абсцисс время, а на оси ординат – температуру смеси. Все кривые можно построить на одном графике, нанося точки, отвечающие разному составу смеси разными цветами и смещая их относительно друг друга по оси абсцисс на 1 мин.

График 1

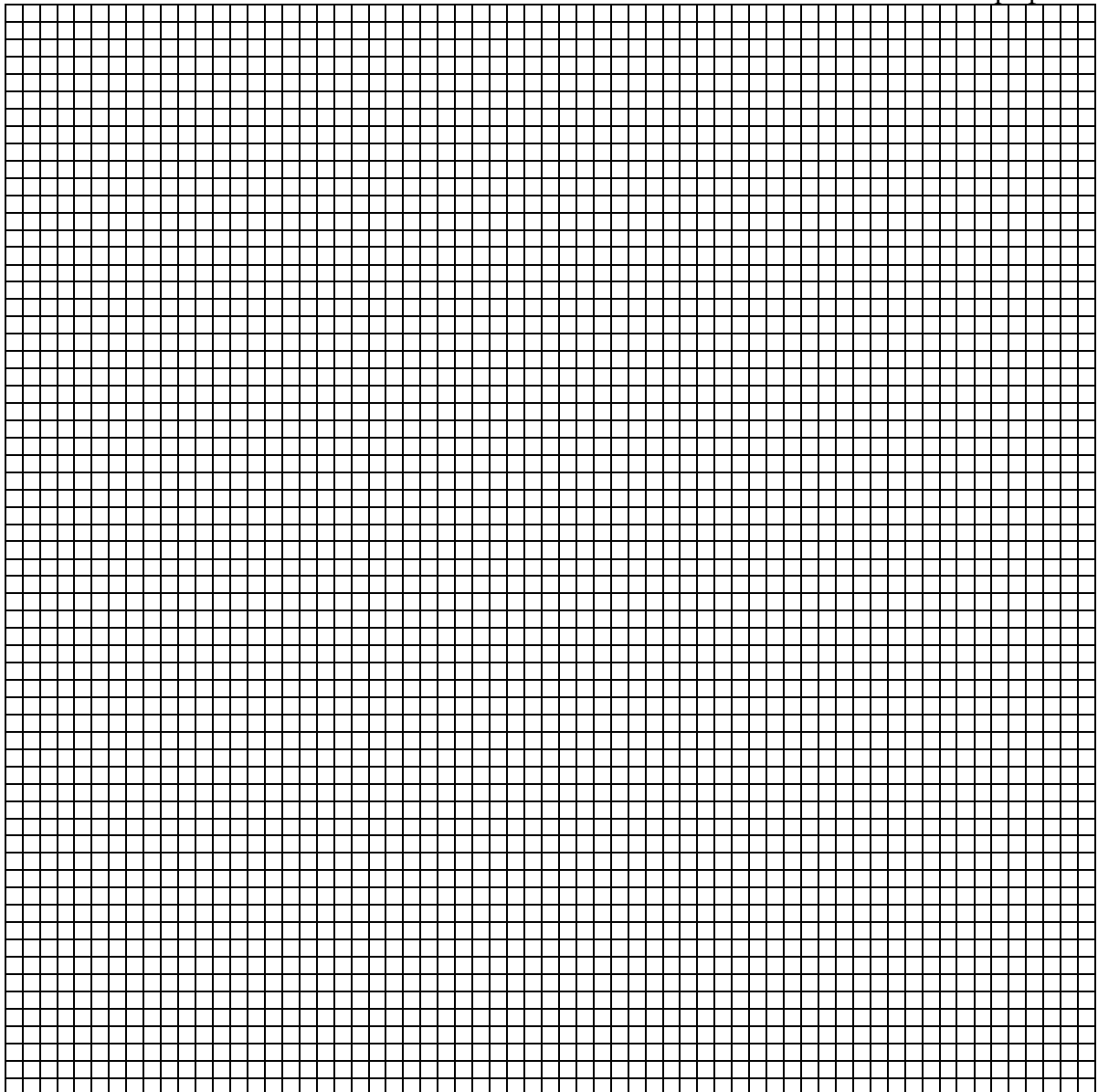


7. По изломам на кривых охлаждения определить температуру начала кристаллизации смесей и температуру отвердевания эвтектики, а также длительность отвердевания эвтектики для смесей различного состава. Результаты внести в таблицу 2.
8. На основании данных таблицы 2 построить диаграмму плавкости системы нафталин-фенол (график 2), откладывая на оси абсцисс состав смеси в процентах по массе, а на оси ординат – температуру начала кристаллизации.
9. Определить по диаграмме плавкости состав эвтектики для системы нафталин – фенол и температуру ее кристаллизации

Таблица 2

№ смеси	Состав смеси, ω		Температура начала кристаллизации, °С	Отвердевание эвтектики	
	Нафталин	Фенол		Температура (°С)	Продолжительность температурной остановки, мин
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					

График 2



Состав эвтектики:  $\omega$  (нафталина) =        %  
 $\omega$  (фенола) =        %  
 $T_{\text{кристал}}$  =        °С

## **Вывод:**

### **Вопросы к защите работы**

1. От каких факторов зависит скорость охлаждения? Чем отличаются кривые охлаждения смесей от кривых охлаждения чистых веществ и чем вызваны эти отличия?
2. Сформулировать правило фаз Гиббса. Описать возможные виды фазовых равновесий в однокомпонентной и двухкомпонентной системе.
3. Изобразить диаграмму состояния воды. Дать пояснения к диаграмме, определить число степеней свободы, число и вид фаз на различных ее участках.
4. Изобразить диаграмму плавкости с неограниченной взаимной растворимостью компонентов в твердом и жидком состоянии. Дать пояснения к диаграмме, определить число степеней свободы, число и вид фаз на различных ее участках.
5. Изобразить диаграмму плавкости систем, компоненты которой нерастворимы друг в друге в твердом состоянии, и неограниченно растворимы в жидком состоянии. Дать пояснения к диаграмме, определить число степеней свободы, число и вид фаз на различных ее участках.

## **Лабораторная работа № 3**

### ***Изучение равновесия гомогенной химической реакции в растворе***

**Цель работы:** 1. Изучить изменение концентраций во времени в ходе обратимой реакции восстановления железа (III) йодидом калия при разных температурах, построить кинетические кривые реакции. 2. Рассчитать равновесные концентрации реагирующих веществ и продуктов реакции, вычислить концентрационные константы равновесия  $K_c$ . 3. Из температурной зависимости константы равновесия рассчитать тепловой эффект реакции.

### **Приборы и оборудование**

Водяной термостат (2 шт.); термометр спиртовой; часы или секундомер; колбы на 100 мл с притертой пробкой (8 шт.); колбы конические на 100 мл (4 шт.); пипетки на 10 мл (2 шт.); бюретки на 25 мл (2 шт.); бюретки на 50 мл (2 шт.); 0,03 М раствор  $FeCl_3$ ; 0,03 М раствор  $KI$ ; 0,015 М раствор  $Na_2S_2O_3$ ; крахмал; кристаллизатор со льдом.

### **Теоретическое введение**

Влияние относительных количеств реагирующих веществ на ход химических реакций было установлено еще в XVIII в. Однако, формулировка закона действия масс была дана только в 1867 г. К. Гульдбергом и П. Вааге в следующей форме: *скорость химической*

**реакции пропорциональна действующим (активным) массам реагирующих веществ.** Под действующей (активной) массой они понимали молярную концентрацию веществ.

В общем виде любую обратимую химическую реакцию можно записать таким образом:



где  $a, b, c, d$  – стехиометрические коэффициенты соответствующих веществ.

Концентрации взаимодействующих веществ обозначим через  $c_A, c_B, c_C, c_D$ . Согласно закону действующих масс, скорость взаимодействия веществ А и В пропорциональна их концентрации:

$$\vec{V} = \vec{k} \cdot c_A^a \cdot c_B^b \quad (1)$$

где  $\vec{V}$  – скорость прямой химической реакции, моль/л·мин;

$\vec{k}$  – константа скорости прямой химической реакции;

$c_A$  и  $c_B$  – концентрации веществ А и В, моль/л;

$a$  и  $b$  – коэффициенты в уравнении реакции.

Продукты реакции С и D, взаимодействуя между собой, образуют А и В. Скорость обратной реакции пропорциональна концентрации веществ С и D:

$$\vec{V} = \vec{k} \cdot c_C^c \cdot c_D^d \quad (2)$$

где  $\vec{V}$  – скорость обратной химической реакции, моль/л·мин;

$\vec{k}$  – константа скорости обратной химической реакции.

В ходе реакции концентрации исходных веществ уменьшаются, вместе с этим уменьшается и скорость прямой реакции. Одновременно растут концентрации продуктов реакции, и вместе с ними растет скорость обратной реакции. В результате разность между скоростями прямого и обратного процесса уменьшается, и в какой-то момент времени скорости прямого и обратного процесса становятся равными:

$$\vec{V} = \vec{V} \quad (3)$$

Такое состояние системы называется химическим равновесием. Оно может сохраняться как угодно долго, пока внешним воздействием не будет нарушено равенство скоростей прямого и обратного процесса. Из равенства (3) может быть выведено соотношение:

$$\vec{k} \cdot c_A^a \cdot c_B^b = \vec{k} \cdot c_C^c \cdot c_D^d \quad (4)$$

$$\frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} = \frac{\vec{k}}{\vec{k}} = K_c \quad (5)$$

$K_c$  называется **константой равновесия**. Она характеризует степень полноты данной реакции, зависит только от температуры и не зависит от начальных концентраций реагирующих веществ, так как от них не зависят константы скорости реакции  $\vec{k}$  и  $\vec{k}$ .

Уравнение (5) одно из выражений закона действующих масс. Данная закономерность может быть выведена термодинамическим путем. Расчет химического равновесия в термодинамике сводится к определению максимальной полезной работы химической реакции или эквивалентного ей изобарно-изотермического потенциала  $\Delta G$ . Изменение изобарного потенциала в процессе химической реакции от начальных концентраций  $c_A, c_B, c_C, c_D$  до равновесных концентраций определяется **уравнением изотермы химической реакции или уравнением изотермы Вант-Гоффа**:

$$A = -\Delta G = -\Delta G^\circ - RT \ln \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} \quad (6)$$



$$K_c = \frac{c_C^c \cdot c_D^d}{c_A^a \cdot c_B^b} = e^{\frac{-\Delta G^\circ}{RT}} \quad (7)$$

В случае если реакция является окислительно-восстановительной, стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции  $\Delta G^\circ$ , а, следовательно, и значение константы равновесия  $K_c$ , можно связать со стандартной ЭДС химической реакции:

$$E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{zF} = \frac{RT}{zF} \ln K_c \quad (8)$$

где  $z$  – число электронов, соответствующих данной реакции;

$F$  – Постоянная Фарадея ( $F = 96485$  Кл/моль)

Так как стандартный изобарный потенциал химической реакции  $\Delta G^\circ$  зависит от температуры, то и константа равновесия химической реакции зависит от температуры. Эта зависимость передается уравнением изохоры химической реакции:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \quad (9)$$

По значениям констант равновесия  $K_2$  и  $K_1$  при двух температурах  $T_2$  и  $T_1$  можно найти значение теплового эффекта реакции при постоянном объеме  $\Delta U$ :

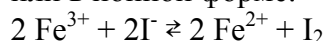
$$\Delta U = R \ln \frac{K_2}{K_1} \left( \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right) \quad (10)$$

### Экспериментальная часть

В данной работе химическое равновесие изучается на примере обратимой химической реакции



или в ионной форме:



Эксперимент производится при двух различных температурах. При каждой температуре проводится два опыта, соответствующих различным начальным концентрациям реагентов.

Расчет концентраций реагентов производится следующим образом:

– концентрация йода  $C_{I_2}$ , моль/л

$$C_{I_2} = \frac{1}{2} C_{Na_2S_2O_3} \frac{V_{Na_2S_2O_3}}{V_{пробы}} \quad (11)$$

– концентрация ионов  $\text{Fe}^{2+}$  равна удвоенной концентрации йода:

$$C_{Fe^{2+}} = 2 \cdot C_{I_2} \quad (12)$$

– для вычисления концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  необходимо вначале вычислить, каким образом изменилась начальная концентрация  $\text{FeCl}_3$  вследствие его смешивания с йодидом калия:

$$C_{FeCl_3} = C_{FeCl_3}^0 \cdot \frac{a}{a+b} \quad (13)$$

где значения  $C_{FeCl_3}^0$ ,  $a$  и  $b$  для различных опытов берут из таблицы 1;

– далее концентрацию ионов  $\text{Fe}^{3+}$  находят как разность между начальной концентрацией  $\text{FeCl}_3$  и текущей концентрацией ионов  $\text{Fe}^{2+}$ :

$$C_{Fe^{3+}} = C_{FeCl_3} - C_{Fe^{2+}} = C_{FeCl_3} - 2 \cdot C_{I_2} \quad (14)$$

– аналогично, концентрация йодид-иона вычисляется, исходя из концентрации исходного раствора  $\text{KI}$  и степени его разбавления при смешении с раствором  $\text{FeCl}_3$

$$C_{KI} = C_{KI}^0 \cdot \frac{b}{a+b} \quad (15)$$

$$C_{I^-} = C_{KI} - 2C_{I_2} \quad (16)$$

– Расчет константы равновесия производится по формуле:

$$K_C = \frac{C_{I_2} \cdot (C_{Fe^{2+}})^2}{(C_{I^-})^2 \cdot C_{Fe^{3+}}} \quad (17)$$

### Ход работы

1. Работа выполняется двумя студентами, один из которых производит опыты 1 и 2 при температуре 25°C, а второй – опыты 3 и 4 при температуре около 40°C.
2. Приготовить заранее (не менее чем за 15-20 мин до начала реакции) «тормозную жидкость». Для этого в конические колбы налить по 50 мл дистиллированной воды и поместить колбы в кристаллизатор со льдом. Взятые из реакционной смеси пробы необходимо будет быстро выливать в колбы с тормозной жидкостью и там титровать, при этом из-за резкого понижения температуры реакция практически останавливается.
3. Для выполнения работы каждый студент должен взять 4 сухие колбы с притертыми пробками емкостью 100 мл, пронумеровав колбы, налить в них из бюреток на 50 мл следующее количество растворов реагентов:

Таблица 1

Раствор	Объем раствора, мл			
	Колба № 1	Колба № 2	Колба № 3	Колба № 4
$C_{FeCl_3}^0 = 0,03 \text{ M}$	$a = 40$	–	$a = 50$	–
$C_{KI}^0 = 0,03 \text{ M}$	–	$b = 50$	–	$b = 40$

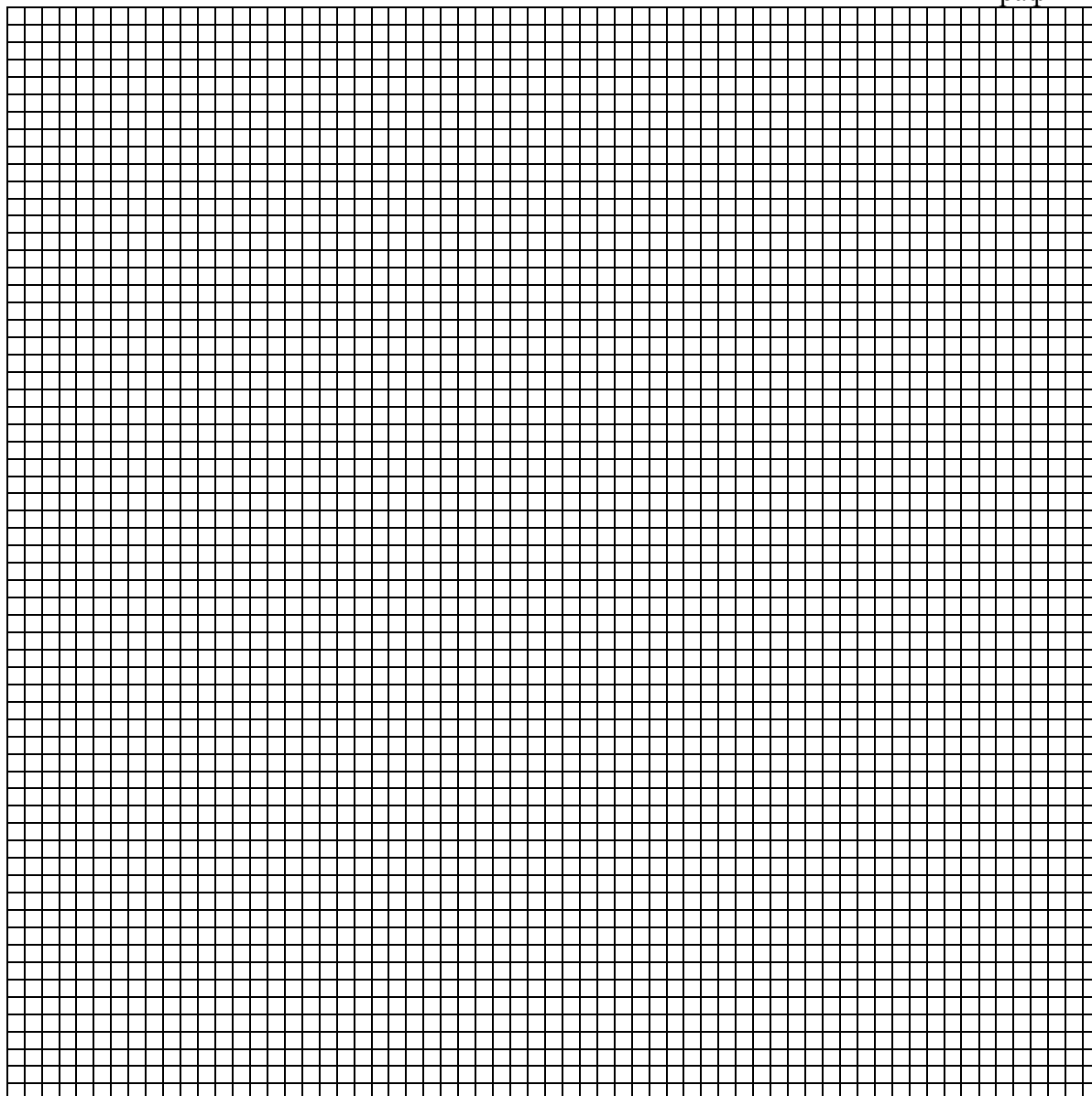
4. Поместить колбы в водяной термостат при температуре 25°C (40°C – для второго студента) на 20 мин. Записать точное значение температуры.
5. Заполнить бюретку на 25 мл 0,015 М раствором  $Na_2S_2O_3$ .
6. После термостатирования растворов слить вместе содержимое колб № 1 и № 2, а через 10 мин №№ 3 и 4. Колбы со смешанными растворами плотно закрыть пробками и вновь поместить в термостат.
7. Через 20 мин после смешивания растворов отобрать первую пробу для титрования. Не вынимая колбу, в которой протекает реакция из термостата, отобрать из нее пипеткой 10 мл раствора и вылить в колбу с приготовленной ледяной водой.
8. Немедленно после выливания пробы образовавшийся в ходе реакции йод оттитровать 0,015 М раствором  $Na_2S_2O_3$ . При титровании раствор тиосульфата прибавляется до бледно-желтой окраски раствора, затем добавляется 3-5 капель раствора крахмала и продолжается титрование до исчезновения синего окрашивания. Поскольку при выливании пробы в ледяную воду реакция не прекращается, а только замедляется, титрование нужно вести как можно быстрее. По этой же причине через некоторое время после окончания титрования синяя окраска раствора появляется вновь.
9. Отбор пробы из каждой колбы и ее титрование осуществляется каждые 20 мин, пока на титрование двух последовательных проб из данной колбы не будет затрачен одинаковый объем раствора тиосульфата. Прекращение увеличения концентрации йода указывает на достижения равновесия в реакции.
10. Результаты эксперимента занести в таблицу 2:

Таблица 2

Опыт № 1 (40мл 0,03 М FeCl <sub>3</sub> + 50 мл 0,03 М KI), температура 25°C						
№ пробы	Время от начала реакции, мин	Объем раствора Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мл	$C_{I_2}$ , моль/л	$C_{Fe^{3+}}$ , моль/л	$C_{Fe^{2+}}$ , моль/л	$C_{I^-}$ , моль/л
1	20					
2	40					
3	60					
4	80					
5	100					
6	120					
Опыт № 2 (50мл 0,03 М FeCl <sub>3</sub> + 40 мл 0,03 М KI), температура 25°C						
№ пробы	Время от начала реакции, мин	Объем раствора Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мл	$C_{I_2}$ , моль/л	$C_{Fe^{3+}}$ , моль/л	$C_{Fe^{2+}}$ , моль/л	$C_{I^-}$ , моль/л
1	20					
2	40					
3	60					
4	80					
5	100					
6	120					
Опыт № 3 (40мл 0,03 М FeCl <sub>3</sub> + 50 мл 0,03 М KI), температура 40°C						
№ пробы	Время от начала реакции, мин	Объем раствора Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мл	$C_{I_2}$ , моль/л	$C_{Fe^{3+}}$ , моль/л	$C_{Fe^{2+}}$ , моль/л	$C_{I^-}$ , моль/л
1	20					
2	40					
3	60					
4	80					
5	100					
6	120					
Опыт № 4 (50мл 0,03 М FeCl <sub>3</sub> + 40 мл 0,03 М KI), температура 40°C						
№ пробы	Время от начала реакции, мин	Объем раствора Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , мл	$C_{I_2}$ , моль/л	$C_{Fe^{3+}}$ , моль/л	$C_{Fe^{2+}}$ , моль/л	$C_{I^-}$ , моль/л
1	20					
2	40					
3	60					
4	80					
5	100					
6	120					

11. Произвести расчет значений концентраций реагентов по формулам (11) – (16) и внести данные в таблицу 2.
12. Для одного из опытов построить кинетические кривые – графики изменения концентрации реагентов во времени (график 1), где на оси абсцисс отложить время от момента начала реакции, а на оси ординат – концентрации всех реагирующих веществ (кривые, относящиеся к разным веществам изобразить разными цветами). Убедиться, что изменение концентраций постепенно замедляется, и со временем концентрации достигают постоянных, равновесных значений.

График 1



13. Рассчитать значение констант равновесия для каждого опыта по формуле (17), используя равновесные значения концентраций реагирующих веществ

$$\begin{aligned}
 K_1 &= & K_2 &= \\
 K_{\text{средн}} (25^\circ\text{C}) &= & & \\
 K_3 &= & K_4 &= \\
 K_{\text{средн}} (40^\circ\text{C}) &= & \text{Дж/моль} &
 \end{aligned}$$

14. Используя среднее значение константы равновесия при стандартной температуре 25°C рассчитать экспериментальное значение ЭДС реакции по формуле (8) и сравнить его с табличным значением для реакции восстановления  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  йодид-ионом  $2\text{I}^-/\text{I}_2$ :

$$E^{\circ}_{298} = 0,24 \text{ В.}$$

$$E^{\circ}_{\text{эксп}} = \quad \quad \quad \text{В}$$

$$\sigma = \frac{|E^{\circ}_{\text{эксп}} - E^{\circ}_{\text{теор}}|}{E^{\circ}_{\text{теор}}} \cdot 100\% = \quad \quad \quad \%$$

15. Рассчитать тепловой эффект реакции при постоянном объеме по формуле (10), взяв для расчета среднее значение констант равновесия при температурах 25°C и 40°C.

$$\Delta U = \quad \quad \quad \text{кДж/моль}$$

## **Вывод:**

### **Вопросы к защите работы**

1. Привести кинетический вывод закона действующих масс. Объяснить физический смысл констант равновесия  $K_p$ ,  $K_c$ ,  $K_a$ ,  $K_x$ , вывести уравнения связи между ними.
2. Привести термодинамический вывод закона действующих масс. На примере показать вычисление констант равновесия по термодинамическим данным.
3. Объяснить зависимость константы равновесия от температуры. Привести уравнения изобары и изохоры химической реакции в интегральной и дифференциальной форме.
4. На примере пояснить смещение химического равновесия, принцип Ле-Шателье. В каких случаях смещение равновесия происходит за счет изменения константы равновесия, а в каких без изменения константы равновесия?
5. Пояснить термодинамические соотношения между ЭДС гальванического элемента и химической энергией, вывести уравнение Нернста.

## **Лабораторная работа № 4**

### **Определение константы скорости и энергии активации реакции омыления этилацетата**

**Цель работы:** 1. Практически ознакомиться с одним из экспериментальных методов изучения скоростей химических реакций. 2. Определить константу скорости реакции омыления этилацетата при разных температурах. 3. Определить энергию активации и температурный коэффициент скорости реакции омыления этилацетата.

### **Приборы и оборудование**

Водяная баня (2 шт.); часы или секундомер; колбы на 100 мл с притертой пробкой (3 шт.); колбы конические на 100 мл (6 шт.); пипетки градуированные на 10 мл (3 шт.); бюретки на 25 мл (3 шт.); этилацетат; 0,2 н раствор HCl; 0,2 н раствор NaOH; фенолфталеин; лед.

## Теоретическое введение

**Кинетикой** химических реакций называется учение о скорости химических реакций, их механизме и зависимости от различных факторов.

Наиболее простыми с точки зрения химической кинетики являются элементарные гомогенные химические реакции – это реакции, которые протекают в одну стадию, и все реагирующие вещества находятся в одной и той же фазе (газообразной или жидкой).

**Скоростью гомогенной химической реакции называется изменение концентрации одного из реагирующих веществ в единицу времени при постоянном объеме.**

$$V_{\text{средн}} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} \quad (1)$$

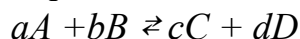
По формуле (1) может быть рассчитана средняя скорость химической реакции. Чем меньше промежуток времени  $\Delta t$  и соответствующее ему изменение концентрации  $\Delta c$ , тем ближе отношение  $\Delta c/\Delta t$  к истинной или мгновенной скорости реакции в момент времени  $t$ :

$$V_{\text{ист}} = \pm \frac{dc}{dt} \quad (2)$$

Так как скорость реакции всегда считается положительной величиной, то знак «+» в формулах (1) и (2) относится к изменению концентрации продуктов реакции ( $\Delta c > 0$ ), а знак «-» – к концентрации исходных веществ ( $\Delta c < 0$ ).

Скорость гомогенной химической реакции зависит от таких факторов, как природа реагирующих веществ, их концентрация, температура, наличие катализатора. Зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ выражается **законом действующих масс или основным постулатом химической кинетики:**

**При постоянной температуре скорость элементарной гомогенной химической реакции прямо пропорциональна концентрациям реагирующих веществ, возведенным в степени, равные стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.**



$$V = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \quad (3)$$

где  $V$  – скорость химической реакции, моль/л·мин;

$k$  – константа скорости химической реакции;

$c_A$  и  $c_B$  – концентрации веществ А и В, моль/л;

$a$  и  $b$  – коэффициенты в уравнении реакции.

В химической кинетике реакции принято классифицировать по **молекулярности** и по **порядку реакции**.

**Молекулярность** реакции определяется числом молекул, одновременным взаимодействием которых осуществляется элементарный акт химического превращения. Понятие молекулярности применимо исключительно к простым реакциям (или отдельным стадиям сложных реакций). В соответствии с этим признаком реакции делят на мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные.

Понятие порядка реакции более формально и может быть применено как к простым, так и к сложным реакциям.

**Порядок реакции** – это сумма показателей степеней при концентрациях в кинетическом уравнении реакции (уравнение (3), показатели  $a$  и  $b$ ). Порядок реакции далеко не всегда совпадает с молекулярностью реакции, коэффициенты в кинетическом уравнении – со стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции. Это связано с тем, что большинство реакций протекает по сложному механизму, в несколько элементарных стадий.

Практически порядок реакции определяется экспериментально и может принимать любое, как целое, так и дробное значение. Наиболее хорошо изучена кинетика реакций первого и второго порядка.

В реакциях первого порядка скорость реакции зависит от концентрации только одного реагирующего вещества:

**A → продукты**

$$V_1 = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 c_A \quad (4)$$

Уравнение (4) представляет собой кинетическое уравнение реакции первого порядка. При решении такого уравнения может быть получено уравнение (5) для расчета константы скорости реакции первого порядка:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{a}{a-x} \quad (5)$$

где  $k_1$  – константа скорости реакции первого порядка;

$t$  – время от момента начала реакции;

$a$  – начальная концентрация вещества A;

$a-x$  – текущая концентрация вещества A в момент времени  $t$ .

В реакциях второго порядка скорость реакции зависит от концентрации двух исходных веществ:

**A + B → продукты**

$$V_{II} = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k_{II} c_A \cdot c_B \quad (6)$$

При решении уравнения (6), в случае если начальные концентрации реагирующих веществ не равны между собой, может быть получено уравнение (7) для расчета константы скорости реакции второго порядка  $k_{II}$ :

$$k_{II} = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = \frac{2,303}{t(a-b)} \lg \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (7)$$

где  $a$  и  $b$  соответственно – начальные концентрации веществ A и B;

$(a-x)$  и  $(b-x)$  – их текущие концентрации в момент времени  $t$ .

Если при проведении реакции второго порядка одно из реагирующих веществ взято в большом избытке, то с течением времени его концентрация будет изменяться мало. В этом случае можно считать, что скорость реакции определяется концентрацией только одного из реагирующих веществ, следовательно, формально реакцию можно рассматривать как реакцию первого порядка и рассчитывать ее константу по уравнению (5). Такие реакции называются псевдомономолекулярными и или псевдо-первого порядка.

Зависимость скорости реакции от температуры можно выразить приближенно с помощью эмпирического **правила Вант-Гоффа**:

**При повышении температуры на каждые 10°C скорость большинства химических реакций увеличивается в 2 – 4 раза.**

Число, которое показывает, во сколько раз возрастает скорость при повышении температуры на 10°C, называется температурным коэффициентом скорости реакции  $\gamma$ :

$$\gamma = \frac{V_{t+10}}{V_t} = \frac{k_{t+10}}{k_t} \quad (8)$$

где  $k_t$  и  $k_{t+10}$  соответственно константы скорости при температуре  $t$  и температуре на 10°C большей ( $t+10$ ).

Если известны две константы скорости реакции: при температуре  $t_1$  –  $k_1$  и  $k_2$  при любой другой температуре  $t_2$ , то температурный коэффициент  $\gamma$  может быть найден по формуле:

$$\gamma = \frac{t_2 - t_1}{10} \sqrt{\frac{k_2}{k_1}} \quad (9)$$

Более точно зависимость константы скорости реакции от температуры может быть выражена **уравнением Аррениуса**:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (10)$$

где  $k$  – константа скорости химической реакции;

$R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/моль·К);

$T$  – абсолютная температура, К;

$A$  – предэкспоненциальный множитель;

$E_a$  – энергия активации химической реакции, Дж/моль.

**Энергия активации – этот необходимый избыток энергии по сравнению со средним уровнем, которым должны обладать реагирующие молекулы, чтобы их столкновение приводило к химическому взаимодействию.**

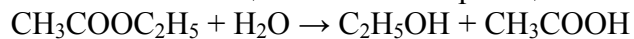
После ряда преобразований формулы (10) может быть получено выражение для расчета энергии активации химической реакции, если известны хотя бы две константы скорости реакции при двух различных температурах:

$$E_a = \frac{R(\ln k_2 - \ln k_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} = \frac{2,3R(\lg k_2 - \lg k_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad (11)$$

## Экспериментальная часть

### Определение константы скорости по данным титрования

Омыление этилацетата является реакцией второго порядка и протекает по уравнению:



Скорость этой реакции можно значительно увеличить в присутствии некоторого количества соляной кислоты в качестве катализатора.

Так как количество воды по сравнению с количеством этилацетата очень значительно и мало изменяется в ходе процесса, то омыление этилацетата можно рассматривать как реакцию псевдо-первого порядка. Тогда скорость реакции будет описываться кинетическим уравнением (4), а константа скорости может быть рассчитана по уравнению (5), где  $a$  и  $a_x$  соответственно начальная и текущая концентрация этилацетата. Однако концентрацию этилацетата измерить достаточно сложно, гораздо удобнее следить за изменением концентрации одного из продуктов реакции – уксусной кислоты. Концентрация  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в любой момент времени может быть достаточно легко измерена методами обычного кислотно-основного титрования. Поэтому сущность работы сводится к отбору проб из реакционной смеси через определенные промежутки времени и оттитровыванию этих проб раствором гидроксида натрия.

Первое титрование производится немедленно после начала реакции. Количество  $\text{NaOH}$  в мл, пошедшее на первое титрование обозначается  $b_0$ . Это количество щелочи эквивалентно количеству  $\text{HCl}$ , присутствующему в растворе в качестве катализатора. Последующие титрования производят через 15, 30, 50, 80 и 120 мин после начала реакции ( $b_t$ , где  $t$  – время от начала реакции). Количество мл щелочи ( $b_t - b_0$ ) прямо пропорционально количеству образовавшейся уксусной кислоты, которое, в свою очередь, пропорционально количеству прореагировавшего этилацетата:

$$x = m \cdot (b_t - b_0)$$

где  $m$  – коэффициент пропорциональности.



Обозначим титрование, соответствующее полному окончанию реакции  $b_{\infty}$ . Тогда количество мл щелочи ( $b_{\infty} - b_0$ ) эквивалентно всему количеству уксусной кислоты, которое образовалось вследствие реакции, то есть прямо пропорционально начальной концентрации этилацетата  $a$ :

$$a = m \cdot (b_{\infty} - b_0)$$

Следовательно, текущая концентрация  $a$ -х может быть найдена из соотношения:

$$a - x = m \cdot (b_{\infty} - b_t)$$

Подставив найденные значения в формулу (5), получим выражение для расчета константы скорости реакции омыления этилацетата по данным титрования:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{b_{\infty} - b_0}{b_{\infty} - b_t} = \frac{2,303}{t} \lg \frac{b_{\infty} - b_0}{b_{\infty} - b_t} \quad (12)$$

### Ход работы

1. Приготовить заранее (не менее чем за 15-20 мин до начала реакции) «тормозную жидкость». Для этого в конические колбы налить по 40 – 50 мл дистиллированной воды и поместить колбы в кристаллизатор со льдом. Взятые из реакционной смеси пробы необходимо будет быстро выливать в колбы с тормозной жидкостью и там титровать, при этом из-за резкого понижения температуры реакция практически останавливается.
2. Заполнить бюретку раствором гидроксида натрия, предварительно ополоснув ее этим раствором.
3. В чистую сухую колбу (желательно с притертой пробкой) емкостью на 100 мл налить 50 мл 0,2 н раствора соляной кислоты и поместить ее в термостат с  $T \approx 20^{\circ}\text{C}$  (в случае отсутствия термостата опыт производится при комнатной температуре). Точное значение температуры записывается как  $T_1$  в таблице 1.
4. Когда раствор примет температуру термостата (через 10 – 15 мин), прилить к нему 5мл этилацетата и, перемешав раствор, тотчас отобрать пипеткой 2 мл реакционной смеси и вылить пробу в «тормозную жидкость». Момент приливания этилацетата считают временем начала реакции и фиксируют в таблице 1 как  $t = 0$ . Колбу с оставшейся реакционной смесью плотно закрывают пробкой (чтобы эфир не улетучивался) и не вынимают из термостата на протяжении всего опыта.
5. Пробу быстро титруют раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина до розового окрашивания, не исчезающего в течение 2-3 сек. Количество мл NaOH, пошедшее на первое титрование отмечают в табл. 1 как  $b_0$ .
6. Следующие пробы по 2 мл так же отбирают пипеткой из реакционной смеси и выливают в тормозную жидкость примерно через 15, 30, 50, 80 и 120 мин от момента начала реакции. Точным моментом взятия пробы  $t$  считается момент выливания пробы в холодную воду. Данные титрования и точное время взятия проб заносят в табл. 1 –  $b_t$  и  $t$  соответственно.
7. Чтобы определить начальную концентрацию этилацетата, необходимо оттитровать уксусную кислоту в пробе, взятой после полного окончания реакции, когда весь эфир омылился, учитывая, что при большом избытке воды равновесие сильно сдвинуто вправо и реакция идет практически до конца. При комнатной температуре реакция практически заканчивается через 24 часа. Следовательно, для взятия последней пробы колбу с реакционной смесью надо вынуть из термостата и на следующий день оттитровать как обычно. Полученный результат заносится в таблицу 1 –  $b_{\infty}$ . При желании, реакцию можно ускорить. Для этого колбу закрывают колбой с обратным холодильником и нагревают на водяной бане при температуре  $70 - 80^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин. Нужно следить за тем, чтобы конденсация паров жидкости шла, по возможности, в нижней части холодильника, и эфир не улетучивался из реакционной смеси. После охлаждения раствора до комнатной температуры проводят титрование последней пробы.

8. Константы скорости реакции омыления этилацетата рассчитывают по формуле (12), используя данные таблицы 1. Из найденных значений рассчитывают среднее значение константы скорости  $k_{\text{средн}}$ :

$$k_{\text{средн}} = \frac{k_1 + k_2 + \dots + k_n}{n} \quad (13)$$

Если из полученных значений  $k$  какое-то одно или два сильно отличаются от остальных, его необходимо отбросить, так как константа скорости реакции должна быть постоянной величиной, а сильное расхождение может быть вызвано ошибкой в проведении опыта.

Таблица 1. Данные титрования при  $T_1 =$  °C

Время взятия пробы, час, мин	Время от начала реакции, мин	Число мл NaOH, затраченное на титрование	Константа скорости реакции $k$ , 1/мин
	$t = 0$	$b_0 =$	
	$t =$	$b_t =$	$k_1 =$
	$t =$	$b_t =$	$k_2 =$
	$t =$	$b_t =$	$k_3 =$
	$t =$	$b_t =$	$k_4 =$
	$t =$	$b_t =$	$k_5 =$
	$t = \infty$	$b_\infty =$	

$k_{\text{средн}} =$  1/мин при  $T_1 =$

9. Спустя 30-50 мин после начала опыта при 20°C можно начать опыт по определению константы скорости при температуре 30°C. Опыт производится так же, как и предыдущий. Колбу с реакционной смесью следует выдерживать в водяной бане, поддерживая примерную температуру 30°C. Так как при повышении температуры реакция протекает с большей скоростью, интервалы между взятием проб нужно сократить до 10, 15, 25, 40 и 60 мин. Точное время взятия проб, объем щелочи, пошедшей на титрование, и температуру  $T_2$  заносят в таблицу 2

Таблица 2. Данные титрования при  $T_2 =$  °C

Время взятия пробы, час, мин	Время от начала реакции, мин	Число мл NaOH, затраченное на титрование	Константа скорости реакции $k$ , 1/мин
	$t = 0$	$b_0 =$	
	$t =$	$b_t =$	$k_1 =$
	$t =$	$b_t =$	$k_2 =$
	$t =$	$b_t =$	$k_3 =$
	$t =$	$b_t =$	$k_4 =$
	$t =$	$b_t =$	$k_5 =$
	$t = \infty$	$b_\infty =$	

$k_{\text{средн}} =$  1/мин при  $T_2 =$

10. Через 60-80 мин после начала опыта при 20°C начинают опыт при 40°C. Так как скорость реакции возрастает в еще большей степени, промежутки между пробами могут быть 5, 10, 15, 25 и 40 мин. Данные заносят в табл.3

Таблица 3. Данные титрования при  $T_3 =$  °C

Время взятия пробы, час, мин	Время от начала реакции, мин	Число мл NaOH, затраченное на титрование	Константа скорости реакции $k$ , 1/мин
	$t = 0$	$b_0 =$	
	$t =$	$b_t =$	$k_1 =$
	$t =$	$b_t =$	$k_2 =$
	$t =$	$b_t =$	$k_3 =$
	$t =$	$b_t =$	$k_4 =$
	$t =$	$b_t =$	$k_5 =$
	$t = \infty$	$b_\infty =$	

$k_{\text{средн}} =$  1/мин при  $T_3 =$

11. Исходя из констант скорости реакции при трех температурах, рассчитать температурный коэффициент  $\gamma$  по формуле (9) и энергию активации по формуле (11). Для каждой величины найти по два значения (в интервале от 20°C до 30°C и от 30°C до 40°C) и среднее значение. Данные представить в таблице 4.

Таблица 4

Температура опыта, К	Константа скорости реакции ( $k_{\text{средн}}$ )	Температурный коэффициент скорости реакции $\gamma$	Энергия активации реакции $E_{\text{акт}}$ , кДж/моль
		$\gamma_1 =$	$E_{\text{акт}1} =$
		$\gamma_2 =$	$E_{\text{акт}2} =$

$$\gamma_{\text{средн}} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2} =$$

$$E_{\text{акт средн}} = \frac{E_{\text{акт}1} + E_{\text{акт}2}}{2} =$$

**Вывод:**

## Вопросы к защите работы

1. Что называется скоростью гомогенной химической реакции, в каких единицах она измеряется? От каких факторов зависит скорость химической реакции? В чем отличие между средней и истинной скоростью химической реакции?
2. Сформулировать закон действующих масс для скорости элементарной гомогенной химической реакции. Почему стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции и коэффициенты в кинетическом уравнении редко совпадают?
3. Что называется константой скорости реакции, в каких единицах она измеряется и от каких факторов зависит?
4. Сформулировать правило Вант-Гоффа и написать уравнение Аррениуса для зависимости константы скорости химической реакции от температуры. Почему при повышении температуры скорость химических реакций, как правило, увеличивается?
5. Объяснить физический смысл энергии активации. Рассказать о способах экспериментального определения энергии активации. Как влияет величина энергии активации на скорость реакции?

## Лабораторная работа № 5

### ***Исследование кинетики каталитического разложения перекиси водорода***

**Цель работы:** 1. Изучить кинетику разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии  $\text{MnO}_2$  (гетерогенный катализ) и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (гомогенный катализ). 2. Определить порядок реакции и константу скорости реакции каталитического разложения перекиси водорода. 4. Исследовать влияние природы и концентрации катализатора на константу скорости химической реакции.

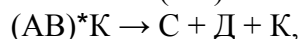
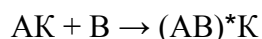
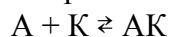
### Приборы и оборудование

Прибор для определения объема выделившегося кислорода; пробирка Оствальда; часы или секундомер; барометр; термометр спиртовой; 3 % раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  $\text{MnO}_2$ , 1 М раствор  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; градуированная пипетка.

### Теоретическое введение

Наиболее активным способом влияния на скорость химических процессов является катализ. ***Катализом называется явление изменения скорости реакций под действием веществ, которые, участвуя в процессе и изменяя механизм течения реакции, сами к концу реакции остаются химически неизменными.***

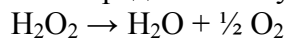
По фазовому признаку катализ подразделяют на гомогенный и гетерогенный. Общий механизм каталитического действия заключается в том, что катализатор и одно из реагирующих веществ образуют промежуточное соединение, которое реагирует с другим исходным веществом с образованием продуктов реакции и регенерацией молекул катализатора по схеме:



где А и В – реагирующие вещества; К – катализатор; АК – промежуточное соединение; (АВ)\*К – активированный комплекс из АК и В; С и Д – продукты реакции.

Рассматривая катализ с энергетической точки зрения, следует указать на то, что катализатор ведет реакцию по иному пути, чем тот, который отвечает реакции без катализатора. Поэтому энергия активации химической реакции в присутствии катализатора значительно изменяется. В случае уменьшения энергии активации скорость реакции увеличивается – имеет место положительный катализ; при увеличении энергии активации скорость реакции уменьшается, наблюдается отрицательный катализ или **ингибирование**.

В данной работе предлагается изучение реакции разложения перекиси водорода в условиях гетерогенного и гомогенного катализа. Необратимая реакция разложения  $H_2O_2$  может быть представлена уравнениями



или  $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$

Соответственно может быть представлено два варианта кинетического уравнения реакции разложения  $H_2O_2$ :

$$V_1 = k_1 \cdot c_{H_2O_2} \quad (1)$$

$$V_2 = k_2 \cdot c_{H_2O_2}^2 \quad (2)$$

Уравнение (1) отвечает реакции первого порядка, т.к. концентрация  $H_2O_2$  стоит здесь в первой степени. Уравнение (2) содержит концентрацию  $H_2O_2$  во второй степени, следовательно, это кинетическое уравнение реакции второго порядка (см. работу 4). Так как уравнение реакции не дает представления о ее реальном механизме, установить порядок реакции можно экспериментально. Одним из наиболее удобных методов определения порядка реакции и одновременно константы скорости реакции является графический метод. Данный метод основывается на том, что для реакций различных порядков от времени линейно зависят различные функции концентрации. Для реакций первого порядка от времени линейно зависит  $\ln c$  (рис.1), а для реакций второго порядка –  $1/c$  (рис.2). При этом тангенс острого угла между осью абсцисс и соответствующей прямой равен константе скорости реакции. Таким образом, для определения порядка реакции и константы скорости необходимо построить графические зависимости  $\ln c$  и  $1/c$  от времени и найти среди них линейную. Если прямой линией выражается зависимость от времени  $\ln c$ , то реакция разложения  $H_2O_2$  протекает как реакция первого порядка, если же линейно зависит от времени  $1/c$ , то данная реакция имеет второй порядок.

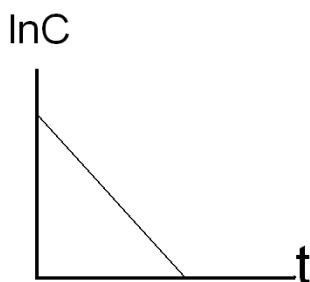


Рисунок 1

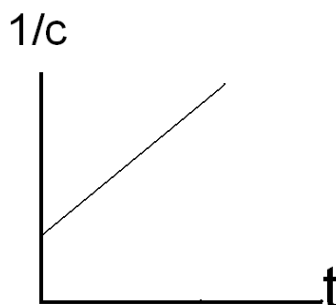
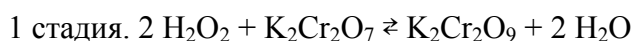


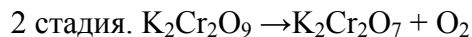
Рисунок 2

В отсутствие катализатора разложение перекиси водорода протекает очень медленно, ускоряют ее разложение многие вещества: платина, уголь, соли и оксиды многих металлов, в том числе  $MnO_2$  и  $K_2Cr_2O_7$ .

В присутствии раствора  $K_2Cr_2O_7$  процесс разложения можно представить протекающим в две стадии:



Образовавшийся в первой стадии комплексный ион  $\text{Cr}_2\text{O}_9^{2-}$  (промежуточное соединение) мгновенно распадается в результате внутримолекулярной рекомбинации по уравнению:



В результате выделяется кислород и освобождается катализатор. Первая стадия процесса более медленная, следовательно, она лимитирует процесс. Поэтому скорость всего процесса разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  характеризуется скоростью образования промежуточного соединения  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_9$ .

Таким образом, скорость процесса разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии катализатора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  прямо пропорциональна концентрации промежуточного соединения. Итак, можно записать значение константы равновесия  $K$  для равновесного процесса (стадия 1) в виде:

$$K = \frac{[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_9]}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2 \{[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] - [\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_9]\}}$$

где  $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$  - первоначальная концентрация катализатора;  $\{[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] - [\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_9]\}$  - концентрация катализатора после установления химического равновесия.

В результате соответствующих математических преобразований получаем выражение для скорости процесса разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

$$V = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1 \frac{k[\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]}{1 + k[\text{H}_2\text{O}_2]^2} \quad (3)$$

где  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  - концентрация неразложившейся перекиси водорода в данный момент времени,  $k_1$  - константа скорости образования промежуточного соединения, характеризующая активность катализатора;  $[\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$  - первоначальная концентрация катализатора.

Из уравнения (3) видно, что скорость процесса при гомогенном катализе прямо пропорциональна первоначальной концентрации катализатора.

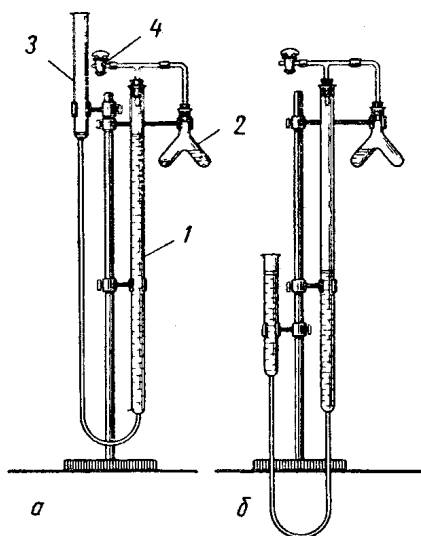


Рисунок 3

### Экспериментальная часть

Для определения константы скорости реакции можно определить изменение во времени концентрации любого из участвующих в реакции веществ - перекиси водорода, воды, кислорода. Наблюдать за скоростью реакции в данном эксперименте предлагается по объему выделившегося в результате реакции кислорода.

Для определения объема выделившегося кислорода воспользуемся прибором, изображенным на рис.3. Прибор состоит из бюретки 1, двухколенной пробирки (пробирка Оствальда) 2, открытой трубки или воронки 3, служащей в качестве уравнительного сосуда, стеклянного крана 4 (кран можно заменить зажимом). Прибор крепится в штативе с держателями и зажимами. После сборки прибора по рис.3 в уравнительный сосуд наливают воду, которая заполняет бюретку и вытесняет из прибора избыток воздуха через

открытый кран 4. Бюретку укрепляют в штативе так, чтобы уровни воды в бюретке и открытой трубке совпадали с нулевым делением. Для удобства отсчета бюретку целесообразно опустить так, чтобы нулевое деление находилось на уровне глаз наблюдателя. Отсчеты уровня жидкости делаются по нижнему краю мениска.

В соответствии со стехиометрическим уравнением реакции (1) или (2), количество вещества выделившегося в результате реакции кислорода в два раза меньше, чем количество вещества прореагировавшей перекиси водорода:

$$n(H_2O_2) = 2n(O_2) \quad (4)$$

В свою очередь количество вещества выделившегося кислорода можно рассчитать из его объема, используя уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$n(O_2) = \frac{PV}{RT} \quad (5)$$

где P – атмосферное давление, кПа

V – объем выделившегося кислорода, л

T – абсолютная температура, К

R – универсальная газовая постоянная = 8,314 Дж/моль·К

Объем кислорода, который выделится к моменту полного окончания реакции (обозначим его  $V_\infty$ ) эквивалентен всему количеству перекиси, имеющемуся к моменту начала реакции –  $n_0$ , таким образом, начальная концентрация  $H_2O_2$  ( $c_0$ ) может быть рассчитана по формуле:

$$c_0(H_2O_2) = \frac{2PV_\infty}{RTV_{p-pa}} \quad (6)$$

где P – атмосферное давление, кПа

$V_\infty$  – объем выделившегося кислорода при полном окончании реакции, мл

T – абсолютная температура, К

R – универсальная газовая постоянная = 8,314 Дж/моль·К

$V_{p-pa}$  – объем раствора перекиси водорода, мл

$c_0(H_2O_2)$  – начальная концентрация раствора  $H_2O_2$ , моль/л

Объем кислорода, который выделяется к определенному времени с момента начала реакции (обозначим его  $V_t$ ), эквивалентен тому количеству  $H_2O_2$ , которое прореагировало к данному моменту времени. Следовательно, та концентрация перекиси, которая остается при этом в растворе (c) может быть рассчитана из уравнения:

$$c(H_2O_2) = \frac{2P(V_\infty - V_t)}{RTV_{p-pa}} \quad (7)$$

где  $V_t$  – объем выделившегося кислорода к моменту времени t, мл

$c(H_2O_2)$  – текущая концентрация раствора  $H_2O_2$  к моменту времени t, моль/л

## Ход работы

### **а. Определение порядка реакции и константы скорости для реакции разложения $H_2O_2$**

1. Собрать прибор по рис.3 и заполнить его водой.

2. Измерить температуру и атмосферное давление, при которых производится опыт:

**P =                      кПа**

**T =                      К**

3. Рассчитать, какой объем имеющегося в лаборатории раствора перекиси водорода с концентрацией 3 % необходимо взять, чтобы при полном разложении в условиях опыта выделился кислород объемом, равном  $\frac{3}{4}$  объема бюретки по формуле (8):

$$V(H_2O_2) = \frac{2PVM}{RT\omega\rho} \quad (8)$$

где P – атмосферное давление, кПа

V – объем выделившегося кислорода, л

T – абсолютная температура, К

R – универсальная газовая постоянная = 8,314 Дж/моль·К

M – молярная масса перекиси водорода = 34 г/моль

$\omega$  – массовая доля  $H_2O_2$  в растворе = 0,03

$\rho$  – плотность раствора = 1 г/мл

**V =                      мл**

- Отмерить рассчитанный объем  $H_2O_2$  с помощью градуированной пипетки и перенести его в одно из колен пробирки Оствальда. Долить дистиллированной воды столько, чтобы уровень воды в пробирке был на 2-3 см ниже спая колен пробирки. В другое колено пробирки поместить несколько крупинок (на кончике шпателя) катализатора  $MnO_2$ .
- В пробирку и бюретку плотно вставить пробки с продетыми в них трубками, а кран закрыть: таким образом, прибор отсоединяется от внешней среды, и бюретка теперь соединяется только с пробиркой.
- Установить на нулевом уровне воду в бюретке и уравнительном сосуде, проверить прибор на герметичность. Для этого уравнительный сосуд необходимо снять с держателя и опустить вниз на 15-20 см. Если прибор герметичен, уровень воды в бюретке в первый момент незначительно снизится и далее останется без изменения. При возвращении сосуда на прежнее место вода в нем и бюретке должна быть на том же нулевом уровне.
- Перевернуть пробирку Оствальда таким образом, чтобы раствор перекиси попал в колено с катализатором, одновременно включить секундомер и начать отсчет времени протекания реакции.
- Кислород, выделяющийся в результате реакции, вытесняет из бюретки воду. Уравнительный сосуд при этом необходимо опускать, чтобы во время опыта вода в нем и бюретке находилась постоянно на одном уровне.
- Записывать уровень воды в бюретке на протяжении первых 10 мин опыта каждую минуту, следующие полчаса – каждые 2 мин, и еще полчаса – каждые 5 мин. Данные заносить в таблицу 1.

Таблица 1

t, мин	$V_{O_2}$ , мл	$c(H_2O_2)$ , моль/л	lnc	1/c
1	$V_{t=}$	c=		
2	$V_{t=}$	c=		
3	$V_{t=}$	c=		

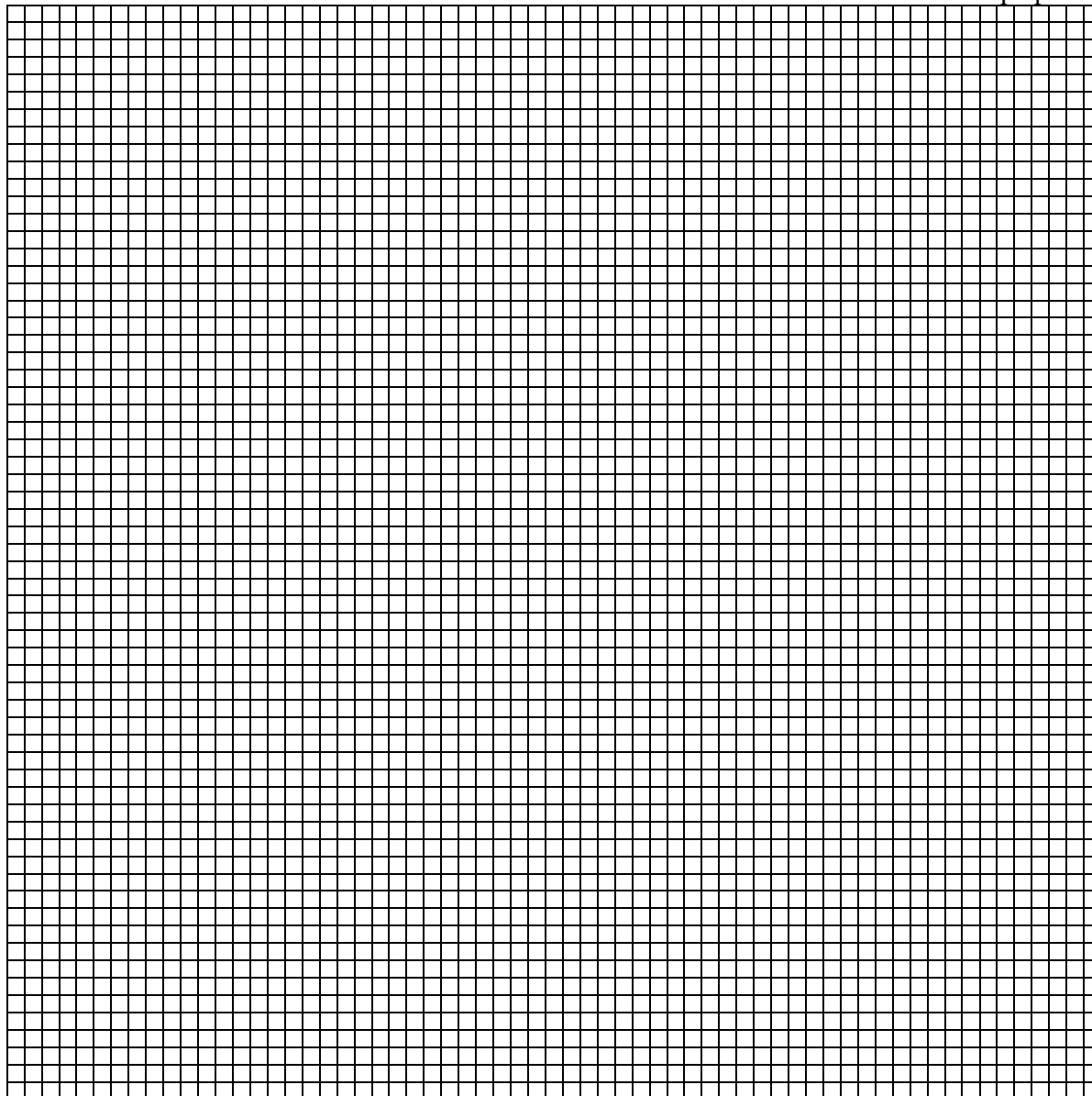


4	$V_{t=}$	$c=$		
5	$V_{t=}$	$c=$		
6	$V_{t=}$	$c=$		
7	$V_{t=}$	$c=$		
8	$V_{t=}$	$c=$		
9	$V_{t=}$	$c=$		
10	$V_{t=}$	$c=$		
12	$V_{t=}$	$c=$		
14	$V_{t=}$	$c=$		
16	$V_{t=}$	$c=$		
18	$V_{t=}$	$c=$		
20	$V_{t=}$	$c=$		
22	$V_{t=}$	$c=$		
24	$V_{t=}$	$c=$		
26	$V_{t=}$	$c=$		
28	$V_{t=}$	$c=$		
30	$V_{t=}$	$c=$		
32	$V_{t=}$	$c=$		
34	$V_{t=}$	$c=$		
36	$V_{t=}$	$c=$		
38	$V_{t=}$	$c=$		
40	$V_{t=}$	$c=$		
45	$V_{t=}$	$c=$		
50	$V_{t=}$	$c=$		
55	$V_{t=}$	$c=$		
60	$V_{t=}$	$c=$		
65	$V_{t=}$	$c=$		
70	$V_{t=}$	$c=$		
$\infty$	$V_{\infty=}$	$c_0=$		

10. К концу опыта реакция сильно замедляется, и, чтобы определить объем выделившегося кислорода при полном разложении перекиси водорода, понадобилось бы несколько часов. Поэтому в конце опыта необходимо опустить колено пробирки Оствальда с реакционной смесью в стакан с горячей водой (80-90°C). После окончания реакции (примерно через 10 мин) необходимо дать прибору остыть и, установив на одном уровне воду в бюретке и уравнительном сосуде, записать объем всего выделившегося кислорода ( $V_{\infty}$ ).

11. Рассчитать текущие концентрации перекиси водорода в разные моменты времени (с) по формуле (7), а также  $\ln c$  и  $1/c$ , внести данные в таблицу 1.
12. Определить, какая из функций концентрации линейно изменяется со временем, построить данную зависимость графически (график 1). Какой порядок имеет реакция разложения  $H_2O_2$  в условиях опыта? Найти графическим способом константу скорости реакции.

График 1



Реакция разложения  $H_2O_2$  имеет порядок  
 $k =$  (      )

**б. Изучение влияния концентрации катализатора на скорость разложения  $H_2O_2$**

1. Собрать прибор по рис.3 и заполнить его водой.
2. Поместить в одно из колен пробирки Оствальда 15 мл 3 % раствора  $H_2O_2$ .
3. В другое колено поместить 1,5 мл 1 М раствора  $K_2Cr_2O_7$ .
4. Убедившись в герметичности прибора (см. раздел а), смешать растворы, одновременно включив секундомер.

5. Каждую минуту записывать объем выделившегося кислорода по бюретке (всякий раз совмещайте уровни воды в бюретке и уравнильной склянке). Измерения производить в течение 20 мин. Результаты измерений занести в таблицу 2.

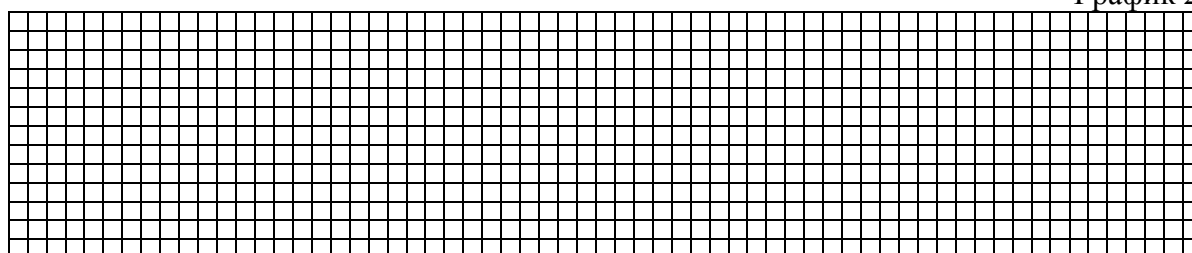
Таблица 2

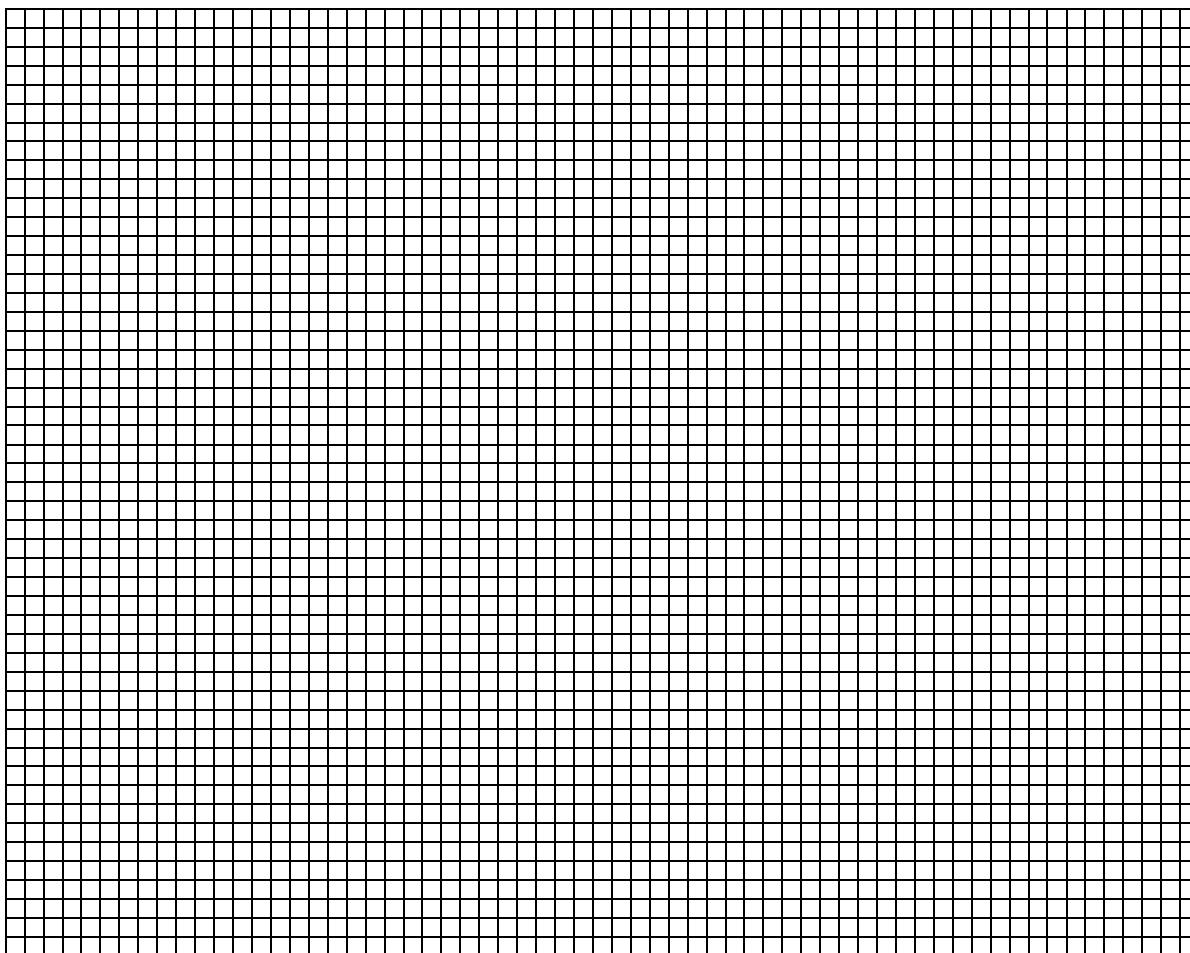
1,5 мл 1 М раствора $K_2Cr_2O_7$		3,0 мл 1 М раствора $K_2Cr_2O_7$		4,5 мл 1 М раствора $K_2Cr_2O_7$	
t, мин	$V_{O_2}$ , мл	t, мин	$V_{O_2}$ , мл	t, мин	$V_{O_2}$ , мл
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					
11					
12					
13					
14					
15					
16					
17					
18					
19					
20					

6. Повторить опыт еще два раза, взяв другие количества катализатора – 3 мл для опыта 2 и 4,5 мл для опыта 3. Результаты занести в таблицу 2.

7. Построить графики зависимости объема выделившегося кислорода от времени при разных концентрациях катализатора (график 2). Объяснить влияние концентрации катализатора на скорость реакции.

График 2





**Вывод:**

### **Вопросы к защите работы**

1. Дать характеристику и привести примеры реакций первого, второго, третьего порядка. Написать уравнения для вычисления констант скорости реакций n-го порядка.
2. Описать экспериментальные методы определения порядка реакции и констант скорости реакции.
3. Что такое катализ, какие вещества называются катализаторами? Каким образом катализатор влияет на энергию активации химической реакции, тепловой эффект реакции, константу равновесия?
4. Привести примеры гомогенного катализа в растворах. Показать влияние концентрации катализатора на скорость реакции.

### Индивидуальное задание № 1

#### *Первый закон термодинамики, термохимия, термодинамические потенциалы*

1. Вычислить тепловой эффект реакции  $\Delta H^\circ_{298}$  и тепловой эффект реакции при 500 К, считая а) теплоемкости реагирующих веществ не зависящими от температуры; б) с учетом зависимости теплоемкостей реагирующих веществ от температуры. Пояснить, как влияет энтальпийный фактор на возможность протекания данной реакции – 2 балла.
2. Вычислить стандартное изменение энтропии реакции  $\Delta S^\circ_{298}$  и изменение энтропии при 500 К, считая теплоемкости реагирующих веществ не зависящими от температуры. При необходимости учесть изменение агрегатных состояний реагирующих веществ при повышении температуры. Пояснить роль энтропийного фактора в возможности самопроизвольного протекания данной реакции – 2 балла.
3. Вычислить стандартное изменение энергии Гиббса реакции  $\Delta G^\circ_{298}$ . Определить, возможно ли протекание реакции в стандартных условиях. Объяснить, как отразится на возможности протекания данной реакции изменение температуры. Рассчитать изменение энергии Гиббса при 500 К – 2 балла.

№ п/п	Уравнение реакции
1	$N_2 + O_2 \rightarrow NO$
2	$HCl_{(r)} + O_2 \rightarrow H_2O_{(r)} + Cl_2$
3	$NH_4Cl_{(тв)} \rightarrow NH_3 + HCl_{(r)}$
4	$NH_3 + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O_{(r)}$
5	$NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O_{(r)}$
6	$NO_2 \rightarrow NO + O_2$
7	$N_2O_4 \rightarrow NO_2$
8	$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O_{(r)}$
9	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$
10	$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O_{(r)}$
11	$S_{(ромб)} + H_2O_{(r)} \rightarrow SO_2 + H_2$
12	$S_{(ромб)} + CO_2 \rightarrow SO_2 + CO$
13	$Cr_2O_3 + H_2 \rightarrow Cr + H_2O_{(r)}$
14	$SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_{2(r)}$
15	$CO + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O_{(r)}$
16	$CO + SO_2 \rightarrow S_{(ромб)} + CO_2$
17	$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_{2(r)}$
18	$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O_{(r)}$
19	$CO_2 + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O_{(r)}$
20	$CO_2 \rightarrow CO + O_2$
21	$CH_4 + CO_2 \rightarrow CO + H_2$
22	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$
23	$C_{(гр)} + S_{(ромб)} \rightarrow CS_{2(r)}$
24	$CS_{2(r)} + O_2 \rightarrow CO_2 + SO_2$
25	$ZnS + O_2 \rightarrow ZnO + SO_2$
26	$MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$
27	$AgNO_3 \rightarrow Ag + NO_2 + O_2$
28	$Cu(NO_3)_2 \rightarrow Cu + NO_2 + O_2$
29	$Fe_2O_3 + CO \rightarrow Fe + CO_2$
30	$CaC_2 + H_2O_{(r)} \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$

**Индивидуальное задание № 2**  
*Химическое равновесие*

Гетерогенная химическая реакция протекает в закрытом сосуде при постоянной температуре.

1. Рассчитать константы равновесия  $K_p$  и  $K_c$  реакции при 298 К и при температуре  $T$  (зависимостью теплового эффекта реакции от температуры пренебречь) – 2 балла.
2. Определить количество прореагировавшего твердого вещества  $A$  при температуре  $T$ , если объем системы равен  $V$  м<sup>3</sup>, а исходное давление газа  $B$  равно  $p_1$  (объемом твердой фазы пренебречь) – 2 балла.
3. Определить изменение изобарно-изотермического потенциала, отнесенное к началу реакции, и равновесные давления газообразных участников реакции, если исходные давления веществ  $B$  и  $C$  равны соответственно  $p_2$  и  $p_3$ , а реакция протекает при температуре  $T$  – 2 балла.

№ варианта	Реакции $A_{(тв)} + B_{(г)} = C_{(г)} + \dots$	$T, K$	$p_1 \cdot 10^{-2}, H/m^2$	$p_2 \cdot 10^{-2}, H/m^2$	$p_3 \cdot 10^{-2}, H/m^2$	$V \cdot 10^3, m^3$
1	$C + H_2 = CH_4$	600	600	186	100	8
2	$C + H_2 = CH_4$	700	700	84	50	10
3	$C + H_2 = CH_4$	800	700	37	25	3
4	$C + H_2 = CH_4$	500	600	250	200	5
5	$C + H_2 = CH_4$	750	750	50	20	4
6	$C + H_2 = C_2H_4$	1400	68400	480	300	7
7	$C + H_2 = C_2H_4$	1800	68400	1290	800	9
8	$C + H_2 = C_2H_4$	2000	68400	2050	1000	11
9	$C + O_2 = CO$	773	10	705	800	2
10	$C + O_2 = CO$	873	100	572	500	4
11	$C + O_2 = CO$	973	300	293	300	6
12	$C + O_2 = CO$	900	200	250	150	5
13	$CuCl + H_2 = Cu + HCl$	673	500	361	500	4
14	$CuCl + H_2 = Cu + HCl$	773	500	215	400	6
15	$Sn + H_2O = SnO_2 + H_2$	1073	50	690	800	3
16	$Sn + H_2O = SnO_2 + H_2$	1000	70	800	350	2
17	$SnO_2 + H_2 = Sn + H_2O$	1073	500	152	200	8
18	$SnO_2 + H_2 = Sn + H_2O$	973	400	167	200	6
19	$SnO_2 + CO = Sn + CO_2$	1173	700	580	100	2
20	$SnS + H_2 = Sn + H_2S$	783	10	745	900	5
21	$SnS + H_2 = Sn + H_2S$	1196	50	670	700	7
22	$PbS + H_2 = Pb + H_2S$	783	5	755	900	8
23	$PbS + H_2 = Pb + H_2S$	973	10	745	800	3
24	$PbS + H_2 = Pb + H_2S$	1273	50	654	700	5
25	$PbS + CO = Pb + COS$	1081	2	758	800	7
26	$PbS + CO = Pb + COS$	1370	10	747	800	9
27	$PbS + CO = Pb + COS$	1200	40	700	300	5
28	$PbCl_2 + H_2 = Pb + HCl$	873	200	284	400	11
29	$PbCl_2 + H_2 = Pb + HCl$	1073	300	350	500	2
30	$PbCl_2 + H_2 = Pb + HCl$	1223	150	500	600	4

**Контрольная работа**  
**Фазовое равновесие**

1. Построить диаграмму фазового состояния (диаграмму плавкости системы А – В) на основании данных о температуре начала кристаллизации двухкомпонентной системы – 2 балла.
2. Обозначить на диаграмме 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 – 2 балла.
3. Определить качественные и количественные составы эвтектик, составы химических соединений – 2 балла.
4. В каком физическом состоянии находятся системы, содержащие  $v$ ,  $z$ ,  $d$  % вещества А при температуре  $T_1$ ? Что произойдет с этими системами, если их охладить до температуры  $T_2$  – 2 балла.
5. Определить число фаз и число термодинамических степеней свободы системы при эвтектической температуре и содержании А а) 95 мол.%; б) 5 мол.% – 2 балла.
6. При какой температуре начнет отвердевать плав, содержащий  $v$  % вещества А? При какой температуре он отвердеет полностью? Каков состав первых выпавших кристаллов? – 2 балла.
7. При какой температуре начнет плавиться сплав, содержащий  $z$  % вещества А? При какой температуре он расплавится полностью? Каков состав первых капель плава? – 2 балла.
8. Какой компонент и в каком количестве выкристаллизуется, если 2 кг плава, содержащего  $a$  % вещества А, охладить от температуры  $T_1$  до  $T_2$ ? – 2 балла.

№	$T_1$ , К	$a$	$b$	$v$	$z$	$d$	$T_2$ , К	№	$T_1$ , К	$a$	$b$	$v$	$z$	$d$	$T_2$ , К
1	493	45	75	5	25	75	463	16	1273	15	-	5	20	40	1113
2	753	30	75	5	25	75	703	17	773	40	75	10	40	80	603
3	873	40	80	10	40	80	733	18	873	50	80	10	50	90	753
4	923	40	75	10	40	86	768	19	523	40	75	10	40	95	443
5	1173	55	90	10	40	72	1023	20	923	50	80	10	50	85	703
6	1173	40	95	10	40	95	973	21	873	40	90	10	40	75	793
7	723	55	75	10	40	70,5	503	22	873	30	95	10	30	60	733
8	1173	35	90	10	50	75	1093	23	1273	50	90	10	50	85	1073
9	1073	35	85	5	35	85	923	24	723	50	85	10	20	75	673
10	1023	25	75	5	25	85	923	25	723	35	60	10	50	60	583
11	773	55	80	10	25	60	533	26	923	40	75	10	40	86	768
12	773	42	80	10	40	90	643	27	1073	35	85	5	35	85	923
13	973	60	90	10	50	75	833	28	753	30	75	5	25	75	703
14	1033	45	95	10	45	75	983	29	1173	55	90	10	40	72	1023
15	673	30	50	5	30	50	543	30	723	55	75	10	40	70,5	503

Данные для построения диаграмм плавкости приведены в таблице 2, где состав приведен в мольных процентах по компоненту А;  $T_{н.к.}$  – температура начала кристаллизации

№	Система	Состав мол.% А	T <sub>н.к.</sub> , К	№	Система	Состав мол.% А	T <sub>н.к.</sub> , К	№	Система	Состав мол.% А	T <sub>н.к.</sub> , К
1	А – KCl В – SnCl <sub>2</sub>	0	512	11	А – CuCl В – CsCl	0	912	21	А – MgCl <sub>2</sub> В - RbCl	0	991
		5	507			10	868			17,5	868
		10	496			20	814			22,7	800
		15	479			35	645			23,7	764
		20	477			45	571			25,9	746
		25	481			50	549			28	736
		30	478			60	533			29	732
		35	473			65	542			30,4	743
		40	460			66,6	547			33,1	749
		45	481			70	541			35,5	745
		50	497			75	521			36,2	759
		52,5	583			80	541			37,5	784
		55	658			90	623			43,8	816
		70	853			100	695			50	823
		80	952							58,1	809
100	1050			65	783						
				68,3	821						
				78,7	898						
				100	984						
2	А – KCl В – PbCl <sub>2</sub>	0	769	12	А – CdCl <sub>2</sub> В – TiCl <sub>2</sub>	0	702	22	А – MnCl <sub>2</sub> В - RbCl	0	999
		10	748			10	656			15	879
		20	713			20	604			22	813
		25	701			28	572			27	749
		30	710			30	589			30	741
		33,5	713			36,5	645			32	733
		40	707			47	694			35	713
		45	693			50	699			40	767
		50	703			57,5	697			45	793
		55	733			67,5	673			50	799
		65	811			80	754			55	797
		75	893			85	777			65	755
		90	1003			95	823			68	733
		100	1048			100	841			70	743
										80	803
				100	923						
3	А – KCl В – MnCl <sub>2</sub>	0	923	13	А – SrBr <sub>2</sub> В - KBr	0	1003	23	А – MgSO <sub>4</sub> В – K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	1349
		8	895			10	972			10	1308
		15	865			25	872			20	1236
		25	715			29	829			30	1123
		34	745			33,3	832			40	1019
		36	722			40	826			50	1103
		38	735			50	807			63,9	1200
		40	747			57	832			66,8	1203
		50	769			66,7	847			71	1193
		60	731			75	843			75,3	1177
		65	705			82	835			82,2	1247
		66	701			85	851			100	1397
		75	705			95	897				
		85	925			100	916				
		100	1047								



№	Система	Состав мол.% А	T <sub>н.к.</sub> , К	№	Система	Состав мол.% А	T <sub>н.к.</sub> , К	№	Система	Состав мол.% А	T <sub>н.к.</sub> , К
4	А – Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> В – K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0	1133	14	А – InCl <sub>3</sub> В - NaCl	0	1073	24	А – PbCl <sub>2</sub> В - TiCl	0	708
		9	1050			13,3	1052			10	679
		20	955			22,2	1033			15,5	661
		33	765			35,8	989			20	675
		39,5	773			37,6	945			25	680
		44,2	778			40	983			30	676
		50	788			47	999			36,5	650
		54,5	778			50,6	1003			40	658
		62	765			53	983			50	680
		66,6	798			61,6	753			60	705
		83,5	911			66,8	680			66,6	708
		100	983			74,6	641			70	707
		80,6	622	75	700						
		81,6	642	80	720						
		84,8	697	90	752						
		100	859	100	773						
5	А – MgSO <sub>4</sub> В – Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	1292	15	А – FeCl <sub>3</sub> В - TiCl	0	702	25	А – NaCl В – ZnCl <sub>2</sub>	0	595
		10	1241			10	658			5	589
		20	1193			22	598			10	577
		30	1116			26	535			15	573
		40	1013			29	549			25	543
		45	953			33	563			27	535
		47	969			35	525			30	569
		50	999			37	506			35	623
		55	1048			45	533			46	683
		60	1083			52	553			52,5	769
		63	1098			62	572			58	813
		65	1113			100	575			67,7	882
		70	1163							100	1073
		80	1238								
90	1323										
100	1397										
6	А – Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> В – Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	1293	16	А – NiF <sub>2</sub> В - KF	0	1121	26	А – Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> В – K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0	1133
		10	1216			4,9	1099			9	1050
		20	1113			9,2	1060			20	955
		25	1063			13,4	1120			33	765
		31	953			15,2	1141			39,5	773
		35	963			18,4	1168			44,2	778
		45	1003			21,8	1193			50	788
		50	1011			23,8	1212			54,5	778
		55	1007			26	1224			62	765
		65	983			30,3	1289			66,6	798
		75,5	903			37,9	1359			83,5	911
		77,5	906			46,7	1397			100	983
		80	910			50,5	1403				
		85	905			58	1391				
		89,5	893								
		90	910								
95	1055										
100	1129										

№	Система	Состав мол.% А	T <sub>н.к.</sub> , К	№	Система	Состав мол.% А	T <sub>н.к.</sub> , К	№	Система	Состав мол.% А	T <sub>н.к.</sub> , К
7	А – KI В – CdI <sub>2</sub>	0	658	17	А – KI В – PbI <sub>2</sub>	0	685	27	А – RbCl В – SrCl <sub>2</sub>	0	1147
		10	643			10	668			10	1089
		30	696			20	640			20	1004
		45	520			25	622			30	906
		47	470			30	579			40	964
		49	468			31	594			45	975
		53	504			35	603			50	978
		55	515			40	610			55	969
		60	575			45	618			65	896
		65	656			50	622			70	827
		80	833			55	651			75	583
100	951	60	695	80	879						
		70	773	90	960						
		80	858	100	999						
		90	914								
		100	959								
8	А – CsCl В – SrCl <sub>2</sub>	0	1147	18	А – SrBr <sub>2</sub> В – LiBr	0	825	28	А – KCl В – PbCl <sub>2</sub>	0	769
		10	1124			5	813			10	748
		15	1089			20	772			20	713
		20	1059			30	736			25	701
		25	1102			34	720			30	710
		35	1155			40	744			33,5	713
		40	1166			50	768			40	707
		50	1180			60	773			45	693
		60	1158			66,6	803			50	703
		70	1071			85	865			55	733
		80	877			100	916			65	811
85	862			75	893						
95	875,8			90	1003						
100	876,8			100	1048						
9	А – RbCl В – SrCl <sub>2</sub>	0	1147	19	А – LiNO <sub>3</sub> В – RbNO <sub>3</sub>	0	585	29	А – MgSO <sub>4</sub> В – Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	1292
		10	1089			10	535,5			10	1241
		20	1004			20	489			20	1193
		30	906			22	479			30	1116
		40	964			32,5	424			40	1013
		45	975			36	438			45	953
		50	978			40	449,5			47	969
		55	969			50	464			50	999
		65	896			60	457,6			55	1048
		70	827			65	449			60	1083
		75	583			70	567			63	1098
80	879	80	598	65	1113						
90	960	90	519,5	70	1163						
100	999	100	527	80	1238						
				90	1323						
				100	1397						
10	А – KCl В – CaCl <sub>2</sub>	0	1043	20	А – MgCl <sub>2</sub> В – TiCl	0	708	30	А – KI В – CdI <sub>2</sub>	0	658
		5	1023			5	698			10	643
		10	978			15	682			30	696
		18,5	911			28	635			45	520
		20	828			33,3	685			47	470
		25	980			50	767			49	468
		35	1022			66,6	796			53	504
		40	1027			75	658			55	515
		45	1015			90	950			60	575
		55	961			100	991			65	656
		67	873							80	833
70	899			100	951						
90	1021										
100	1049										

**Индивидуальное задание № 3**  
*Химическая кинетика*

Приняв, что порядок реакции совпадает с ее молекулярностью, а единицей измерения времени в численных значениях констант скорости является минута, по значениям констант скорости при двух температурах определить

1. Температурный коэффициент и энергию активации реакции – 2 балла.
2. Константу скорости при температуре  $T_3$  (указать порядок реакции и размерность константы скорости) – 2 балла.
3. Концентрации реагирующих веществ в момент времени  $\tau$ , если начальные концентрации их одинаковы и равны  $c_0$  – 2 балла.

№	Реакция	$T_1, K$	$k_1$	$T_2, K$	$k_2$	$T_3, K$	$\tau$ , мин	$c_0$ , моль/л
1	$H_2+Br_2 \rightarrow 2HBr$	574,5	0,0856	497,2	0,00036	483,2	60	0,03
2	$H_2+Br_2 \rightarrow 2HBr$	550,7	0,0159	524,6	0,0026	568,2	10	0,1
3	$H_2+I_2 \rightarrow 2HI$	599,0	0,00146	672,0	0,0568	648,2	28	2,83
4	$H_2+I_2 \rightarrow 2HI$	683,0	0,0659	716,0	0,375	693,2	27	1,83
5	$2HI \rightarrow H_2+I_2$	456,2	$9,4 \cdot 10^{-7}$	700,0	0,0031	923,2	17	2,38
6	$2HI \rightarrow H_2+I_2$	628,4	$8,1 \cdot 10^{-5}$	780,4	0,1059	976,2	18	1,87
7	$2NO \rightarrow N_2+O_2$	1525,2	47059	1251,4	1073	1423,2	45	2,83
8	$2N_2O \rightarrow 2N_2+O_2$	986,0	6,72	1165,0	977,0	1053,2	65	1,75
9	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4+1/2O_2$	298,2	0,00203	288,2	$4,8 \cdot 10^{-4}$	338,2	32	0,93
10	$PH_3 \rightarrow P+3/2H_2$	953,2	0,0183	918,2	0,0038	988,2	80	0,87
11	$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2+Cl_2$	552,2	$6,1 \cdot 10^{-5}$	593,2	$1,3 \cdot 10^{-3}$	688,2	35	2,5
12	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4+1/2O_2$	288,1	$1,1 \cdot 10^{-5}$	328,1	$1,5 \cdot 10^{-3}$	300,4	15	7,35
13	$CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$	288,2	0,00031	313,2	0,00815	303,2	89	3,85
14	$COCl_2 \rightarrow CO+Cl_2$	655,0	$5,3 \cdot 10^{-3}$	745,0	0,676	698,2	104	0,8
15	$C_2H_5ONa+CH_3I \rightarrow C_2H_5OCH_3+NaI$	273,3	0,0336	303,2	2,125	288,2	10	0,87
16	$CH_2OHCH_2Cl+KOH \rightarrow CH_2OHCH_2OH+KCl$	297,7	0,68	316,8	5,23	303,2	18	0,96
17	$CH_2ClCOOH+H_2O \rightarrow CH_2OHCOOH+HCl$	353,2	$2,2 \cdot 10^{-5}$	403,2	0,00237	423,2	26	0,50
18	$CH_3COOC_2H_5+NaOH \rightarrow CH_3COONa+C_2H_5OH$	282,6	2,307	318,1	21,65	343,2	15	0,95
19	$CH_3COOCH_3+H_2O \rightarrow CH_3COOH+CH_3OH$	298,2	$6,5 \cdot 10^{-4}$	308,2	$1,7 \cdot 10^{-3}$	313,2	25	1,60
20	$C_2H_5COOCH_3+H_2O \rightarrow C_2H_5COOH+CH_3OH$	298,2	$1,6 \cdot 10^{-2}$	308,2	$3,8 \cdot 10^{-2}$	323,2	80	2,96
21	$CH_3COOC_2H_5+H_2O \rightarrow CH_3COOH+C_2H_5OH$	273,2	$2,1 \cdot 10^{-5}$	313,2	$1,1 \cdot 10^{-3}$	298,2	67	3,55
22	$2CH_2O+NaOH \rightarrow HCOONa+CH_3OH$	323,2	$5,5 \cdot 10^{-3}$	358,2	0,294	338,2	5	0,5
23	$(CH_3)_2SO_4+NaI \rightarrow CH_3I+Na(CH_3)SO_4$	273,2	0,029	298,2	1,04	285,8	100	3,89
24	$C_6H_5CH_2Br+C_2H_5OH \rightarrow C_6H_5CH_2OC_2H_5+HBr$	298,2	1,44	338,2	2,01	318,2	90	2,67
25	$C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6+C_6H_{12}O_6$	298,2	0,765	328,2	35,5	313,2	15	1,85
26	$CH_3CHO+I_2 \rightarrow CH_4+CO+I_2$	631	$1,2 \cdot 10^{-3}$	695,5	$1,4 \cdot 10^{-2}$	663,7	24	7,45
27	$C_6H_6+Br_2 \rightarrow C_6H_5Br+HBr$	298	$3,5 \cdot 10^{-3}$	340	$2,4 \cdot 10^{-2}$	310	36	5,05
28	$CH_3Br+HI \rightarrow CH_3I+HBr$	273	$4,5 \cdot 10^{-5}$	308	$2,0 \cdot 10^{-3}$	298	150	18,5
29	$2NO_2 \rightarrow N_2+2O_2$	986,0	6,72	1165,0	977,0	1100	12	3,6
30	$2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O+O_2$	285,4	0,0075	343,2	3,67	315	81	142,3

## Задание модульного контроля № 1 – 90 баллов

### Раздел "Химическая термодинамика"

1. Какие виды взаимодействия могут осуществляться между окружающей средой и изолированной (закрытой, открытой) системой?
2. Какие из свойств системы являются экстенсивными (интенсивными)?
3. Какое из приведенных уравнений позволяет рассчитать максимальную работу расширения идеального газа в изобарном (изохорном, изотермическом) процессе?
4. Какие виды энергии включает в себя внутренняя энергия системы?
5. Какое уравнение выражает связь между внутренней энергией и энтальпией?
6. Какие из приведенных формулировок отвечают первому закону термодинамики?
7. Какое из выражений первого закона термодинамики применимо к изобарному (изохорному, изотермическому) процессу?
8. Какой из законов является основным законом термохимии?
9. Тепловой эффект какой реакции отвечает стандартной теплоте образования вещества .....?
10. Для каких из приведенных веществ стандартная теплота образования равна нулю?
11. Какие факторы влияют на величину теплового эффекта реакции?
12. Какие из приведенных соединений являются термодинамически неустойчивыми (устойчивыми)? (Используйте данные таблицы "Термодинамические константы неорганических соединений")
13. Из приведенных высказываний о тепловом эффекте химической реакции выберите те, которые являются истинными
14. Какое из приведенных утверждений находится в согласии с термохимическим уравнением .....
15. Рассчитайте тепловой эффект приведенных реакций и отметьте те из них, которые являются экзотермическими (эндотермическими)
16. Какой объем газа ..... должен вступить в реакцию, чтобы выделилось ..... кДж тепла, если термохимическое уравнение имеет вид.....
17. Чему равно изменение энтальпии реакции превращения вещества..... в вещество ....., если известно, что при сгорании 1 моль ..... выделяется ..... кДж, а при сгорании 1 моль ..... выделяется ..... кДж
18. Каким из уравнений можно воспользоваться для расчета изменения энтальпии  $\Delta H$  процесса .....
19. Изменение какой из термодинамических функций показывает тепловой эффект эндотермической (экзотермической) реакции, протекающей при постоянном объеме (давлении)?
20. Закончите определение "Количество теплоты, необходимое для нагревания 1 моль (1 г) вещества на 1 К при постоянном давлении (объеме) называется ....."
21. Каким законом определяется зависимость теплового эффекта реакции от температуры?
22. Какое из приведенных уравнений или неравенств показывает изменение энтропии в обратимом (необратимом) процессе, протекающем в изолированной (закрытой, открытой) системе?
23. В каком состоянии тело имеет энтропию, равную нулю?
24. Какие из приведенных процессов протекают с возрастанием (уменьшением) энтропии?
25. Какое условие необходимо, чтобы в изолированной системе процесс протекал самопроизвольно?
26. Какая термодинамическая функция и как изменяется при уменьшении (увеличении) упорядоченности системы?
27. При каком сочетании энтальпийного и энтропийного факторов химическая реакция не может протекать самопроизвольно ни при каких условиях (протекает при любых условиях; протекает при температуре выше, ниже определенного значения)?

28. Рассчитайте стандартные изменения энтальпии и энтропии химических реакций и выберите те, для которых энтальпийный фактор является благоприятным (неблагоприятным), а энтропийный - неблагоприятным (благоприятным). Используйте данные таблицы "Термодинамические константы неорганических соединений"
29. Если  $\Delta G^\circ$  для химической реакции больше (меньше, равно) нуля, какой вывод является верным?
30. Каково условие самопроизвольного протекания химической реакции при постоянном давлении (объеме) в стандартных условиях (условиях, отличных от стандартных)?
31. Рассчитайте изменение энергии Гиббса химических реакций и выберите те, которые в стандартных условиях могут протекать самопроизвольно (Используйте данные таблицы "Термодинамические константы неорганических соединений")
32. Выберите уравнение, показывающее связь между энергией Гиббса и энтальпией (энергией Гельмгольца и внутренней энергией; энергией Гиббса и внутренней энергией; энергией Гиббса и энергией Гельмгольца)

### *Раздел "Химическое равновесие"*

33. Какое из приведенных ниже уравнений или неравенств показывает, что реакция, протекающая при постоянных давлении и температуре (объеме и температуре) находится в состоянии химического равновесия?
34. Какие факторы влияют на константу химического равновесия?
35. Какое из приведенных выражений, согласно закону действующих масс, равно константе равновесия реакции .....
36. Найдите значение константы равновесия для реакции  $A + B \rightleftharpoons C + D$ , если исходные концентрации веществ A и B были равны соответственно ... моль/л и ... моль/л, а равновесная концентрация вещества C равна ... моль/л
37. Выберите из приведенных факторов такие, которые позволяют смещать равновесие, не изменяя (изменяя) при этом константу равновесия
38. Как можно повысить выход вещества..... в равновесной системе .....
39. Для каких из приведенных реакций уменьшение (увеличение) давления (объема) приведет к смещению равновесия в сторону прямой (обратной) реакции?
40. Для каких из приведенных реакций увеличение (уменьшение) температуры приведет к смещению равновесия в сторону обратной (прямой) реакции?
41. Как взаимосвязаны между собой константы равновесия  $K_p$  и  $K_c$ ?
42. Как взаимосвязаны между собой константа равновесия химической реакции и стандартная энергия Гиббса химической реакции?
43. Константы равновесия каких химических реакций возрастают (уменьшаются) с ростом температуры?
44. Из приведенных реакций отметьте те, для которых константа равновесия будет возрастать (убывать) с ростом температуры

### *Раздел "Фазовое равновесие"*

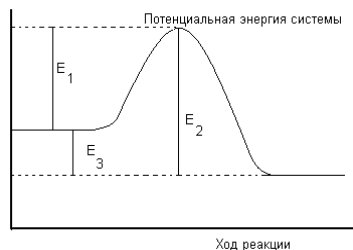
45. Какое из приведенных уравнений описывает правило фаз Гиббса?
46. Определите наибольшее количество фаз, которые могут находиться в равновесии в системе, состоящей из .....
47. Какому состоянию системы отвечает фигуративная точка К на приведенной диаграмме состояния воды?
48. Какие фазы находятся в равновесии в точке М на приведенной диаграмме состояния двухкомпонентной системы А-В с неограниченной растворимостью компонентов в жидком и взаимной нерастворимостью в твердом состоянии (образующих в твердом состоянии химические соединения; неограниченно растворимых в жидком и твердом состоянии)?

## Задание модульного контроля № 2 – 70 баллов

### Раздел "Химическая кинетика"

1. В каком случае термодинамически возможная реакция не протекает или протекает очень медленно?
2. Каким выражением определяется истинная скорость гомогенной химической реакции?
3. Какова размерность скорости химической реакции?
4. Какова размерность константы скорости химической реакции?
5. Каков физический смысл константы скорости химической реакции?
6. Какие факторы влияют на скорость химической реакции?
7. Какие факторы влияют на константу скорости химической реакции?
8. В каком случае совпадают порядок и молекулярность реакции?
9. Какое из приведенных выражений, согласно закону действующих масс, равно скорости реакции ..... если рассматривать данную реакцию как элементарную?
10. Во сколько раз изменится скорость реакции ..... при увеличении давления в ... раз, если рассматривать данную реакцию как элементарную?
11. Из приведенных высказываний о скорости химической реакции и константе скорости выберите истинные
12. Из приведенных высказываний о механизмах химических реакций выберите истинные
13. Чему равна скорость химической реакции ..... в начальный момент времени, если константа скорости реакции  $k = \dots$ , начальная концентрация вещества  $[A] = \dots$  моль/л, начальная концентрация вещества  $[B] = \dots$  моль/л, а сама реакция протекает как реакция ..... порядка?
14. Какова будет скорость реакции .....(см. предыдущее задание), после того, как прореагирует ... моль вещества А?
15. Какие из приведенных ниже утверждений справедливы, если исходить из уравнения реакции .....
16. Чему равен общий порядок реакции ..... если известно, что при увеличении концентрации вещества А в ... раз скорость увеличивается в ... раз; при увеличении концентрации вещества В в ... раз скорость увеличивается в ... раз; при увеличении концентрации вещества С в ... раз скорость увеличивается в ... раз
17. Какой вид имеет кинетическое уравнение для реакции, описанной в задании 16?
18. Какое уравнение позволяет рассчитать константу скорости реакции первого (второго, третьего, нулевого) порядка
19. Как взаимосвязан период полураспада, порядок реакции и начальная концентрация реагирующих веществ для реакции первого (второго, третьего, нулевого) порядка?
20. На рисунках графически представлено изменение функций концентрации реагирующего вещества во времени. Укажите, какой из рисунков отвечает реакции первого (второго, третьего, нулевого) порядка
21. На каком из рисунков приведены кинетические кривые, отвечающие последовательной (параллельной, обратимой) реакции
22. Почему при нагревании системы реагирующих веществ на несколько градусов скорость реакции может увеличиться в несколько сотен и тысяч раз?
23. Скорость каких химических реакций увеличивается при повышении температуры?
24. Чему равен температурный коэффициент скорости реакции, если при нагревании реагирующих веществ от ... до ...°С скорость реакции увеличилась в ...раз?
25. Из приведенных уравнений выберите, отвечающие разным формам уравнения Аррениуса

26. Какие из утверждений, сделанные на основании рисунка, правильные?



27. Графический способ определения энергии активации заключается в том, что экспериментальные данные представляются в координатах  $\ln k - 1/T$  и тангенс острого угла между полученной прямой и осью  $X$  при этом равен .....
28. Каким образом можно добиться изменения энергии активации химической реакции?
29. Какие из утверждений о катализе и катализаторах являются истинными?
30. Почему в присутствии положительного катализатора увеличивается скорость химической реакции?
31. Каковы особенности кинетики гетерогенных реакций, отличающих их от гомогенных?
32. Знание каких свойств молекул необходимо для расчета числа двойных столкновений по теории активных соударений?
33. Какие величины входят в уравнение для расчета константы скорости химической реакции по теории активированного комплекса?

## ЭКЗАМЕНАЦИОННЫЕ ВОПРОСЫ К КУРСУ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

### *Химическая термодинамика*

1. Предмет химической термодинамики. Метод и ограничения термодинамики. Основные понятия: тело, система, состояние, процесс. Интенсивные и экстенсивные термодинамические параметры.

2. Функции состояния. Внутренняя энергия, энтальпия. Внутренняя энергия идеального газа.

3. Работа. Обратимые и необратимые процессы. Максимальная работа. Максимальная работа расширения идеального газа в различных процессах. Теплота.

4. Средняя и истинная теплоемкость. Теплоемкость при постоянном давлении и постоянном объеме. Удельная и молярная теплоемкость. Теория теплоемкости газов и твердых тел. Эмпирические уравнения зависимости теплоемкости газов от температуры. Число степеней свободы. Разность  $C_p - C_v$  для идеального газа. Квантовая теория теплоемкости. Теплоемкость твердых веществ по Эйнштейну и Дебаю.

5. Первый закон термодинамики. Аналитическое выражение первого начала. Частные случаи уравнения первого закона для различных процессов.

6. Термохимия. Тепловые эффекты химических реакций при постоянном давлении и объеме. Связь между  $Q_p$  и  $Q_v$ . Термодинамические и термохимические обозначения. Теплоты образования, сгорания, растворения. Закон Гесса и следствия из него.

7. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Уравнение Кирхгоффа.

8. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Второй закон термодинамики. Математическое выражение второго закона термодинамики.

9. Энтропия как функция состояния. Изменение энтропии при обратимых и необратимых процессах. Энтропия и термодинамическая вероятность. Уравнение Больцмана. Статистический характер второго закона термодинамики.

10. Тепловая теорема Нернста. Постулат Планка. Абсолютные значения энтропии.

11. Основные термодинамические функции. Термодинамические потенциалы. Свободная энергия Гиббса или изобарно-изотермический потенциал. Свободная энергия Гельмгольца или изохорно-изотермический потенциал. Работа химической реакции. Условия равновесия и самопроизвольного течения процессов.

12. Химическое равновесие. Условия химического равновесия. Закон действующих масс. Термодинамический вывод закона действующих масс. Уравнение максимальной работы (уравнение Гиббса-Гельмгольца).

13. Различные способы выражения констант равновесия. Расчет констант равновесия по термодинамическим данным. Комбинирование равновесий.

14. Влияние температуры и давления на химическое равновесие.

### ***Фазовое равновесие.***

15. Основные понятия – фаза, компонент, степень свободы. Правило фаз Гиббса.

16. Однокомпонентные системы. Диаграмма состояния воды. Диаграмма состояния серы. Уравнение Клапейрона-Клаузиуса.

17. Двухкомпонентные системы с одной фазой переменного состава. Системы, не образующие химических соединений. Эвтектика.

18. Двухкомпонентные системы с одной фазой переменного состава. Системы, образующие химические соединения, плавящиеся конгруэнтно и инконгруэнтно.

19. Твердые растворы, компоненты которых взаимно неограниченно и ограниченно растворимы.

### ***Химическая кинетика и катализ***

20. Предмет и метод химической кинетики. Скорость химической реакции. Экспериментальное изучение скорости.

21. Кинетическая классификация химических реакций. Порядок и молекулярность реакций. Способы определения порядка реакций.

22. Кинетические уравнения простых реакций первого, второго, третьего порядка.

23. Сложные реакции – параллельные, последовательные, обратимые, сопряженные.

24. Цепные реакции.

25. Фотохимические реакции.

26. Кинетика гетерогенных реакций.

27. Зависимость скорости реакции от температуры для реакций с термическим характером активации. Энергия активации. Уравнение Аррениуса.

28. Теория активных соударений.

29. Теория активированного комплекса.

30. Основные закономерности катализа. Гомогенный катализ. Кислотно-основный катализ. Гетерогенный катализ. Ферментативный катализ.



## Темы курсовых работ по дисциплине «Физическая химия»

1. Значение первого закона термодинамики в изучении химических и биологических процессов.
2. Теоретические и экспериментальные методы изучения тепловых эффектов химических реакций.
3. Теория теплоемкости газов и твердых тел.
4. 2-й закон термодинамики.
5. Термодинамика химического равновесия.
6. Термодинамика фазового равновесия.
7. Фазовые равновесия в однокомпонентных системах.
8. Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах.
9. Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах.
10. Термодинамика биохимических реакций.
11. Статистические методы в термодинамике.
12. Характеристические функции в термодинамике.
13. Термодинамика неравновесных процессов.
14. Растворы нелетучих веществ в жидкостях. Коллигативные свойства растворов.
15. Двухкомпонентные системы жидкость-жидкость.
16. Методы исследования в химической кинетике.
17. Формальная кинетика элементарных химических реакций.
18. Формальная кинетика сложных химических реакций.
19. Кинетика реакций с термическим характером активации.
20. Кинетика фотохимических реакций.
21. Кинетика цепных реакций.
22. Кинетика гетерогенных реакций.
23. Теория активных соударений.
24. Теория активированного комплекса.
25. Гомогенный катализ.
26. Гетерогенный катализ.
27. Ферментативный катализ.
28. Общие теории кислот и оснований.
29. Современная теория сильных электролитов.
30. Ионные равновесия и биохимические реакции.
31. Электропроводность растворов электролитов.
32. Электроды. Электродные потенциалы.
33. Электрохимические источники тока.
34. Определение физико-химических величин электрохимическими методами.
35. Кинетика электрохимических процессов. Электролиз.
36. Коррозия металлов.
37. Термодинамика поверхностных явлений.
38. Адсорбция.

## Дополнительная литература

1. Ахметов Б.В. Задачи и упражнения по физической и коллоидной химии. – Л., 1989.
2. Бажин Н.М., Иванченко В.А., Пармон В.Н. Термодинамика для химиков. – М., 2004.
3. Балезин С.А. Практикум по физической и коллоидной химии. – М., 1980.
4. Даниэльс Ф., Олберти Р. Физическая химия. – М., 1978.
5. Захарченко В.Н. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. – М., 1978.
6. З. ред. Кабачного В.І., Осіпенко Л.К., Грицан Л.Д. Фізична і колоїдна хімія. – Х., 1999.
7. З. ред. Кабачного В.І. Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач. – Х., 2001.
8. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. – М., 1990.
9. Зимон А.Д. Физическая химия. – М., 2006.
10. Карапетьянц М.Х. Примеры и задачи по химической термодинамике. – М., 1974.
11. Киселева Е.В., Каретников Г.С., Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии. – М., 1976.
12. Кнорре Д.Г., Крылова Р.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. – М., 1990.
13. Лабовиц Л., Аренс Дж. Задачи по физической химии с решениями. – М., 1972.
14. Малахова А.Я. Практикум по физической и коллоидной химии. – Минск, 1974.
15. Николаев Л.А. Физическая химия. – М., 1972.
16. Под. ред. Герасимова Я.И. Курс физической химии Т. 1, 2. – М., 1969.
17. Под. ред. Краснова К.С. Физическая химия. Кн. 1, 2. – М. 1995.
18. Под. ред. Мищенко К.П., Равделя А.А., Пономаревой А.М. Практические работы по физической химии. – С.-П., 2002.
19. Под. ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. Краткий справочник физико-химических величин. – Л., 1983.
20. Под. ред. Топчиевой К.В., Федорович Н.В. Физическая химия в вопросах и ответах. – М., 1981.
21. Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. – М., 1991.
22. Ротмистрова Г.Б., Никольский И.В., Климов И.И., Иванов Е.С. Пособие к курсу физической и коллоидной химии. – М., 1975.
23. Стромберг А.Г., Лельчук Х.А., Картушинская А.И. Сборник задач по химической термодинамике. – М., 1985.
24. Тинного И., Зауэр К., Вэнг Дж., Паглиси Дж. Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках. – М., 2005.
25. Уильямс В., Уильямс С. Физическая химия для биологов. – М., 1976.
26. Фролов Ю.Г., Белик В.В. Физическая химия. – М., 1993.
27. Чанг О., Физическая химия с приложением к биологическим системам. – М. 1980.
28. Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. – М., 1983.
29. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М., 1984.
30. Эткинс П. Физическая химия. Т. 1, 2. – М., 1980.

Таблица 1. Термодинамические константы некоторых веществ.

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$S^{\circ}_{298}$ , Дж/(моль·К)	$c_p^{\circ}_{298}$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $c_p = a + bT + cT^2 + \dots$	
					a	$10^{-3}b$
Ag <sub>(к)</sub>	0	0	42,69	25,48	23,97	5,28
AgBr <sub>(к)</sub>	-99,16	-95,94	107,1	52,38	33,18	64,43
AgCl <sub>(к)</sub>	-126,8	-109,7	96,07	50,8	62,26	4,18
AgI <sub>(к)</sub>	-64,2	-66,3	114,2	57,02	24,35	100,83
AgF <sub>(к)</sub>	-202,9	-184,9	83,7	48,1		
AgNO <sub>3(к)</sub>	-120,7	-32,2	140,9	98,73	78,78	66,94
Ag <sub>2</sub> O <sub>(к)</sub>	-30,56	-10,82	121,7	65,57	65,56	
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-506,1	-437,1	167,4	112,36		
Ag <sub>2</sub> S	-31,8	-40,25	145,6	75,35	42,38	110,46
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-713,3	-615,75	200	131,41	96,65	116,73
Al <sub>(к)</sub>	0	0	28,31	24,35	20,67	12,38
Al <sub>2</sub> O <sub>3(к)</sub>	-1675	-1576,4	50,94	79	92,38	37,53
Al(OH) <sub>3</sub>	-1275	-1139,7	71,1	91,97		
AlCl <sub>3(к)</sub>	-697,4	-636,8	167	89,8	55,44	117,15
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-3434	-3091,9	239,2	259,6		
As <sub>(к)</sub>	0	0	35,1	25	21,63	9,79
As <sub>2</sub> O <sub>3(к)</sub>	-656,8	-575	107,1	95,65	35,02	203,34
As <sub>2</sub> O <sub>5(к)</sub>	-918	-772,4	105,4	116,52	116,52	
Au <sub>(к)</sub>	0	0	47,65	25,23	23,68	5,19
Au(OH) <sub>3</sub>	-418,4	-289,95	121,3			
AuCl <sub>3(к)</sub>	-118,4	-48,53	146,4			
B <sub>(к)</sub>	0	0	5,87	11,96	6,44	18,41
B <sub>2</sub> O <sub>3(к)</sub>	-1264	-1184	53,85	62,76		
B <sub>2</sub> H <sub>6(г)</sub>	31,4	82,8	232,9			
Ba <sub>(к)</sub>	0	0	64,9	26,36	26,36	
BaCO <sub>3(к)</sub>	-1202	-1138,8	112,1	85,34	72,22	54,81
Be <sub>(к)</sub>	0	0	9,54	17,83	14,23	12,13
BeO <sub>(к)</sub>	-598,7	-581,6	14,1	25,39	35,35	16,74
BeCO <sub>3(к)</sub>	-981,6	-944,75	199,4			
Bi <sub>(к)</sub>	0	0	56,9	25,52	18,79	22,59
BiCl <sub>3(к)</sub>	-379,1	-318,9	189,5	107,0		
Br <sub>2(г)</sub>	30,92	3,14	245,35	35,99	37,20	0,69
HBr <sub>(г)</sub>	-36,23	-53,22	198,48	29,12	26,15	5,86
C <sub>(алмаз)</sub>	1,897	2,866	2,38	6,07	9,12	13,22
C <sub>(графит)</sub>	0	0	5,74	8,66	17,15	4,27
CO <sub>(г)</sub>	-110,5	-137,27	197,4	29,142	27,61	5,02
CO <sub>2(г)</sub>	-393,5	-394,38	213,6	37,129	44,14	9,04
COCl <sub>2(г)</sub>	-223	-210,5	289,2	60,71	67,16	12,11
CS <sub>2(г)</sub>	115,3	65,1	237,8	45,61	52,09	6,69
CS <sub>2(ж)</sub>	87,8	63,6	151	75,73	75,73	
C <sub>2</sub> H <sub>2(г)</sub>	226,7	209,2	200,8	43,56	4,19	154,59
C <sub>2</sub> H <sub>4(г)</sub>	52,28	68,12	219,4	52,65	4,49	182,25
CH <sub>4(г)</sub>	-74,85	-50,79	186,19	35,715	17,45	60,46
C <sub>2</sub> H <sub>6(г)</sub>	-84,67	-32,89	229,5	58,99	15,15	151,33
C <sub>6</sub> H <sub>6(ж)</sub>	49,04	124,5	173,2	106,27	-69,96	679,45
CH <sub>3</sub> OH <sub>(ж)</sub>	-238,7	-166,31	126,7	99,04	99,04	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH <sub>(ж)</sub>	-227,6	-174,77	160,7	111,46	106,52	165,68
CH <sub>3</sub> COOH	-484,9	-392,46	159,8	123,4	54,81	230,12
Ca <sub>(к)</sub>	0	0	41,62	26,27	21,92	14,64
CaO <sub>(к)</sub>	-635,1	-604,2	39,7	48,53	48,83	4,52
CaF <sub>2(к)</sub>	-1214	-1161	68,87	67,03		
CaCl <sub>2(к)</sub>	-785,8	-750,2	113,8	72,63	71,88	12,72

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$S^{\circ}_{298}$ , Дж/(моль·К)	$c_p^{\circ}_{298}$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $c_p = a + bT + cT^2 + \dots$	
					a	$10^{-3}b$
CaC <sub>2</sub>	-62,7	-67,8	70,3	62,34	68,62	11,88
CaCO <sub>3</sub>	-1206	-1128,8	92,9	81,89	104,52	21,92
Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	-431,8	-368,6	104,6			
Ca(OH) <sub>2</sub>	-986,2	-896,76	83,4	84,5	84,52	
CaSO <sub>4</sub>	-1424	-1320,3	106,7	97,65	77,49	91,92
CaSiO <sub>3</sub>	-1579	-1495,4	87,45			
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-4125	-3899,5	240,9	231,7	201,84	166,02
Cl <sub>2(г)</sub>	0	0	223	33,93	36,69	1,05
HCl <sub>(г)</sub>	-92,3	-95,27	186,7	29,12	26,53	4,60
HCl <sub>(ж)</sub>	-167,5	-131,2	55,2	60,38		
HClO <sub>(ж)</sub>	-116,4	80	129,7			
Cr <sub>(к)</sub>	0	0	23,76	23,34	24,43	9,87
Cr <sub>2</sub> O <sub>3(к)</sub>	-1141	-1046,8	81,1	113,8	108,78	16,74
Cs	0	0	84,35	31,05	8,20	76,15
Cs <sub>2</sub> O	-317,6	-274,5	123,8			
CsOH	-406,5	-355,2	77,8			
Cu	0	0	33,3	24,47	24,56	4,18
Cu <sub>2</sub> O	-167,4	-146,36	93,93	69,8	62,34	23,85
CuO	-165,3	-127,19	42,64	44,4	38,79	20,08
Cu(OH) <sub>2</sub>	-443,9	-356,9	79,5	96,2		
CuF <sub>2</sub>	-530,9	-485,3	84,5			
CuCl <sub>2</sub>	-205,9	-166,1	113	80,7	70,29	35,56
CuBr	-141,4	-126,78	142,34			
CuI <sub>2</sub>	-21,34	-23,85	159			
Cu <sub>2</sub> S	-82,01	-86,19	119,24	78,2	39,25	130,54
CuS	-48,5	-48,95	66,5	47,9	44,35	11,05
CuSO <sub>4</sub>	-771,1	-661,91	133,3	103,3	107,53	17,99
CuCO <sub>3</sub>	-594,9	-517,98	87,9			
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-307,11	-114,22	193			
Fe	0	0	27,15	25,23	17,28	26,69
FeO	-263,7	-244,35	58,79	51,1	52,80	6,24
FeCl <sub>2</sub>	-341	-302,08	119,66			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-821,3	-740,99	89,96			
Fe(OH) <sub>3</sub>	-824,2	-694,54	96,23			
FeCl <sub>3</sub>	-405	-336,39	130,1			
FeCO <sub>3</sub>	-744,75	-637,88	92,9	82,13	48,66	112,13
FeSO <sub>4</sub>	-922,5	-829,69	107,51			
H <sub>2(г)</sub>	0	0	130,6	28,83	29,08	-0,84
H <sub>2</sub> O <sub>(г)</sub>	-241,84	-228,8	188,74	33,571	30,12	11,30
H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub>	-285,8	-237,5	69,96	75,296	75,30	
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-187,3	-117,57	105,86	82,29	82,30	
Hg	0	0	76,1	27,82	27,82	
HgCl <sub>2</sub>	-230,12	-185,77	144,35	76,5	64,02	43,10
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-264,8	-210,66	185,81	101	92,47	30,96
I <sub>2(к)</sub>	0	0	116,73	55,97	40,12	49,79
I <sub>2(г)</sub>	62,24	19,4	260,58	36,87	36,86	
HI <sub>(г)</sub>	25,94	1,3	206,33	29,12	26,32	5,94
HIO <sub>(ж)</sub>	-158,9	-98,7	24,32			
K	0	0	64,35	29,16	21,92	23,22
K <sub>2</sub> O	-361,5	-193,3	87			
KOH	-425,9	-374,47	59,41			
KNO <sub>3</sub>	-492,7	-393,13	132,93	96,28	60,88	118,83
KNO <sub>2</sub>	-370,28	-281,58	117,17			

Вещество	$\Delta H^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$\Delta G^{\circ}_{298}$ , кДж/моль	$S^{\circ}_{298}$ , Дж/(моль·К)	$c_p^{\circ}_{298}$ , Дж/(моль·К)	Коэффициенты уравнения $c_p = a + bT + cT^2 + \dots$	
					a	$10^{-3}b$
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1433	-1316,4	175,73	130,1	120,37	99,58
KHSO <sub>4</sub>	-1158,1	-1043,5	187,89			
Li	0	0	28,03	23,64	12,76	35,98
Li <sub>2</sub> O	-595,8	-560,2	37,9			
LiOH	-487,8	-443,1	42,81			
Mg	0	0	32,55	23,89	25,69	6,28
MgO	-601,24	-569,6	26,94	37,41	42,59	7,28
Mg(OH) <sub>2</sub>	-924,6	-833,7	63,14	77,03	43,51	112,97
MgCO <sub>3</sub>	-1096,2	-1029,3	65,69	75,52	75,52	
MnSO <sub>4</sub>	-1063	-955,96	112,13			
N <sub>2</sub>	0	0	191,5	29,12	27,87	4,27
N <sub>2</sub> O	81,55	103,6	220	38,7	45,69	8,62
NO	90,37	86,69	210,62	29,861	29,58	3,85
NO <sub>2</sub>	33,89	51,84	240,45	37,9	42,93	8,54
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	9,37	98,29	304,3	79	83,89	39,75
NH <sub>3</sub>	-46,19	16,64	192,5	35,65	29,79	25,48
HNO <sub>3</sub>	-173	-79,91	156,16	58,5	58,58	
NH <sub>4</sub> Cl	-315,4	-343,64	94,56	87	41,00	153,97
NH <sub>4</sub> OH	-366,69	-263,8	179,9			
Na	0	0	51,42	28,41	20,92	22,43
Na <sub>2</sub> O	-430,6	-376,6	71,1	70,9	65,69	22,59
NaOH	-426,6	-377	64,18	61,09	51,17	33,47
NaCl	-410	-384	72,36	50,71	49,87	11,09
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-1129	-1047,7	136	109,6	60,58	163,26
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1384	-1266,8	149,4	127,2	58,32	231,79
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	-1518	-1426,7	113,8			
O <sub>2</sub>	0	0	205,03	29,37	31,46	3,39
P <sub>(красный)</sub>	-18,41	-13,81	22,8	23,4	0,88	75,31
PCl <sub>3(г)</sub>	-277	-286,27	311,7	71,1	83,97	1,21
PCl <sub>5(г)</sub>	-369,4	-324,55	362,9	109,6	19,83	449,07
HPO <sub>3</sub>	-982,4	-902,91	150,6			
H <sub>3</sub> PO <sub>4(ж)</sub>	-1271	-1147,2	200,83			
Pb	0	0	64,9	26,82	23,93	8,70
PbO	-217,8	-188,49	67,4	48,6	44,35	16,74
PbO <sub>2</sub>	-276,86	-218,99	76,44	64,43	53,14	32,64
PbCl <sub>2</sub>	-359,2	-313,97	136,4	76,9	66,44	34,94
PbSO <sub>4</sub>	-918,1	-811,24	147,28	104,2	45,86	129,70
PbS	-94,28	-92,68	91,2	49,5	44,48	16,78
S <sub>(ромб)</sub>	0	0	31,88	22,6	14,98	26,11
SO <sub>2(г)</sub>	-296,9	-300,37	248,1	39,79	47,70	7,17
SO <sub>3(г)</sub>	-395,2	-370,37	256,23	50,7	57,32	26,86
H <sub>2</sub> S <sub>(г)</sub>	-20,15	-33,02	205,64	33,97	29,29	15,69
H <sub>2</sub> S <sub>(ж)</sub>	-39,33	-27,36	122,2			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-811,3	-724	156,9	137,57	137,57	
SiO <sub>2</sub>	-859,3	-803,75	42,09	44,43	45,48	36,44
SnO	-286	-257,32	56,74	44,4	39,33	15,15
SnO <sub>2</sub>	-580,8	-519,65	52,34	52,6	73,89	10,04
SrO	-590,4	-559,8	54,4			
SrCO <sub>3</sub>	-1221,3	-1137,6	97,1			
Zn	0	0	41,59	25,06	21,97	11,30
ZnO	-349	-318,19	43,5	40,25	47,70	6,07
ZnS	-201	-198,32	57,7	46,1	53,60	3,97
ZnSO <sub>4</sub>	-978,2	-871,75	124,6	119,2	91,63	76,15

