

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ



2

ВОПРОСЫ и ЗАДАЧИ



Лаборатория
ЗНАНИЙ

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

2

ВОПРОСЫ и ЗАДАЧИ

5-е издание,
переработанное и дополненное
(электронное)

Рекомендовано

Федеральным учебно-методическим объединением
в системе высшего образования по укрупненной группе
специальностей и направлений подготовки 04.00.00 Химия
в качестве учебника для обучающихся по основным
образовательным программам высшего образования уровня
бакалавриат и специалитет по направлению подготовки
04.03.01 и специальности 04.05.01



Москва
Лаборатория знаний
2019

УДК 544
ББК 24.5я73
О-75

Серия основана в 2009 г.

Авторы:

профессор, доктор физ.-мат. наук В. В. Еремин;
профессор, доктор хим. наук С. И. Каргов;
профессор, доктор хим. наук И. А. Успенская;
профессор, доктор физ.-мат. наук Н. Е. Кузьменко;
академик РАН, профессор, доктор хим. наук В. В. Лунин

Основы физической химии [Электронный ресурс] :
О-75 учебник : в 2 ч. Ч. 2 : Вопросы и задачи / В. В. Еремин
[и др.]. — 5-е изд., перераб. и доп. (эл.). — Электрон.
текстовые дан. (1 файл pdf : 274 с.). — М. : Лаборатория
знаний, 2019. — (Учебник для высшей школы). — Систем.
требования: Adobe Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-00101-635-9 (Ч. 2)

ISBN 978-5-00101-633-5

В учебнике, написанном преподавателями химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, изложены современные теоретические основы химической термодинамики и химической кинетики, рассмотрены их практические приложения. По сравнению с предыдущим новое издание существенно переработано и дополнено. Книга состоит из двух частей: в первой — теория, во второй — вопросы и задачи, примеры контрольных работ, таблицы физико-химических данных, основные физико-химические формулы, а также необходимый математический минимум и другие полезные приложения. Ко всем задачам даны ответы или указания к решению.

Для студентов и преподавателей университетов и технических вузов, а также профильных химических школ.

УДК 544
ББК 24.5я73

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога: Основы физической химии : учебник : в 2 ч. Ч. 2 : Вопросы и задачи / В. В. Еремин [и др.]. — 5-е изд., перераб. и доп. — М. : Лаборатория знаний, 2019. — 271 с. : ил. — (Учебник для высшей школы). — ISBN 978-5-00101-161-3 (Ч. 2); ISBN 978-5-00101-159-0.

ISBN 978-5-00101-635-9 (Ч. 2)
ISBN 978-5-00101-633-5

© Лаборатория знаний, 2015

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 1

§ 1. Основные понятия термодинамики

ВОПРОСЫ

1. По каким признакам термодинамические переменные подразделяют на а) внутренние и внешние, б) независимые переменные и термодинамические функции, в) экстенсивные и интенсивные?
2. По каким формальным признакам можно различить функции состояния и функции процесса?
3. Что общего и в чем различие а) устойчивого и метастабильного состояний системы, б) стационарного и равновесного состояний?
4. Для каких типов систем нельзя использовать понятие «термодинамические свойства»?
5. С чем связана проблема использования представлений феноменологической термодинамики при описании наноразмерных объектов?
6. В каких случаях можно использовать термодинамический подход при описании сильно неравновесных систем?
7. Что представляет собой процесс релаксации, и как время релаксации учитывается при описании термодинамической системы? Приведите примеры систем со временем релаксации порядка а) секунд; б) часов; в) десятилетий.
8. Какие равновесия обладают свойством транзитивности?

ПРИМЕРЫ

Пример 1-1. Покажите, что в общем случае теплота является функцией процесса.

Решение. При равновесии внутренняя энергия закрытой системы является однозначной функцией внешних переменных b и температуры T : $U(T, b)$. Если в качестве внешней переменной рассматривать только объем (т. е. исключить остальные виды работы), то для закрытой системы можно записать:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV.$$

Согласно 1-му закону термодинамики,

$$dU = \delta Q + \delta W, \\ \delta Q = p dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right) dV,$$

откуда следует, что

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial Q}{\partial V}\right)_T = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T.$$

Если бы теплота была функцией состояния, должны были быть равны смешанные производные

$$\left(\frac{\partial^2 Q}{\partial T \partial V} \right) \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2 Q}{\partial V \partial T} \right).$$

Приравнивание их приводит к физически неверному выводу

$$\frac{\partial p}{\partial T} = 0,$$

который противоречит всем имеющимся уравнениям состояния. Следовательно, теплота — функция процесса.

ЗАДАЧИ

1-1. Приведите пример термодинамического процесса, который может совершаться как обратимо, так и необратимо. Назовите для этого процесса по одной функции состояния и процесса.

1-2. Приведите пример обратимого, но неравновесного термодинамического процесса.

1-3. Приведите примеры веществ, устойчивые и метастабильные состояния которых существуют при комнатной температуре.

1-4. Приведите примеры веществ, практически важные функциональные свойства которых проявляются только в метастабильном или неустойчивом состоянии.

1-5. Изменение теплоты в зависимости от температуры и объема в некоторой системе описывается уравнением

$$\delta Q = C \cdot dT + \frac{RT}{V} dV$$

(C и R — постоянные). Является ли теплота функцией состояния в данном случае? Ответ обоснуйте.

1-6. Зависимость теплоты некоторого процесса от температуры и давления описывается выражением

$$\delta Q = \frac{RT}{p} dp - R dT.$$

Является ли теплота функцией состояния в данном случае?

§ 2. Уравнения состояния

ВОПРОСЫ

1. Перечислите основные достоинства и недостатки двухпараметрических кубических уравнений состояния по сравнению с уравнением в вириальной форме.

2. Объясните, почему B -усеченное вириальное уравнение состояния нельзя использовать для описания критических явлений.

3. Объясните, почему при построении Максвелла площади, отсекаемые линией давления насыщенного пара на изотерме Ван-дер-Ваальса, должны быть одинаковы.

4. Предложите способ определения давления насыщенного пара, объема жидкости и газа для вещества, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

5. Приведите примеры особенностей в поведении свойств вещества вблизи критической точки.

6. В чем практическая значимость принципа (закона) соответственных состояний?

7. Что представляют собой термические коэффициенты, и какие из них можно определить экспериментально?

ПРИМЕРЫ

Пример 2-1. Докажите, что при больших объемах уравнение Ван-дер-Ваальса переходит в уравнение идеального газа.

Решение. Уравнение Ван-дер-Ваальса:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}.$$

При больших объемах вторым слагаемым в правой части можно пренебречь: $a/V_m^2 \rightarrow 0$. В знаменателе первого слагаемого можно пренебречь постоянной b : $V_m - b \rightarrow V_m$. В пределе получаем уравнение состояния идеального газа:

$$p \xrightarrow{V_m \rightarrow \infty} \frac{RT}{V_m}.$$

Пример 2-2. Найдите вириальные коэффициенты B_i для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса.

Решение. В уравнении Ван-дер-Ваальса выделим сомножитель RT/V :

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{RT}{V_m} \left(\frac{1}{1 - (b/V_m)} - \frac{a}{RTV_m} \right).$$

Если разложить первое слагаемое в скобке в ряд по степеням b/V_m , получим:

$$p = \frac{RT}{V_m} \left(\sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{b}{V_m} \right)^n - \frac{a}{RTV_m} \right).$$

Из этого разложения следует, что второй вириальный коэффициент газа Ван-дер-Ваальса зависит от температуры:

$$B_2 = b - \frac{a}{RT},$$

а остальные постоянны: $B_n = b^{n-1}$.

Пример 2-3. Найдите критические параметры и приведенное уравнение состояния для газа Дитеричи.

Решение. Запишем уравнение Дитеричи в виде

$$p(V_m - b) = RT \exp \left(-\frac{a}{RTV_m} \right)$$

и продифференцируем левую и правую части этого уравнения два раза по объему при постоянной температуре:

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T (V_m - b) + 2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = RT \exp \left(-\frac{a}{RTV} \right) \cdot \left(\frac{a^2}{R^2 T^2 V^4} - \frac{2a}{RTV^3} \right).$$

Далее учтем, что в критической точке первая и вторая производные равны нулю:

$$\frac{a^2}{R^2 T^2 V^4} - \frac{2a}{RTV^3} = 0,$$

откуда находим:

$$T_c V_c = \frac{a}{2R}.$$

Если обе части уравнения состояния один раз продифференцировать по объему, то с учетом равенства нулю первой производной можно найти второе соотношение между критическими объемом и температурой:

$$p + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T (V - b) = \frac{a}{RTV^2} RT \exp \left(-\frac{a}{RTV} \right) = \frac{ap(V - b)}{RTV^2},$$

откуда

$$RT_c V_c^2 = a(V_c - b).$$

Подставляя сюда первое найденное соотношение для критических параметров, получим:

$$V_c = 2b, \quad c = \frac{a}{4Rb}.$$

И, наконец, подставляя эти параметры в уравнение состояния, находим критическое давление:

$$p_c = \frac{a}{4b^2 e^2}.$$

Для вывода приведенного уравнения состояния подставим в уравнение Дитеричи приведенные переменные:

$$p = p_r \frac{a}{4b^2 e^2}, \quad V = 2bV_r, \quad T = T_r \frac{a}{4Rb}.$$

В результате получаем приведенное уравнение Дитеричи, не содержащее индивидуальных параметров:

$$p_r(2V_r - 1) = T_r \cdot \exp \left(2 - \frac{2}{V_r T_r} \right).$$

Пример 2-4. Выведите уравнение состояния кристаллического вещества, если известны термические коэффициенты $\alpha = \frac{a + cp}{V_0}$ и $\beta = \frac{b - cT}{V_0}$, где a , b , c — некоторые постоянные.

Решение. Запишем уравнение состояния данной фазы в дифференциальной форме:

$$dV = \alpha V_0 dT - \beta V_0 dp = \frac{a + cp}{V_0} V_0 dT - \frac{b - cT}{V_0} V_0 dp = (a + cp)dT + (cT - b)dp.$$

Чтобы проинтегрировать это выражение, надо выяснить, является ли dV полным дифференциалом, т. е. выполняется ли равенство смешанных производных:

$$\frac{\partial(cT - b)}{\partial T} = \frac{\partial(a + cp)}{\partial p} \Leftrightarrow c = c.$$

Далее проводим интегрирование по температуре с постоянной интегрирования φ , зависящей от давления: $V = aT + cTp + \varphi(p)$. Дифференцируя полученное

уравнение по p и учитывая выражение для dV , получаем:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = cT - b = cT + \left(\frac{\partial \varphi(p)}{\partial p}\right)_T \Leftrightarrow -b = \left(\frac{\partial \varphi(p)}{\partial p}\right)_T \Rightarrow \varphi(p) = bp + \text{const.}$$

Следовательно, $V = aT + cTp - bp + \text{const.}$ При $T, p = 0$ $V_0 = \text{const.}$

Окончательно:

$$V = V_0 + aT + cTp - bp.$$

ЗАДАЧИ

2-1. С помощью программного комплекса PIRIKA (<http://pirika.com/>) оцените критические температуру, объем и давление $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. Сравните полученные результаты со справочными данными из баз webbook.nist.gov и webdocs.asu.edu.

2-2. С помощью программного комплекса PIRIKA (<http://pirika.com/>) оцените критические температуру, объем и давление 1,6-гептадиена. Сравните полученные результаты со справочными данными из базы webdocs.asu.edu

2-3. С помощью программного комплекса PIRIKA (<http://pirika.com/>) оцените температуру кипения $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ и давление его насыщенного пара при 298 и 323 К. Сравните полученные результаты со справочными данными из баз webbook.nist.gov и webdocs.asu.edu.

2-4. С помощью программного комплекса PIRIKA (<http://pirika.com/>) оцените температуру кипения и энтальпию испарения $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$. Сравните полученные результаты со справочными данными из базы webdocs.asu.edu.

2-5. Получите аналитическое выражение для расчета фактора сжимаемости газа, описываемого уравнением состояния Редлиха-Квонга.

2-6. Относительная влажность воздуха в комнате объемом 500 м^3 при 298 К равна 87%. Давление насыщенного пара воды при этой температуре равно 0,0313 атм. Рассчитайте массу воды, находящейся в воздухе в виде пара.

2-7. Давление насыщенного пара ртути при 300 К равно 0,002 Торр. Плотность воздуха при этой температуре равна $1,18 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Рассчитайте: а) концентрацию паров ртути в воздухе в $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$; б) массовое содержание ртути в воздухе в миллионных долях (млн^{-1}).

2-8. Докажите, что при больших объемах уравнение Дитерихи переходит в уравнение состояния идеального газа.

2-9. Запишите уравнение Ван-дер-Ваальса в вириальной форме.

2-10. Используя вириальные разложения (2.10) (см. ч. 1), найдите связь между вириальными коэффициентами B_2 , B_3 и B'_2 , B'_3 .

2-11. Найдите критические параметры и приведенные уравнения состояния для газов: а) Ван-дер-Ваальса; б) Бертло.

2-12. Предложено следующее уравнение состояния (для одного моля):

$$p = \frac{RT}{V} - \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3}.$$

Выразите критические параметры через постоянные B и C и найдите фактор сжимаемости pV/RT в критической точке.

2-13. При 250 К и 15 атм молярный объем газа на 12% меньше величины, рассчитанной по уравнению состояния идеального газа. Рассчитайте: а) фактор сжимаемости при этих условиях, б) молярный объем газа. Какие силы преобладают в этом случае — притяжения или отталкивания?

2-14. В некотором промышленном процессе азот нагревают до температуры 500 К в реакторе постоянного объема 1,000 м³. Первоначально реактор заполняют азотом при 300 К и 100 атм. Масса газа равна 92,4 кг. Используя уравнение Ван-дер-Ваальса, определите приблизительное давление газа в реакторе при рабочей температуре 500 К. Параметры уравнения Ван-дер-Ваальса см. в табл. П-1 (приложение III).

2-15. Плотность водяного пара при 327,6 атм и 776,4 К равна 133,2 г · л⁻¹: а) определите молярный объем воды (V_m) и фактор сжимаемости (Z); б) рассчитайте Z из уравнения Ван-дер-Ваальса. Параметры уравнения Ван-дер-Ваальса см. в табл. П-1 (приложение III).

2-16. Предположим, что 10,0 моль C₂H₆ поместили в сосуд объемом 4,860 л при 27 °С. Оцените величину давления, создаваемого этаном, исходя из уравнения состояния: а) идеального газа, б) газа Ван-дер-Ваальса. Используя результаты расчетов, определите значения фактора сжимаемости. Параметры уравнения Ван-дер-Ваальса см. в табл. П-1 (приложение III).

2-17. Некоторый газ подчиняется уравнению состояния газа Ван-дер-Ваальса с $a = 0,76 \text{ м}^6 \cdot \text{Па} \cdot \text{моль}^{-2}$. Было найдено, что его объем равен $4,00 \times 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ при 288 К и 4,0 МПа. Используя эти данные, рассчитайте значение параметра b в уравнении Ван-дер-Ваальса. Чему равен фактор сжимаемости этого газа при обычных температуре и давлении?

2-18. Критические объем и давление некоторого газа равны 160 см³ · моль⁻¹ и 40 атм соответственно. Оцените критическую температуру, считая, что газ подчиняется уравнению состояния Бертло. Оцените радиус молекулы газа, если она имеет сферическую форму.

2-19. Покажите, что уравнение Ван-дер-Ваальса приводит к $Z < 1$ и $Z > 1$, и укажите условия, при которых выполняются эти неравенства.

§ 3. Первый закон термодинамики. Термохимия

ВОПРОСЫ

1. Какие виды энергии не рассматриваются в рамках феноменологической термодинамики?

2. Переход термодинамической системы из состояния I в состояние II может быть проведен обратимым и необратимым способом. Как соотносятся при этом изменения внутренней энергии, теплоты и работы этих процессов?

3. Два газа — одноатомный и двухатомный — расширяются адиабатически и обратимо. Не проводя вычислений, оцените, для какого газа работа расширения больше, если их количества одинаковы, а температура понизилась на одну и ту же величину.

4. Энтальпия какого газа — метана или этана — увеличится в большей степени, если одинаковые количества газов нагреть от 300 до 350 К при постоянном давлении?

5. В изолированной системе протекает реакция сгорания водорода с образованием воды. Изменяется ли внутренняя энергия и энтальпия этой системы?

6. В каких случаях для химической реакции можно пренебречь разницей между $\Delta_r U$ и $\Delta_r H$?

7. Что называется тепловым эффектом химической реакции?

8. Объясните, почему при наличии в системе дополнительных видов работы, помимо работы расширения, нельзя использовать закон Гесса. Какие дополнительные условия должны быть наложены на систему, чтобы закон Гесса был справедлив и в этом случае?

9. Почему при записи стандартных термодинамических функций кристаллических веществ принято указывать фазовое состояние вещества?

10. Энтальпию одной и той же реакции при 298 К рассчитали, используя сведения о стандартных энтальпиях образования и энергиях связи участников реакции. Объясните, в чем причина расхождения полученных значений.

ПРИМЕРЫ

Пример 3-1. Рассчитайте изменение внутренней энергии гелия (одноатомный идеальный газ) при изобарном расширении от 5 до 10 л при давлении 196 кПа.

Решение. $p_1 = p_2 = 196$ кПа, $V_1 = 5$ л, $V_2 = 10$ л. Начальная и конечная температуры: $T_1 = p_1 V_1 / nR$, $T_2 = p_2 V_2 / nR$. Изменение внутренней энергии идеального газа определяется только начальной и конечной температурой ($C_V = (3/2)nR$ — идеальный одноатомный газ):

$$\begin{aligned} \Delta U = C_V(T_2 - T_1) &= \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}(p_2 V_2 - p_1 V_1) = \\ &= \frac{3}{2} \cdot (196 \cdot 10^3) \cdot (10 - 5) \cdot 10^{-3} = 1470 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Ответ. 1470 Дж.

Пример 3-2. Один моль ксенона, находящийся при 25 °С и 2 атм, расширяется адиабатически: а) обратимо до 1 атм, б) против давления 1 атм. Какой будет конечная температура в каждом случае?

Решение. а) Исходный объем ксенона ($n = 1$):

$$V_1 = nRT_1/p_1 = 0,082 \cdot 298/2 = 12,2 \text{ л.}$$

Конечный объем можно найти из уравнения адиабаты (для одноатомного идеального газа $\gamma = C_p/C_V = 5/3$):

$$\begin{aligned} p_1 V_1^{5/3} &= p_2 V_2^{5/3}, \\ V_2 &= V_1 \cdot (p_1/p_2)^{3/5} = 12,2 \cdot 2^{3/5} = 18,5 \text{ л.} \end{aligned}$$

Конечную температуру находим по уравнению состояния идеального газа ($p_2 = 1$ атм):

$$T_2 = p_2 V_2 / nR = 18,5 / 0,082 = 225 \text{ К.}$$

б) При необратимом расширении против постоянного внешнего давления уравнение адиабаты неприменимо, поэтому надо воспользоваться первым законом термодинамики. Работа совершается за счет убыли внутренней энергии:

$$-W = -\Delta U = nC_V(T_1 - T_2),$$

где $n = 1$, $C_V = 3/2R$ (одноатомный идеальный газ). Работа расширения против постоянного внешнего давления p_2 равна:

$$-W = p_2(V_2 - V_1) = nRT_2 - p_2V_1.$$

Приравнявая последние два выражения, находим температуру T_2 :

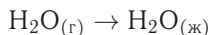
$$T_2 = (nC_V T_1 + p_2 V_1) / (nC_V + nR) = 238 \text{ К}.$$

Температура выше, чем при обратимом расширении, так как в случае обратимого процесса совершается большая работа, расходуется больше внутренней энергии и температура понижается на большую величину.

Ответ. а) 225 К; б) 238 К.

Пример 3-3. Один моль водяных паров обратимо и изотермически конденсировали в жидкость при 100°C . Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения воды при 100°C равна $2260 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$.

Решение. В процессе



произошло обратимое сжатие газа при постоянном давлении $p = 1 \text{ атм}$ от объема $V_1 = nRT/p = 0,082 \cdot 373 = 30,6 \text{ л}$ до объема одного моля жидкой воды $V_2 \approx 0,018 \text{ л}$. Работа сжатия при постоянном давлении равна

$$W = -p(V_2 - V_1) \approx pV_1 = 101,3 \text{ кПа} \cdot 30,6 \text{ л} = 3100 \text{ Дж}.$$

При испарении одного моля воды затрачивается теплота $2260 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot 18 \text{ г} = 40700 \text{ Дж}$, а при конденсации одного моля воды эта теплота, напротив, выделяется в окружающую среду:

$$Q = -40700 \text{ Дж}.$$

Изменение внутренней энергии можно рассчитать по первому закону термодинамики:

$$\Delta U = Q + W = -40700 + 3100 = -37600 \text{ Дж},$$

а изменение энтальпии — через изменение внутренней энергии:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = \Delta U + p\Delta V = \Delta U - W = Q = -40700 \text{ Дж}.$$

Изменение энтальпии равно теплоте, так как процесс происходит при постоянном давлении.

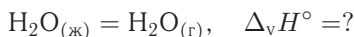
Ответ. $W = 3100 \text{ Дж}$, $Q = \Delta H = -40700 \text{ Дж}$, $\Delta U = -37600 \text{ Дж}$.

Пример 3-4. Стандартные энтальпии образования жидкой и газообразной воды при 298 К равны $-285,8$ и $-241,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Рассчитайте энтальпию испарения воды при этой температуре.

Решение. Энтальпии образования соответствуют следующим реакциям:



Вторую реакцию можно провести в две стадии: сначала сжечь водород с образованием жидкой воды по первой реакции, а затем испарить воду:



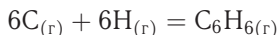
Тогда, согласно закону Гесса,

$$\Delta H_1^\circ + \Delta_{\text{в}}H^\circ = \Delta H_2^\circ,$$

откуда $\Delta_{\text{в}}H^\circ = -241,8 - (-285,8) = 44,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Ответ. 44,0 кДж · моль⁻¹.

Пример 3-5. Рассчитайте энтальпию реакции



а) по энтальпиям образования; б) по энергиям связи в предположении, что расположение двойных связей в молекуле C_6H_6 фиксировано.

Решение. а) Энтальпии образования (в кДж · моль⁻¹) находим в приложении III (табл. П-5, П-6): $\Delta_{\text{г}}H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{6(\text{г})}) = 82,93$, $\Delta_{\text{г}}H^\circ(\text{C}_{(\text{г})}) = 716,68$, $\Delta_{\text{г}}H^\circ(\text{H}_{(\text{г})}) = 217,97$. Энтальпия реакции равна:

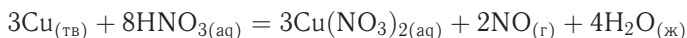
$$\Delta_{\text{г}}H^\circ = 82,93 - 6 \cdot 716,68 - 6 \cdot 217,97 = -5525 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

б) В данной реакции химические связи не разрываются, а только образуются. В приближении фиксированного расположения двойных связей молекула C_6H_6 содержит 6 связей С–Н, 3 связи С–С и 3 связи С=С. Энергии связей (в кДж · моль⁻¹) (Приложение III, табл. П-4): $E(\text{C–H}) = 412$, $E(\text{C–C}) = 348$, $E(\text{C=C}) = 612$. Энтальпия реакции равна:

$\Delta_{\text{г}}H^\circ = -(6 \cdot 412 + 3 \cdot 348 + 3 \cdot 612) = -5352 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Разница с точным результатом $-5525 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ обусловлена тем, что в молекуле бензола нет одинарных связей С–С и двойных связей С=С, а есть 6 ароматических связей $\text{C} \cdots \text{C}$.

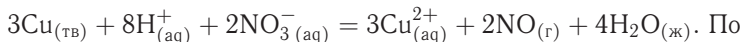
Ответ. а) $-5525 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; б) $-5352 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Пример 3-6. Пользуясь справочными данными, рассчитайте энтальпию реакции



при 298 К.

Решение. Сокращенное ионное уравнение реакции имеет вид



закону Гесса, энтальпия реакции равна

$$\Delta_{\text{г}}H^\circ = 4\Delta_{\text{г}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) + 2\Delta_{\text{г}}H^\circ(\text{NO}_{(\text{г})}) + 3\Delta_{\text{г}}H^\circ(\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}) - 2\Delta_{\text{г}}H^\circ(\text{NO}_3^-_{(\text{aq})})$$

(энтальпии образования меди и иона H^+ , по определению, равны нулю).

Подставляя значения энтальпий образования (приложение III, табл. П-5), находим:

$$\Delta_{\text{г}}H^\circ = 4 \cdot (-285,8) + 2 \cdot 90,25 + 3 \cdot 64,77 - 2 \cdot (-205,0) = -358,4 \text{ кДж (в}$$

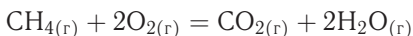
расчете на три моля меди).

Ответ. $-358,4 \text{ кДж}$.

Пример 3-7. Рассчитайте энтальпию сгорания метана при 1000 К, если даны энтальпии образования при 298 К: $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -17,9$ ккал \cdot моль $^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -94,1$ ккал \cdot моль $^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = -57,8$ ккал \cdot моль $^{-1}$. Теплоемкости газов (в кал \cdot моль $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$) в интервале от 298 до 1000 К равны:

$$\begin{aligned} C_p(\text{CH}_4) &= 3,422 + 0,0178 \cdot T, & C_p(\text{O}_2) &= 6,095 + 0,0033 \cdot T, \\ C_p(\text{CO}_2) &= 6,396 + 0,0102 \cdot T, & C_p(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) &= 7,188 + 0,0024 \cdot T. \end{aligned}$$

Решение. Энтальпия реакции сгорания метана



при 298 К равна

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -94,1 + 2 \cdot (-57,8) - (-17,9) = -191,8 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Найдем разность теплоемкостей как функцию температуры:

$$\begin{aligned} \Delta C_p &= C_p(\text{CO}_2) + 2C_p(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) - C_p(\text{CH}_4) - 2C_p(\text{O}_2) = \\ &= 5,16 - 0,0094T \text{ (кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}\text{)}. \end{aligned}$$

Энтальпию реакции при 1000 К рассчитаем по уравнению Кирхгофа:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{1000} &= \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^{1000} (5,16 - 0,0094T) dT = -191800 + \\ &+ 5,16 \cdot (1000 - 298) - 0,0094 \cdot (1000^2 - 298^2)/2 = -192500 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Ответ. $-192,5$ ккал \cdot моль $^{-1}$.

ЗАДАЧИ

3-1. Газ, расширяясь от 10 до 16 л при постоянном давлении 101,3 кПа, поглощает 126 Дж теплоты. Определите изменение внутренней энергии газа.

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

3-3. Один моль идеального газа, взятого при 25 $^\circ$ С и 100 атм, расширяется обратимо и изотермически до 5 атм. Рассчитайте работу, поглощенную теплоту, ΔU и ΔH .

3-4. Рассчитайте изменение энтальпии кислорода (идеальный газ) при изобарном расширении от 80 до 200 л при нормальном атмосферном давлении.

3-5. Какое количество теплоты необходимо для повышения температуры 16 г кислорода от 300 до 500 К при давлении 1 атм? Как при этом изменится внутренняя энергия?

3-6. Объясните, почему для любой термодинамической системы $C_p > C_v$.

3-7. Чайник, содержащий 1 кг кипящей воды, нагревают до полного испарения воды при нормальном давлении. Определите W , Q , ΔU , ΔH для этого процесса. Мольная теплота испарения воды 40,6 кДж \cdot моль $^{-1}$.

3-8. Определите конечную температуру и работу, необходимую для адиабатического сжатия азота от 10 л до 1 л, если начальные температура и давление равны $26,8^\circ\text{C}$ и $101,3\text{ кПа}$ соответственно.

3-9. Три моля идеального одноатомного газа ($C_V = 3,0\text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), находящегося при $T_1 = 350\text{ К}$ и $p_1 = 5\text{ атм}$, обратимо и адиабатически расширяются до давления $p_2 = 1\text{ атм}$. Рассчитайте конечные температуру и объем, а также совершенную работу и изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе.

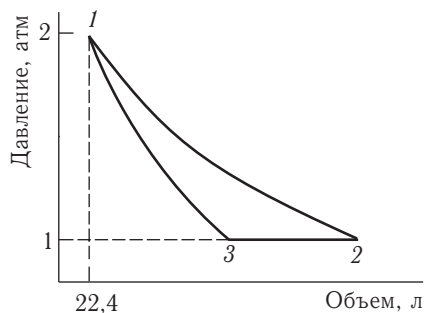
3-10. Система содержит $0,5$ моль идеального одноатомного газа ($C_V = 3,0\text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) при $p_1 = 10\text{ атм}$ и $V_1 = 1\text{ л}$. Газ расширяется обратимо и адиабатически до давления $p_2 = 1\text{ атм}$. Рассчитайте начальную и конечную температуру, конечный объем, совершенную работу, а также изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Рассчитайте эти величины для соответствующего изотермического процесса.

3-11. Рассчитайте количество теплоты, необходимое для нагревания воздуха от 20 до 25°C в квартире общим объемом 600 м^3 . Примите, что воздух — это идеальный двухатомный газ ($C_{V,m} = 5/2R$), а давление при исходной температуре нормальное. Найдите ΔU и ΔH для процесса нагревания воздуха.

3-12. Человеческий организм выделяет в среднем 10^4 кДж/сут в результате метаболических процессов. Основной механизм потери этой энергии — испарение воды. Какую массу воды должен ежедневно испарять организм для поддержания постоянной температуры? Удельная теплота испарения воды $2260\text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. На сколько градусов повысилась бы температура тела, если бы организм был изолированной системой? Примите, что средняя масса человека составляет 65 кг , а теплоемкость равна теплоемкости жидкой воды.

3-13. Один моль паров брома обратимо и изотермически сконденсировали в жидкость при 59°C . Рассчитайте работу, теплоту, изменение внутренней энергии и энтальпии в этом процессе. Удельная теплота испарения брома при 59°C равна $184,1\text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$.

3-14. Один моль идеального одноатомного газа вступает в следующий замкнутый цикл: Процесс $1 \rightarrow 2$ — изотермический, $3 \rightarrow 1$ — адиабатический. Рассчитайте объемы системы в состояниях 2 и 3, а также температуры состояний 1, 2 и 3, считая стадии $1 \rightarrow 2$ и $3 \rightarrow 1$ обратимыми. Рассчитайте ΔU и ΔH для каждой стадии.



3-15. Придумайте циклический процесс с идеальным газом, состоящий из четырех стадий. Изобразите этот процесс в координатах p - V . Рассчитайте полное изменение внутренней энергии, а также теплоту и совершенную газом работу.

3-16. Один моль фторуглерода расширяется обратимо и адиабатически вдвое по объему, при этом температура падает от $298,15$ до $248,44\text{ К}$. Чему равно значение C_V ?

3-17. Докажите соотношение для работы обратимого адиабатического процесса, приведенное в табл. 3.1 (см. ч. I).

3-18. Один моль метана, взятый при 25°C и 1 атм, нагрет при постоянном давлении до удвоения объема. Молярная теплоемкость метана задается выражением

$$C_p = 5,34 + 0,0115 \cdot T (\text{кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}).$$

Рассчитайте ΔU и ΔH для этого процесса. Метан можно считать идеальным газом.

3-19. Один моль диформетана (идеальный газ), взятый при 0°C и 1 атм, нагрет при постоянном давлении до утроения объема. Рассчитайте изменение энтальпии и внутренней энергии в этом процессе, если теплоемкость диформетана зависит от температуры следующим образом:

$$C_p = 20,26 + 7,59 \cdot 10^{-2} T (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}).$$

3-20. Выведите уравнение для обратимого адиабатического сжатия неидеального газа, если уравнение состояния одного моля газа имеет вид

$$p(V - b) = RT.$$

3-21. Используя уравнение состояния и первый закон термодинамики, выведите уравнение адиабаты для газа Ван-дер-Ваальса.

3-22. Четыре моля кислорода, находящиеся в объеме 20 л при температуре 270 К, подвергли адиабатическому расширению против внешнего давления 600 Торр до утроения объема. Рассчитайте конечную температуру, совершенную работу, изменение внутренней энергии и энтальпии.

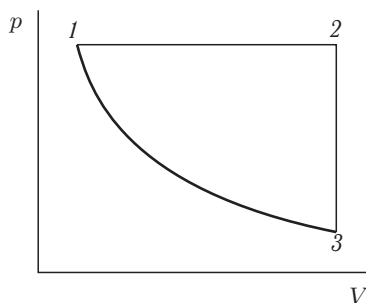
3-23. Три моля идеального газа, находящиеся при температуре 200 К и давлении 2,0 атм, обратимо и адиабатически сжали до температуры 250 К. Рассчитайте конечные давление и объем, а также работу, изменение внутренней энергии и энтальпии. Изохорная теплоемкость газа равна $27,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

3-24. Определите изменение внутренней энергии одного моля гелия (идеальный газ) при нагревании от T_1 до T_2 : а) в изохорном процессе; б) в изобарном процессе; в) в адиабатическом процессе. В каком случае увеличение внутренней энергии будет наибольшим?

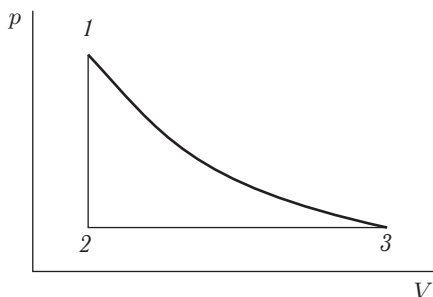
3-25. Кусочек цинка массой 5,0 г бросили в стакан с разбавленной соляной кислотой. Рассчитайте работу, совершенную системой в результате реакции. Атмосферное давление составляет 0,95 атм, а температура равна 23°C

3-26. Рассчитайте изменение внутренней энергии в реакции образования мочевины, если известно, что стандартная энтальпия этой реакции равна $-333,51 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

3-27. Изобразите приведенный на рисунке цикл для идеального газа в координатах: p - T , V - T , ΔU - T , ΔH - T , ΔU - V , ΔH - p .



3-28. Изобразите приведенный на рисунке цикл для идеального газа в координатах: $p-T$, $V-T$, $\Delta U-T$, $\Delta H-T$, $\Delta U-V$, $\Delta H-p$.

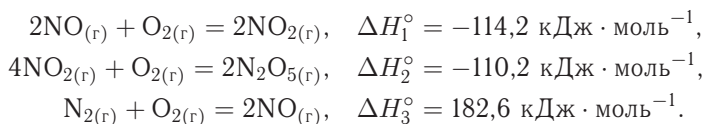


3-29. Сколько тепла потребуется на перевод 500 г Al (т.пл. 658°C , $\Delta_{\text{т}}H^\circ = 92,4 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1}$), взятого при комнатной температуре, в расплавленное состояние, если $C_p(\text{Al}_{(\text{тв})}) = 0,183 + 1,096 \cdot 10^{-4}T \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$?

3-30. Стандартная энтальпия реакции $\text{CaCO}_{3(\text{тв})} = \text{CaO}_{(\text{тв})} + \text{CO}_{2(\text{г})}$, протекающей в открытом сосуде при температуре 1000 К, равна $169 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Чему равна теплота этой реакции, протекающей при той же температуре, но в закрытом сосуде?

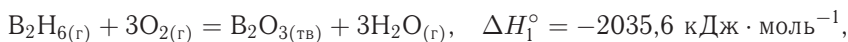
3-31. Рассчитайте стандартную внутреннюю энергию образования жидкого бензола при 298 К, если стандартная энтальпия его образования равна $49,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

3-32. Рассчитайте энтальпию образования $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{г})}$ при $T = 298 \text{ К}$ на основании следующих данных:

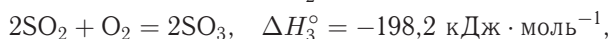
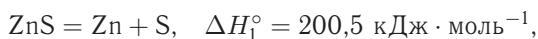


3-33. Энтальпии сгорания α -глюкозы, β -фруктозы и сахарозы при 25°C равны -2802 , -2810 и $-5644 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Рассчитайте теплоту гидролиза сахарозы.

3-34. Определите энтальпию образования диборана $B_2H_{6(g)}$ при $T = 298\text{ K}$ из следующих данных:



3-35. Рассчитайте теплоту образования сульфата цинка из простых веществ при $T = 298\text{ K}$ на основании следующих данных:

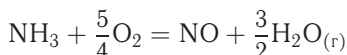


3-36. Найдите $\Delta_f H_{298}^\circ$ для реакции

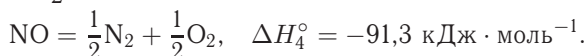
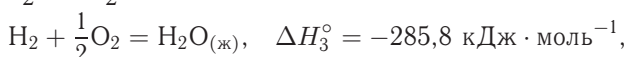
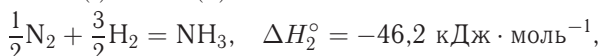


если известны теплоты сгорания метана ($\Delta_c H^\circ(CH_4) = -890,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), хлорметана ($\Delta_c H^\circ(CH_3Cl) = -689,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$), водорода ($\Delta_c H^\circ(H_2) = -285,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и теплота образования HCl ($\Delta_f H^\circ(HCl) = -92,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$)).

3-37. Рассчитайте тепловой эффект реакции



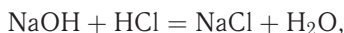
при $T = 298\text{ K}$, если известны следующие данные:



3-38. При взаимодействии 10 г металлического натрия с водой $\Delta_f H_{298} = -79,91 \text{ кДж}$, а при взаимодействии 20 г оксида натрия с водой $\Delta_f H_{298} = -76,76 \text{ кДж}$. Вода берется в большом избытке. Рассчитайте теплоту образования оксида натрия $\Delta_f H_{298}^\circ(Na_2O)$, если $\Delta_f H_{298}^\circ(H_2O_{(ж)}) = -285,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

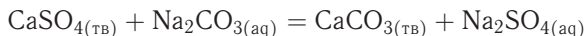
3-39. Энергия связи в молекуле H_2 равна $432,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а энергия связи в молекуле N_2 равна $945,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Какова энтальпия атомизации аммиака, если энтальпия образования аммиака равна $-46,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$?

3-40. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции нейтрализации



протекающей в водном растворе при 298 К.

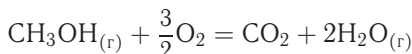
3-41. Рассчитайте стандартный тепловой эффект реакции



при 298 К.

3-42. Напишите уравнение Кирхгофа для реакции, протекающей при постоянном объеме.

3-43. Зависимость теплового эффекта реакции



от температуры выражается уравнением

$$\Delta_r H_T^\circ (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -684,7 \cdot 10^3 + 36,77T - 38,56 \cdot 10^{-3}T^2 + 8,21 \cdot 10^{-6}T^3 + 2,88 \cdot 10^5/T.$$

Рассчитайте изменение теплоемкости $\Delta_r C_p$ для этой реакции при 500 К.

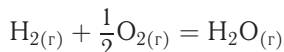
3-44. Стандартная энтальпия образования $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$ при 298 К равна $-1675 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте стандартную энтальпию образования $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{тв})}$ при 800 К, если даны молярные теплоемкости (в $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$):

$$\begin{aligned} C_p(\text{Al}) &= 20,67 + 12,39 \cdot 10^{-3}T, \\ C_p(\text{O}_2) &= 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3}T - 3,77 \cdot 10^5 T^{-2}, \\ C_p(\text{Al}_2\text{O}_3) &= 114,56 + 12,89 \cdot 10^{-3}T - 34,31 \cdot 10^5 T^{-2}. \end{aligned}$$

3-45. Энтальпия диссоциации карбоната кальция при 900°C и давлении 1 атм равна $178 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Выведите уравнение зависимости энтальпии реакции от температуры и рассчитайте количество теплоты, поглощенное при разложении 1 кг карбоната кальция при 1000°C и 1 атм, если даны молярные теплоемкости (в $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$):

$$\begin{aligned} C_p(\text{CaCO}_{3(\text{тв})}) &= 104,5 + 21,92 \cdot 10^{-3}T - 25,94 \cdot 10^5 T^{-2}, \\ C_p(\text{CaO}_{(\text{тв})}) &= 49,63 + 4,52 \cdot 10^{-3}T - 6,95 \cdot 10^5 T^{-2}, \\ C_p(\text{CO}_{2(\text{г})}) &= 44,14 + 9,04 \cdot 10^{-3}T - 8,53 \cdot 10^5 T^{-2}. \end{aligned}$$

3-46. Зависимость теплового эффекта реакции

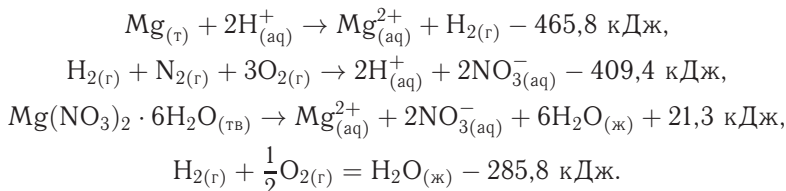


от температуры выражается уравнением

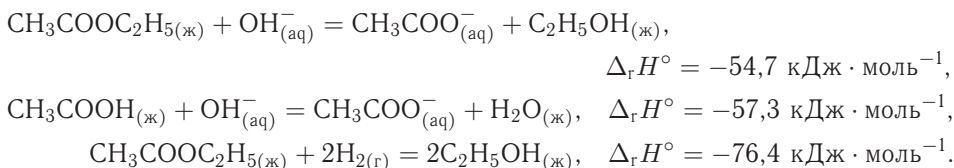
$$\Delta_r H_T^\circ (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -237,65 \cdot 10^3 - 13,01T + 2,88 \cdot 10^{-3}T^2 - 1,71 \cdot 10^5/T.$$

Рассчитайте изменение теплоемкости $\Delta_r C_p$ и $\Delta_r C_V$ для этой реакции при 800 К.

3-47. Рассчитайте тепловой эффект образования гексагидрата нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$, если известны следующие данные:



3-48. Известны тепловые эффекты при 298 К следующих реакций:

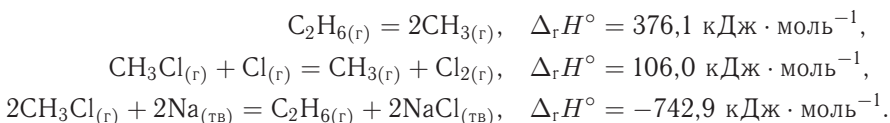


Рассчитайте тепловой эффект реакции



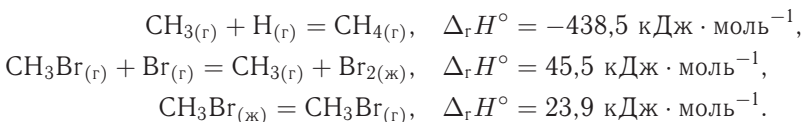
если энтальпия образования жидкой воды равна $-285,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

3-49. Известны тепловые эффекты при 298 К следующих реакций:



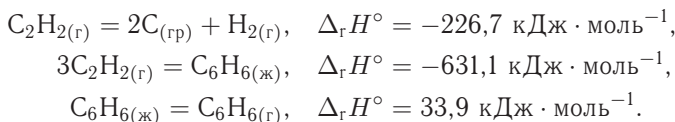
Рассчитайте энергию связи в молекуле Cl_2 , если энтальпия образования хлорида натрия равна $-411,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

3-50. Известны тепловые эффекты при 298 К следующих реакций:



Рассчитайте энтальпию реакции $\text{CH}_{4(\text{г})} + \text{Br}_{2(\text{ж})} = \text{CH}_3\text{Br}_{(\text{ж})} + \text{HBr}_{(\text{г})}$, если энергия связи в молекуле HBr равна $366,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

3-51. Известны тепловые эффекты при 298 К следующих реакций:



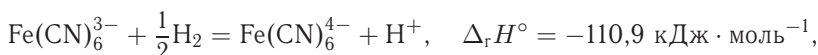
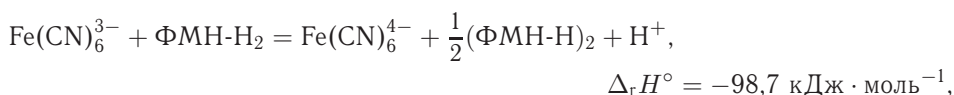
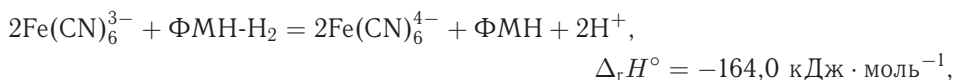
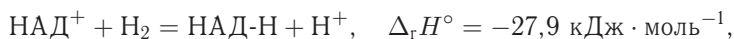
Рассчитайте энтальпию разложения молекулы бензола на атомы в газовой фазе, если энергия связи в молекуле H_2 равна $436,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

3-52. Стандартная энтальпия образования метиламина при 25°C равна $-23,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте стандартную энтальпию образования ме-

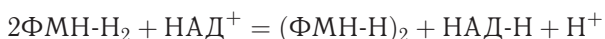
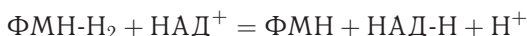
тиламина при 150 °С, если известны теплоемкости C_p (Дж · К⁻¹ · моль⁻¹): С(графит) 8,53, Н_{2(г)} 28,82, N_{2(г)} 29,13, СН₃НН_{2(г)} 53,10.

3-53. Стандартная энтальпия образования формальдегида при 25 °С равна -108,6 кДж · моль⁻¹. Рассчитайте стандартную энтальпию образования формальдегида при 150 °С, если известны теплоемкости C_p (Дж · К⁻¹ · моль⁻¹): С(графит) 8,53, Н_{2(г)} 28,82, О_{2(г)} 29,36, СН₂О(г) 35,40.

3-54. Используя значения энтальпии некоторых окислительно-восстановительных реакций с участием природных кофакторов ($T = 298$ К, фосфатный буфер, рН 8)



рассчитайте энтальпии реакций никотинамидадениндинуклеотида (НАД⁺) с различными восстановленными формами флавиномононуклеотида:



3-55. Используя приведенные данные, рассчитайте энтальпии реакций превращения α , β -D-маннозы в α , β -D-фруктозу и α -лактозы в β -мальтозу (водный раствор, 298,15 К).



§ 4. Второй закон термодинамики. Энтропия

ВОПРОСЫ

1. Какие термодинамические свойства (переменные) системы следует поддерживать постоянными, чтобы по знаку изменения энтропии можно было судить о направлении процесса?

2. Что является интегрирующим множителем для функции процесса Q ?

3. По каким внутренним переменным надо проводить дифференцирование функции состояния энтропии, чтобы получить условия химического равновесия изолированной системы? Почему для этой цели нельзя использовать количества компонентов или составляющих?

4. В чем проявляется характеристичность функции энтропии?

5. В каком из следующих обратимых процессов — изотермическом, адиабатическом, изохорном или изобарном — не происходит изменения энтропии?

6. Между некоторым исходным состоянием I и конечным II осуществляются обратимый и необратимый переходы. Как соотносятся между собой изменение энтропии, теплота и работа этих процессов?

7. Как изменится энтропия изолированной системы при обратимом процессе кристаллизации вещества? Какой знак будет иметь изменение энтропии системы, если процесс проводить в изотермических условиях?

8. Что надо сделать для того, чтобы использовать уравнения для обратимых процессов при расчете изменения термодинамических функций в необратимых процессах?

9. К чему стремится энтропия правильно сформированного кристалла при приближении к абсолютному нулю?

10. Перечислите практически значимые задачи, которые могут быть решены с помощью фундаментальных уравнений Гиббса.

ПРИМЕРЫ

Пример 4-1. Определите зависимость энтропии от объема для термодинамической системы, которая описывается уравнением состояния (для одного моля)

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

Решение.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V - b}.$$

Интегрируя это равенство, находим зависимость энтропии от объема:

$$S(V) = \int \frac{R}{V - b} dV = R \ln(V - b) + \text{const},$$

где const зависит от температуры.

Пример 4-2. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании 0,7 моль моноклинной серы от 25 до 200 °С при давлении 1 атм. Мольная теплоемкость серы равна

$$C_p(S_{(\text{тв})}) = 23,64 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$C_p(S_{(\text{ж})}) = 35,73 + 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Температура плавления моноклинной серы 119 °С, удельная теплота плавления 45,2 Дж · г⁻¹.

Решение. Общее изменение энтропии складывается из трех составляющих: 1) нагревание твердой серы от 25 до 119 °С, 2) плавление, 3) нагревание жидкой серы от 119 до 200 °С.

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_m} \frac{C_{p(\text{тв})}}{T} dT = 0,7 \cdot 23,64 \cdot \ln \frac{392}{298} = 4,54 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta_m H}{T_m} = \frac{0,7 \cdot 45,2 \cdot 32}{392} = 2,58 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_m}^{T_2} \frac{C_{p(ж)}}{T} dT = 0,7 \cdot 1,17 \cdot 10^{-3} \cdot (473 - 392) + \\ + 0,7 \cdot 35,73 \cdot \ln \frac{473}{392} = 4,76 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = 11,88 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Ответ. 11,88 Дж · К⁻¹.

Пример 4-3. Найдите изменение энтропии газа и окружающей среды, если n моль идеального газа расширяются изотермически от объема V_1 до объема V_2 : а) обратимо; б) против внешнего давления p .

Решение. а) Изменение энтропии газа при обратимом изотермическом расширении можно найти с помощью термодинамического определения энтропии с расчетом теплоты расширения по первому закону:

$$\Delta S_{\text{г}} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T} = \frac{Q_{\text{обр}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Так как расширение обратимое, то общее изменение энтропии Вселенной равно нулю, поэтому изменение энтропии окружающей среды равно изменению энтропии газа с обратным знаком:

$$\Delta S_{\text{окр}} = -\Delta S_{\text{г}} = -nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

б) Энтропия — функция состояния, поэтому изменение энтропии системы не зависит от того, как совершался процесс — обратимо или необратимо. Изменение энтропии газа при необратимом расширении против внешнего давления будет таким же, как и при обратимом расширении. Другое дело — энтропия окружающей среды, которую можно найти, рассчитав с помощью первого закона теплоту, переданную системе:

$$\Delta S_{\text{окр}} = \frac{Q_{\text{окр}}}{T} = -\frac{A}{T} = \frac{p(V_1 - V_2)}{T}.$$

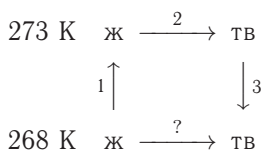
В этом выводе мы использовали тот факт, что $\Delta U = 0$ (температура постоянна). Работа, совершаемая системой против постоянного внешнего давления, равна $A = p(V_2 - V_1)$, а теплота, принятая окружающей средой, равна работе, совершенной системой, с обратным знаком.

Общее изменение энтропии газа и окружающей среды больше нуля:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \frac{p(V_1 - V_2)}{T} > 0,$$

как и полагается для необратимого процесса.

Пример 4-4. Рассчитайте изменение энтропии 1000 г воды в результате ее замерзания при -5°C . Теплота плавления льда при 0°C равна $6008 \text{ Дж} \times \times \text{моль}^{-1}$. Теплоемкости льда и воды равны $34,7$ и $75,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ соответственно. Объясните, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя этот процесс самопроизвольный.



Решение. Необратимый процесс заморзания воды при температуре -5°C можно представить в виде последовательности обратимых процессов: 1) нагревание воды от -5°C до температуры заморзания (0°C); 2) заморзание воды

при 0°C ; 3) охлаждение льда от 0 до -5°C . Изменение энтропии в первом и третьем процессах (при изменении температуры) рассчитывается по формуле (4.31) (см. ч. 1, § 4):

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_{\text{зам}}} \frac{C_{p(\text{ж})}}{T} dT = \frac{1000}{18} \cdot 75,3 \cdot \ln \frac{273}{268} = 77,3 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_{\text{зам}}}^{T_1} \frac{C_{p(\text{тв})}}{T} dT = \frac{1000}{18} \cdot 34,7 \cdot \ln \frac{268}{273} = -35,6 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Изменение энтропии во втором процессе рассчитывается как для обычного фазового перехода (см. уравнение (4.38), ч. 1, § 4). Необходимо только иметь в виду, что теплота при заморзании выделяется:

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_{\text{зам}}}{T_{\text{зам}}} = -\frac{1000/18 \cdot 6008}{273} = -1223 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Так как энтропия — функция состояния, общее изменение энтропии равно сумме ее изменений в этих трех процессах:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -1181 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Энтропия при заморзании убывает, хотя этот процесс самопроизвольный. Это связано с тем, что в окружающую среду выделяется теплота и энтропия окружающей среды увеличивается, причем это увеличение больше, чем $1181 \text{ Дж} \times \text{К}^{-1}$, поэтому энтропия Вселенной при заморзании воды возрастает, как и полагается в необратимом процессе.

Ответ. $-1181 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

ЗАДАЧИ

4-1. Приведите пример термодинамического процесса, который может быть проведен как обратимо, так и необратимо. Рассчитайте изменение энтропии системы и окружающей среды в обоих случаях.

4-2. Рассчитайте мольную энтропию неона при 500 К , если при 298 К и том же объеме энтропия неона равна $146,2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

4-3. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании $11,2 \text{ л}$ азота от 0 до 50°C и одновременном уменьшении давления от 1 атм до $0,01 \text{ атм}$.

4-4. Один моль гелия при 100°C и 1 атм смешивают с $0,5 \text{ моль}$ неона при 0°C и 1 атм . Определите изменение энтропии, если конечное давление равно 1 атм .

4-5. Рассчитайте изменение энтропии при образовании 1 м^3 воздуха из азота и кислорода ($20 \text{ об.}\%$) при температуре 25°C и давлении 1 атм .

4-6. Три моля идеального одноатомного газа ($C_V = 3,0 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), находящегося при $T_1 = 350 \text{ K}$ и $p_1 = 5,0 \text{ атм}$, обратимо и адиабатически расширяются до давления $p_2 = 1,0 \text{ атм}$. Рассчитайте конечные температуру и объем, а также совершенную работу и изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии в этом процессе.

4-7. Рассчитайте изменение энтропии при нагревании $0,4 \text{ моль}$ хлорида натрия от 20 до 850°C . Молярная теплоемкость хлорида натрия равна

$$C_p(\text{NaCl}_{(\text{тв})}) = 45,94 + 16,32 \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$C_p(\text{NaCl}_{(\text{ж})}) = 66,53 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Температура плавления хлорида натрия 800°C , теплота плавления $31,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

4-8. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 5 кг воды при 80°C с 10 кг воды при 20°C . Удельную теплоемкость воды принять равной $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 4,184 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

4-9. Рассчитайте изменение энтропии при добавлении 200 г льда, находящегося при температуре 0°C , к 200 г воды (90°C) в изолированном сосуде. Теплота плавления льда равна $6,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

4-10. Для некоторого твердого тела найдена зависимость коэффициента расширения от давления в интервале давлений от p_1 до p_2 :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = a + bp + cp^2.$$

Насколько уменьшится энтропия этого тела при сжатии от p_1 до p_2 ?

4-11. Найдите изменение энтропии газа и окружающей среды, если $n \text{ моль}$ идеального газа расширяются изотермически от давления p_1 до давления p_2 : а) обратимо; б) против внешнего давления $p < p_2$.

4-12. Запишите выражение для расчета абсолютной энтропии одного моля воды при температуре 300°C и давлении 2 атм .

4-13. Нарисуйте график зависимости стандартной энтропии воды от температуры в интервале от 0 до 400 K .

4-14. Запишите энтропию одного моля идеального газа как функцию температуры и давления (теплоемкость считать постоянной).

4-15. Определите зависимость энтропии от объема для термодинамической системы, которая описывается уравнением состояния (для одного моля):

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

4-16. Определите зависимость энтропии от объема для термодинамической системы, которая описывается уравнением состояния (для одного моля):

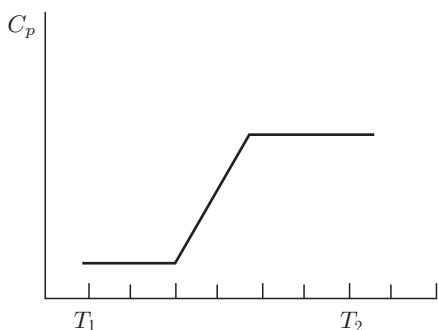
$$pV = RT \cdot \left(1 + \frac{b}{V} + \frac{c}{V^2}\right).$$

4-17. Один моль газа описывается уравнением состояния

$$(p + f(V))(V - b) = RT,$$

где $f(V)$ — некоторая функция, которая не зависит от температуры. Рассчитайте изменение энтропии газа при его необратимом изотермическом расширении от объема V_1 до объема V_2 .

4-18. Рассчитайте изменение энтропии 1000 г метанола в результате его замерзания при -105°C . Теплота плавления твердого метанола при -98°C (т. пл.) равна $3160 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Теплоемкости твердого и жидкого метанола равны $55,6$ и $81,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ соответственно. Объясните, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс самопроизвольный.



4-19. Изменение теплоемкости некоторого вещества в интервале температур от T_1 до T_2 показано на рисунке. Постройте график зависимости энтропии вещества от температуры в этом интервале температуры.

4-20. Пользуясь справочными данными, приведите пример самопроизвольной химической реакции, для которой стандартное изменение энтропии меньше нуля.

4-21. Пользуясь справочными данными, рассчитайте стандартное изменение энтропии в реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г})} = \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ а) при 25°C ; б) при 300°C .

4-22. Рассчитайте изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии при нагревании 200 г воды от 25°C до нормальной температуры кипения и полном испарении жидкости (давление нормальное). Примите, что молярная теплоемкость воды не зависит от температуры и равна $C_p = 75,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Удельная теплота испарения воды при постоянном давлении равна $2260 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$.

4-23. Рассчитайте изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии при нагревании 200 г бензола от 25°C до нормальной температуры кипения ($80,1^\circ\text{C}$) и полном испарении жидкости (давление нормальное). Примите, что молярная теплоемкость бензола не зависит от температуры и равна $C_p = 136,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Удельная теплота испарения бензола при постоянном давлении равна $395 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$.

4-24. 3,00 моль газообразного CO_2 расширяются изотермически (в тепловом контакте с окружающей средой, имеющей температуру $15,0^\circ\text{C}$) против постоянного внешнего давления 1,00 бар. Начальный и конечный объемы газа равны 10,0 и 30,0 л соответственно. Рассчитайте изменение энтропии: а) системы, считая CO_2 идеальным газом; б) окружающей среды; в) Вселенной (система плюс окружающая среда).

4-25. Стандартная энтропия золота при 25°C $S_{298}^\circ = 47,40 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. При нагревании до 484°C энтропия золота увеличивается в 1,5 раза. До какой температуры надо охладить золото, чтобы его стандартная энтропия была в два раза меньше, чем при 298 K? Теплоемкость можно считать не зависящей от температуры.

4-26. Стандартная энтропия алмаза при 25°C $S_{298}^\circ = 2,38 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. При нагревании до 167°C энтропия алмаза увеличивается вдвое. До какой

температуры надо нагреть алмаз, чтобы его стандартная энтропия была в три раза больше, чем при 298 К? Теплоемкость можно считать не зависящей от температуры.

4-27. В ходе некоторого процесса система получила 1,50 кДж теплоты при 350 К. При этом энтропия системы изменилась на $+5,51 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$. Можно ли считать этот процесс термодинамически обратимым? Ответ обоснуйте.

4-28. Докажите, что температурная шкала идеального газа и термодинамическая шкала температур, базирующаяся на втором законе термодинамики, совпадают с точностью до постоянного множителя.

4-29. Покажите, что процесс смешения двух жидкостей с температурами T_1 и T_2 в изолированном сосуде является необратимым.

4-30. Можно ли поставить знак равенства между изоэнтропийным и адиабатическим процессами?

§ 5. Термодинамические потенциалы

ВОПРОСЫ

1. Какова причина введения в практику термодинамических расчетов функций Гельмгольца и Гиббса? Можно ли использовать математический аппарат термодинамики для решения химических задач без введения этих потенциалов?

2. По каким признакам можно отличить характеристическую функцию от нехарактеристической?

3. За счет чего совершается максимальная полезная работа химической реакции при постоянных давлении и температуре?

4. Какой термодинамический потенциал следует выбрать в качестве критерия направления реакции, если она протекает в автоклаве при постоянной температуре? Сформулируйте условие самопроизвольного течения этого процесса.

5. Почему по знаку $\Delta_r H$ нельзя судить о направлении реакции в обычных условиях эксперимента ($p, T = \text{const}$). В каких случаях изменение энтальпии может служить критерием направленности процесса?

6. Как рассчитать изменение энергии Гиббса при кристаллизации переохлажденной жидкости? Какой знак имеет эта величина в данных условиях?

7. Как изменится энергия Гельмгольца при изотермическом сжатии жидкости?

8. Сформулируйте критерии направленности процесса, общие и частные условия равновесия и устойчивости термодинамической системы при $p, T = \text{const}$.

9. Определите понятия «стандартное состояние вещества» и «стандартное значение термодинамической функции».

10. Приведите знакомые вам примеры нарушения устойчивости материалов с потерей их функциональных свойств.

ПРИМЕРЫ

Пример 5-1. При преобразованиях Лежандра фундаментального уравнения (4.8) (см. ч. 1, § 4) получаются функции *Массье–Планка*. Получите эти функции и покажите, как они связаны с энергиями Гиббса и Гельмгольца. Запишите для функций Массье и Планка соответствующие фундаментальные уравнения.

Решение. В соответствии со схемой преобразований Лежандра, новые функции определяются как

$$\Phi = S - \sum_i Y_i X_i,$$

где $X_1 = U$, $X_2 = V$,

$$Y_1 = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, n} = \frac{1}{T}, \quad Y_2 = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, n} = -\frac{p}{T}.$$

В этом случае функция Массье записывается в виде

$$\Phi_1 = S - \frac{1}{T}U,$$

а функция Планка

$$\Phi_2 = S - \frac{1}{T}U - \frac{p}{T}V.$$

Несложно заметить, что

$$\Phi_1 = -\frac{F}{T}, \quad \Phi_2 = -\frac{G}{T}.$$

Фундаментальные уравнения для функций Массье–Планка таковы:

$$d\Phi_1 = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T}dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T}dn_i,$$

$$d\Phi_2 = -Ud\left(\frac{1}{T}\right) - Vd\left(\frac{p}{T}\right) - \sum_i \frac{\mu_i}{T}dn_i.$$

Пример 5-2. Внутренняя энергия некоторой системы известна как функция энтропии и объема, $U(S, V)$. Найдите температуру и теплоемкость этой системы.

Решение. Из основного уравнения термодинамики (4.7) (см. ч. 1, § 4) следует, что температура — это частная производная внутренней энергии по энтропии:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V.$$

Изохорная теплоемкость определяет скорость изменения энтропии с температурой:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V.$$

Воспользовавшись свойствами частных производных, можно выразить производную энтропии по температуре через вторую производную внутренней энергии:

$$C_V = \frac{T}{(\partial T / \partial S)_V} = \frac{T}{(\partial^2 U / \partial S^2)_V} = \frac{(\partial U / \partial S)_V}{(\partial^2 U / \partial S^2)_V}.$$

Пример 5-3. Используя основное уравнение термодинамики, найдите зависимость энтальпии от давления при постоянной температуре: а) для произвольной системы; б) для идеального газа.

Решение. а) Если основное уравнение в форме (5.3.а) (см. ч. 1, § 5) поделить на dp при постоянной температуре, получим:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V.$$

Производную энтропии по давлению можно выразить с помощью соотношения Максвелла для энергии Гиббса (5.3.в):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V.$$

б) Для идеального газа $V(T) = nRT/p$. Подставляя эту функцию в последнее тождество, получим:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{nR}{p}\right) + \frac{nRT}{p} = 0.$$

Энтальпия идеального газа не зависит от давления.

Пример 5-4. Два моля гелия (идеальный газ, молярная теплоемкость $C_p = 5/2R$) нагревают от 100 до 200 °С при $p = 1$ атм. Вычислите изменение энергии Гиббса в этом процессе, если известно значение энтропии гелия $S_{373}^\circ = 131,7$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹. Можно ли считать этот процесс самопроизвольным?

Решение. Изменение энергии Гиббса при нагревании от 373 до 473 К можно найти, проинтегрировав частную производную по температуре (см. уравнение (5.13.6), ч. 1, § 5):

$$\Delta G = G_{473} - G_{373} = - \int_{373}^{473} S(T) dT.$$

Зависимость энтропии от температуры при постоянном давлении определяется изобарной теплоемкостью:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}.$$

Интегрирование этого выражения от 373 К до T дает

$$S(T) = n \left(S_{373}^\circ + \int_{373}^T \frac{C_p}{T} dT \right) = n (S_{373}^\circ + C_p \ln T - C_p \ln 373).$$

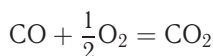
Подставляя это выражение в интеграл от энтропии, находим:

$$\begin{aligned} \Delta G &= - \int_{373}^{473} S(T) dT = -n [(S_{373}^\circ - C_p \ln 373) T + C_p T \ln T - C_p T]_{373}^{473} = \\ &= -26850 \text{ Дж.} \end{aligned}$$

Процесс нагревания не обязан быть самопроизвольным, так как уменьшение энергии Гиббса служит критерием самопроизвольного протекания процесса только при $T = \text{const}$ и $p = \text{const}$.

Ответ. $\Delta G = -26850$ Дж.

Пример 5-5. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в реакции



при температуре 500 К и парциальных давлениях 3 бар. Будет ли эта реакция самопроизвольной при данных условиях? Газы считать идеальными. Необходимые данные возьмите из справочника.

Решение. Термодинамические данные при температуре 298 К и стандартном давлении 1 бар сведем в таблицу:

Вещество	Энтальпия образования $\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж · моль ⁻¹	Энтропия S_{298}° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	Теплоемкость C_p , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
CO	-110,5	197,6	29,14
O ₂	0	205,0	29,40
CO ₂	-393,5	213,7	34,57
Реакция	$\Delta_r H_{298}^\circ$, кДж · моль ⁻¹	$\Delta_r S_{298}^\circ$, Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	ΔC_p , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
CO + 1/2O ₂ = CO ₂	-283,0	-86,4	-9,27

Примем, что $\Delta C_p = \text{const}$. Изменения термодинамических функций в результате реакции рассчитаны как разность функций реагентов и продуктов:

$$\Delta f = f(\text{CO}_2) - f(\text{CO}) - \frac{1}{2}f(\text{O}_2).$$

Стандартный тепловой эффект реакции при 500 К можно рассчитать по уравнению Кирхгофа в интегральной форме (3.27.6) (см. ч. 1, § 3):

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{500}^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{500} \Delta C_p dT = \\ &= -283000 + (-9,27) \cdot (500 - 298) = -284,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.\end{aligned}$$

Стандартное изменение энтропии в реакции при 500 К можно рассчитать по формуле (4.31) (см. ч. 1, § 4):

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{500}^\circ &= \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^{500} \frac{\Delta C_p}{T} dT = \\ &= -86,4 + (-9,27) \cdot \ln(500/298) = -91,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.\end{aligned}$$

Стандартное изменение энергии Гиббса при 500 К:

$$\Delta_r G_{500}^\circ = \Delta_r H_{500}^\circ - 500 \Delta_r S_{500}^\circ = -284900 - 500 \cdot (-91,2) = -239,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Для расчета изменения энергии Гиббса при парциальных давлениях 3 атм необходимо проинтегрировать формулу (5.15.6) (см. ч. 1, § 5) и использовать условие идеальности газов ($\Delta V = \Delta \nu RT/p$, $\Delta \nu$ — изменение числа молей газов в реакции):

$$\begin{aligned}\Delta_r G(p_2) &= \Delta_r G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} \Delta_r V dp = \Delta_r G(p_1) + \Delta \nu RT \ln(p_2/p_1) = \\ &= -240200 + (-0,5) \cdot 8,31 \cdot 500 \cdot \ln 3 = -242,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.\end{aligned}$$

Эта реакция может протекать самопроизвольно при данных условиях.

Ответ. $\Delta G = -242,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

ЗАДАЧИ

5-1. Выразите внутреннюю энергию как функцию переменных G , T , p .

5-2. Используя основное уравнение термодинамики, найдите зависимость внутренней энергии от объема при постоянной температуре: а) для произвольной системы; б) для идеального газа.

5-3. Известно, что внутренняя энергия некоторого вещества не зависит от его объема. Как зависит давление вещества от температуры? Ответ обоснуйте.

5-4. Выразите производные $(\partial p / \partial G)_T$ и $(\partial p / \partial T)_G$ через другие термодинамические параметры и функции.

5-5. Напишите выражение для бесконечно малого изменения энтропии как функции внутренней энергии и объема. Найдите частные производные энтропии по этим переменным и составьте соответствующее уравнение Максвелла.

5-6. Для некоторого вещества известно уравнение состояния $p(V, T)$. Как изменяется теплоемкость C_V с изменением объема? Решите задачу: а) в общем виде; б) для какого-либо конкретного уравнения состояния (кроме идеального газа).

5-7. Докажите тождество: $\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$.

5-8. Энергия Гельмгольца одного моля некоторого вещества записывается следующим образом:

$$F = a + T(b - c - b \ln T - d \ln V),$$

где a , b , c , d — константы. Найдите давление, энтропию и теплоемкость C_V этого тела. Дайте физическую интерпретацию константам a , b , d .

5-9. Нарисуйте график зависимости энергии Гиббса индивидуального вещества от температуры в интервале от 0 до $T > T_b$.

5-10. Для некоторой системы известна энергия Гиббса:

$$G(T, p) = aT(1 - \ln T) + RT \ln p - TS_0 + U_0,$$

где a , R , S_0 , U_0 — постоянные. Найдите уравнение состояния $p(V, T)$ и зависимость $U(V, T)$ для этой системы.

5-11. Зависимость мольной энергии Гельмгольца некоторой системы от температуры и объема имеет вид

$$F = -cT \ln T + dT - \frac{a}{V} - RT \ln(V - b) + F_0,$$

где a, b, c, d — константы. Выведите уравнение состояния $p(V, T)$ для этой системы. Найдите зависимость внутренней энергии от объема и температуры $U(V, T)$. Каков физический смысл постоянных a, b, c ?

5-12. Найдите зависимость мольной внутренней энергии от объема для термодинамической системы, которая описывается уравнением состояния (для одного моля)

$$p = \frac{RT}{V} \cdot \left(1 + \frac{B(T)}{V}\right),$$

где $B(T)$ — известная функция температуры.

5-13. Для некоторого вещества зависимость теплоемкости от температуры имеет вид $C_V = aT^3$ в температурном интервале 0–10 К. Найдите зависимость энергии Гельмгольца, энтропии и внутренней энергии от температуры в этом диапазоне.

5-14. Для некоторого вещества зависимость внутренней энергии от температуры имеет вид $U = aT^4 + U_0$ в температурном интервале 0–10 К. Найдите зависимость энергии Гельмгольца, энтропии и теплоемкости C_V от температуры в этом диапазоне.

5-15. Выведите соотношение между теплоемкостями:

$$C_p - C_V = -T \left[\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V \right].$$

5-16. Докажите тождество:

$$C_p - C_V = - \frac{T (\partial V / \partial T)_p^2}{(\partial V / \partial p)_T}.$$

5-17. Один моль газа Ван-дер-Ваальса изотермически расширяется от объема V_1 до объема V_2 при температуре T . Найдите ΔU , ΔH , ΔS , ΔF и ΔG для этого процесса.

5-18. Вычислите изменение H , U , F , G , S при одновременном охлаждении от 2000 до 200 К и расширении от 0,5 до 1,35 м³ 0,7 моль азота ($C_V = (5/2)R$). Энтропия газа в исходном состоянии равна 150 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹, газ можно считать идеальным.

5-19. Вычислите изменение энергии Гиббса при сжатии от 1 до 3 атм при 298 К: а) одного моля жидкой воды; б) одного моля водяного пара (идеальный газ).

5-20. Изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 95 °С и 1 атм равно 546 Дж · моль⁻¹. Рассчитайте энтропию водяного пара при 100 °С, если энтропия жидкой воды равна 87,0 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹. При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 95 °С равно нулю?

5-21. Изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 104 °С и 1 атм равно -437 Дж · моль⁻¹. Рассчитайте энтропию водяного пара при 100 °С, если энтропия жидкой воды равна 87,0 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹. При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 104 °С равно нулю?

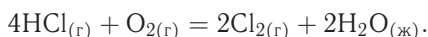
5-22. Рассчитайте изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 97°C и 1 атм; энтропия жидкой и газообразной воды при этой температуре равна 87,0 и 186,3 Дж · моль $^{-1}$ · К $^{-1}$ соответственно. При каком давлении изменение энергии Гиббса в результате испарения воды при 97°C равно нулю?

5-23. Давление над одним моле́м твердой меди при температуре 25°C увеличили от 1 до 1000 атм. Найдите ΔU , ΔH , ΔS , ΔF . Медь считать несжимаемой, плотность 8,96 г · см $^{-3}$, изобарический коэффициент теплового расширения $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 5,01 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

5-24. Вычислите стандартную энергию Гиббса образования ($\Delta_f G_{298}^\circ$) жидкой и газообразной воды.

$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) &= -241,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, & \Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) &= -285,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \\ S_{298}^\circ(\text{H}_2) &= 130,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, & S_{298}^\circ(\text{O}_2) &= 205,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) &= 188,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, & S_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) &= 69,8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

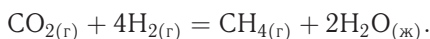
5-25. Рассчитайте ΔG° для химической реакции при 25°C



Стандартные энтальпии образования и абсолютной энтропии при 25°C .

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HCl}) &= -22,1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}, & \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) &= -68,3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}; \\ S^\circ(\text{HCl}) &= 44,6 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, & S^\circ(\text{O}_2) &= 49,0 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ S^\circ(\text{Cl}_2) &= 53,3 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, & S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) &= 16,7 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

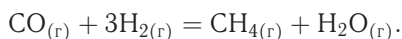
5-26. Рассчитайте ΔG° при 25°C для химической реакции



Стандартные энтальпии образования и абсолютной энтропии при 25°C :

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) &= -94,1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}, & \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) &= -17,9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}, \\ \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) &= -68,3 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}; \\ S^\circ(\text{CO}_2) &= 51,1 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, & S^\circ(\text{H}_2) &= 31,2 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \\ S^\circ(\text{CH}_4) &= 44,5 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, & S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) &= 16,7 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}. \end{aligned}$$

5-27. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца, ΔG° и ΔF° , для химической реакции при 300°C .



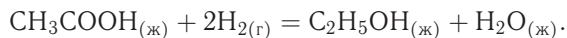
Теплоемкости веществ можно считать постоянными.

5-28. Найдите энергию Гиббса образования NH_3 при температурах 298 и 400 К. $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_3) = -46,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Вещество	N_2	H_2	NH_3
$C_{p,298}$, Дж · моль $^{-1}$ · К $^{-1}$	29,1	28,8	35,7
S_{298}° , Дж · моль $^{-1}$ · К $^{-1}$	191,5	130,6	192,5

Считать в указанном интервале температур теплоемкости постоянными.

5-29. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца, ΔG° и ΔF° , при 60°C для химической реакции



Теплоемкости веществ можно считать постоянными.

5-30. Рассчитайте стандартные энергии Гиббса и Гельмгольца, ΔG° и ΔF° , при 700°C для химической реакции



Теплоемкости веществ можно считать постоянными.

5-31. Вычислите изменение энергии Гиббса при изменении давления от 1 до 0,01 атм при 298 К: а) одного моля жидкого бензола (плотность $0,89 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$); б) одного моля паров бензола (идеальный газ).

5-32. Напишите выражение для бесконечно малого изменения давления как функции энергии Гиббса и температуры. Найдите частные производные давления по этим переменным и составьте соответствующее уравнение Максвелла.

5-33. Напишите выражение для бесконечно малого изменения давления как функции энтальпии и энтропии. Найдите частные производные давления по этим переменным и составьте соответствующее уравнение Максвелла.

5-34. Напишите выражение для бесконечно малого изменения энтропии как функции внутренней энергии и объема. Найдите частные производные энтропии по этим переменным и составьте соответствующее уравнение Максвелла.

5-35. Пусть известна стандартная энергия Гиббса реакции при температуре T_1 . Найдите стандартную энергию Гиббса при температуре T_2 , считая, что: а) энтальпия реакции не зависит от температуры; б) изменение теплоемкости в реакции не зависит от температуры.

5-36. Для одного моля решеточного газа известно уравнение состояния:

$$p(V, T) = -\frac{RT}{a} \ln \left(1 - \frac{a}{V} \right)$$

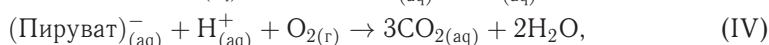
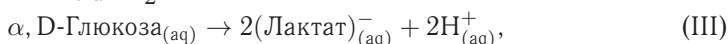
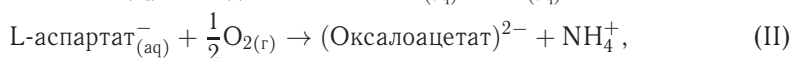
(a — постоянная). Найдите зависимости внутренней энергии от объема и энтальпии от давления для такого газа.

5-37. Для одного моля некоторого газа известно уравнение состояния:

$$p(V, T) = \frac{RT}{V} \cdot \left(1 + \frac{a}{V} + \frac{b}{V^2} \right)$$

(a, b — постоянные). Найдите зависимость внутренней энергии от объема для такого газа.

5-38. Используя приведенные ниже данные, рассчитайте величины стандартных энергий Гиббса следующих реакций:



Вещество	$\Delta_f G^\circ$ (водн. р-р), ккал · моль ⁻¹	Вещество	$\Delta_f G^\circ$ (водн. р-р), ккал · моль ⁻¹
$\alpha, \text{D-Глюкоза}$	-219,22	H^{+}	0
$(\text{Пируват})^{-}$	-113,44	HCO_3^{-}	-140,31
$(\text{L-аспартат})^{-}$	-166,99	CO_2	-92,31
$(\text{Лактат})^{-}$	-123,76	H_2O	-56,69
$(\text{Оксалоацетат})^{2-}$	-190,53	NH_4^{+}	-19,00

5-39. Рассчитайте максимальную полезную работу, которую можно получить в топливном элементе в результате реакции сгорания метана при 298 К.

5-40. Рассчитайте а) максимальную работу и б) максимальную полезную работу, которую можно получить при кристаллизации переохлажденной воды при -5°C и 1,0 атм. Плотности воды и льда равны $0,999 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ и $0,917 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ соответственно при -5°C .

5-41. При 298 К стандартные энтальпия и энергия Гиббса сгорания сахарозы равны $-5645 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $-5797 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Оцените количество полезной работы, которое можно получить при повышении температуры до 37°C — температуры крови.

5-42. Было найдено, что объем нового полимера экспоненциально зависит от давления $V = V e^{-p/p^*}$, где p — избыточное давление, а p^* — постоянная величина. Выведите выражение, описывающее зависимость энергии Гиббса этого полимера от избыточного давления. Какой процесс в сжатом материале протекает спонтанно при снятии давления?

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 2

§ 6. Термодинамика растворов неэлектролитов

ВОПРОСЫ

1. С какой целью в термодинамику вводится понятие «парциальное мольное свойство»?
2. Сформулируйте основные различия понятий «мольное свойство» и «парциальное мольное свойство».
3. Чем отличаются функции образования от функций смешения? В каком случае они совпадают?
4. Объясните, почему в термодинамике растворов при выборе стандартного состояния должно выполняться условие идентичности фазовых состояний раствора и компонентов.
5. Какова практическая значимость уравнения Гиббса–Дюгема?
6. Предложите несколько способов интегрирования уравнения Гиббса–Дюгема. Чем вызвана необходимость перехода от функции μ к γ при интегрировании?
7. Можно ли по известным парциальным свойствам одного компонента бинарного раствора определить свойства второго, если нельзя провести интегрирование уравнения Гиббса–Дюгема из-за ограниченности экспериментальных данных?
8. Что положено в основу экспериментальных методов определения активности и коэффициентов активности? Какая дополнительная информация необходима для расчета значений активностей по калориметрическим данным?
9. Какие значения могут принимать активности и коэффициенты активности компонентов раствора?
10. Каким образом зависит активность от температуры и давления? Какой дополнительной информацией надо располагать, чтобы ответить на этот вопрос?
11. Зависит ли активность от способа выражения концентрации? Зависит ли активность от выбранной системы отсчета свойств раствора?
12. Что такое параметр стабильности и как экспериментально можно определить его значение?

ПРИМЕРЫ

Пример 6-1. Покажите, как с помощью набора значений коэффициентов активности первого компонента (А) рассчитать коэффициенты активности второго компонента (В).

Решение. Запишем для двухкомпонентной системы уравнение Гиббса–Дюгема:

$$x_A d \ln \gamma_A + x_B d \ln \gamma_B = 0 \quad \text{или} \quad d \ln \gamma_B = -\frac{x_A}{x_B} d \ln \gamma_A.$$

Интегрируем последнее равенство:

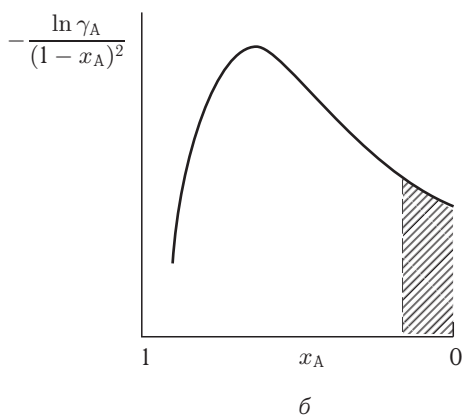
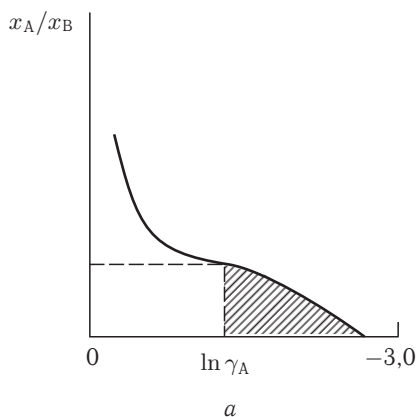
$$\ln \gamma_B = - \int_{x_B=1(x_A=0)}^{x_B} \frac{x_A}{x_B} d \ln \gamma_A(x_B).$$

Численное значение подынтегрального выражения можно найти аналитическим или графическим способом, если известны экспериментальные данные $\gamma_A(x_A)$. В первом случае подбирается функция, описывающая экспериментальные данные в пределах погрешностей эксперимента. Во втором интеграл определяют графически, соответствующее построение приведено на рисунке а. При $x_B = 1$ ($x_A = 0$) величина $\ln \gamma_A$ имеет конечное значение и является нижним пределом интегрирования. Заштрихованная площадь соответствует подынтегральному выражению.

Можно также использовать вспомогательную функцию α_A (метод Даркена):

$$\alpha_A = \frac{\ln \gamma_A}{(1 - x_A)^2} = \frac{\ln \gamma_A}{x_B^2}, \quad \ln \gamma_B = -\alpha_A x_A x_B + \int_{x_A=1}^{x_A} \alpha_A dx_A;$$

интеграл определяют графически (см. рисунок б).



Пример 6-2. Мольные объемы CCl_4 и C_6H_6 равны $0,09719$ и $0,08927$ л · моль $^{-1}$ соответственно, а их парциальные мольные объемы в эквимольном растворе равны $0,10010$ и $0,10640$ л · моль $^{-1}$. Рассчитайте мольный объем эквимольного раствора и изменение объема при смешении.

Решение. Объем раствора равен

$$V = n_1 \overline{V}_1 + n_2 \overline{V}_2 = 0,5 \cdot 0,10010 + 0,5 \cdot 0,10640 = 0,10325 \text{ (л · моль}^{-1}\text{)}.$$

Общий объем до смешения $V_0 = 0,5 \cdot 0,09719 + 0,5 \cdot 0,08927 = 0,09323$ (л · моль⁻¹).

$$\Delta V_{\text{mix}} = V - V_0 = 0,10325 - 0,09323 = 0,01002 \text{ (л · моль}^{-1}\text{)}.$$

Пример 6-3. Зависимость общего объема водного раствора хлорида натрия от состава может быть аппроксимирована выражением

$$V \text{ (см}^3\text{)} = 55,51 \cdot V_m(\text{H}_2\text{O}) + 16,4m_{\text{NaCl}} + 2,5m_{\text{NaCl}}^2 - 1,2m_{\text{NaCl}}^3,$$

где $V_m(\text{H}_2\text{O})$ — мольный объем воды, m — моляльность раствора. Рассчитайте парциальный мольный объем соли в растворе, содержащем 3 моль NaCl на 1 кг воды.

Решение. Парциальный мольный объем соли рассчитываем по формуле (6.6) (см. ч. 1, § 6):

$$\bar{V}_{\text{NaCl}} \text{ (см}^3\text{)} = \left(\frac{\partial V}{\partial m} \right)_{p,T,n_{\text{H}_2\text{O}}} = 16,4 + 5m_{\text{NaCl}} - 3,6m_{\text{NaCl}}^2.$$

Моляльность раствора, содержащего 3 моль соли на 1 кг воды, равна 3 моль · кг⁻¹. Соответственно:

$$\bar{V}_{\text{NaCl}} = \left(\frac{\partial V}{\partial m} \right)_{p,T,n_{\text{H}_2\text{O}}} = 16,4 + 5 \cdot 3 - 3,6 \cdot 3^2 = -1,0 \text{ (см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}.$$

Пример 6-4. Энергия Гиббса смешения жидких растворов описывается уравнением $\Delta_{\text{mix}}G = RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln(x)\} + (1-x) \cdot x \cdot g_0$. Получите выражения для химических потенциалов компонентов этого раствора.

Решение. $\Delta_{\text{mix}}G = G - \{(1-x) \cdot \mu_1^\circ + x\mu_2^\circ\} = RT\{(1-x)\ln(1-x) + x\ln x\} + (1-x) \cdot x \cdot g_0$. Так как $\mu_1 = G - x(\partial G/\partial x)_{p,T}$ и $\mu_2 = G + (1-x)(\partial G/\partial x)_{p,T}$, то

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1 &= \Delta_{\text{mix}}G - x(\partial\Delta_{\text{mix}}G/\partial x)_{p,T} = \\ &= RT\{(1-x) \cdot \ln(1-x) + x\ln x\} + (1-x) \cdot x \cdot g_0 - \\ &- x \cdot \{RT(\ln x - \ln(1-x)) + g_0 \cdot (1-2x)\} = RT\ln(1-x) + x^2 \cdot g_0; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta\mu_2 &= \Delta_{\text{mix}}G + (1-x)(\partial\Delta_{\text{mix}}G/\partial x)_{p,T} = \\ &= RT\{(1-x) \cdot \ln(1-x) + x\ln x\} + (1-x) \cdot x \cdot g_0 + \\ &+ (1-x) \cdot \{RT(\ln x - \ln(1-x)) + g_0 \cdot (1-2x)\} = RT\ln x + (1-x)^2 \cdot g_0. \end{aligned}$$

Пример 6-5. Избыточная энергия Гиббса жидких растворов Ga–As описывается выражением $G^{\text{ex}} = x(1-x) \cdot (2597R - 4,61RT)$. Рассчитайте значения коэффициентов активности галлия и мышьяка при $x_{\text{As}} = 0,45$ и $T = 1600$ К.

Решение. Химические потенциалы компонентов раствора выражаются через интегральные свойства с помощью уравнений (6.14.6) и (6.37) (см. ч. 1, § 6):

$$\mu_{\text{Ga}}^{\text{ex}} = x^2 \cdot (2597R - 4,61RT); \quad \mu_{\text{As}}^{\text{ex}} = (1-x)^2 \cdot (2597R - 4,61RT).$$

С другой стороны,

$$\mu_{\text{Ga}}^{\text{ex}} = RT \ln \gamma_{\text{Ga}}, \quad \mu_{\text{As}}^{\text{ex}} = RT \ln \gamma_{\text{As}}.$$

Следовательно, коэффициенты активности компонентов равны:

$$\gamma_{\text{Ga}} = \exp \left(\frac{x^2 (2597R - 4,61RT)}{RT} \right) = \exp [0,45^2 (2597/1600 - 4,61)] = 0,546,$$

$$\gamma_{\text{As}} = \exp \left(\frac{(1-x)^2 (2597R - 4,61RT)}{RT} \right) = \exp [0,55^2 (2597/1600 - 4,61)] = 0,405.$$

Пример 6-6. Рассчитайте состав раствора бензол–толуол, который при нормальном давлении кипит при температуре 100 °С, а также состав образующегося пара. Раствор считайте идеальным. Давления пара чистых бензола и толуола при 100 °С равны 1350 и 556 Торр соответственно.

Решение. Мольную долю бензола в растворе находим по закону Рауля:

$$760 = 556 + (1350 - 556) \cdot x_1, \quad \text{откуда} \quad x_1 = 0,257.$$

Мольная доля толуола в растворе равна $x_2 = 1 - x_1 = 0,743$.

Мольная доля бензола в паре равна

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{x_1 p_1^\circ}{p} = \frac{0,257 \cdot 1350}{760} = 0,456.$$

Мольная доля толуола в паре равна $y_2 = 1 - y_1 = 0,544$.

Пример 6-7. Изoeлектрические растворы бычьего сывороточного альбумина (БСА) при 25 °С имеют осмотические давления, приведенные в таблицах. В случае раствора нативного БСА в 0,15 М NaCl:

Концентрация БСА, г · см ⁻³	0,002	0,003	0,004	0,006
Осмотическое давление, см растворителя	0,73	1,10	1,47	2,22

В случае раствора денатурированного БСА в смеси 6 М хлорида гуанидиния и 0,1 М меркаптоэтанола получены следующие данные:

Концентрация БСА, г · см ⁻³	0,002	0,003	0,004	0,006
Осмотическое давление, см растворителя	0,69	1,08	1,50	2,45

Плотность 0,15 М раствора NaCl примите равной 1,0, а плотность смеси 6 М хлорида гуанидиния и 0,1 М меркаптоэтанола — 1,14 г · см⁻³. Чему равна молярная масса нативного и денатурированного БСА?

Решение. В разбавленных растворах

$$\pi = \frac{RTn_2}{V_1} = \frac{RT}{V_1} \frac{g_2}{M_2} = \frac{RT}{M_2} c,$$

Для идеальных растворов

$$\pi/c = \text{const},$$

для неидеальных

$$\pi/(RTc) = A_1 + A_2c + \dots (A_1 = 1/M_2).$$

Создаем вспомогательную таблицу и строим соответствующий график (см. ниже). С помощью метода наименьших квадратов получаем следующие зависимости:

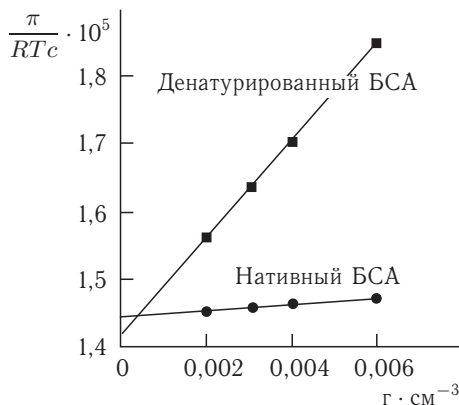
для нативного БСА: $\pi/RTc = 1,4421 \cdot 10^{-5} + 4,829 \cdot 10^{-5}c$,

т. е. $1/M_2 = 1,4421 \cdot 10^{-5}$; следовательно, $M_2 = 69341 \approx 69000$.

для денатурированного БСА: $\pi/RTc = 1,4173 \cdot 10^{-5} + 7,186 \cdot 10^{-4}c$,

т. е. $1/M_2 = 1,4173 \cdot 10^{-5}$, $M_2 = 70557 \approx 71000$.

$c, \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	$(\pi/RTc) \cdot 10^5$	
	нативный БСА	денатурированный БСА
0,002	1,451	1,564
0,003	1,458	1,632
0,004	1,461	1,700
0,006	1,471	1,851



Пример 6-8. Проба нелетучей жирной кислоты общей формулы $C_nH_{2n-3}COOH$ массой 1,263 г растворена в 500 г CCl_4 . Температура кипения раствора составила $76,804^\circ\text{C}$. Определите, какая кислота была исследована, если $T_{\text{кип}}(CCl_4) = 76,76^\circ\text{C}$, а моляльная эбулиоскопическая постоянная равна 4,88.

Решение.

$$M_2 = \frac{K_E \cdot g_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot g_1},$$

$$M_2 = \frac{4,88 \cdot 1,263 \cdot 1000}{(349,954 - 349,91) \cdot 500} = 280,1.$$

Индекс n находим, решая уравнение: $12 \cdot n + 1 \cdot (2n - 3) + 12 + 2 \cdot 16 + 1 = 280$, $n = 17$. Была исследована линолевая кислота $C_{17}H_{31}COOH$ (витамин F).

ЗАДАЧИ

6-1. Покажите, что если закон Рауля справедлив для одного компонента раствора во всей области составов, то он также выполняется и для второго компонента.

6-2. Давление пара чистых $CHCl_3$ и CCl_4 при 25°C равно 26,54 и 15,27 кПа соответственно. Полагая, что они образуют идеальный раствор, рассчитайте давление пара и состав (в мольных долях) пара над раствором, состоящим из 1 моль $CHCl_3$ и 1 моль CCl_4 .

6-3. Дибромэтилен и дибромпропилен при смешении образуют почти идеальные растворы. При 80°C давление пара дибромэтилена равно 22,9 кПа, а дибромпропилена 16,9 кПа. Рассчитайте состав пара, находящегося в равновесии с раствором, мольная доля дибромэтилена в котором равна 0,75. Рассчитайте состав раствора, находящегося в равновесии с паром, мольная доля дибромэтилена в котором равна 0,50.

6-4. Этанол и метанол при смешении образуют почти идеальные растворы. При 20°C давление пара этанола равно 5,93 кПа, а метанола 11,83 кПа.

Рассчитайте давление пара раствора, состоящего из 100 г этанола и 100 г метанола, а также состав (в мольных долях) пара над этим раствором при 20 °С.

6-5. Давление пара чистых бензола и толуола при 60 °С равно 51,3 и 18,5 кПа соответственно. При каком давлении закипит при 60 °С раствор, состоящий из 1 моль бензола и 2 моль толуола? Каков будет состав пара?

6-6. Давление пара чистых C_6H_5Cl и C_6H_5Br при 140 °С равно 1,237 бар и 0,658 бар соответственно. Рассчитайте состав раствора C_6H_5Cl – C_6H_5Br , который при давлении 1 бар кипит при температуре 140 °С, а также состав образующегося пара.

6-7. Температура кипения смеси вода–нафталин (несмешивающиеся жидкости) при давлении 97,7 кПа равна 98,0 °С. Давление пара воды при этой температуре равно 94,3 кПа. Рассчитайте массовую долю нафталина в дистилляте.

6-8. Константа Генри для CO_2 в воде при 25 °С равна $1,25 \cdot 10^6$ Торр. Рассчитайте растворимость (в единицах моляльности) CO_2 в воде при 25 °С, если парциальное давление CO_2 над водой равно 0,1 атм.

6-9. Константы Генри для кислорода и азота в воде при 25 °С равны $4,40 \cdot 10^9$ и $8,68 \cdot 10^9$ Па соответственно. Рассчитайте состав (в %) воздуха, растворенного в воде при 25 °С, если воздух над водой состоит из 80% N_2 и 20% O_2 по объему, а его давление равно 1 бар.

6-10. Константы Генри для кислорода и азота в воде при 0 °С равны $2,54 \cdot 10^4$ и $5,45 \cdot 10^4$ бар соответственно. Рассчитайте понижение температуры замерзания воды, вызванное растворением воздуха, состоящего из 80% N_2 и 20% O_2 по объему при давлении 1,0 бар. Криоскопическая константа воды равна $1,86 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

6-11. При 25 °С давление пара хлорметана над его раствором в углеводороде при разных мольных долях следующее:

$x_{CH_3Cl}(p-p)$	0,005	0,009	0,019	0,024
p_{CH_3Cl} , Торр	205	363	756	946

Покажите, что в этом интервале мольных долей раствор подчиняется закону Генри и рассчитайте константу Генри.

6-12. При 57,2 °С и давлении 1,00 атм мольная доля ацетона в паре над раствором ацетон–метанол с мольной долей ацетона в растворе $x_A = 0,400$ равна $y_A = 0,516$. Рассчитайте активности и коэффициенты активности обоих компонентов в этом растворе на основе закона Рауля. Давление пара чистых ацетона и метанола при этой температуре равно 786 и 551 Торр соответственно.

6-13. Для раствора этанол–хлороформ при 35 °С получены следующие данные:

$x_{\text{этанола}}(p-p)$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$y_{\text{этанола}}(\text{пар})$	0	0,1382	0,1864	0,2554	0,4246	1,0000
$p_{\text{общее}}$, кПа	39,345	40,559	38,690	34,387	25,357	13,703

Рассчитайте коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основе закона Рауля.

6-14. Для раствора CS_2 –ацетон при $35,2^\circ\text{C}$ получены следующие данные:

$x_{\text{CS}_2}(\text{p-p})$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
p_{CS_2} , кПа	0	37,3	50,4	56,7	61,3	68,3
$p_{\text{ацетона}}$, кПа	45,9	38,7	34,0	30,7	25,3	0

Рассчитайте коэффициенты активности обоих компонентов в растворе на основе закона Рауля.

6-15. Для раствора вода–*n*-пропанол при 25°C получены следующие данные:

$x_{\text{n-пропанола}}(\text{p-p})$	0	0,02	0,05	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
$p_{\text{воды}}$, кПа	3,17	3,13	3,09	3,03	2,91	2,89	2,65	1,79	0,00
$p_{\text{n-пропанола}}$, кПа	0,00	0,67	1,44	1,76	1,81	1,89	2,07	2,37	2,90

Рассчитайте активности и коэффициенты активности обоих компонентов в растворе с мольной долей *n*-пропанола 0,20, 0,40, 0,60 и 0,80 на основе законов Рауля и Генри, считая воду растворителем.

6-16. Парциальные мольные объемы воды и метанола в растворе с мольной долей метанола 0,4 равны $17,35$ и $39,01 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Рассчитайте объем раствора, содержащего 0,4 моль метанола и 0,6 моль воды, а также объем до смешения. Плотности воды и метанола равны $0,998$ и $0,791 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ соответственно.

6-17. Парциальные мольные объемы воды и этанола в растворе с мольной долей этанола 0,2 равны $17,9$ и $55,0 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Рассчитайте объемы воды и этанола, необходимые для приготовления 1 л такого раствора. Плотности воды и этанола равны $0,998$ и $0,789 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ соответственно.

6-18. Парциальные мольные объемы ацетона и хлороформа в растворе с мольной долей хлороформа 0,4693 равны $74,166$ и $80,235 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Рассчитайте объем такого раствора, имеющего массу 1 кг.

6-19. Плотность 50%-ного (по массе) раствора этанола в воде при 25°C равна $0,914 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Рассчитайте парциальный мольный объем этанола в этом растворе, если парциальный мольный объем воды равен $17,4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

6-20. Общий объем раствора этанола, содержащего 1,000 кг воды, при 25°C описывается выражением

$$V(\text{мл}) = 1002,93 + 54,6664m - 0,36394m^2 + 0,028256m^3,$$

где m — моляльность раствора. Рассчитайте парциальные мольные объемы воды и этанола в растворе, состоящем из 1,000 кг воды и 0,500 кг этанола.

6-21. Парциальный мольный объем K_2SO_4 в водном растворе при 25°C описывается выражением

$$\bar{V}(\text{K}_2\text{SO}_4) (\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) = 32,28 + 18,216 \cdot m^{1/2},$$

где m — моляльность раствора. Используя уравнение Гиббса–Дюгема, получите выражение для парциального молярного объема воды в этом растворе. Молярный объем чистой воды при 25 °C равен 18,079 см³ · моль⁻¹.

6-22. При 18 °C общий объем раствора, образующегося при растворении MgSO₄ в 1 кг H₂O, описывается уравнением $V(\text{см}^3) = 1001,21 + 34,69 \times (m - 0,07)^2$. Рассчитайте парциальные молярные объемы компонентов при $m = 0,05$.

6-23. В какой пропорции а) по молярной доле, б) по массе следует смешать гексан и гептан, чтобы достичь наибольшего значения энтропии смешения?

6-24. Для газирования воды в домашних условиях используют сифон, в котором создается давление диоксида углерода 5,0 атм. Оцените молярную концентрацию образующейся содовой воды.

6-25. Бензол и толуол образуют практически идеальный раствор. Температура кипения чистого бензола равна 80,1 °C. Рассчитайте разность химических потенциалов бензола в растворе и в чистом виде при температуре кипения и $x_{\text{бензола}} = 0,30$. Каково было бы давление пара, если бы коэффициент активности бензола в этом растворе был 0,93, а не 1,00?

6-26. Выведите выражение для химического потенциала μ_1 и коэффициента активности γ_1 первого компонента субрегулярного раствора.

6-27. Выведите выражение для химических потенциалов и коэффициентов активности компонентов атермального раствора.

6-28. Выведите выражение для химического потенциала μ_2 и коэффициента активности γ_2 второго компонента квазирегулярного раствора.

6-29. Избыточную энергию Гиббса раствора метилциклогексана (МЦГ) и тетрагидрофурана (ТГФ) при 303,15 K можно аппроксимировать выражением

$$G^{\text{ex}} = RTx(1-x) \left[0,4857 - 0,1077(2x-1) + 0,0191(2x-1)^2 \right],$$

где x — молярная доля метилциклогексана. Рассчитайте энергию Гиббса смешения раствора, образующегося из 1,00 моль МЦГ и 3,00 моль ТГФ.

6-30. Избыточная энергия Гиббса некоторой бинарной смеси описывается выражением $gRTx(1-x)$, где g — постоянная величина, x — молярная доля растворенного вещества А. Получите выражение для химических потенциалов компонентов А и В в растворе и изобразите их концентрационные зависимости.

6-31. Коэффициент активности γ_2 , выраженный в молярных долях растворенного вещества, в разбавленном растворе равен $\gamma_2 = \exp(ax^2)$, где $a = \text{const}$ при данной температуре. Выведите выражение для коэффициента активности γ_1 через a и x_1 .

6-32. В жидких растворах К–Rb относительный химический потенциал калия описывается уравнением $\Delta\mu_K = \mu_K - \mu_K^0 = RT \cdot \ln(1-x) + x^2 \times (-56,334 + 8,251 \cdot x)$. Выведите выражение для расчета концентрационной зависимости химического потенциала второго компонента (Rb).

6-33. Энергия Гиббса смешения железо-никелевого расплава описывается моделью регулярного раствора с параметром взаимодействия $g_{00} = -2095$ Дж · моль⁻¹. Рассчитайте значения энтальпии смешения и парциальных молярных энтальпий железа и никеля с сплаве эквимольного состава.

6-34. Зависимость давления насыщенного пара магния над чистым металлом и сплавом с 23,6 мас.% никеля описывается уравнениями

$$\lg p_{\text{Mg}}^s = -\frac{6560}{T} + 9,723, \quad \lg p_{\text{Mg}} = -\frac{6610}{T} + 9,599.$$

Рассчитайте парциальную мольную энтропию магния в сплаве.

6-35. Рассчитайте максимальную полезную работу образования 1 моль сплава Cd–Zn ($\Delta_{\text{mix}}G$) с содержанием цинка 16,3 мас.% по известным давлениям паров компонентов при 955 К.

Содержание цинка, мас.%	$p(\text{Cd})$, Па	$p(\text{Zn})$, Па
0	$0,374 \cdot 10^5$	—
100	—	$6,21 \cdot 10^3$
16,3	$0,305 \cdot 10^5$	$3,88 \cdot 10^3$

6-36. Рассчитайте минимальную осмотическую работу, совершаемую почками для выделения мочевины при $36,6^\circ\text{C}$, если концентрация мочевины в плазме $0,005 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, а в моче $0,333 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

6-37. 10 г полистирола растворено в 1 л бензола. Высота столбика раствора (плотностью $0,88 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$) в осмометре при 25°C равна 11,6 см. Рассчитайте молярную массу полистирола.

6-38. Белок сывороточный альбумин человека имеет молярную массу $69 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте осмотическое давление раствора 2 г белка в 100 см^3 воды при 25°C в Па и в мм столбика раствора. Примите плотность раствора равной $1,0 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

6-39. При 30°C давление пара водного раствора сахарозы равно 31,207 Торр. Давление пара чистой воды при 30°C равно 31,824 Торр. Плотность раствора равна $0,99564 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Чему равно осмотическое давление этого раствора?

6-40. Плазма человеческой крови замерзает при $-0,56^\circ\text{C}$. Каково ее осмотическое давление при 37°C , измеренное с помощью мембраны, проницаемой только для воды?

6-41. Молярную массу фермента определяли, растворяя его в воде и измеряя высоту столбика раствора в осмометре при 20°C , а затем экстраполируя данные к нулевой концентрации. Получены следующие данные:

c , $\text{мг} \cdot \text{см}^{-3}$	3,211	4,618	5,112	6,722
h , см	5,746	8,238	9,119	11,990

Рассчитайте молярную массу фермента.

6-42. Молярную массу липида определяют по повышению температуры кипения. Липид можно растворить в метаноле или в хлороформе. Температура кипения метанола $64,7^\circ\text{C}$, теплота испарения $262,8 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1}$. Температура кипения хлороформа $61,5^\circ\text{C}$, теплота испарения $59,0 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1}$. Рассчитайте эбулиоскопические постоянные метанола и хлороформа. Какой растворитель лучше использовать, чтобы определить молярную массу с большей точностью?

6-43. Рассчитайте температуру замерзания водного раствора, содержащего 50,0 г этиленгликоля в 500 г воды.

6-44. Раствор, содержащий 0,217 г серы и 19,18 г CS_2 , кипит при 319,304 К. Температура кипения чистого CS_2 равна 319,2 К. Эбулиоскопическая постоянная CS_2 равна $2,37 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$. Сколько атомов серы содержится в молекуле серы, растворенной в CS_2 ?

6-45. 68,4 г сахарозы растворено в 1000 г воды. Рассчитайте: а) давление пара, б) осмотическое давление, в) температуру замерзания, г) температуру кипения раствора. Давление пара чистой воды при 20°C равно 2314,9 Па. Криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные воды равны 1,86 и $0,52 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

6-46. Раствор, содержащий 0,81 г углеводорода $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ и 190 г бромэтана, замерзает при $9,47^\circ\text{C}$. Температура замерзания бромэтана $10,00^\circ\text{C}$, криоскопическая постоянная $12,5 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте n .

6-47. При растворении 1,4511 г дихлоруксусной кислоты в 56,87 г четыреххлористого углерода точка кипения повышается на 0,518 град. Температура кипения CCl_4 $76,75^\circ\text{C}$, теплота испарения $46,5 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1}$. Какова кажущаяся молярная масса кислоты? Чем объясняется расхождение с истинной молярной массой?

6-48. Некоторое количество вещества, растворенное в 100 г бензола, понижает точку его замерзания на $1,28^\circ\text{C}$. То же количество вещества, растворенное в 100 г воды, понижает точку ее замерзания на $1,395^\circ\text{C}$. Вещество имеет в бензоле нормальную молярную массу, а в воде полностью диссоциировано. На сколько ионов вещество диссоциирует в водном растворе? Криоскопические постоянные для бензола и воды равны 5,12 и $1,86 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

6-49. Определите молярную массу γ -глобулина по результатам измерения осмотического давления изоэлектрических растворов γ -глобулина в 0,15 М NaCl при 37°C . Плотность растворителя равна $1000,2 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$.

$c, \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$	12,6	23,5	36,2	58,1
$h, \text{ см растворителя}$	7,10	21,00	46,00	112,20

6-50. Молярную массу гемоглобина определяли, растворяя его в воде и измеряя высоту столбика раствора в осмометре при 20°C . Плотность растворителя равна $999,8 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$. Рассчитайте молярную массу гемоглобина, если получены следующие результаты:

$c, \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$	0,5	1	2	3,5
$h, \text{ см растворителя}$	0,270	0,690	2,030	5,160

6-51. Было показано, что изоэлектрические растворы денатурированной альдозазы в смеси 6 М хлорида гуанидиния и 0,1 М меркаптоэтанола при 25°C имеют следующие осмотические давления:

Концентрация альдозазы, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	0,0012	0,0018	0,0027	0,0037	0,0051
$h, \text{ см растворителя}$	0,66	1,01	1,56	2,22	3,19

Плотность растворителя равна $1,14 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Чему равна молярная масса денатурированной альдозазы? Как можно прокомментировать полученный результат, если известно, что молекула нативной альдозазы, содержащая несколько полипептидных цепей, имеет молярную массу 158000?

§ 7. Гетерогенные (фазовые) равновесия.

Однокомпонентные системы

ВОПРОСЫ

1. Сформулируйте основное различие в постановке задачи расчета равновесий в гомогенной и гетерогенной системах.
2. По каким внутренним переменным ищется минимум характеристической функции при расчете а) гомогенных, б) гетерогенных равновесий?
3. Объясните, почему каждую снежинку в воздухе нельзя рассматривать как отдельную фазу.
4. Сколько фаз может существовать и равновесно сосуществовать в однокомпонентной системе? Сколько невариантных точек может существовать в однокомпонентной системе? Приведите примеры.
5. Какими точками начинается и заканчивается кривая равновесия жидкость–пар?
6. Объясните, почему при нагревании на воздухе лед плавится, а кристаллический иод возгоняется.
7. Объясните, зачем в справочниках приводят значения термодинамических свойств веществ в твердом и жидком состоянии в интервале температур от 0 до 6000 К.
8. Каков физический смысл имеет продление кривых фазового равновесия за пределы устойчивости фазы?
9. При давлении в системе 26,6 кПа циклогексан и этилацетат кипят при одинаковой температуре. Почему при нормальном давлении температура кипения циклогексана на 3,6 К выше, чем этилацетата?
10. Какой способ расчета равновесий — минимизацией энергии Гиббса или из равенства химических потенциалов — позволяет одновременно определять и условия равновесия, и условия устойчивости фаз?

ПРИМЕРЫ

Пример 7-1. Определите число компонентов и число независимых реакций для системы, состоящей из O_2 , H_2 , NO , N_2O_4 и $H_2O_{(г)}$.

Решение. Число составляющих равно 5. Для определения числа компонентов и независимых реакций составляем формульную матрицу и определяем ее ранг¹⁾.

$$\begin{array}{c}
 O_2 \quad H_2 \quad NO \quad N_2O_4 \quad H_2O \\
 \begin{array}{l} O \\ H \\ N \end{array} \begin{array}{ccccc} 2 & 0 & 1 & 4 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \end{array} , \quad [D] = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 & 4 & 1 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \end{bmatrix}
 \end{array}$$

Определитель 3-го порядка

$$\begin{vmatrix} 2 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

¹⁾ Напомним, что рангом матрицы называется наивысший порядок отличного от нуля определителя, рассчитанного среди набора всевозможных матриц, включающих исходную матрицу и матрицы, образованные из нее последовательным исключением строк и столбцов.

отличен от нуля, следовательно, ранг матрицы равен 3. Компонентами не может служить набор O_2 , NO и N_2O_4 , так как исключение из формульной матрицы 1 и 3-го (1 и 4-го или 3 и 4-го) столбцов не изменяет ранга оставшейся матрицы. Поэтому в качестве компонентов можно взять, например, O_2 , H_2 , NO . Тогда независимыми реакциями будут 2 ($2 = 5 - 3$) реакции:



или любые линейные комбинации указанных четырех реакций.

Ответ. Число компонентов равно 3, число независимых реакций — 2.

Пример 7-2. Покажите, как рассчитать в общем случае температурную зависимость энтальпии фазового перехода вдоль кривой фазового равновесия (при изменении p , и T).

Решение. В общем случае

$$dH(p, T) = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT.$$

Ранее было показано, что

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V.$$

Для каждой из сосуществующих фаз можно записать:

$$dH'(p, T) = \left(-T \left(\frac{\partial V'}{\partial T} \right)_p + V' \right) dp + C'_p dT,$$

$$dH''(p, T) = \left(-T \left(\frac{\partial V''}{\partial T} \right)_p + V'' \right) dp + C''_p dT.$$

Вычитая из второго равенства первое, получаем

$$d\Delta H(p, T) = \left(-T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p + \Delta V \right) dp + \Delta C_p dT.$$

Разделив полученное уравнение на dT при условии движения вдоль фазовой кривой ($dG = 0$), приходим к выражению

$$\left(\frac{\partial \Delta H(p, T)}{\partial T} \right)_{dG=0} = \Delta C_p + \left(\Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p \right) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{dG=0}.$$

С учетом уравнения Клаузиуса–Клапейрона это выражение преобразуется к виду

$$\left(\frac{\partial \Delta H(p, T)}{\partial T} \right)_{dG=0} = \Delta C_p + \left(\Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p \right) \cdot \frac{\Delta H}{T \Delta V}.$$

Пример 7-3. Рассчитайте изменение давления, необходимое для изменения температуры плавления льда на 1°C . При 0°C энтальпия плавления льда равна $333,5 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$, удельные объемы жидкой воды и льда равны $V_{\text{ж}} = 1,0002 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ и $V_{\text{тв}} = 1,0908 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

Решение. Изменение объема при плавлении льда равно

$$V_{\text{ж}} - V_{\text{тв}} = 1,0002 - 1,0908 = -0,0906 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1} = -9,06 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3 \cdot \text{г}^{-1}.$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_m H}{T \Delta_m V} = \frac{333,5}{273,15 \cdot (-9,06 \cdot 10^{-8})} = -1,348 \cdot 10^7 \text{ Па} \cdot \text{К}^{-1} = -133 \text{ атм} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Таким образом, при повышении давления на 133 атм температура плавления льда понижается на 1 градус. Знак «минус» показывает, что при повышении давления температура плавления понижается.

Ответ. $\Delta p = 133 \text{ атм}$.

Пример 7-4. Рассчитайте давление пара жидкого брома при 25 °С ($\Delta_f G^\circ = 3,110 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Решение. Энергия Гиббса испарения брома равна $\Delta_v G^\circ = -RT \ln \frac{p}{p^\circ}$, откуда $p = 0,2852 \text{ атм}$.

Ответ. $p = 0,2852 \text{ атм}$.

Пример 7-5. Рассчитайте давление, при котором графит и алмаз находятся в равновесии при 25 °С. $\Delta_f G^\circ$ алмаза равна 2,900 кДж · моль⁻¹. Примите плотности графита и алмаза равными 2,25 и 3,51 г · см⁻³ соответственно и не зависящими от давления.

Решение. Изменение объема при переходе от графита к алмазу равно

$$\Delta V = 12 \cdot \left(\frac{1}{3,51} - \frac{1}{2,25} \right) \cdot 10^{-6} = -1,91 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

При начальном давлении p_1 разность мольных энергий Гиббса равна $\Delta G_1 = 2900 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а при конечном давлении p_2 разность $\Delta G_2 = 0$.

Поскольку $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \Delta \bar{V}$, то $\int_1^2 d\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \Delta V dp = \Delta G_2 - \Delta G_1 = \Delta V(p_2 - p_1)$.

Отсюда $p_2 = \frac{\Delta G_2 - \Delta G_1}{\Delta V} + p_1 = \frac{0 - 2900}{-1,91 \cdot 10^{-6}} + 101325 = 1,52 \cdot 10^9 \text{ Па} = 1,5 \cdot 10^4 \text{ атм}$.

Ответ. $p = 1,5 \cdot 10^4 \text{ атм}$.

Пример 7-6. Температура кипения бензола при давлении 1 атм равна 80,1 °С. Оцените давление пара бензола при 25 °С.

Решение. Давление пара бензола при $T_1 = 353,3 \text{ К}$ равно $p_1 = 1 \text{ атм}$. По правилу Трутона, $\Delta_v H = 88 \cdot 353,3 = 31,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Подставим эти данные в уравнение (7.11.6) (см. ч. 1, § 7). Получим:

$$\ln \frac{p_2}{1} = \frac{31100}{8,314} \left(\frac{1}{353,3} - \frac{1}{298,2} \right), \quad \text{откуда} \quad p_2 = 0,141 \text{ атм}.$$

Ответ. $p = 0,141 \text{ атм}$.

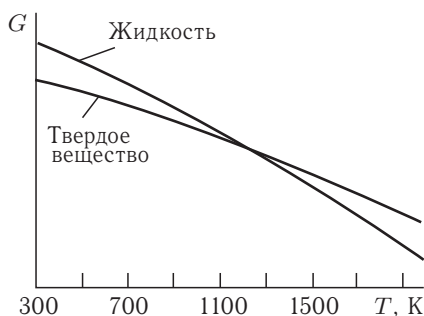
ЗАДАЧИ

7-1. Система содержит химические элементы А, В, С, образующие в газовой фазе молекулы АВ, А₂В₂, В₂С и А₃В₂. Укажите компонентный состав системы.

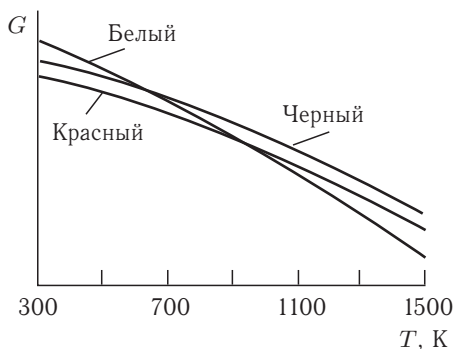
7-2. Определите число компонентов и число независимых реакций в системе, состоящей из: а) NH₃, HCl, NH₄Cl_(г); б) O₂, H₂, H₂O_(г), H₂O_{2(г)}; в) H₂, Cl₂, Br₂, HCl_(г), HBr_(г).

7-3. Сколько компонентов может понадобиться для описания системы, содержащей газообразные H_2 , O_2 и H_2O ?

7-4. На рисунке изображены температурные зависимости энергий Гиббса фаз германия. Определите, какая фаза термодинамически стабильна при температуре а) 700 К, б) 1500 К. При какой температуре и давлении 1 бар равновесно сосуществуют кристаллическая и жидкая фазы?



7-5. На рисунке изображены температурные зависимости энергий Гиббса фаз фосфора. Определите, какая фаза будет термодинамически стабильна при температуре а) 500 К, б) 1300 К. При какой температуре и давлении 1 бар равновесно сосуществуют белый и красный фосфор? Какая фаза может существовать только как метастабильная?



7-6. Рассчитайте давление, при котором две формы CaCO_3 — кальцит и арагонит — находятся в равновесии при 25°C . $\Delta_f G^\circ$ кальцита и арагонита при 25°C равны $-1128,79$ и $-1127,75$ кДж \cdot моль $^{-1}$ соответственно. Примите, что плотности кальцита и арагонита равны $2,71$ и $2,93$ г \cdot см $^{-3}$ (соответственно) и не зависят от давления.

7-7. Рассчитайте температуру, при которой две формы CaCO_3 — кальцит и арагонит — находятся в равновесии при давлении 1 атм. При 25°C $\Delta_f G^\circ$ кальцита и арагонита равны $-1128,79$ и $-1127,75$ кДж \cdot моль $^{-1}$ соответственно, а $\Delta_f H^\circ$ равны $-1206,92$ и $-1207,13$ кДж \cdot моль $^{-1}$ соответственно. Считайте, что $\Delta C_p = 0$.

7-8. $\Delta_f G^\circ$ жидкой и газообразной воды при 25°C равны $-237,129$ и $-228,572$ кДж \cdot моль $^{-1}$ соответственно. Рассчитайте давление пара воды при 25°C .

7-9. Плотности жидкого и твердого олова при температуре плавления ($231,9^\circ\text{C}$) равны $6,980$ и $7,184$ г \cdot см $^{-3}$ соответственно. Энтальпия плавления олова равна $1,690$ ккал \cdot моль $^{-1}$. Определите температуру плавления олова при давлении 500 атм. Молярная масса олова равна $118,7$ г \cdot моль $^{-1}$.

7-10. При замерзании бензола ($5,5^\circ\text{C}$) его плотность изменяется от $0,879$ до $0,891$ г \cdot см $^{-3}$. Энтальпия плавления равна $10,59$ кДж \cdot моль $^{-1}$. Определите температуру плавления бензола при давлении 1000 атм.

7-11. Плотности жидкой и твердой ртути при температуре плавления ($-38,87^\circ\text{C}$) равны $13,690$ и $14,193$ г \cdot см $^{-3}$ соответственно. Энтальпия плавления ртути равна $2,33$ кал \cdot г $^{-1}$. Определите температуру плавления ртути при давлении 3000 атм.

7-12. Температура кипения жидкого метанола равна $34,7^\circ\text{C}$ при давлении 200 Торр и $49,9^\circ\text{C}$ при давлении 400 Торр. Найдите температуру кипения метанола при нормальном давлении.

7-13. Давление пара диэтилового эфира при 10°C равно $286,8$ Торр, а при 20°C — $432,8$ Торр. Определите молярную энтальпию испарения и нормальную температуру кипения эфира.

7-14. Давление пара дихлорметана при $24,1^\circ\text{C}$ равно 400 Торр, а его энтальпия испарения равна $28,7$ кДж \cdot моль $^{-1}$. Рассчитайте температуру, при которой давление пара будет 500 Торр.

7-15. Давление пара твердого CO_2 равно 133 Па при $-134,3^\circ\text{C}$ и 2660 Па при $-114,4^\circ\text{C}$. Рассчитайте энтальпию возгонки CO_2 .

7-16. Давление пара (Торр) жидкости в интервале температур 200 – 260 К описывается уравнением

$$\ln p = 16,255 - 2501,8/T.$$

Рассчитайте энтальпию испарения и нормальную точку кипения жидкости.

7-17. Давление пара (Торр) жидкого бензола C_6H_6 между 10 и 80°C описывается уравнением

$$\lg p = 7,960 - 1780/T.$$

Рассчитайте энтальпию испарения и нормальную точку кипения бензола.

7-18. Давление пара жидкого нафталина C_{10}H_8 равно 10 Торр при $85,8^\circ\text{C}$ и 40 Торр при $119,3^\circ\text{C}$. Определите энтальпию испарения, нормальную точку кипения и энтропию испарения в нормальной точке кипения.

7-19. Нормальная точка кипения гексана равна $69,0^\circ\text{C}$. Оцените а) молярную энтальпию испарения, б) давление пара гексана при 25 и 60°C .

7-20. При 0°C энтальпии испарения и плавления воды равны 595 и $79,7$ кал \cdot г $^{-1}$ соответственно. Давление пара воды при 0°C равно $4,58$ Торр. Рассчитайте давление пара льда при -15°C , считая, что изменение энтальпии не зависит от температуры.

7-21. Рассчитайте температуру кипения воды на вершине Эвереста (высота 8850 м). Энтальпию испарения воды примите равной $40,67 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Для расчета атмосферного давления на вершине воспользуйтесь барометрической формулой.

7-22. Зависимость температуры плавления нафталина от давления описывается выражением $t(^{\circ}\text{C}) = 79,8 + 3,7 \cdot 10^{-7}p + 1,88 \cdot 10^{-11}p^2$ (давление в Па). Рассчитайте энтальпию плавления нафталина при давлении $5,07 \cdot 10^6 \text{ Па}$, если разность удельных объемов жидкого и твердого нафталина равна $0,146 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$.

7-23. Уксусная кислота имеет следующие давления насыщенного пара:

$T, \text{ К}$	363	383	403
$p, \text{ Торр}$	293	583	1040

Определите молярную массу уксусной кислоты в паре, если известно, что $\Delta_v H = 24,35 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Какие выводы можно сделать о составе пара?

7-24. Давление пара (в Торр) твердого и жидкого SO_2 выражается уравнениями

$$\lg p_{(\text{тв})} = 10,5916 - 1871,2/T,$$

$$\lg p_{(\text{ж})} = 8,3186 - 1425,7/T.$$

Рассчитайте температуру, давление и $\Delta_m H(\text{SO}_2)$ в тройной точке.

7-25. Давление пара (в Торр) над твердым и жидким UF_6 выражается уравнениями

$$\lg p_{(\text{тв})} = 10,648 - 2559,5/T,$$

$$\lg p_{(\text{ж})} = 7,540 - 1511,3/T.$$

Рассчитайте температуру, давление и $\Delta_m H(\text{UF}_6)$ в тройной точке.

7-26. Давление пара над твердым Cl_2 равно 352 Па при -112°C и 35 Па при $-126,5^{\circ}\text{C}$, а давление пара над жидким Cl_2 равно 1590 Па при -100°C и 7830 Па при -80°C . Определите координаты тройной точки и $\Delta_m H(\text{Cl}_2)$.

7-27. Давление пара над твердым C_6H_6 равно 299 Па при 30°C и 3270 Па при 0°C , а давление пара над жидким C_6H_6 равно 6170 Па при 10°C и 15800 Па при 30°C . Определите координаты тройной точки и $\Delta_m H(\text{C}_6\text{H}_6)$.

7-28. Давление пара над твердым SnBr_4 равно 0,116 Торр при $9,8^{\circ}\text{C}$ и 0,321 Торр при $21,0^{\circ}\text{C}$, а давление пара над жидким SnBr_4 равно 0,764 Торр при $30,7^{\circ}\text{C}$ и 1,493 Торр при $41,4^{\circ}\text{C}$. Определите координаты тройной точки и $\Delta_m H(\text{SnBr}_4)$.

7-29. Давление пара 2,2-диметилбутанола-1 (Торр) выражается уравнением

$$\lg p = -4849,3/T - 14,701 \lg T + 53,1187.$$

Рассчитайте а) нормальную точку кипения, б) энтальпию испарения в нормальной точке кипения, в) энтальпию испарения при 25°C .

7-30. Давление пара ртути (Торр) в интервале 298–630 К выражается уравнением

$$\lg p = -3308/T - 0,8 \lg T + 10,373.$$

Рассчитайте а) нормальную точку кипения ртути, б) энтальпию испарения ртути в нормальной точке кипения.

7-31. Рассчитайте давление пара воды при 200°C , принимая, что а) $\Delta_v H = 40,67 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и не зависит от температуры; б) $\Delta C_p = -42 \text{ Дж} \times \times \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

7-32. Определите температуру перегонки гликоля при давлении в вакуумной системе 20 Торр, если нормальная температура кипения составляет 470 К, а энтальпия испарения равна $49,63 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

7-33. До какого значения надо снизить давление, чтобы температура кипения диэтиланилина понизилась до 463 К, если в нормальных условиях он кипит при 489 К, а его энтальпия испарения равна $48,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$?

7-34. Какая часть энтальпии испарения воды тратится на расширение водяного пара?

7-35. Нормальные температуры кипения бензола, нафталина и четыреххлористого углерода равны 353,3, 491,1 и 349,9 К соответственно. Как соотносятся между собой молярные энтропии испарения при нормальной температуре кипения этих веществ?

7-36. При изменении внешнего давления температура кипения жидкости изменяется. Какая из представленных ниже температурных зависимостей энтальпии испарения от температуры является корректной и почему: а) $\Delta_v H(\text{кДж}) = 62,5 - 12,5 \cdot 10^{-3}T$, б) $\Delta_v H(\text{кДж}) = 62,5T$, в) $\Delta_v H(\text{кДж}) = 62,5T + 12,1 \ln T$?

7-37. Жидкость находится в равновесии со своим паром в сосуде объемом V . Количество жидкости равно $n_{\text{ж}}$, пара — $n_{\text{п}}$. Найдите теплоемкость этой системы. Примите, что объемом жидкости по сравнению с объемом сосуда можно пренебречь.

7-38. Известно, что теплоемкость насыщенного пара может быть и положительной, и отрицательной величиной. Предложите физическую интерпретацию такого факта.

7-39. Покажите, как изменяется с температурой объем пара, находящегося в равновесии с жидкостью. Укажите принятые допущения.

7-40. Покажите, как зависит от температуры энтальпия фазового перехода вдоль кривой фазового равновесия: а) при равновесии конденсированной фазы с паром (идеальным газом); б) при равновесии двух конденсированных фаз ($\Delta V = \text{const}$).

§ 8. Гетерогенные (фазовые) равновесия. Двухкомпонентные системы

ВОПРОСЫ

1. Объясните, почему при изменении температуры изменяется взаимное расположение линий энергий Гиббса фаз на диаграмме $G = f(x)$.

2. Объясните, почему для определения составов равновесно сосуществующих фаз в бинарной системе необходимо строить общую касательную к энергиям Гиббса этих фаз?

3. Может ли фаза вещества существовать за пределами области ее термодинамической устойчивости? Если нет, то почему; если да, то при каких условиях?

4. Покажите, что в бинарной системе, компоненты которой образуют идеальный жидкий раствор, невозможно существование азеотропа и расслаивание фаз.

5. При каких отклонениях от идеального поведения жидкости (положительных или отрицательных) возможно расслаивание раствора?

6. Согласно уравнению Шредера, растворимость твердых веществ в жидкости должна увеличиваться с ростом температуры, однако многие вещества демонстрируют ретроградный характер растворимости. Предложите объяснение этому факту.

7. Какая система будет иметь наибольшую температуру кипения и почему: а) чистый летучий растворитель, б) разбавленный раствор нелетучего вещества, в) разбавленный раствор летучего вещества той же концентрации, что и в случае б)?

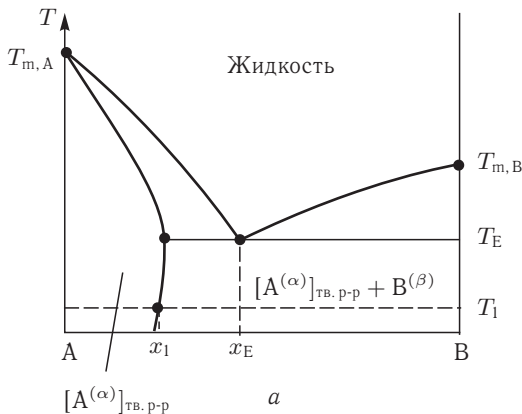
8. Как влияет ассоциация растворенного вещества на давление насыщенного пара над разбавленным раствором нелетучего вещества в летучем растворителе?

9. Может ли при добавлении вещества к растворителю температура кристаллизации раствора повыситься? Ответ обоснуйте.

10. Приведите примеры неинвариантных точек на фазовых диаграммах бинарных систем.

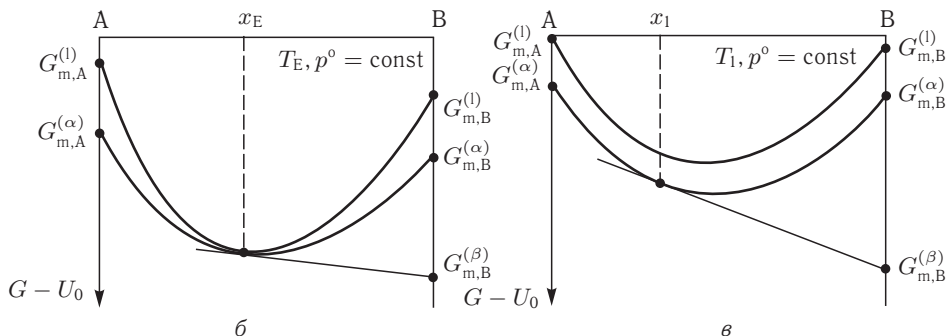
ПРИМЕРЫ

Пример 8-1. Изобразите схематично взаимное расположение линий энергий Гиббса фаз системы А–В (см. рисунок) при температуре T_1 и T_E . Примите, что первичный раствор на основе А имеет структуру α , а компонент В устойчив в структуре β .



Решение. При температуре T_E в равновесии находятся три фазы — жидкость, твердый раствор со структурой α и компонент В со структурой β . Кривые энергий Гиббса растворов имеют общую точку касания. Через эту же точку и точку $G_{m,B}^{(\beta)}$ проходит общая касательная к этим кривым (см. рис. б). При

температуре T_1 во всей области составов кривая энергии Гиббса жидкости расположена выше кривой $G_m^{(\alpha)}$ (рис. в). Касательная к кривой $G_m^{(\alpha)}$, проходящая через точку $G_{m,B}^{(\beta)}$, определяет состав твердого раствора, сосуществующего с чистым компонентом В при температуре T_1 .



Пример 8-2. Получите выражение для расчета параметра взаимодействия регулярного раствора по известным значениям температуры и состава азеотропа бинарной системы А–В. Примите, что общее давление в системе равно 1 бар. Давления насыщенных паров компонентов описываются выражениями

$$\ln p_A^s(\text{бар}) = a_A - b_A/T, \quad \ln p_B^s(\text{бар}) = a_B - b_B/T.$$

Решение. Запишем частные условия равновесия в точке азеотропа:

$$\begin{cases} \mu_A^{o,l} + RT \ln(1 - x^{(l)}) + (x^{(l)})^2 g_{00} = \mu_A^{o,g} + RT \ln \left[(1 - y) \cdot \frac{p}{p^o} \right], \\ \mu_B^{o,l} + RT \ln x^{(l)} + (1 - x^{(l)})^2 g_{00} = \mu_B^{o,g} + RT \ln \left[y \cdot \frac{p}{p^o} \right], \\ x^{(l)} = y. \end{cases}$$

Преобразуем полученные выражения с учетом равенства единице общего давления, идентичности состава пара и жидкости в точке азеотропа и определения параметров стабильности газа относительно жидкости:

$$\begin{cases} (x^{(l)})^2 g_{00} = (\mu_A^{o,g} - \mu_A^{o,l}) = -RT \ln p_A^s = -RT(a_A - b_A/T), \\ (1 - x^{(l)})^2 g_{00} = (\mu_B^{o,g} - \mu_B^{o,l}) = -RT \ln p_B^s = -RT(a_B - b_B/T). \end{cases}$$

Для расчета значения g_{00} можно использовать любое из полученных выражений либо результат их сложения:

$$g_{00} = \frac{R(b_A - Ta_A)}{(x^{(l)})^2} = \frac{R(b_B - Ta_B)}{(1 - x^{(l)})^2} = R \frac{(b_A - b_B) - T(a_A - a_B)}{2x^{(l)} - 1}.$$

Пример 8-3. Используя приведенные ниже данные ¹⁾ для предельных значений коэффициента активности метанола в водных растворах, постройте график зависимости коэффициента активности $\gamma^\infty(T)$ в интервале 298–400 К

¹⁾ Данные взяты из обзора Dohnal V., Fenclova D., Vrbka P. J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. V. 35, № 4, p. 1621.

и оцените, при какой температуре коэффициент однократного разделения воды и метанола будет максимальным. Давления насыщенного пара спирта и воды описываются уравнениями Антуана:

$$\lg p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{с}} (\text{мм рт. ст.}) = 8,08097 - \frac{1582,271}{t(^{\circ}\text{C}) + 239,726},$$

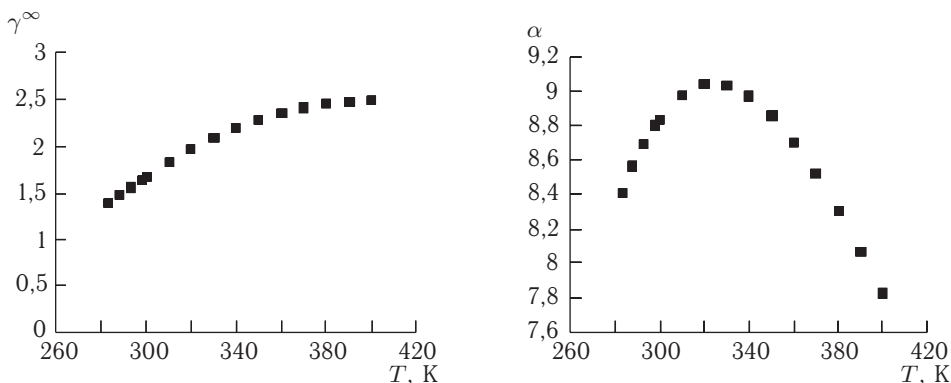
$$\lg p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{с}} (\text{мм рт. ст.}) = 8,07131 - \frac{1730,630}{t(^{\circ}\text{C}) + 233,426}.$$

Параметры уравнения

$$\ln \gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\infty} = A + B/\tau + C \ln \tau + D\tau$$

равны $A = 12,6189$, $B = -15,2558$, $C = -15,4431$, $D = 3,1336$, где $\tau = T/298,15$.

Решение. Коэффициент однократного (идеального) разделения можно рассчитать по формуле (8.19.в) (см. ч. 1, § 8). Так как в уравнении фигурирует отношение давлений насыщенных паров, можно проводить алгебраические преобразования в любой системе единиц, т. е. не переходить от мм рт. ст. к бар. С помощью электронных таблиц строим зависимости $\ln \gamma_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\infty}(T)$, $p_{\text{CH}_3\text{OH}}^{\text{с}}(T)$, $p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{с}}(T)$, $\alpha(T)$ в интервале температур 298–400 К. На графиках приведены температурные зависимости предельных значений коэффициента активности метанола (γ^{∞}) и коэффициента разделения воды и метанола (α). Из графиков видно, что максимальное значение $\alpha \approx 9$ наблюдается при температурах около 320–330 К. Давления насыщенных паров CH_3OH и H_2O при 320 К равны 365,17 и 79,41 мм рт. ст. В предположении идеальности раствора метанола в воде коэффициент разделения составил бы 4,6.



Пример 8-4. Рассчитайте растворимость висмута в кадмии при 150 и 200 °С. Энтальпия плавления висмута при температуре плавления (273 °С) равна 10,5 кДж · моль⁻¹. Примите, что образуется идеальный раствор и энтальпия плавления не зависит от температуры.

Решение. Воспользуемся формулой $\ln x = \frac{\Delta_{\text{м}}H}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{м}}} - \frac{1}{T} \right)$.

При 150 °С $\ln x = \frac{10500}{8,314} \left(\frac{1}{546} - \frac{1}{423} \right)$, откуда $x = 0,510$.

При 200 °С $\ln x = \frac{10500}{8,314} \left(\frac{1}{546} - \frac{1}{473} \right)$, откуда $x = 0,700$.

Растворимость увеличивается с температурой, что характерно для эндотермического процесса.

Ответ. $x = 0,510$ при 150°C и $x = 0,700$ при 200°C .

ЗАДАЧИ

8-1. Физические методы глубокой очистки путем многократного повторения процессов плавления–кристаллизации основаны на неравномерном распределении вещества при фазовых переходах. Покажите, что при любой температуре, отличной от $T_{\text{м,В}}$, коэффициент распределения $k = \frac{x_{\text{В}}^{\text{л}}}{x_{\text{В}}^{\text{т}}}$ отличен от 1. Примите, что растворы можно считать идеальными.

8-2. Постройте T - x -диаграмму и определите координаты эвтектической точки в системе бензол–хлорбензол, если в твердом состоянии эти вещества нерастворимы, а в жидком образуют идеальный раствор. $T_{\text{м,C}_6\text{H}_6} = 278,7^\circ\text{C}$, $T_{\text{м,C}_6\text{H}_5\text{Cl}} = 228,2^\circ\text{C}$, $\Delta_{\text{м}}H_{\text{C}_6\text{H}_6} = 9,83 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta_{\text{м}}H_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}} = 9,56 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

8-3. Постройте T - x -диаграмму и рассчитайте координаты эвтектической точки в системе нитробензол– n -нитроанилин, если в твердом состоянии эти вещества взаимно нерастворимы, а в жидком образуют идеальный раствор. Температуры плавления нитробензола и n -нитроанилина равны $446,0$ и $420,7^\circ\text{C}$ соответственно. Энтальпии плавления $26,2$ и $21,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

8-4. Определите координаты эвтектической точки в системе Al–Si, если известно, что компоненты взаимно нерастворимы в твердом состоянии и образуют идеальный расплав. $T_{\text{м,Al}} = 660^\circ\text{C}$, $T_{\text{м,Si}} = 1420^\circ\text{C}$, $\Delta_{\text{м}}H_{\text{Al}} = 6,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta_{\text{м}}H_{\text{Si}} = 31,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

8-5. Рассчитайте T - x -диаграмму системы K–Rb, компоненты которой неограниченно растворимы в твердом и жидком состоянии. $T_{\text{м,K}} = 336^\circ\text{C}$, $T_{\text{м,Rb}} = 312^\circ\text{C}$, $\Delta_{\text{м}}H_{\text{K}} = 558 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta_{\text{м}}H_{\text{Rb}} = 524 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

8-6. Рассчитайте T - x -диаграмму системы Na_2SO_4 – Ag_2SO_4 , если известно, что компоненты неограниченно растворимы в твердом и жидком состоянии. $T_{\text{м,Na}_2\text{SO}_4} = 924^\circ\text{C}$, $T_{\text{м,Ag}_2\text{SO}_4} = 1157^\circ\text{C}$, $\Delta_{\text{м}}H_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 56,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta_{\text{м}}H_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = 49,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

8-7. Рассчитайте и сравните с литературными данными T - x -диаграмму системы Se–Te, компоненты которой неограниченно растворимы в твердом и жидком состоянии. Для селена: $T_{\text{м}} = 494^\circ\text{C}$, $\Delta_{\text{м}}H = 1600 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$, для теллура: $T_{\text{м}} = 722^\circ\text{C}$, $\Delta_{\text{м}}H = 4180 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

8-8. Рассчитайте идеальную растворимость антрацена в бензоле при 25°C в единицах молярности. Энтальпия плавления антрацена при температуре плавления (217°C) равна $28,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

8-9. Рассчитайте растворимость n -дибромбензола в бензоле при 20 и 40°C , считая, что образуется идеальный раствор. Энтальпия плавления n -дибромбензола при температуре его плавления ($86,9^\circ\text{C}$) равна $13,22 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

8-10. Рассчитайте растворимость нафталина в бензоле при 25 °С, считая, что образуется идеальный раствор. Энтальпия плавления нафталина при температуре его плавления (80,0 °С) равна 19,29 кДж · моль⁻¹.

8-11. Рассчитайте растворимость антрацена в толуоле при 25 °С, считая, что образуется идеальный раствор. Энтальпия плавления антрацена при температуре плавления (217 °С) равна 28,8 кДж · моль⁻¹.

8-12. Рассчитайте температуру, при которой чистый кадмий находится в равновесии с раствором Cd-Bi, молярная доля Cd в котором равна 0,846. Энтальпия плавления кадмия при температуре плавления (321,1 °С) равна 6,23 кДж · моль⁻¹.

8-13. Оцените растворимость серы в бензоле при 50 °С, если известно, что $\Delta_{\text{пл}} H_{\text{мон}} = 1,26$ кДж · моль⁻¹ при 119 °С, $\Delta H_{\text{ромб} \rightarrow \text{мон}} = 0,36$ кДж · моль⁻¹ при 95,5 °С; разность молярных теплоемкостей $\Delta C_{p, \text{мон/ромб}} = -0,98 + 3,01 \cdot 10^{-3} T$, $\Delta C_{p, \text{жидк/мон}} = -0,67 - 6,11 \cdot 10^{-3} T$. В растворе сера находится в виде S₈.

8-14. Используя температурные зависимости предельных значений коэффициентов активности нормальных спиртов в водных растворах и давления насыщенных паров чистых веществ, в интервале 280–440 К определите температуры, при которых коэффициент разделения компонентов растворов дистилляцией максимальный.

Вещество	Параметры уравнения Антуана $\lg p_i^s(\text{мм рт. ст.}) = A - \frac{B}{t(^{\circ}\text{C}) + C}$			Параметры зависимости $\ln \gamma_{\text{Aic}}^{\infty} = A + B/\tau + C \ln \tau + D\tau$			
	A	B	C	A	-B	-C	D
C ₂ H ₅ OH	8,11220	1592,844	226,184	23,4136	33,0367	39,9238	10,9860
1-C ₃ H ₇ OH	8,37895	1788,020	227,438	32,1594	48,6020	63,5959	19,0952
1-C ₄ H ₉ OH	7,36366	1305,198	173,427	39,4357	59,6265	80,0069	24,1291

8-15. Покажите, при каких отклонениях от идеальности (положительных или отрицательных) возможно расслаивание регулярного раствора. Объясните, почему купол расслаивания (кривая взаимной растворимости) в этом случае симметричен относительно $x = 0,5$.

8-16. Рассчитайте, при каком значении параметра регулярного раствора критическая температура равна а) 300 К, б) 400 К.

8-17. Определите, как связаны состав и температура кипения азеотропа, если компоненты А и В образуют регулярный раствор, параметр взаимодействия которого равен g_0 . Давления паров чистых компонентов в интервале температур T_1 – T_2 описываются уравнениями $\ln p_A = a_A - b_A/T$ и $\ln p_B = a_B - b_B/T$.

8-18. Бензол и циклогексан образуют регулярный раствор с параметром взаимодействия 10 000 Дж · моль⁻¹. Определите состав и температуру образующегося азеотропа, если давления паров бензола и циклогексана описываются уравнениями Антуана

$$\ln p_{\text{C}_6\text{H}_6}(\text{мм рт. ст.}) = 15,90 - 2789/(T - 52,4),$$

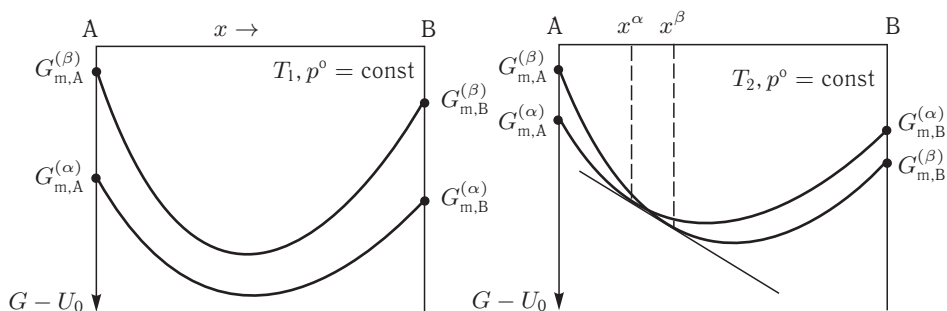
$$\ln p_{\text{C}_6\text{H}_{12}}(\text{мм рт. ст.}) = 15,75 - 2766/(T - 50,5).$$

8-19. Рассчитайте состав азеотропа в системе $\text{C}_6\text{H}_6\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$, если параметр взаимодействия регулярного раствора равен $5600 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$

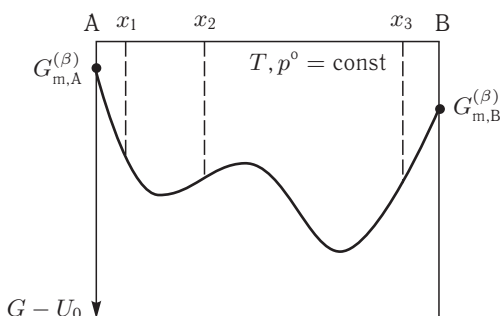
$$\ln p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}(\text{мм рт. ст.}) = 21,64 - 5232/T,$$

$$\ln p_{\text{C}_6\text{H}_6}(\text{. .}) = 17,12 - 3705/T.$$

8-20. На рисунках изображены концентрационные зависимости энергий Гиббса двух растворов при различных температурах. Что можно сказать об устойчивости этих растворов в указанном интервале температур?

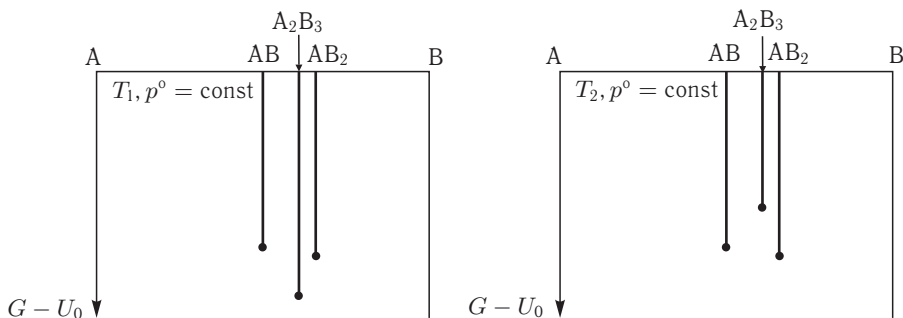


8-21. На рисунке изображена концентрационная зависимость энергии Гиббса некоторого раствора при температуре T . Охарактеризуйте фазовое состояние системы при составах x_1 , x_2 , x_3 .



8-22. На рисунке (см. верхний рисунок на с. 57) представлены энергии Гиббса трех соединений АВ, A_2B_3 , AB_2 при двух температурах T_1 и T_2 . Определите, при какой температуре фаза A_2B_3 неустойчива относительно распада на соседние (по диаграмме состояния) фазы. Обоснуйте ваш выбор.

8-23. Фазы системы V–O образуют гомологический ряд с общей формулой $\text{V}_n\text{O}_{2n+2}$. Можно ли зависимость $\Delta_f G^\circ(x, T = \text{const})$, $x = \frac{2n+2}{3n+2}$ описывать по-



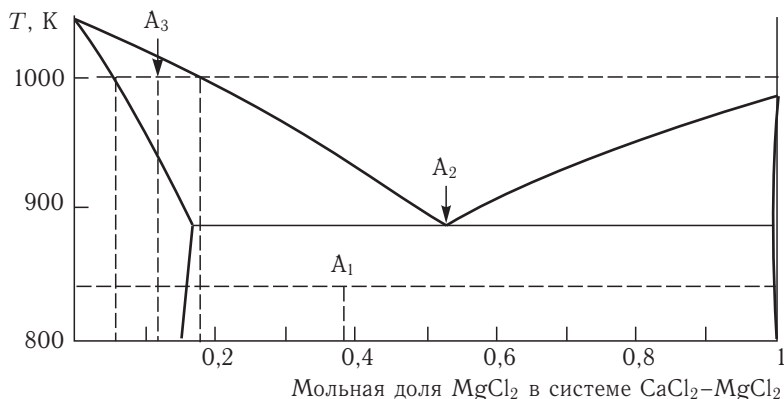
линомом а) $a + bx$, б) $a + bx^2$, если известно, что все фазы-гомологи устойчивы относительно распада на соседние фазы?¹⁾ Обоснуйте ваше заключение.

8-24. Концентрационная зависимость $\Delta_f G^\circ(x, T = \text{const})$, $x = 0-1$ некоторой фазы описывается полиномом $\Delta_f G^\circ = a + b \ln x + cx^2$, $b > 0$. Какие ограничения накладываются на величину c , если данная фаза устойчива во всей области составов?

8-25. Для некоторой фазы концентрационная зависимость $\Delta_f G^\circ(x, T = \text{const})$ в интервале концентраций $x = 0,2-0,7$ описывается полиномом $\Delta_f G^\circ(\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -10,0 + 8,2 \cdot x^2 + 7,2 \cdot x^3$. Устойчива ли данная фаза в указанной области составов?

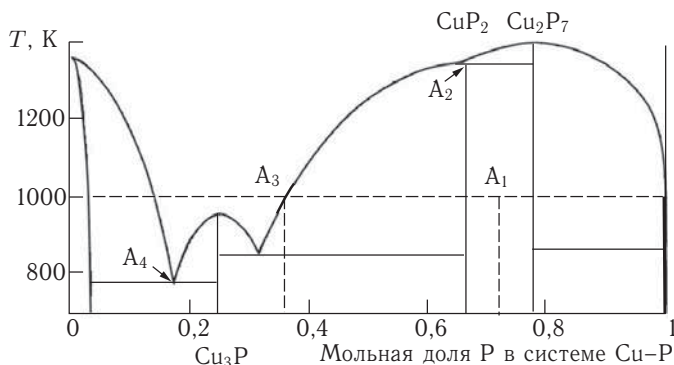
8-26. Иногда при оценках термодинамических свойств соединений их стандартные энтальпии и энтропии образования рассчитывают как средние значения соответствующих свойств соседних фаз. Покажите, что при таком способе расчета соединение AB_2 находится в состоянии безразличного равновесия относительно AB и AB_3 .

8-27. Определите, какие фазы и в каком количестве равновесно сосуществуют в точках A_1 , A_2 и A_3 .

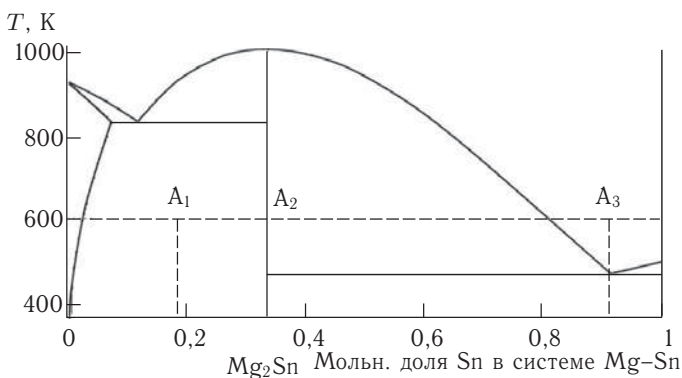


¹⁾ Предполагается, что зависимости $\Delta_f G^\circ(x, T = \text{const})$ имеют физический смысл только в узлах, соответствующих составам точечных фаз.

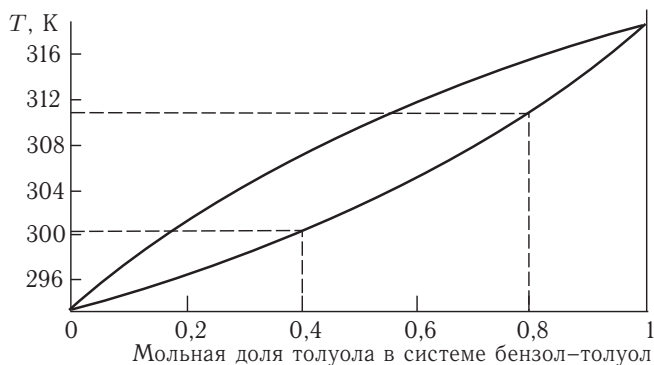
8-28. Определите, какие фазы и в каком количестве равновесно сосуществуют в точках A_1 , A_2 , A_3 и A_4 . Сколько степеней свободы имеет система в этих точках?



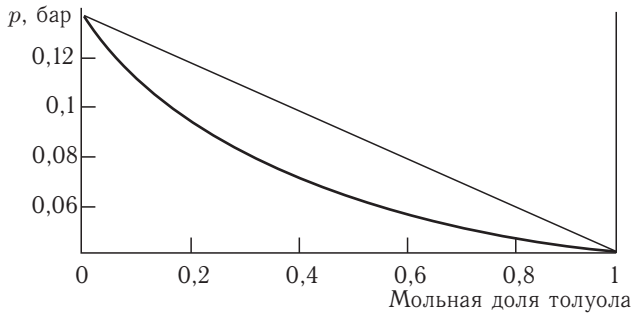
8-29. Определите, какие фазы и в каком количестве равновесно сосуществуют в точках A_1 , A_2 и A_3 .



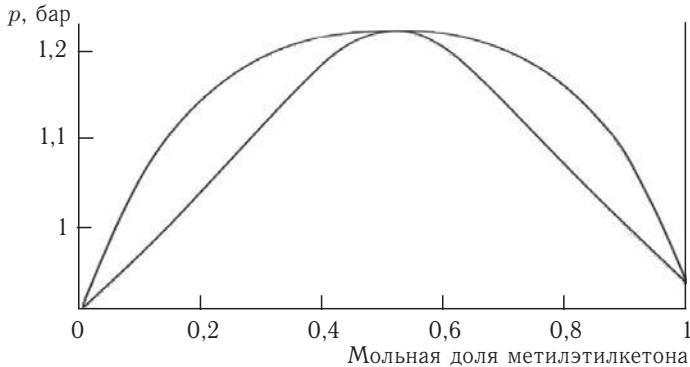
8-30. Определите стандартную температуру кипения растворов с мольной долей толуола 0,4 и 0,8. Каков состав равновесного с ними пара?



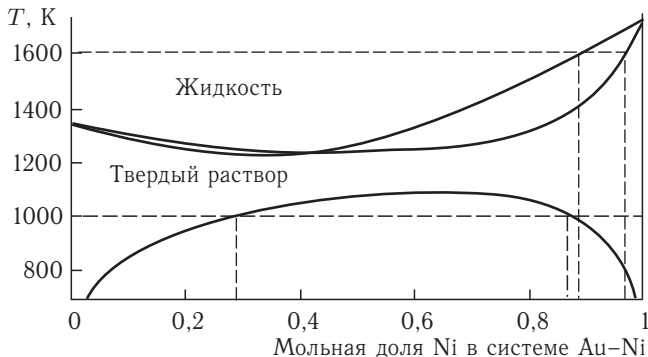
8-31. Используя фазовую диаграмму, определите давление пара над эквимолярной смесью бензола и толуола при 300 К и состав пара.



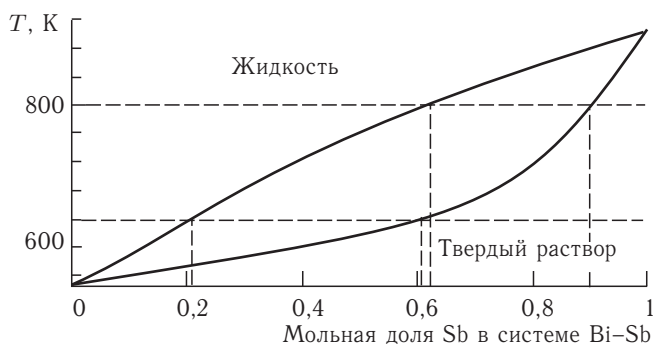
8-32. Для системы циклогексан–метилэтилкетон определите составы растворов, кипящих в нормальных условиях при 350 К. Можно ли дистилляцией разделить эти смеси на исходные компоненты?



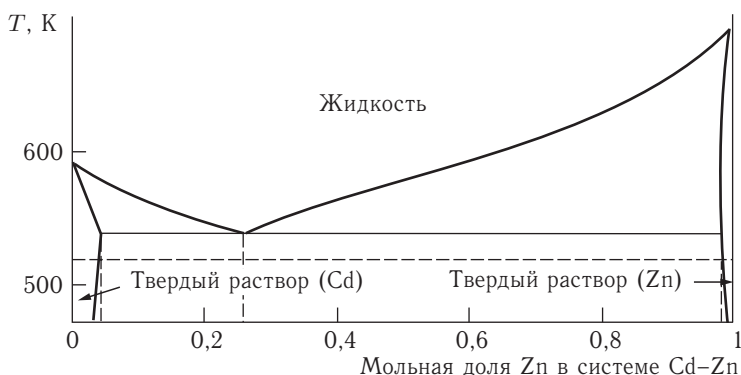
8-33. Изобразите схематично концентрационные зависимости энергий Гиббса фаз системы Au–Ni при температурах 1000 и 1600 К.



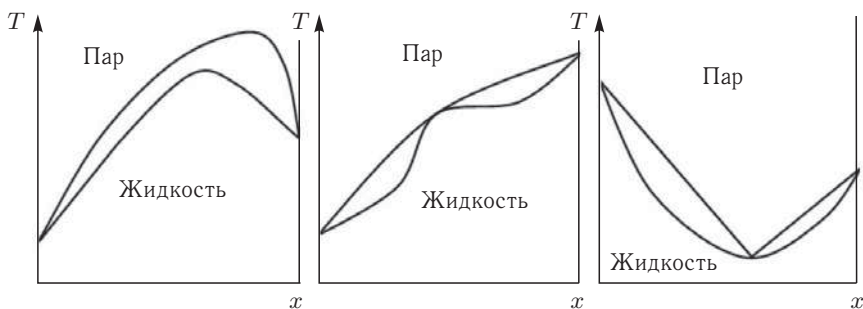
8-34. Изобразите схематично концентрационные зависимости энергий Гиббса фаз системы Bi–Sb при температурах 640 и 800 К.



8-35. Изобразите схематично концентрационные зависимости энергий Гиббса фаз системы Cd-Zn при температуре 520 K и в точке эвтектики.



8-36. Перечислите ошибки (или неточности), которые допущены при изображении фазовых равновесий на следующих рисунках.



§ 9. Химическое равновесие

ВОПРОСЫ

1. Сформулируйте общее и частное условия химического равновесия.
2. Зачем вводится химическая переменная ξ и каков ее физический смысл?
3. От каких термодинамических переменных зависит константа равновесия?

4. За счет чего может изменяться степень превращения исходного вещества в одной и той же реакции, протекающей в разных растворителях?

5. Объясните, почему по знаку стандартной энергии Гиббса реакции нельзя, вообще говоря, судить о направлении процесса? В каких случаях совпадают значения энергии Гиббса и стандартной энергии Гиббса реакции?

6. Почему константы равновесия, используемые в термодинамике, являются величинами безразмерными? Зачем иногда указывают размерности численных значений констант равновесия реакций в растворах?

7. Какие способы смещения равновесия газозафазных реакций существуют а) без изменения числа молей, б) с изменением числа молей участников реакции?

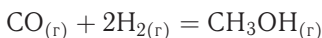
8. Как скажется на равновесном выходе продуктов разбавление реакционной смеси инертным газом с одновременным увеличением общего давления в системе в случае газозафазной реакции $1/2 A + B = 1/3 C + D$?

9. Объясните, в чем ограниченность подхода расчета равновесного состава смеси с помощью константы равновесия. Предложите альтернативные варианты.

10. При каких условиях достигается максимальная степень превращения реагентов и максимальный выход продуктов реакции при постоянной температуре?

ПРИМЕРЫ

Пример 9-1. Рассчитать константу равновесия для реакции

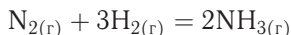


при 500 К. $\Delta_f G^\circ$ для $\text{CO}_{(г)}$ и $\text{CH}_3\text{OH}_{(г)}$ при 500 К равны $-155,41$ и $-134,20$ кДж · моль $^{-1}$ соответственно.

Решение. $\Delta_r G^\circ$ реакции: $\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - \Delta_f G^\circ(\text{CO}) = -134,20 - (-155,41) = 21,21$ кДж · моль $^{-1}$.

$$K_p = \exp\left(-\frac{21210}{8,3145 \cdot 500}\right) = 6,09 \cdot 10^{-3}.$$

Пример 9-2. Константа равновесия реакции



равна $K_p = 1,64 \cdot 10^{-4}$ при 400 °С. Какое общее давление необходимо приложить к эквимолярной смеси N_2 и H_2 , чтобы 10% N_2 превратилось в NH_3 ? Газы считать идеальными.

Решение. Пусть прореагировало α моль N_2 .

	$\text{N}_{2(г)}$	$+ 3\text{H}_{2(г)}$	$= 2\text{NH}_{3(г)}$	
Исходное количество:	1	1	0	
Равновесное количество:	$1 - \alpha$	$1 - 3\alpha$	2α	(Всего: $2 - 2\alpha$)
Равновесная молярная доля:	$\frac{1 - \alpha}{2 - 2\alpha}$	$\frac{1 - 3\alpha}{2 - 2\alpha}$	$\frac{2\alpha}{2 - 2\alpha}$	

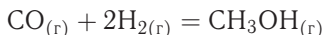
$$K_x = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} \cdot x_{\text{H}_2}^3} = \frac{4\alpha^2 (2 - 2\alpha)^2}{(1 - \alpha) \cdot (1 - 3\alpha)^3},$$

$$K_p = K_x \cdot p^{-2} = \frac{4\alpha^2 (2 - 2\alpha)^2}{(1 - \alpha) \cdot (1 - 3\alpha)^3 p^2}.$$

Подставляя $\alpha = 0,1$ в полученную формулу, получаем:

$$1,64 \cdot 10^{-4} = \frac{4 \cdot (0,1)^2 \cdot (1,8)^2}{(0,9) \cdot (0,7)^3 p^2}, \text{ откуда } p = 51,2.$$

Пример 9-3. Константа равновесия реакции



при 500 К равна $K_p = 6,09 \cdot 10^{-3}$. Реакционная смесь, состоящая из 1 моль CO, 2 моль H_2 и 1 моль инертного газа (N_2) нагрета до 500 К и общего давления 100 атм. Рассчитать состав равновесной смеси.

Решение. Пусть прореагировало α моль CO.

	$\text{CO}_{(\text{г})}$	+	$2\text{H}_{2(\text{г})}$	=	$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{г})}$
Исходное количество:	1		2		0
Равновесное количество:	$1 - \alpha$		$2 - 2\alpha$		α
Всего в равновесной смеси:	$3 - 2\alpha$ моль компонентов + 1 моль $\text{N}_2 = 4 - 2\alpha$ моль				
Равновесная мольная доля:	$\frac{1 - \alpha}{4 - 2\alpha}$		$\frac{2 - 2\alpha}{4 - 2\alpha}$		$\frac{\alpha}{4 - 2\alpha}$

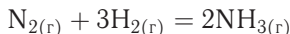
$$K_x = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}}}{x_{\text{CO}} \cdot x_{\text{H}_2}^2} = \frac{\alpha (4 - 2\alpha)^2}{(1 - \alpha) \cdot (2 - 2\alpha)^2},$$

$$K_p = K_x \cdot p^{-2} = \frac{\alpha (4 - 2\alpha)^2}{(1 - \alpha) \cdot (2 - 2\alpha)^2 \cdot p^2}.$$

$$\text{Таким образом, } 6,09 \cdot 10^{-3} = \frac{\alpha (4 - 2\alpha)^2}{(1 - \alpha) \cdot (2 - 2\alpha)^2 \cdot (100)^2}.$$

Решая это уравнение, получаем $\alpha = 0,732$. Мольные доли веществ в равновесной смеси: $x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0,288$, $x_{\text{CO}} = 0,106$, $x_{\text{H}_2} = 0,212$ и $x_{\text{N}_2} = 0,394$.

Пример 9-4. Для реакции



при 298 К $K_p = 6,0 \cdot 10^5$, а $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = -46,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Оценить значение константы равновесия при 500 К.

Решение. Стандартная мольная энтальпия реакции равна

$$\Delta_r H^\circ = 2\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3) = -92,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Согласно уравнению (9.19.6) (см. ч. 1, § 9),

$$\begin{aligned} \ln K_2 &= \ln K_1 + \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \\ &= \ln(6,0 \cdot 10^5) + \frac{-92200 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}}{8,314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}} \cdot \left(\frac{1}{298 \text{ К}} - \frac{1}{500 \text{ К}} \right) = -1,73, \end{aligned}$$

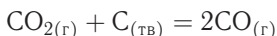
$$K_2 = 0,18.$$

Отметим, что константа равновесия экзотермической реакции уменьшается с ростом температуры, что согласуется с принципом Ле Шателье.

ЗАДАЧИ

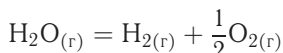
Указание. Во всех задачах считать газы идеальными.

9-1. При 1273 К и общем давлении 30 атм в равновесной смеси



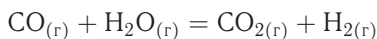
содержится 17% (по объему) CO_2 . Сколько CO_2 (в %) содержится в газе при общем давлении 20 атм? При каком давлении в газе будет содержаться 25% CO_2 ?

9-2. При 2000 °С и общем давлении 1 атм 2% воды диссоциировано на водород и кислород. Рассчитайте константу равновесия реакции



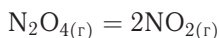
при этих условиях.

9-3. Константа равновесия реакции



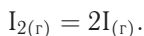
при 500 °С равна $K_p = 5,5$. Смесь, состоящую из 1 моль СО и 5 моль H_2O , нагрели до этой температуры. Рассчитайте мольную долю H_2O в равновесной смеси.

9-4. Константа равновесия реакции



при 25 °С равна $K_p = 0,143$. Рассчитайте давление, которое установится в сосуде объемом 1 л, в который поместили 1 г N_2O_4 при этой температуре.

9-5. Сосуд объемом 3 л, содержащий $1,79 \cdot 10^{-2}$ моль I_2 , нагрели до 973 К. Давление в сосуде после установления равновесия равно 0,49 атм. Рассчитайте константу равновесия при 973 К для реакции

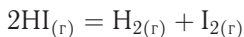


9-6. Для реакции



при 250 °С $\Delta_r G^\circ = -2508 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При каком общем давлении степень превращения PCl_5 в PCl_3 и Cl_2 при 250 °С составит 30%?

9-7. Для реакции



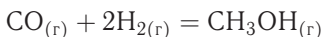
константа равновесия $K_p = 1,83 \cdot 10^{-2}$ при 698,6 К. Сколько граммов HI образуется при нагревании до этой температуры 10 г I_2 и 0,2 г H_2 в трехлитровом сосуде? Чему равны парциальные давления H_2 , I_2 и HI?

9-8. Сосуд объемом 1 л, содержащий 0,341 моль PCl_5 и 0,233 моль N_2 , нагрели до 250 °С. Общее давление в сосуде после установления равновесия

равно 29,33 атм. Рассчитайте константу равновесия при 250 °С для протекающей в сосуде реакции



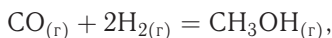
9-9. Константа равновесия реакции



при 500 К равна $K_p = 6,09 \cdot 10^{-3}$. Рассчитайте общее давление, необходимое для получения метанола с выходом 90%, если CO и H₂ были взяты в соотношении 1 : 2.

9-10. При 25 °С $\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3) = -16,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте $\Delta_r G$ реакции образования NH₃ при парциальных давлениях N₂, H₂ и NH₃, равных 3, 1 и 4 атм соответственно. В каком направлении при этих условиях идет самопроизвольный процесс?

9-11. Система, в которой протекает экзотермическая реакция



находится в равновесии при 500 К и 10 бар. Как влияют на выход метанола следующие факторы: а) повышение T ; б) повышение p ; в) добавление инертного газа при $V = \text{const}$; г) добавление инертного газа при $p = \text{const}$; д) добавление H₂ при $p = \text{const}$?

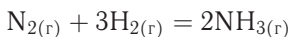
9-12. Константа равновесия газофазной реакции изомеризации борнеола (C₁₀H₁₇OH) в изоборнеол равна 0,106 при 503 К. Смесь 7,5 г борнеола и 14,0 г изоборнеола поместили в сосуд объемом 5 л и выдерживали при 503 К до достижения равновесия. Рассчитайте молярные доли и массы борнеола и изоборнеола в равновесной смеси.

9-13. Равновесие в реакции



устанавливается при 227 °С и общем давлении 1,0 бар, когда парциальное давление NOCl равно 0,64 бар (изначально присутствовал только NOCl). Рассчитайте $\Delta_r G^\circ$ этой реакции. При каком общем давлении парциальное давление Cl₂ равно 0,10 бар?

9-14. Рассчитайте общее давление, которое необходимо приложить к смеси 3 частей H₂ и 1 части N₂, чтобы получить равновесную смесь, содержащую 10% NH₃ (по объему) при 400 °С. Для реакции



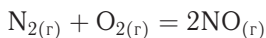
при 400 °С константа равновесия $K_p = 1,60 \cdot 10^{-4}$.

9-15. При 250 °С и общем давлении 1 атм PCl₅ диссоциирован на 80% по реакции



Чему равна степень диссоциации PCl₅, если в систему добавлен N₂ в количестве, чтобы его парциальное давление стало 0,9 атм? Общее давление поддерживается равным 1 атм.

9-16. При 2000 °С для реакции



$K_p = 2,5 \cdot 10^{-3}$. В равновесной смеси N_2 , O_2 , NO и инертного газа при общем давлении 1 бар содержится 80% (по объему) N_2 и 16% O_2 . Сколько процентов по объему составляет NO ? Чему равно парциальное давление инертного газа?

9-17. При нагревании 1 моль ClF_3 (газ) в объеме 2,00 л до 300 °С разложению на простые вещества подверглось 0,1% препарата. Справочные данные для составляющих веществ приведены в таблице:

	ClF_3	Cl_2	F_2
S_{298}° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	282	223	202,7
C_p , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	60,1	33,9	31,3

Теплоемкость C_p для всех веществ не зависит от температуры в интервале 298–800 К.

1. Заполните следующую таблицу для реакции $2\text{ClF}_{3(\text{г})} = \text{Cl}_{2(\text{г})} + 3\text{F}_{2(\text{г})}$:

Температура	K_p	$\Delta_r H^\circ$	$\Delta_r S^\circ$	$\Delta_r G^\circ$
25 °С				
300 °С				

2. Какой объем сосуда надо выбрать, чтобы при температуре 300 °С разложилось 0,5% хлорида фтора?

3. Какая часть ClF_3 разложится при 500 °С?

9-18. Используя справочные данные, рассчитайте термодинамические свойства (изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) реакции синтеза аммиака при 298,15, 800, 1300 К и стандартном давлении. Определите мольную долю аммиака при температурах 298,15, 800 и 1300 К и давлении 1 и 10 бар, если реагенты смешаны в стехиометрических количествах. Охарактеризуйте влияние температуры и давления на выход продукта.

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж · моль ⁻¹	S° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
$\text{N}_{2(\text{г})}$	0	191,6
$\text{NH}_{3(\text{г})}$	-45,9	192,8
$\text{H}_{2(\text{г})}$	0	130,7

Ниже в двух таблицах приведены коэффициенты для двух полиномиальных зависимостей: 1) $C_p(T) = a + bT + cT^2$, 2) $S(T) = d + eT + fT^2$.

1.	Вещество	a , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	b , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻²	c , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻³
	$\text{N}_{2(\text{г})}$	27,3	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$-1,7 \cdot 10^{-9}$
	$\text{NH}_{3(\text{г})}$	24,2	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$-8,2 \cdot 10^{-6}$
	$\text{H}_{2(\text{г})}$	28,9	$-5,8 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$

2.	Вещество	$d, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$e, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$	$f, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-3}$
	$\text{N}_{2(\text{г})}$	170,5	$8,1 \cdot 10^{-2}$	$-2,3 \cdot 10^{-5}$
	$\text{NH}_{3(\text{г})}$	163,8	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$-2,4 \cdot 10^{-5}$
	$\text{H}_{2(\text{г})}$	109,8	$8,1 \cdot 10^{-2}$	$-2,4 \cdot 10^{-5}$

9-19. При исследовании газофазной реакции $2\text{A} + \text{B} \rightarrow 3\text{C} + 2\text{D}$ обнаружили, что, если смешать 1,00 моль А, 2,00 моль В и 1,00 моль D, то в равновесной смеси при 25°C и общем давлении 1 бар находится 0,90 моль С. Рассчитайте мольную долю каждого составляющего при равновесии, константу равновесия и $\Delta_r G^\circ$.

9-20. При исследовании газофазной реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + 2\text{D}$ обнаружили, что, если смешать 2,00 моль А, 1,00 моль В и 3,00 моль D, то в равновесной смеси при 25°C и общем давлении 1 бар находится 0,79 моль С. Рассчитайте мольную долю каждого составляющего при равновесии, константу равновесия и $\Delta_r G^\circ$.

9-21. Получите выражение для энергии Гиббса реакции при температуре T' через ΔG при другой температуре T и коэффициенты a , b и c в полиномиальной зависимости для мольной теплоемкости: $C_p = a + bT + cT^{-2}$.

9-22. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции, для которой константа равновесия а) увеличивается в 2 раза, б) уменьшается в 2 раза при изменении температуры от 298 К до 308 К.

9-23. Оксид ртути диссоциирует по реакции



При 420°C давление газов равно $5,16 \cdot 10^4$ Па, а при 450°C $10,8 \cdot 10^4$ Па. Рассчитайте константы равновесия при этих температурах и энтальпию диссоциации на 1 моль HgO .

9-24. Для реакции



получены следующие данные по зависимости константы равновесия от температуры:

$T, \text{К}$	350	400	450	500
K_p	$3,98 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$1,86 \cdot 10^{-1}$	1,48

Определите стандартную энтальпию реакции в этом температурном интервале.

9-25. Давление паров над реакционной смесью $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ при 772 К равно $0,4 \cdot 10^5$ Па, а при 807 К — $0,8 \cdot 10^5$ Па. Считая постоянной энтальпию реакции в этом температурном интервале, рассчитайте константу равновесия и стандартную энергию Гиббса реакции при 750 К.

9-26. Для реакции $2\text{C}_3\text{H}_{6(\text{г})} = \text{C}_2\text{H}_{4(\text{г})} + \text{C}_4\text{H}_{8(\text{г})}$ зависимость константы равновесия от температуры в интервале 300–600 К описывается уравнением

$$\ln K = -1,04 - 1088/T + 1,51 \cdot 10^5/T^2.$$

Рассчитайте $\Delta_r G^\circ$, $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ реакции при 400 К.

9-27. При диссоциации NH_4Cl при 427°C давление пара составляет 608 кПа, но при увеличении температуры до 459°C оно возрастает до 1115 кПа. Рассчитайте а) константу равновесия, б) стандартную энергию Гиббса реакции, в) стандартную энтальпию, г) стандартную энтропию реакции диссоциации (все функции — при 427°C). Примите, что пар ведет себя как идеальный газ и $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры в указанном температурном интервале.

9-28. Для реакции $\text{CO}_{(\text{г})} + \text{H}_{2(\text{г})} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_{(\text{г})}$ рассчитайте константу равновесия, если известно, что при получении жидкого формальдегида $\Delta_r G^\circ = +28,95 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 298 К, а давление пара формальдегида при этой температуре равно 1500 Торр.

9-29. Для газовой реакции $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 + 3\text{H}_2 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_2\text{H}_5$ в интервале температур 450–600 К справедлива зависимость $\lg K_p = 9620/T - 18,041$. Рассчитайте температуру, при которой реакция пойдет самопроизвольно, если исходная смесь имеет состав (в мол. %): 10% $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$, 50% H_2 и 40% $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_2\text{H}_5$.

9-30. Константа равновесия синтеза АТФ по уравнению



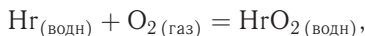
при 25°C равна 41. Рассчитайте ΔG реакции гидролиза АТФ при стандартных условиях и при концентрациях ионов, близких к нормальным физиологическим значениям: $[\text{АДФ}^{3-}] = [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{АТФ}^{4-}] = 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, pH 7. В нейтральной среде изменение энергии Гиббса при молочнокислом брожении равно $-218 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а при полном окислении глюкозы $-2880 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Сколько молекул АТФ может быть синтезировано за счет энергии, запасенной в одной молекуле глюкозы, в аэробных и анаэробных клетках?

9-31. Рассчитайте $\Delta_r G$ реакции оксигенирования гемоглобина



в растворе, насыщенном кислородом. Константа равновесия K_p реакции водного раствора Hb с газообразным кислородом ($p_{\text{O}_2} = 1 \text{ атм}$) при 19°C равна 85,5.

9-32. Для реакции оксигенирования



где Hr — гемэритрин (кислородпереносающий белок *Golfingia gouldii*), константы равновесия имеют следующие значения:

$t, ^\circ\text{C}$	K_p
0	9120
25	380

Найдите стандартную теплоту оксигенирования $\Delta_r H^\circ$ и изменение энтропии $\Delta_r S^\circ$ для этой реакции при 25°C .

9-33. Рассчитайте степень насыщения миоглобина кислородом при его парциальном давлении в легких $p(\text{O}_2) = 30 \text{ мм рт. ст.}$

$$s = \frac{n(\text{MbO}_2)}{n(\text{MbO}_2) + n(\text{Mb})}.$$

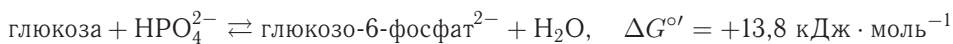
Стандартная энергия Гиббса реакции окисгенирования $\text{Mb} + \text{O}_2 = \text{MbO}_2$ при 310 К равна $-12,95 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

9-34. В красных кровяных тельцах концентрации ATP^{4-} , ADP^{3-} и HPO_4^{2-} равны 2,25, 0,25 и 1,65 ммоль $\cdot \text{л}^{-1}$ соответственно. Рассчитайте значение $\Delta_r G$ реакции



протекающей в красных кровяных тельцах при 25 °С и рН 7, если $\Delta G^{\circ'} = -30,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

9-35. Используя данные предыдущей задачи, рассчитайте значение константы равновесия реакции



(штрихом обозначают стандартные состояния в биохимии). Оцените, чему равно отношение концентраций глюкозо-6-фосфата и глюкозы в красных кровяных тельцах в условиях химического равновесия при 25 °С и рН 7.

9-36. В клетке при 25 °С и рН 7 протекает реакция



Рассчитайте значение ΔG для приведенной выше реакции, если концентрации веществ в живой клетке равны: пирувата — 380 мкмоль $\cdot \text{л}^{-1}$, НАДН — 50 мкмоль $\cdot \text{л}^{-1}$, лактата — 3700 мкмоль $\cdot \text{л}^{-1}$, НАД⁺ — 540 мкмоль $\cdot \text{л}^{-1}$. Стандартная энергия Гиббса реакции при рН 7 $\Delta G^{\circ'} = -25,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В какую сторону будет смещено равновесие при указанных условиях?

§ 10. Расчеты равновесий при наличии дополнительных видов работ

ВОПРОСЫ

1. Покажите, как изменятся частные условия равновесия при наличии в системе дополнительных видов работ, если обобщенные координаты а) пропорциональны количеству компонентов, б) не зависят от количества компонентов.

2. Что такое полный потенциал? Приведите примеры полных потенциалов.

3. Объясните, за счет чего вещества с высокоразвитой поверхностью проявляют повышенную активность в фазовых и химических превращениях. Приведите примеры.

4. По каким признакам можно различить физическую и химическую адсорбцию?

5. Есть ли возможность, используя справочные величины, оценить корректность применения уравнения БЭТ для аппроксимации экспериментальных данных?

6. Что такое изостерическая теплота адсорбции и почему при определении тепловых эффектов адсорбционных процессов надо накладывать какие-то дополнительные условия на систему (в отличие от теплот химических реакций)?

7. Перечислите условия, которые должны выполняться, чтобы по результатам электрохимических измерений можно было определять значения термодинамических функций.

8. Чем обусловлена необходимость использования одинаковых металлических проводников на концах электрохимических цепей при определении термодинамических характеристик происходящих в них процессов?

9. Предложите термодинамическое объяснение эффекта Мейснера.

10. Может ли один и тот же фазовый переход в зависимости от условий идентифицироваться как переход 1-го или 2-го рода?

ПРИМЕРЫ

Пример 10-1. При 195 К и парциальном давлении аргона 24 Торр на 1 г коксового угля адсорбируется некоторое количество Аг. При увеличении давления в 9 раз количество сорбирующегося газа возрастает в 5 раз. Определите степень заполнения поверхности при 195 К и давлении аргона 100 Торр.

Решение. Для определения степени заполнения поверхности необходимо знать константу адсорбционного равновесия K_L . Ее можно найти, дважды применив уравнение Ленгмюра:

$$a_1 = a_m \frac{K_L p_1}{1 + K_L p_1} \quad \text{и} \quad a_2 = a_m \frac{K_L p_2}{1 + K_L p_2},$$

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{p_1(1 + K_L p_2)}{p_2(1 + K_L p_1)},$$

отсюда

$$K_L = \frac{a_1 p_2 - a_2 p_1}{p_1 p_2 (a_2 - a_1)} = \frac{a_1 \cdot 9 \cdot p_1 - 5 \cdot a_1 \cdot p_1}{9 p_1^2 \cdot 4 a_1} = \frac{1}{9 p_1} = \frac{1}{9 \cdot 24} = 0,0046.$$

При $p = 100$ Торр степень заполнения $\theta = \frac{K_L p}{1 + K_L p} = \frac{0,0046 \cdot 100}{1 + 0,0046 \cdot 100} = 0,315$.

Пример 10-2. При исследовании адсорбции азота на 1 г активированного угля при 273 К получены следующие результаты (объем поглощенного газа пересчитан к н. у.):

p , Торр	4,5	9,2	18,6	40,2
V , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	1,12	2,22	4,22	8,02

Выясните, описываются ли эти данные изотермой Ленгмюра, и определите площадь поверхности адсорбента, если в плотном монослое молекула азота занимает площадь $0,162 \text{ нм}^2$.

Решение. Воспользуемся линейной формой уравнения Ленгмюра в виде

$$\frac{p}{V} = \frac{1}{V_m K_L} + \frac{1}{V_m} p.$$

Составляем вспомогательную таблицу:

p , Торр	4,5	9,2	18,6	40,2
p/V_m , Торр $\cdot \text{см}^{-3} \cdot \text{г}$	4,0155	4,1464	4,4084	5,0104

Данные таблицы можно представить в виде графика; угловой коэффициент равен $1/V_m$, а по отрезку, отсекаемому на оси ординат, рассчитывается величина $1/V_m K_L$. Более точные значения параметров V_m и K_L получаются при статистической обработке данных, например, методом наименьших квадратов:

$$\frac{p}{V} = 3,89 + 2,787 \cdot 10^{-2} p, \quad \text{т. е.} \quad \frac{1}{V_m} = 2,787 \cdot 10^{-2}, \quad V_m = 35,9 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}.$$

При н. у. объем, занимаемый 1 моль газа, $V_0 = 22,4$ л; площадь, занимаемая одной молекулой, равна $16,2 \cdot 10^{-20}$ м². Тогда

$$\begin{aligned}s &= S \cdot N_A \cdot V_m / V_0 = \\ &= 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 35,9 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} / 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} = \\ &= 156,3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}.\end{aligned}$$

Пример 10-3. При 312 К и давлении 1,21 Торр на поверхности микропористого глинистого адсорбента сорбируется 1,37 моль · кг⁻¹ паров метилового спирта. Такая же адсорбция достигается при повышении температуры до 320 К и увеличении давления до 3,16 Торр. Вычислите энтальпию адсорбции метилового спирта при данной степени заполнения поверхности.

Решение. Энтальпия адсорбции равна

$$\Delta H_{\text{адс}} = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{8,314 \cdot 312 \cdot 320}{-8} \ln \frac{3,16}{1,21} = -99603 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

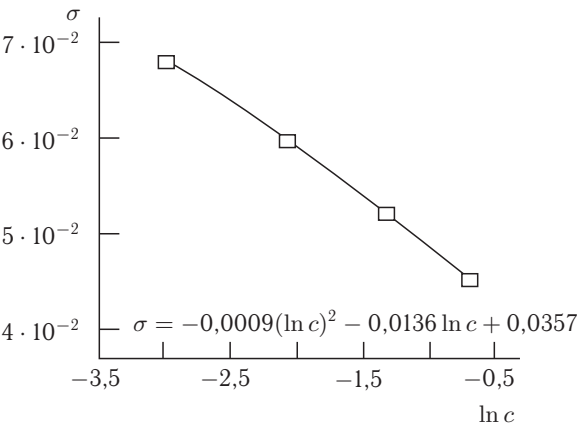
Пример 10-4. Для водных растворов фенола при 20 °С измерены значения поверхностного натяжения (см. таблицу). Рассчитайте адсорбцию фенола (σ) при концентрации 0,2 моль · л⁻¹.

$c, \text{ моль} \cdot \text{ л}^{-1}$	0,05	0,127	0,268	0,496
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Н} \cdot \text{ м}^{-1}$	67,88	60,10	54,58	44,97

Решение. Для определения адсорбции нам понадобятся вспомогательные данные для $\ln c$:

$\ln c$	-2,9957	-2,0636	-1,3168	-0,7012
$\sigma \cdot 10^3, \text{ Н} \cdot \text{ м}^{-1}$	67,88	60,10	54,58	44,97

Строим график зависимости $\sigma = f(\ln c)$.



Графическим или аналитическим дифференцированием находим

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c}\right)_{T,c=0,2} = -0,0107 \text{ Н} \cdot \text{ м}^{-1}.$$

Соответственно,

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln p_2} \right)_T = -\frac{-0,0107}{8,314 \cdot 293} = 4,39 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} = \\ = 4,39 \cdot 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-2}.$$

ЗАДАЧИ

10-1. Сколько литров аммиака при 273 К и 1 атм может адсорбироваться на поверхности 25 г активированного угля, если образуется мономолекулярный слой? Поверхность 1 г угля примите равной 950 м². Диаметр молекулы аммиака 3 Å.

10-2. Вычислить площадь поверхности катализатора, 1 г которого при образовании монослоя адсорбирует при н. у. 83 см³ азота. Примите, что эффективная площадь, занятая молекулой азота, равна 16,2 · 10⁻²⁰ м².

10-3. Удельная поверхность активированного угля 400 м² · г⁻¹. Плотность метанола при 288 К 0,7958 г · см⁻³. Определите максимальное количество метанола, которое может адсорбировать 1 г угля при 288 К при образовании мономолекулярного слоя.

10-4. Объем бутадиена, адсорбированного на 1 г катализатора при 15 °С, зависит от давления следующим образом:

p , Торр	50	150	250	350	450
V_a , см ³	9,6	25,6	40,3	54,4	68,1

Какое уравнение — Ленгмюра или Фрейндлиха — позволяет получить адекватное описание экспериментальных данных? Определите параметры уравнения.

10-5. При адсорбции доксицилина на высокодисперсном кремнеземе при рН 6 (фосфатный буфер, навеска кремнезема 0,2 г, объем 20 мл) получены следующие значения адсорбции:

$c \cdot 10^4$, моль · л ⁻¹	0,5	1	2	4	8
$a \cdot 10^5$, моль · г ⁻¹	0,68	1,08	1,53	1,9	2,26

С помощью какого уравнения лучше описывать экспериментальные данные? Определите параметры этого уравнения.

10-6. В результате исследования сорбции натриевой соли бензилпенициллина из водных растворов на поверхности высокодисперсного пирогенного аминокремнезема ([NH₂] = 0,3 ммоль · г⁻¹) получены следующие значения адсорбции:

$c \cdot 10^3$, моль · л ⁻¹	0,25	0,5	2	6
$a \cdot 10^2$, моль · г ⁻¹	1,88	2,80	4,98	6,20

Рассчитайте константу адсорбционного равновесия и предельную величину адсорбции, если процесс сорбции описывается уравнением Ленгмюра.

10-7. Найдите степень заполнения поверхности аэросила при адсорбции натриевой соли бензилпенициллина из растворов концентрации 0,004, 0,0075

и $0,011 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, если адсорбция описывается уравнением Ленгмюра с константой адсорбционного равновесия $790 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

10-8. Оцените изменение степени заполнения поверхности кальцита при адсорбции комплексона-А из $0,00002 \text{ М}$ раствора при разных значениях pH. Концентрация фонового электролита $0,02 \text{ М NaCl}$. Константы адсорбционного равновесия приведены в таблице:

pH	8,7	9,5	10,5
$K \cdot 10^{-5}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$	3,5	3,4	3,3

10-9. При 15°C из водно-спиртового раствора ($0,6 : 0,4$) концентрации $5 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ на поверхности сорбента Sерагон BD адсорбируется $44,1 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ антрацена и $22,0 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ пирена. При увеличении их содержания в растворе до $10 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ количество адсорбированных веществ увеличивается до $54,7$ и $46,8 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно. Рассчитайте степень заполнения поверхности в каждом случае.

10-10. При адсорбции паров метилового спирта на микропористом глинистом адсорбенте получены следующие величины адсорбции:

p/p_s	0,01	0,07	0,25	0,44	0,64	0,90
$a, \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$	0,70	1,00	1,28	1,55	1,85	2,55

Постройте изотерму адсорбции, предложите ее аналитическое описание и рассчитайте значение a_m .

10-11. Давление при адсорбции некоторого количества CH_4 на 1 г древесного угля равно 42 Торр при 313 К и 261 Торр при 363 К . Вычислите теплоту адсорбции при данной степени заполнения.

10-12. При адсорбции этана на поверхности графитированной сажи степень заполнения $\theta = 0,5$ достигается при следующих значениях температуры и давления: 173 К , $2,15 \text{ Торр}$ и 188 К , $7,49 \text{ Торр}$. Найдите изостерическую теплоту адсорбции.

10-13. Определите энтальпию адсорбции оксида азота на фториде бария, если для адсорбции 4 см^3 газа при 233 К необходимо создать давление $40,7 \text{ Торр}$, а при 273 К — $206,5 \text{ Торр}$.

10-14. Исследуя адсорбцию CO на древесном угле, обнаружили, что для адсорбции 10 см^3 (объемы приведены к н. у.) при разных температурах необходимо задать следующие равновесные давления:

$T, \text{ К}$	200	220	230	250
$p, \text{ Торр}$	30,0	45,2	54,0	73,9

Определите изостерическую теплоту, соответствующую данной величине адсорбции.

10-15. В таблице представлены результаты изучения адсорбции азота на нескольких образцах кремнеземов массой 1 г . В ходе опытов измерялись объемы адсорбированного азота ($V_{\text{адс}}$, измерены в см^3) при 77 К и разных давлениях; все объемы приведены к стандартному давлению. Одна молекула N_2 занимает

площадь $S(\text{N}_2) = 0,16 \text{ нм}^2$. Рассчитайте удельную поверхность Ω ($\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) разных образцов.

№ \ p	$1,30 \cdot 10^5 \text{ Па}$	$2,60 \cdot 10^5 \text{ Па}$	$4,00 \cdot 10^5 \text{ Па}$	$5,30 \cdot 10^5 \text{ Па}$	$6,60 \cdot 10^5 \text{ Па}$	$8,00 \cdot 10^5 \text{ Па}$
1	4,6	8,2	11,9	14,5	16,7	19,0
2	6,0	11,5	16,0	19,0	23,1	25,5
3	7,8	14,0	19,0	24,0	28,0	31,3
4	8,1	14,7	20,8	25,5	29,0	34,0

10-16. Оцените поверхность TiO_2 по данным, полученным при измерении адсорбции криптона на рутиле при температуре жидкого азота. Примите, что площадь, занимаемая одним атомом криптона на поверхности TiO_2 , равна $19,5 \text{ \AA}^2$.

α , $\text{мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$	14,1	20,9	32,3	35,5	36,6	39,3	45,6
p/p^s	0,00214	0,00846	0,0922	0,1586	0,1850	0,2342	0,3932

10-17. В таблице приведены значения поверхностного натяжения разбавленных растворов фенола в воде при 30°C .

Содержание фенола в растворе, масс. %	0,024	0,047	0,118	0,471
σ , $\text{дин} \cdot \text{см}^{-1}$	72,6	72,2	71,3	66,5

Рассчитайте адсорбцию фенола при концентрациях 0,1 и 0,3 мас. %.

10-18. Получены следующие данные для растворов *n*-бутанола в воде при 20°C :

Активность	0,0258	0,0518	0,0989	0,1928
σ , $\text{дин} \cdot \text{см}^{-1}$	68,0	63,14	56,31	48,08

Рассчитайте адсорбцию *n*-бутанола при активностях 0,05 и 0,1.

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 3

§ 11. Термодинамика растворов электролитов

ВОПРОСЫ

1. Дайте определение понятия «электролит».
2. Почему в растворах электролитов, как правило, наблюдаются более значительные отклонения от идеальности, чем в растворах неэлектролитов?
3. Можно ли экспериментально определить активности отдельных ионов? Почему?
4. Дайте определения понятий «средняя ионная активность» и «средний ионный коэффициент активности».
5. Приведите три способа выражения активности ионов в разных концентрационных шкалах. Как называются соответствующие коэффициенты активности? Как они соотносятся между собой?
6. Как связаны между собой активности ионов, средняя ионная активность и активность электролита?
7. Что такое ионная сила раствора?
8. Сформулируйте правило ионной силы. Каковы границы его применимости? Имеет ли оно теоретическое обоснование?
9. Перечислите исходные положения теории Дебая–Хюккеля.
10. Дайте определения понятий «центральный ион» и «ионная атмосфера».
11. Что такое радиус ионной атмосферы? От каких параметров он зависит?
12. Запишите уравнение первого приближения теории Дебая–Хюккеля для расчета среднего ионного коэффициента активности. Укажите концентрационную границу его применимости.
13. От каких параметров зависит коэффициент A в уравнении первого приближения теории Дебая–Хюккеля?
14. Запишите уравнение второго приближения теории Дебая–Хюккеля. Поясните физический смысл параметра a .
15. Как расширяются концентрационные границы применимости теории Дебая–Хюккеля в рамках уравнения третьего приближения и уравнения Харнеда–Оуэна?

ПРИМЕРЫ

Пример 11-1. Рассчитайте активность электролита a и среднюю ионную активность a_{\pm} в 0,1 m растворе CaCl_2 при 25 °С, если средний ионный коэффициент активности $\gamma_{\pm} = 0,518$.

Решение.

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} = \gamma_{\pm} (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} = \gamma_{\pm} m (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu},$$

где $\nu = \nu_+ + \nu_-$;

$$a_{\pm} = 0,518 \cdot 0,1 \cdot (1^1 \cdot 2^2)^{1/3} = 8,223 \cdot 10^{-2};$$

$$a(\text{CaCl}_2) = (a_{\pm})^{\nu} = 5,56 \cdot 10^{-4}.$$

Ответ. $a_{\pm} = 8,223 \cdot 10^{-2}$; $a(\text{CaCl}_2) = 5,56 \cdot 10^{-4}$.

Пример 11-2. Рассчитайте моляльность раствора Na_2SO_4 , имеющего ионную силу $0,24$ моль \cdot кг $^{-1}$.

Решение.

$$I = 0,5 (m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2),$$

где m_1 и m_2 — моляльности катиона и аниона соли, равные соответственно $m_1 = 2m$ и $m_2 = m$, где m — моляльность раствора Na_2SO_4 . Отсюда

$$0,24 = 0,5(2m \cdot 1^2 + m \cdot 2^2),$$

$$m = 0,08 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Ответ. $m = 0,08$ моль \cdot кг $^{-1}$.

Пример 11-3. Растворимость AgCl в воде при 25°C равна $1,33 \cdot 10^{-5}$ моль \times \times кг $^{-1}$. Рассчитайте а) стандартную энергию Гиббса для реакции $\text{AgCl(тв)} = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$; б) растворимость AgCl в $0,01m$ водном растворе KNO_3 .

Решение. а) Константа равновесия для реакции $\text{AgCl(тв)} = \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ равна

$$K = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Cl}^-) = \gamma_{\pm}^2 \cdot m^2.$$

Ионная сила раствора

$$I = m = 1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Тогда

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,510 \cdot (1,33 \cdot 10^{-5})^{0,5}, \quad \text{откуда} \quad \gamma_{\pm} = 0,996.$$

Следовательно,

$$K = 0,996^2 \cdot (1,33 \cdot 10^{-5})^2 = 1,75 \cdot 10^{-10}.$$

Отсюда

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = +55,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

б) Ионная сила $0,01m$ раствора KNO_3

$$I = m = 0,01 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}.$$

Тогда

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,510 \cdot (0,01)^{0,5}, \quad \text{откуда} \quad \gamma_{\pm} = 0,889.$$

$$m = K^{0,5} / \gamma_{\pm} = (1,75 \cdot 10^{-10})^{0,5} / 0,889 = 1,49 \cdot 10^{-5}.$$

ЗАДАЧИ

11-1. Водный раствор, содержащий $0,225$ моль \cdot кг $^{-1}$ NaOH , замерзает при $-0,667^\circ\text{C}$. Определите кажущуюся степень диссоциации NaOH в этом растворе, если криоскопическая константа воды равна $1,86 \text{ К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

11-2. Осмотическое давление крови составляет 0,811 МПа. Какова должна быть концентрация раствора NaCl, чтобы он был изотоничен с кровью? Примите степень диссоциации NaCl равной 0,950.

11-3. Водные растворы сахарозы и KNO₃ изотоничны при концентрациях 1,00 и 0,60 моль · л⁻¹ соответственно. Найдите кажущуюся степень диссоциации KNO₃ в растворе.

11-4. Выведите выражения для активности NaCl, CaCl₂, CuSO₄ и LaCl₃ через их моляльности m и средние ионные коэффициенты активности γ_{\pm} .

11-5. Средний ионный коэффициент активности 0,1 М водного раствора HCl при 25 °С равен 0,796. Рассчитайте активность HCl в этом растворе.

11-6. Средний ионный коэффициент активности 0,1 М водного раствора H₂SO₄ при 25 °С равен 0,265. Рассчитайте активность H₂SO₄ в растворе.

11-7. Рассчитайте активность электролита a и среднюю ионную активность a_{\pm} в 0,2 m растворе AlCl₃ при 25 °С, если $\gamma_{\pm} = 0,305$.

11-8. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0,10 моль · кг⁻¹ KCl и 0,20 моль · кг⁻¹ CuSO₄.

11-9. Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0,040 моль · кг⁻¹ K₃[Fe(CN)₆], 0,030 моль · кг⁻¹ KCl и 0,050 моль · кг⁻¹ NaBr.

11-10. Рассчитайте моляльность раствора Al(NO₃)₃, имеющего ионную силу 0,30 моль · кг⁻¹.

11-11. Раствор NaNO₃ имеет ионную силу 0,30 моль · кг⁻¹. Чему равна моляльность раствора Al₂(SO₄)₃, имеющего такую же ионную силу?

11-12. Чему равна моляльность раствора Na₃PO₄, имеющего такую же ионную силу, как 0,36 m раствор KCl?

11-13. Рассчитайте массу Ca(NO₃)₂, которую нужно добавить к 0,150 m раствору KNO₃, содержащему 500 г воды, чтобы увеличить его ионную силу до 0,250 моль · кг⁻¹.

11-14. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов K⁺, Al³⁺ и SO₄²⁻ в 1,0 · 10⁻³ М растворе KAl(SO₄)₂ при 25 °С.

11-15. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов Ca²⁺, Cl⁻ и средний ионный коэффициент активности в 0,002 моль · л⁻¹ растворе CaCl₂ при 25 °С.

11-16. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте коэффициенты активности ионов Ca²⁺, SO₄²⁻ и средний ионный коэффициент активности в 0,001 моль · л⁻¹ растворе CaSO₄ при 25 °С.

11-17. Константа диссоциации уксусной кислоты при 25 °С равна 1,75 · 10⁻⁵ моль · л⁻¹. Используя первое приближение теории Дебая–Хюккеля, рассчитайте степень диссоциации кислоты, если ее моляльность равна 0,100 моль · кг⁻¹.

11-18. Средний ионный коэффициент активности в 0,500 моль · кг⁻¹ водном растворе LaCl₃ при 25 °С равен 0,303. Какова ошибка в определении этой величины по первому приближению теории Дебая–Хюккеля?

11-19. Растворимость Ag_2CrO_4 в воде при 25°C равна $8,00 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$, а в $0,04$ моль \cdot л $^{-1}$ растворе NaNO_3 $8,84 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$. Рассчитайте средний ионный коэффициент активности Ag_2CrO_4 в $0,04$ моль \cdot л $^{-1}$ растворе NaNO_3 .

11-20. Растворимость AgCl в воде при 25°C равна $1,33 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$. Рассчитайте растворимость AgCl в $0,1$ моль \cdot кг $^{-1}$ водном растворе KCl , в котором $\gamma_{\pm} = 0,770$.

11-21. Рассчитайте величину дебаевского радиуса в водных растворах KCl с концентрациями $0,0001$ М, $0,001$ М и $0,01$ М при 25°C . Диэлектрическая проницаемость воды при 25°C равна $78,25$.

11-22. С помощью компьютерной программы-графопостроителя постройте зависимости $\lg \gamma_{\pm}$ от \sqrt{I} для NaCl по уравнениям первого приближения теории Дебая–Хюккеля, Гюнтельберга и Дэвиса. Сравните полученные графики с приведенными на рис. 11.1 (см. ч. 1, § 11). Прокомментируйте полученные результаты.

§ 12. Электропроводность растворов электролитов

ВОПРОСЫ

1. Дайте определение понятия «удельная электропроводность» раствора электролита. От каких параметров она зависит? Какова ее размерность?

2. Как удельная электропроводность растворов электролитов зависит от концентрации? Почему на этой зависимости наблюдается максимум?

3. Дайте определения понятий «молярная электропроводность» и «эквивалентная электропроводность». Каковы размерности этих величин? Как они связаны с удельной электропроводностью?

4. Как эквивалентная электропроводность зависит от концентрации (разведения)? Что такое предельная эквивалентная электропроводность?

5. Как связаны между собой эквивалентная электропроводность и предельная эквивалентная электропроводность в разбавленных растворах слабых электролитов?

6. Сформулируйте закон Кольрауша (закон квадратного корня). Для каких электролитов и в какой области концентраций он выполняется? Имеет ли он теоретическое обоснование?

7. Какую величину называют подвижностью иона? Какова ее размерность?

8. Сформулируйте закон Кольрауша о независимой миграции ионов. Каков его физический смысл?

9. Дайте определение понятия «число переноса» иона. Какова его размерность? Как оно связано с подвижностью ионов в растворе?

10. Чем объясняют аномально высокие подвижности ионов H^+ и OH^- в водных растворах?

11. Что такое «стоксов радиус» иона? Как он соотносится с кристаллографическим радиусом?

12. Как эквивалентная электропроводность зависит от температуры? Чем обусловлена эта зависимость?

13. Сформулируйте правило Вальдена–Писаржевского и укажите условия его применимости.

14. Дайте определения понятий «релаксационный» и «электрофоретический» эффекты. В чем причины их возникновения?

15. В чем состоит эффект Вина и эффект Дебая–Фалькенхагена? Каковы причины их возникновения?

ПРИМЕРЫ

Пример 12-1. Удельная электропроводность 0,135 М раствора пропионовой кислоты $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ равна $4,79 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора, константу диссоциации кислоты и рН раствора, если предельные подвижности ионов H^+ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ равны 349,8 и 37,2 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

Решение.

$$\lambda^0 = 349,8 + 37,2 = 387,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\lambda = \frac{\kappa}{c} \cdot 1000 = \frac{4,79 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}}{0,135 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}} \cdot 1000 = 3,55 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\alpha = \lambda / \lambda^0 = 3,55 / 387,0 = 0,009.$$

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{0,009^2 \cdot 0,135}{1 - 0,009} = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{)}.$$

$$[\text{H}^+] = \alpha \cdot c = 1,24 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 2,91.$$

Ответ. $\lambda = 3,55 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$; $\alpha = 0,009$; $K = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1}\text{)}$; $\text{pH} = 2,91$.

Пример 12-2. Удельная электропроводность 5%-го раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ при 18 °С равна 4,38 $\text{См} \cdot \text{м}^{-1}$, а его плотность — 1,038 $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора и кажущуюся степень диссоциации соли в растворе. Подвижности ионов Mg^{2+} и NO_3^- при 18 °С равны соответственно 44,6 и 62,6 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$.

Решение.

$$c = \omega \cdot \frac{\rho}{M_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2}} = 0,05 \cdot \frac{1,038 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}}{148 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}} \cdot 1000 \text{ см}^3 \cdot \text{л}^{-1} =$$

$$= 0,35 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} = 0,70 \text{ г-экв} \cdot \text{л}^{-1}.$$

$$\lambda = \frac{\kappa}{c \cdot 1000} = \frac{4,38}{0,70 \cdot 1000} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1} = 62,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}.$$

$$\lambda^0 = 44,6 + 62,6 = 107,2 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}.$$

$$\alpha = \lambda / \lambda^0 = 62,5 / 107,2 = 0,583.$$

Ответ. $\lambda = 62,5 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$, $\alpha = 0,583$.

Пример 12-3. Удельная электропроводность насыщенного раствора BaCO_3 в воде при 18 °С равна $25,475 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Удельная электропроводность воды $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Подвижности ионов Ba^{2+} и CO_3^{2-} при 18 °С равны соответственно 55 и 66 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$. Рассчитайте растворимость BaCO_3 в воде при 18 °С в $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$, считая соль полностью диссоциированной, а подвижности ионов равными подвижностям при бесконечном разведении.

Решение.

$$\kappa(\text{BaCO}_3) = \kappa(\text{p-ра}) - \kappa(\text{H}_2\text{O}) = 25,475 \cdot 10^{-4} - 4,5 \cdot 10^{-5} = 25,025 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

$$\lambda^0(\text{BaCO}_3) = \lambda^0(\text{Ba}^{2+}) + \lambda^0(\text{CO}_3^{2-}) = 55 + 66 = 121 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1} = 1,21 \cdot 10^{-2} \text{ См} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}.$$

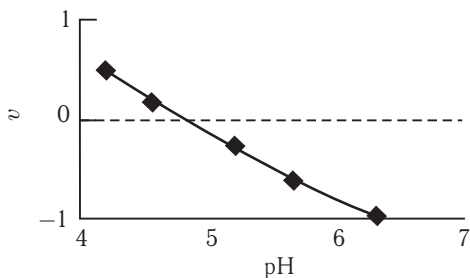
$$c = \kappa / \lambda^0 = 0,206 \text{ г-экв} \cdot \text{м}^{-3} = 2,06 \cdot 10^{-4} \text{ г-экв} \cdot \text{л}^{-1} = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Ответ. $c = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Пример 12-4. Ниже приведены результаты измерения скорости движения молекул бычьего сывороточного альбумина (БСА) в электрическом поле при различных значениях pH раствора (отрицательные значения скорости соответствуют изменению направления движения частиц под действием поля). Используя эти данные, определите изоэлектрическую точку БСА.

pH	4,20	4,56	5,20	5,65	6,30
v , мкм · с ⁻¹	0,50	0,18	-0,25	-0,60	-0,95

Решение. Электрическое поле не влияет на движение нейтральных частиц. Изменение скорости движения молекул БСА при изменении кислотности раствора свидетельствует о том, что в растворе образуются ионные формы БСА. *Изоэлектрической точке* отвечает нулевой суммарный заряд белка, поэтому для определения этой точки надо найти значение pH, при котором скорость v равна нулю. Строим график зависимости $v = f(\text{pH})$ и находим $\text{pH}(v = 0) = 4,8$.



ЗАДАЧИ

12-1. Рассчитайте удельную электропроводность абсолютно чистой воды при 25 °С. Ионное произведение воды при 25 °С равно $1,00 \cdot 10^{-14}$.

12-2. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов KCl, KNO₃ и AgNO₃ при 25 °С равна соответственно 149,9, 145,0 и 133,4 См · см² · моль⁻¹. Какова эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора AgCl при 25 °С?

12-3. Эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленных растворов соляной кислоты, хлорида натрия и ацетата натрия при 25 °С равна

соответственно 425,0, 128,1 и 91,0 $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Какова эквивалентная электропроводность бесконечно разбавленного раствора уксусной кислоты при 25 °С?

12-4. Удельная электропроводность 4%-го водного раствора H_2SO_4 при 18 °С равна $0,168 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, плотность раствора — $1,026 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора.

12-5. Удельная электропроводность насыщенного раствора AgCl в воде при 25 °С равна $2,28 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а удельная электропроводность воды $1,16 \times 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Рассчитайте растворимость AgCl в воде (в $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) при 25 °С.

12-6. Какую долю общего тока переносит ион Li^+ в водном растворе LiBr при 25 °С?

12-7. Рассчитайте число переноса H^+ в растворе HCl с концентрацией $1 \times 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Каково будет число переноса H^+ , если к этому раствору добавить NaCl до его концентрации $1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$?

12-8. Рассчитайте скорость движения иона Rb^+ в водном растворе при 25 °С, если разность потенциалов 35 В приложена к электродам, находящимся на расстоянии 0,8 см друг от друга.

12-9. Рассчитайте скорость движения иона Na^+ в водном растворе при 25 °С, если разность потенциалов 10 В приложена к электродам, находящимся на расстоянии 1 см друг от друга. Сколько времени понадобится иону, чтобы пройти расстояние от одного электрода до другого?

12-10. Удельная электропроводность водного раствора KI равна $89,00 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, а раствора KCl той же концентрации — $186,53 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Удельная электропроводность раствора, содержащего обе соли, равна $98,45 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$. Рассчитайте долю KCl в растворе.

12-11. Эквивалентная электропроводность водного раствора сильного электролита при 25 °С равна $109,9 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при концентрации $6,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $106,1 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при концентрации $1,5 \times 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Какова эквивалентная электропроводность раствора при бесконечном разбавлении?

12-12. Эквивалентная электропроводность водного раствора слабой одноосновной кислоты при 25 °С равна $16,0 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при концентрации $1,0 \times 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $48,4 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ при концентрации $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Рассчитайте эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разбавлении и константу диссоциации кислоты.

12-13. Рассчитайте радиус иона $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ по закону Стокса из его предельной подвижности в водном растворе при 25 °С. Вязкость воды при 25 °С равна $8,91 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Оцените предельную подвижность этого иона в глицерине, вязкость которого равна $1,49 \text{ Па} \cdot \text{с}$.

12-14. Оцените предельную подвижность иона K^+ в формамиде и метилацетате, если вязкость формамида в 3,7 раз больше, а вязкость метилацетата в 2,6 раз меньше, чем вязкость воды.

12-15. Рассчитайте удельную электропроводность $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ водного раствора NaCl при 25 °С, считая, что подвижности ионов при этой концентрации

равны их предельным подвижностям. Через слой раствора длиной 1 см, заключенный между электродами площадью 1 см^2 , пропускают ток силой 1 мА. Какое расстояние пройдут ионы Na^+ и Cl^- за 10 мин?

12-16. Рассчитайте эффективные радиусы ионов H^+ и OH^- из их предельных подвижностей при 25°C , используя закон Стокса. Вязкость воды при 25°C равна $8,91 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Прокомментируйте полученные значения.

12-17. Рассчитайте эффективный радиус иона Li^+ при 25°C из его предельной подвижности, используя закон Стокса. Рассчитайте приблизительное число молекул воды, входящих в гидратную оболочку иона Li^+ . Кристаллографический радиус иона Li^+ равен 60 пм. Вязкость воды при 25°C равна $8,91 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$. Собственный объем молекулы воды оцените из параметров уравнения Ван-дер-Ваальса.

12-18. Константа диссоциации гидроксида аммония $1,79 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Рассчитайте концентрацию NH_4OH , при которой степень диссоциации равна 0,01, и эквивалентную электропроводность раствора при этой концентрации.

12-19. Эквивалентная электропроводность $1,59 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ раствора уксусной кислоты при 25°C равна $12,77 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте константу диссоциации кислоты и pH раствора.

12-20. Константа диссоциации масляной кислоты $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ равна $1,74 \cdot 10^{-5}$. Эквивалентная электропроводность раствора при разведении $1024 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ равна $41,3 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте степень диссоциации кислоты и концентрацию ионов водорода в этом растворе, а также эквивалентную электропроводность раствора при бесконечном разведении.

12-21. Эквивалентная электропроводность раствора гидроксида этиламмония $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{OH}$ при бесконечном разведении равна $232,6 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте константу диссоциации гидроксида этиламмония, эквивалентную электропроводность раствора, степень диссоциации и концентрацию ионов гидроксида в растворе при разведении $16 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, если удельная электропроводность раствора при данном разведении равна $1,312 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

12-22. С помощью закона Кольрауша найдите предельную эквивалентную электропроводность NaOH , используя следующие данные по зависимости эквивалентной электропроводности NaOH от концентрации при 25°C . Сравните полученную величину с рассчитанной из предельных подвижностей ионов.

$c, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$\lambda, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$
0,001	244,5
0,010	238,0
0,050	227,6
0,100	221,2
0,200	213,0

12-23. Определите константу диссоциации уксусной кислоты по приведенным данным по зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации при 25°C . Предельную эквивалентную электропроводность уксусной

кислоты найдите из предельных подвижностей ионов, так как определение ее экстраполяцией очень неточно.

c , моль \cdot л $^{-1}$	λ , Ом $^{-1} \cdot$ см $^2 \cdot$ г-экв $^{-1}$
$2,801 \cdot 10^{-5}$	210,38
$1,114 \cdot 10^{-4}$	127,75
$2,184 \cdot 10^{-4}$	96,493
$1,028 \cdot 10^{-3}$	48,146
$2,414 \cdot 10^{-3}$	32,217
$5,912 \cdot 10^{-3}$	20,962
0,0200	11,566
0,0500	7,358
0,1000	5,201
0,2000	3,651

12-24. С помощью уравнения Аррениуса найдите энергию активации электропроводности катиона Na^+ в водном растворе, используя следующие данные по зависимости предельной подвижности катиона от температуры:

t , °C	18	25	45	55
$\lambda^0(\text{Na}^+)$, Ом $^{-1} \cdot$ см $^2 \cdot$ г-экв $^{-1}$	42,8	50,1	73,7	86,9

§ 13. Электрохимические цепи

ВОПРОСЫ

1. Сформулируйте правила схематической записи электродов и цепей.
2. Какая цепь называется правильно разомкнутой? Приведите пример такой цепи, запишите ее схему.
3. Дайте определения понятий «цепь с переносом» и «цепь без переноса». Приведите примеры таких цепей.
4. Что такое диффузионный потенциал? В чем причина его возникновения? Как его устраняют?
5. Дайте определение понятия «ЭДС цепи». Как ее измеряют? Как связана ЭДС цепи с энергией Гиббса протекающей в ней реакции?
6. Сформулируйте условия электрохимического равновесия на границе электрод–раствор.
7. Что такое гальвани-потенциал? Можно ли его экспериментально измерить или теоретически рассчитать? Почему?
8. Запишите уравнение Нернста для электродного потенциала. Что такое стандартный электродный потенциал? Как его измеряют? Можно ли его рассчитать?
9. Сформулируйте правило Лютера. Приведите пример его использования.
10. Приведите примеры электродов первого и второго рода. Запишите их схемы, протекающие реакции и выражения для электродных потенциалов.

11. Какие цепи называют концентрационными? Приведите примеры таких цепей. Запишите уравнения для их ЭДС.

12. Какие электроды можно использовать для определения рН раствора? Приведите пример такого электрода, запишите электродную реакцию и уравнение, связывающее потенциал электрода с рН раствора.

13. Что такое стеклянный электрод? Запишите уравнение, связывающее потенциал электрода с рН раствора. Почему стеклянный электрод необходимо калибровать?

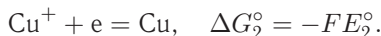
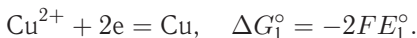
14. Как связана константа равновесия потенциалоопределяющей реакции со стандартным значением ЭДС?

15. Как определить $\Delta_r G$, $\Delta_r S$ и $\Delta_r H$ химической реакции с помощью измерения ЭДС? Запишите соответствующие формулы для расчета.

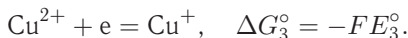
ПРИМЕРЫ

Пример 13-1. Рассчитайте стандартный электродный потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ по данным табл. П-12 (приложение III) для медных электродов, на которых происходят реакции восстановления $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}$ и $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$.

Решение.

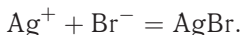


Вычитая из первого уравнения второе, получаем:



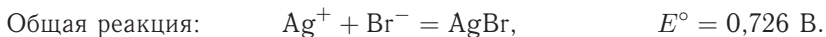
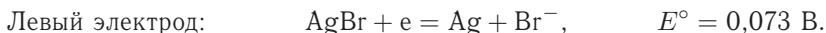
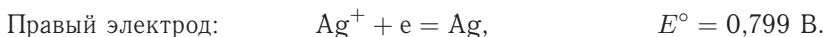
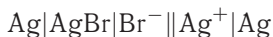
Так как $\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ$, то $E_3^\circ = 2E_1^\circ - E_2^\circ = 2 \cdot 0,337 - 0,521 = +0,153$ В.

Пример 13-2. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает реакция



Рассчитайте стандартную ЭДС элемента при 25 °С, ΔG° , константу равновесия реакции и растворимость AgBr в воде.

Решение.



$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -(96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1})(0,726 \text{ В}) = -70,05 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{70050}{8,314 \cdot 298,15}\right) = 1,87 \cdot 10^{12},$$

$$\frac{1}{K} = a(\text{Ag}^+) \cdot a(\text{Br}^-) = m(\text{Ag}^+) \cdot m(\text{Br}^-) \cdot (\gamma_{\pm})^2 = m^2 \cdot (\gamma_{\pm})^2.$$

Отсюда, полагая $\gamma_{\pm} = 1$, получаем $m = 7,31 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Пример 13-3. ΔH реакции $\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{PbCl}_2 + 2\text{Hg}$, протекающей в гальваническом элементе, равна $-94,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 298,2 К. ЭДС этого

элемента возрастает на $1,45 \cdot 10^{-4}$ В при повышении температуры на 1 К. Рассчитайте ЭДС элемента и ΔS при 298,2 К.

Решение.

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = 2 \cdot 96485 \cdot 1,45 \cdot 10^{-4} = 28,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

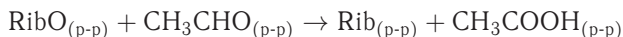
$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -nFE$, откуда

$$E = \frac{T\Delta S - \Delta H}{nF} = \frac{298,2 \cdot 28 - (-94200)}{2 \cdot 96485} = 0,531 \text{ В}.$$

Ответ. $\Delta S = 28,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; $E = 0,531 \text{ В}$.

Пример 13-4. Стандартные электродные потенциалы пар RibO/Rib (окисленная и восстановленная формы рибофлавина) и $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CHO}$ (уксусная кислота–ацетальдегид) при 25 °С равны $-0,21$ и $-0,60$ В соответственно. Рассчитайте константу равновесия реакции восстановления рибофлавина ацетальдегидом при температуре 25 °С в нейтральном растворе. Как отразится на величине ЭДС соответствующего гальванического элемента изменение кислотности раствора?

Решение. Реакцию восстановления



можно представить в виде суммы двух полуреакций:



Зная стандартную ЭДС, можно рассчитать константу равновесия:

$$K = \exp \left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right) = \exp \left(\frac{nFE^\circ}{RT} \right) = \exp \left(\frac{2 \cdot 96485 \cdot 0,39}{8,314 \cdot 298} \right) = 1,55 \cdot 10^{13}.$$

Изменение кислотности среды не влияет на величину электродвижущей силы гальванического элемента, так как в суммарной потенциалообразующей реакции ионы водорода не участвуют.

ЗАДАЧИ

13-1. Рассчитайте стандартный электродный потенциал электрода Fe^{3+}/Fe по данным табл. П-12 для электродов Fe^{2+}/Fe и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

13-2. Рассчитайте произведение растворимости и растворимость AgCl в воде при 25 °С по данным о стандартных электродных потенциалах (табл. П-12).

13-3. Рассчитайте произведение растворимости и растворимость Hg_2Cl_2 в воде при 25 °С по данным о стандартных электродных потенциалах (табл. П-12).

13-4. Произведение растворимости $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ в воде при 25 °С равно $1,1 \cdot 10^{-37}$. Рассчитайте ЭДС элемента $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{HCl}(\text{pH} = 0)||\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2(\text{насыщ. p-p})||\text{Cu}$ при 25 °С.

13-5. Рассчитайте константу равновесия реакции диспропорционирования $2\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}$ при 25°C по данным о стандартных электродных потенциалах (табл. П-12).

13-6. Рассчитайте константу равновесия реакции $\text{ZnSO}_4 + \text{Cd} = \text{CdSO}_4 + \text{Zn}$ при 25°C по данным о стандартных электродных потенциалах (табл. П-12).

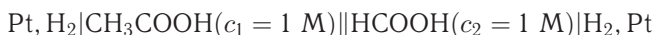
13-7. Три гальванических элемента при 25°C имеют стандартную ЭДС 0,01, 0,1 и 1,0 В соответственно. Рассчитайте константы равновесия реакций, протекающих в этих элементах, если количество электронов для каждой реакции $n = 1$.

13-8. ЭДС элемента $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{HCl}|\text{AgCl}|\text{Ag}$ при 25°C равна 0,322 В. Чему равен рН раствора HCl ?

13-9. ЭДС элемента $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{HCl}|\text{Q} \cdot \text{QH}_2|\text{Pt}$ ($\text{Q} \cdot \text{QH}_2$ — хингидрон) равна +0,190 В. Чему равен рН раствора HCl ? Стандартный потенциал хингидронного электрода равен $E^\circ = +0,6994$ В.

13-10. При измерении рН раствора с помощью стандартного водородного электрода необходимо поддерживать давление водорода постоянным. На сколько можно изменить давление водорода при 25°C , чтобы ошибка определения не превысила 0,01 единицы рН?

13-11. Рассчитайте ЭДС элемента



при 25°C , если константы диссоциации уксусной и муравьиной кислот равны $K_1 = 1,75 \cdot 10^{-5}$ и $K_2 = 1,77 \cdot 10^{-4}$ соответственно. Считайте коэффициенты активности равными единице.

13-12. Рассчитайте потенциал водородного электрода в чистой воде при 25°C .

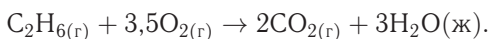
13-13. С помощью первого приближения теории Дебая–Хюккеля оцените потенциал водородного электрода при давлении водорода 2 атм и концентрации HCl $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$. Летучесть считать равной давлению.

13-14. С помощью первого приближения теории Дебая–Хюккеля рассчитайте, как изменится потенциал водородного электрода, находящегося при 25°C в растворе HBr , если концентрацию HBr увеличить от $1 \cdot 10^{-2}$ до $2 \cdot 10^{-2}$ моль \times \times кг $^{-1}$, а давление водорода от 1 до 2 атм.

13-15. С помощью первого приближения теории Дебая–Хюккеля рассчитайте ЭДС элемента $\text{Zn}|\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0,01 моль \cdot кг $^{-1}$)|| KCl (0,04 моль \cdot кг $^{-1}$)| $\text{AgCl}(\text{тв})|\text{Ag}$ при 25°C .

13-16. При 25°C , концентрации HCl 0,50 моль \cdot кг $^{-1}$ и давлении H_2 1 атм ЭДС элемента $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{HCl}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Hg}$ равна 0,318 В. Чему равен средний ионный коэффициент активности HCl ?

13-17. Рассчитайте стандартную ЭДС топливного элемента, в котором протекает реакция



Необходимые термодинамические данные возьмите в приложении III.

13-18. Водородно-кислородный топливный элемент работает при 25 °С и давлениях кислорода и водорода, равных 3 бар. Чему равна ЭДС элемента, если считать газы идеальными?

13-19. ЭДС элемента, в котором обратимо протекает реакция $0,5\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Ag} = \text{AgCl} + \text{Hg}$, равна 0,456 В при 298 К и 0,439 В при 293 К. Рассчитайте ΔG , ΔH и ΔS реакции.

13-20. Вычислите тепловой эффект реакции $\text{Zn} + 2\text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$, протекающей в гальваническом элементе при 273 К. ЭДС этого элемента равна $E = 1,015$ В, температурный коэффициент ЭДС равен $-4,02 \cdot 10^{-4} \text{ В} \cdot \text{К}^{-1}$.

13-21. В гальваническом элементе при температуре 298 К обратимо протекает реакция $\text{Cd} + 2\text{AgCl} = \text{CdCl}_2 + 2\text{Ag}$. Рассчитайте энтропию реакции, если стандартная ЭДС элемента $E^\circ = 0,6753$ В, а стандартные энтальпии образования CdCl_2 и AgCl равны $-389,7$ и $-126,9$ кДж \cdot моль $^{-1}$ соответственно.

13-22. Стандартная ЭДС элемента $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{HBr}|\text{AgBr}|\text{Ag}$ в широком интервале температур описывается уравнением $E^\circ() = 0,07131 - 4,99 \cdot 10^{-4}(T - 298) - 3,45 \cdot 10^{-6}(T - 298)^2$. Рассчитайте ΔG° , ΔH° и ΔS° протекающей в элементе реакции при 25 °С.

13-23. В гальваническом элементе обратимо протекает реакция $\text{CuSO}_4 + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$. Рассчитайте ΔH и ΔS реакции, если ЭДС элемента равна 1,0960 В при 273 К и 1,0961 В при 276 К.

13-24. В элементе Вестона протекает реакция $\text{Cd} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 = \text{Cd}^{2+} + 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$. Рассчитайте ЭДС этого элемента при 303 К, если ΔH и ΔS протекающей в нем реакции равны $-198,8$ кДж \cdot моль $^{-1}$ и $-7,8$ Дж \cdot моль $^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ соответственно.

13-25. ΔH реакции $\text{Pb} + 2\text{AgCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{Ag}$, протекающей в гальваническом элементе, равна $-105,1$ кДж \cdot моль $^{-1}$. ЭДС этого элемента равна 0,4901 В при 298,2 К. Рассчитайте ЭДС элемента при 293,2 К.

13-26. ЭДС гальванического элемента ($\text{Q} \cdot \text{QH}_2$ — хингидрон)



равна 4,2 мВ при 25 °С. Когда исходный буфер заменили на другой, изменилась полярность электродов в элементе и значение ЭДС: $E = -21,75$ мВ. Рассчитайте рН обоих буферных растворов.

13-27. Предложите возможные варианты электрохимических ячеек для определения энергий Гиббса реакций в растворах:

- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{НАД}^+ = \text{CH}_3\text{CHO} + \text{НАДН} + \text{H}^+$;
- $(\text{L-малат})^{2-} + \text{НАД}^+ = (\text{Оксалоацетат})^{2-} + \text{НАДН} + \text{H}^+$;
- $(\text{Глицеральдегид-3-фосфат})^{2-} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{НАД}^+ = 1,3\text{-дифосфоглицериновая кислота}^{4-} + \text{НАДН} + \text{H}^+$.

13-28. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса реакции $\Delta_r G^{\circ'}$ (штрихом отмечают биохимическое стандартное состояние)

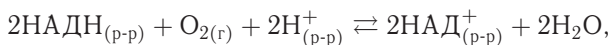


если известны стандартные электродные потенциалы полуэлементов:

$$E^{\circ}(\text{CH}_3\text{COCO}_2^-, \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2^-) = -0,17 \text{ В},$$

$$E^{\circ}(\text{НАДН}, \text{НАД}^+, \text{H}^+) = -0,32 \text{ В}.$$

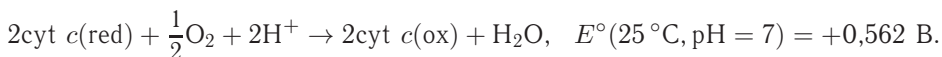
13-29. Рассчитайте константу равновесия реакции



если при 25 °С и рН 7 стандартные электродные потенциалы полуэлементов равны:

$$E^{\circ}(\text{НАДН}, \text{НАД}^+, \text{H}^+) = -0,32 \text{ В}, \quad E^{\circ}(\text{O}_2, \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}) = +0,82 \text{ В}.$$

13-30. Ферментативная дыхательная цепь заканчивается цитохромоксидазой, которая переносит электроны на активированный кислород. Суммарная реакция может быть представлена в следующем виде:



Рассчитайте стандартную энергию Гиббса этой реакции. В каком направлении пойдет реакция при изменении кислотности раствора до а) рН = 4, б) рН = 9?

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 4

§ 14. Основные понятия и постулаты статистической термодинамики

ВОПРОСЫ

1. Сформулируйте основную идею статистической термодинамики.
2. Приведите примеры дискретных и непрерывных распределений.
3. Дайте определение следующих понятий статистической механики: фазовое пространство, фазовый объем, фазовая траектория.
4. Какие существуют способы статистического усреднения микроскопических свойств термодинамической системы?
5. Что такое статистический ансамбль и в чем смысл его использования?
6. Каков физический смысл функции распределения в фазовом пространстве?
7. Каков физический смысл теоремы Лиувилля о функции распределения?
8. Какие вы знаете типы ансамблей? Какими макроскопическими переменными они описываются?
9. Почему разные типы ансамблей при расчете термодинамических свойств дают одни и те же результаты?
10. Сформулируйте основные постулаты (не менее трех) статистической термодинамики.
11. Чем отличаются друг от друга распределения Максвелла по проекции скорости и по абсолютному значению скорости?
12. Что такое термодинамическая вероятность? Чем она отличается от статистической вероятности?
13. Можно ли считать распределение Максвелла частным случаем распределения Больцмана?
14. Приведите не менее двух отличий квантовой статистической термодинамики от классической.

ПРИМЕРЫ

Пример 14-1. Рассчитайте фазовый объем и определите, как зависит от энергии плотность энергетических состояний для следующих систем: а) одномерного гармонического осциллятора с единичной массой и частотой (гамильтониан $H(p, q) = \frac{p^2}{2} + \frac{q^2}{2}$); б) одной молекулы идеального газа с массой m , движущейся в объеме V ; гамильтониан системы: $H(p, q) = \sum_{i=x,y,z} \frac{p_i^2}{2m}$; в) идеального газа, состоящего из N молекул, движущихся в объеме V .

Решение. а) Для одномерного гармонического осциллятора энергетическая поверхность представляет собой окружность радиуса $(2E)^{1/2}$:

$$\begin{aligned} H(p, q) &= E, \\ p^2 + q^2 &= 2E. \end{aligned}$$

Фазовый объем равен площади круга, ограниченного этой окружностью. Интеграл (14.3) (ч. 1, § 14) легко берется в полярных координатах $p = r \cos \varphi$, $q = r \sin \varphi$:

$$\Gamma(E) = \iint_{p^2 + q^2 \leq 2E} dp dq = \int_0^{\sqrt{2E}} r dr \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi E.$$

В этих же координатах находим плотность энергетических состояний:

$$g(E) = \iint \delta(E - H(p, q)) dp dq = \int_0^\infty \delta(E - r^2) r dr \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi (2E)^{1/2}.$$

Это длина окружности радиуса $(2E)^{1/2}$, играющей роль энергетической поверхности.

б) В данном случае фазовое пространство имеет 6 измерений. В импульсном пространстве энергетическая поверхность — это поверхность трехмерного шара радиуса $(2mE)^{1/2}$:

$$\begin{aligned} H(p, q) &= E, \\ p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 &= 2mE. \end{aligned}$$

Фазовый объем рассчитывается путем разделения импульсных и пространственных координат. Интеграл по пространству импульсов равен объему шара:

$$\Gamma(E) = \iint_{H(p, q) \leq E} d^3 p d^3 q = \int_{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 \leq 2mE} d^3 p \int_V d^3 q = \frac{4}{3} \pi (2mE)^{3/2} V.$$

Плотность энергетических состояний равна поверхности этого шара и пропорциональна E :

$$g(E) = \iint \delta(E - H(p, q)) d^3 p d^3 q = 4\pi \int_0^\infty \delta\left(E - \frac{p^2}{2m}\right) p^2 dp \int_V d^3 q = 4\pi (2mE) V.$$

в) Расчет совершенно аналогичен предыдущему с той разницей, что интеграл по импульсам даст объем $3N$ -мерного шара радиусом $(2mE)^{1/2}$:

$$\Gamma(E) = \iint_{H(p, q) \leq E} d^{3N} p d^{3N} q = \int_{\substack{3N \\ i=1}} d^{3N} p \int_V d^{3N} q = c(N) (2mE)^{3N/2} V^N,$$

где коэффициент $c(N)$ зависит только от размерности шара. При большом числе частиц зависимость плотности энергетических состояний от энергии

практически такая же, как и у фазового объема:

$$g(E) \sim E^{\frac{3N-1}{2}} \approx E^{\frac{3N}{2}} \sim \Gamma(E).$$

Пример 14-2. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 300 см^{-1} . Какова вероятность того, что молекула будет находиться на верхнем уровне при 250°C ?

Решение. Применим распределение Больцмана; для перевода спектроскопической единицы энергии см^{-1} в Дж используем множитель hc ($h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$, $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$): $300 \text{ см}^{-1} = 300 \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \times 10^{10} = 5,97 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}$.

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{5,97 \cdot 10^{-21}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 523}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{5,97 \cdot 10^{-21}}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 523}\right)} = 0,304.$$

Ответ. 0,304.

Пример 14-3. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 или на одном из трех уровней с энергией E . При какой температуре а) все молекулы будут находиться на нижнем уровне, б) число молекул на нижнем уровне будет равно числу молекул на верхних уровнях, в) число молекул на нижнем уровне будет в три раза меньше, чем число молекул на верхних уровнях?

Решение. Для расчета числа молекул на нижнем уровне воспользуемся распределением Больцмана (14.27) (см. ч. 1, § 14):

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 + 3 \exp(-E/kT)}.$$

а) $N_0/N = 1$; $\exp(-E/kT) = 0$; $T = 0$. При понижении температуры молекулы накапливаются на нижнем уровне.

б) $N_0/N = 1/2$; $\exp(-E/kT) = 1/3$; $T = E/[k \ln(3)]$.

в) $N_0/N = 1/4$; $\exp(-E/kT) = 1$; $T = \infty$. При высоких температурах молекулы равномерно распределены по уровням энергии, так как все больцмановские множители почти одинаковы и равны 1.

Ответ. а) $T = 0$; б) $T = E/[k \ln(3)]$; в) $T = \infty$.

Пример 14-4. В некоторой молекуле есть три электронных уровня энергии: 0, 1500 см^{-1} и 2800 см^{-1} . Нижний уровень не вырожден, средний — трехкратно вырожден, высший — пятикратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы (в см^{-1}) и заселенность нижнего уровня при температуре 1900 К . Значение постоянной $hc/k = 1,44 \text{ см} \cdot \text{К}$.

Решение. Используя распределение Больцмана, рассчитаем заселенности электронных уровней, т. е. относительные количества молекул на этих уровнях:

$$\begin{aligned} \frac{N_0}{N} &= \frac{1}{1 + 3 \exp\left(-\frac{hcE_1}{kT}\right) + 5 \exp\left(-\frac{hcE_2}{kT}\right)} = \\ &= \frac{1}{1 + 3 \exp\left(-\frac{1,44 \cdot 1500}{1900}\right) + 5 \exp\left(-\frac{1,44 \cdot 2800}{1900}\right)} = \frac{1}{2,56} = 0,390 \end{aligned}$$

(множитель hc использован для перевода см^{-1} в Дж),

$$\frac{N_1}{N} = \frac{3 \exp\left(-\frac{hcE_1}{kT}\right)}{1 + 3 \exp\left(-\frac{hcE_1}{kT}\right) + 5 \exp\left(-\frac{hcE_2}{kT}\right)} = \frac{3 \exp\left(-\frac{1,44 \cdot 1500}{1900}\right)}{2,56} = 0,376,$$

$$\frac{N_2}{N} = \frac{5 \exp\left(-\frac{hcE_2}{kT}\right)}{1 + 3 \exp\left(-\frac{hcE_1}{kT}\right) + 5 \exp\left(-\frac{hcE_2}{kT}\right)} = \frac{5 \exp\left(-\frac{1,44 \cdot 2800}{1900}\right)}{2,56} = 0,234.$$

Среднюю электронную энергию можно найти, сложив энергии отдельных уровней, умноженные на заселенности этих уровней:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=0}^2 E_i \frac{N_i}{N} = 0 + 1500 \cdot 0,376 + 2800 \cdot 0,234 = 1219 \text{ см}^{-1}.$$

Ответ. 1219 см^{-1} ; 39,0%.

Пример 14-5. При нагревании любой термодинамической системы заселенность одних уровней увеличивается, а других уменьшается. Используя закон распределения Больцмана, определите, какова должна быть энергия уровня, чтобы его заселенность увеличивалась с ростом температуры.

Решение. Заселенность — доля молекул, находящихся на определенном энергетическом уровне. По условию, производная от этой величины по температуре должна быть положительна:

$$\frac{d(N_i/N)}{dT} > 0.$$

В данном случае оказывается удобнее считать производную не самой заселенности, а ее логарифма (если функция возрастающая, то ее логарифм тоже возрастает). Из распределения (14.26) (ч. 1, § 14) следует:

$$\ln\left(\frac{N_i}{N}\right) = -\frac{E_i}{kT} - \ln \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right),$$

$$\frac{d \ln(N_i/N)}{dT} = \frac{E_i}{kT^2} - \frac{1}{kT^2} \frac{\sum_i E_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} = \frac{E_i - \langle E \rangle}{kT^2} > 0.$$

Во второй строчке мы использовали определение средней энергии (14.28) (ч. 1, § 14). Таким образом, заселенность возрастает с ростом температуры для всех уровней, превышающих среднюю энергию системы.

Ответ. $E_i > \langle E \rangle$.

ЗАДАЧИ

14-1. Функция распределения по энергии имеет вид $\rho(E) = CE^n \exp(-aE)$, $0 \leq E < \infty$, n и a — параметры распределения. Найдите нормировочную постоянную C и среднюю энергию.

14-2. Найдите наиболее вероятное распределение 6 молекул по 3 ячейкам и рассчитайте термодинамическую вероятность этого распределения.

14-3. Используя одномерное распределение (14.20) (ч. 1, § 14), рассчитайте среднее значение проекции скорости на любую ось и кинетической энергии одномерного движения. Чему равна наиболее вероятная проекция скорости?

14-4. Рассчитайте наиболее вероятную скорость молекул углекислого газа при температуре 300 К.

14-5. Рассчитайте среднюю скорость атомов гелия при нормальных условиях (температура 0 °С, давление 1 атм).

14-6. При какой температуре средняя скорость молекул кислорода равна $500 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$?

14-7. При некоторых условиях средняя скорость молекул кислорода равна $400 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равна средняя скорость молекул водорода при этих же условиях?

14-8. При температуре 25 °С средняя скорость молекул некоторого газа равна $274 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равна средняя скорость молекул этого газа при температуре 250 °С?

14-9. Какова доля молекул массой m , имеющих скорость выше средней при температуре T ? Зависит ли эта доля от массы молекул и температуры?

14-10. Пользуясь распределением Максвелла, рассчитайте среднюю кинетическую энергию движения молекул массой m при температуре T . Равна ли эта энергия кинетической энергии при средней скорости?

14-11. Справедливо ли распределение Максвелла по скоростям для реального газа? Ответ объясните, используя свойства канонической функции распределения (14.17) (ч. 1, § 14).

14-12. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 100 см^{-1} . Какова вероятность того, что молекула будет находиться на нижнем уровне при 25 °С?

14-13. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 600 см^{-1} . При какой температуре на верхнем уровне будет в два раза меньше молекул, чем на нижнем?

14-14. Пусть система может иметь только дискретные уровни энергии nE ($n = 0 \div 5$). Рассчитайте вероятность того, что система обладает энергией nE (заселенность каждого уровня), и среднюю энергию системы при низкой температуре $kT = 0,1E$, средней температуре $kT = E$, высокой температуре $kT = 10E$.

14-15. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 или на одном из трех уровней с энергией E . Найдите среднюю энергию молекул: а) при очень низких температурах, б) при очень высоких температурах.

14-16. В некоторой молекуле есть два электронных уровня энергии, отстоящих друг от друга на 1000 см^{-1} . Нижний уровень не вырожден, верхний — трехкратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы (в см^{-1}) при температуре 1200 К. Значение постоянной $hc/k = 1,44 \text{ см} \cdot \text{К}$.

14-17. В некоторой молекуле есть три электронных уровня энергии: 0, 800 и 1700 см^{-1} . Нижний уровень не вырожден, средний — трехкратно вырожден, высший — пятикратно вырожден. Найдите среднюю электронную энергию молекулы (в см^{-1}) и заселенность нижнего уровня при температуре 1300 К. Значение постоянной $hc/k = 1,44 \text{ см} \cdot \text{К}$.

14-18. Вычислите вероятность нахождения атомарной серы в основном и первом возбужденном электронном состояниях при 1000 К с использованием следующих данных:

Электронный терм	Энергия (см^{-1})	Статистический вес
$^3\text{P}_2$	0	5
$^3\text{P}_1$	396,1	3
$^3\text{P}_0$	573,7	1
$^1\text{D}_2$	9238,6	5

14-19. Вычислите среднее значение электронной энергии атомарной серы при температуре 1000 К с использованием данных предыдущей задачи.

14-20. Молекула может находиться на трех энергетических уровнях: невырожденном, трехкратно вырожденном и пятикратно вырожденном. При некоторой температуре T на всех трех уровнях находится одинаковое число молекул. Рассчитайте энергии этих уровней (энергия основного состояния принимается равной 0).

14-21. В равновесной смеси α - и β -глюкозы содержание β -аномера равно 64% при температуре 25°C . Оцените разность энергий между этими изомерами.

14-22. При охлаждении любой термодинамической системы заселенность одних уровней увеличивается, а других — уменьшается. Используя закон распределения Больцмана, определите, какова должна быть энергия уровня, чтобы его заселенность увеличивалась с уменьшением температуры.

§ 15. Общие соотношения между статистическими и термодинамическими функциями

ВОПРОСЫ

1. Какие идеи используются при выводе формулы Больцмана для энтропии?
2. Что такое остаточная энтропия? Приведите примеры.
3. Напишите несколько выражений для энтропии через статистические функции. Докажите эквивалентность любых двух из них.
4. Какова размерность классической и квантовой суммы по состояниям?
5. Чему равна сумма по состояниям при очень низкой и очень высокой температуре?
6. Каким образом через сумму по состояниям можно выразить термическое и калорическое уравнения состояния?
7. Напишите выражение для энергии Гиббса через сумму по состояниям.
8. Сумма по состояниям — нормировочный множитель функции распределения в каноническом ансамбле. Что является ее аналогом в микроканоническом ансамбле? Как связан этот аналог с термодинамическими функциями?

9. Сформулируйте теорему о равнораспределении по степеням свободы. К каким степеням свободы она применима?

ПРИМЕРЫ

Пример 15-1. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 или на одном из трех уровней с энергией E . Найдите молекулярную сумму по состояниям и рассчитайте зависимость мольной внутренней энергии вещества от температуры. Поступательным движением пренебречь.

Решение. Молекулярная сумма по состояниям (ее, в отличие от полной суммы по состояниям системы, обозначают Q):

$$Q = 1 + 3 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

Уровни энергии отдельных молекул не зависят друг от друга, поэтому полная сумма по состояниям одного моля вещества равна произведению N_A молекулярных сумм по состояниям:

$$Z = Q^{N_A}.$$

Для расчета мольной внутренней энергии нужна не сама сумма, а ее логарифм:

$$\ln Z = \ln Q^{N_A} = N_A \ln Q = N_A \ln \left[1 + 3 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right].$$

Дифференцируя это выражение по температуре и используя формулу (15.17) (ч. 1, § 15), находим:

$$U(T) = U_0 + \frac{N_A E}{1 + \frac{1}{3} \exp\left(\frac{E}{kT}\right)}.$$

Пример 15-2. Сумма по состояниям некоторой термодинамической системы, состоящей из N одинаковых частиц, равна

$$Z(T, V, N) = \text{const} \cdot T^{3N/2} V^N.$$

Найдите внутреннюю энергию, энтропию и уравнение состояния этой системы.

Решение. Найдем логарифм суммы по состояниям:

$$\ln Z = \text{const}' + \frac{3N}{2} \ln T + N \ln V$$

и воспользуемся формулами (15.17), (15.20) и (15.21) (ч. 1, § 15):

$$U - U_0 = kT^2 \frac{3N}{2} \left(\frac{\partial \ln T}{\partial T}\right)_V = \frac{3NkT}{2},$$

$$S = k \left(\text{const}' + \frac{3N}{2} \ln T + N \ln V\right) + \frac{3Nk}{2} = S_0 + \frac{3Nk}{2} \ln T + Nk \ln V,$$

где S_0 не зависит от T и V ;

$$p = kTN \left(\frac{\partial \ln V}{\partial V}\right)_T = \frac{NkT}{V}.$$

Данная система — идеальный газ.

Пример 15-3. Имеются две термодинамические системы: одна состоит из частиц, которые могут находиться на четырех уровнях с энергиями 0, E , E , $2E$, другая — из двухуровневых частиц с энергиями 0 и E . При некоторой температуре T внутренняя энергия и энтропия первой системы равны U_1 и S_1 соответственно.

а) Напишите выражения для молекулярных сумм по состояниям в первой и второй системах. Найдите среднюю энергию первой системы при очень высокой температуре.

б) Найдите внутреннюю энергию и энтропию второй системы при температуре T .

Решение. Молекулярные суммы по состояниям первой и второй систем:

$$Q_1 = 1 + 2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2E}{kT}\right),$$

$$Q_2 = 1 + \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

При очень высокой температуре все уровни энергии имеют одинаковую заселенность; в этих условиях средняя энергия первой системы равна среднему арифметическому всех энергий:

$$\overline{E} = \frac{0 + E + E + 2E}{4} = E.$$

б) Для расчета термодинамических функций второй системы достаточно заметить, что первая молекулярная сумма по состояниям равна квадрату второй: $Q_1 = Q_2^2$, поэтому

$$\ln Q_1 = 2 \ln Q_2$$

и все термодинамические функции второй системы будут в два раза меньше, чем для первой системы:

$$U_2 = U_1/2, \quad S_2 = S_1/2.$$

ЗАДАЧИ

15-1. Рассчитайте остаточную мольную энтропию кристалла, состоящего из двухатомных молекул типа АВ, каждая из которых может иметь одно из двух направлений ориентации.

15-2. Функция распределения по энергии для канонического ансамбля, описывающего идеальный газ, имеет вид (см. пример 14-1):

$$\rho(E) = cE^{\frac{3N-1}{2}} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right).$$

Рассчитайте среднюю энергию идеального газа и сравните ее с наиболее вероятной энергией, которая соответствует максимуму функции распределения. Найдите среднеквадратичное отклонение энергии от ее среднего значения.

15-3. Найдите константу $c(N)$ в примере 14-1, в и по формуле (15.8) (ч. 1, § 15) определите химический потенциал идеального газа.

15-4. Имеется N свободных частиц. Энергия каждой частицы может принимать только два значения: 0 и E ($E > 0$). Полная энергия системы равна U .

а) Найдите числа заполнения n_0 и n_1 для обоих уровней.

б) Рассчитайте энтропию системы (по формуле Больцмана).

в) Найдите абсолютную температуру системы как функцию U . При каких значениях U температура будет отрицательной?

15-5. Пусть некоторая молекула существует в трех состояниях с энергиями, равными 0, E и E . Найдите выражение для молекулярной суммы по состояниям Q и мольной внутренней энергии.

15-6. Статистическая сумма некоторой термодинамической системы, состоящей из N одинаковых частиц, равна

$$Z(T, V, N) = \text{const} \cdot T^{3N/2} V^N \exp\left(\frac{aN^2}{V}\right).$$

Найдите внутреннюю энергию, энергию Гельмгольца, энтропию и уравнение состояния этой системы.

15-7. Даны две термодинамические системы. Для одной из них известна зависимость внутренней энергии от температуры: $U(T) = \alpha kT + U_0$, для другой — зависимость энергии Гельмгольца от температуры: $F(T) = -\beta kT \ln T + U_0$ (α , β — постоянные множители, k — постоянная Больцмана). Найдите зависимость статистической суммы от температуры для обеих систем.

15-8. Пользуясь уравнением состояния, найдите зависимость полной суммы по состояниям идеального газа и газа Ван-дер-Ваальса от объема.

15-9. Используя связь между суммой по состояниям и термодинамическими функциями, выразите производные $(\partial U / \partial V)_T$ и $(\partial S / \partial V)_T$ через давление и его производные.

15-10. Для некоторой термодинамической системы (не идеального газа) известна сумма по состояниям $Z(T, V)$. Найдите работу, которую выполняет эта система при обратимом изотермическом расширении от V_1 до V_2 .

15-11. Пусть имеется N энергетических уровней, каждый из которых заселен с вероятностью p_i . При каком распределении вероятностей энтропия (см. формулу (15.22), ч. 1, § 15) максимальна? Докажите.

15-12. Имеются две термодинамические системы: одна состоит из частиц, которые могут находиться на четырех уровнях с энергиями 0, 2ε , 2ε , 4ε , другая — из двухуровневых частиц с энергиями 0 и 2ε . При некоторой температуре T внутренняя энергия и энтропия второй системы равны E_2 и σ_2 соответственно.

а) Найдите внутреннюю энергию и энтропию первой системы при температуре T .

б) Напишите выражения для молекулярных сумм по состояниям в первой и второй системах. Найдите среднюю энергию первой системы при очень высокой температуре.

15-13. Докажите, что в системе с конечным числом энергетических уровней изохорная теплоемкость как функция температуры имеет максимум, а внутренняя энергия при высокой температуре стремится к определенному пределу.

15-14. Одномерные гармонические колебания частицы единичной массы описываются гамильтонианом $H(x, p) = \frac{p^2}{2} + \frac{\omega^2 x^2}{2}$, где ω — частота колебаний.

Рассчитайте классическую сумму по состояниям одномерного гармонического осциллятора.

§ 16. Статистическая термодинамика идеальных и реальных систем

ВОПРОСЫ

1. Как связана полная сумма по состояниям системы из N одинаковых невзаимодействующих частиц с молекулярной суммой по состояниям а) для свободно движущихся частиц; б) для частиц, фиксированных на поверхности?
2. Что такое эффективная температура? Каков ее порядок величины для вращения, колебаний, электронных переходов?
3. На чем основано разбиение термодинамических функций на вклады от различных видов движения?
4. Какие виды движения вносят вклад в термодинамические функции одноатомных идеальных газов?
5. От каких молекулярных параметров зависят поступательная, вращательная, колебательная сумма по состояниям?
6. Сколько внутримолекулярных колебаний происходит в молекулах H_2 , H_2O , CO_2 , CH_4 ?
7. Как связана константа равновесия газозной реакции с суммами по состояниям отдельных веществ?
8. Справедливо ли распределение Максвелла по скоростям для неидеальных газов? Объясните, почему.
9. Что такое конфигурационный интеграл? От каких термодинамических переменных он зависит в общем случае?
10. Чему равен конфигурационный интеграл для идеального газа?
11. Сформулируйте теорему о соответственных состояниях. Каковы условия ее применимости?
12. Какие приближения используются при выводе вириального уравнения состояния для разреженных неидеальных газов?
13. Приведите два примера потенциалов, описывающих межмолекулярные взаимодействия. Удовлетворяют ли эти потенциалы условиям теоремы о соответственных состояниях?
14. Как связан второй вириальный коэффициент с параметрами межмолекулярного взаимодействия?
15. Можно ли методами статистической термодинамики вывести уравнение Ван-дер-Ваальса?

ПРИМЕРЫ

Пример 16-1. Рассчитайте молекулярную поступательную сумму по состояниям для N_2 при нормальных условиях, если известно, что молекулярная поступательная сумма по состояниям для H_2 при температуре 298 К и давлении 101,3 кПа равна $6,70 \cdot 10^{28}$.

Решение. Поступательная сумма по состояниям равна

$$Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{p} \sim m^{3/2} T^{5/2}.$$

Давление в обоих случаях одинаковое, различаются только массы молекул и температуры. Отношение поступательных сумм можно найти по отношению масс и температур:

$$\frac{Q_{\text{пост}}(\text{N}_2)}{Q_{\text{пост}}(\text{H}_2)} = \left(\frac{m(\text{N}_2)}{m(\text{H}_2)} \right)^{3/2} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{5/2} = 14^{3/2} \left(\frac{273}{298} \right)^{5/2} = 42,1,$$

откуда $Q_{\text{пост}}(\text{N}_2) = 42,1 \cdot 6,70 \cdot 10^{28} = 2,82 \cdot 10^{30}$.

Ответ. $2,82 \cdot 10^{30}$.

Пример 16-2. Начиная с какого колебательного уровня молекулы хлора ($\omega = 560 \text{ см}^{-1}$) заселенность будет меньше 1% при 1000 К?

Решение. Используем формулу Больцмана (16.14) с уровнями энергии $E_n = h\omega n$ и колебательной суммой по состояниям (16.11) (ч. 1, § 16):

$$\frac{N_i}{N} = \frac{\exp \left[-\frac{h\omega n}{kT} \right]}{\left(1 - \exp \left[-\frac{h\omega}{kT} \right] \right)^{-1}} < 0,01.$$

Рассчитаем экспоненту, входящую в это неравенство:

$$\exp \left[-\frac{h\omega}{kT} \right] = \exp \left[-\frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 560}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 1000} \right] = 0,446.$$

Решение уравнения

$$\frac{0,446^n}{(1 - 0,446)^{-1}} < 0,01$$

дает $n = 4,97 \approx 5$.

Ответ. $n = 5$.

Пример 16-3. В модели решеточного газа предполагается, что N невзаимодействующих неразличимых частиц находятся в объеме V , разделенном на ячейки объемом b , при этом число ячеек $n = V/b$ намного больше, чем число частиц. В каждой ячейке может находиться не более одной частицы. Рассчитайте конфигурационный интеграл, выведите термическое и калорическое уравнения состояния для решеточного газа, найдите второй вириальный коэффициент.

Решение. Частицы, находящиеся в разных ячейках, не взаимодействуют, т. е. потенциальная энергия равна 0. В этом смысле данная модель похожа на модель жестких сфер. Объем ячейки можно рассматривать как собственный объем частицы. Рассмотрим какое-либо конкретное распределение N частиц по n ячейкам. Интегрирование по координатам каждой частицы в формуле (16.29) (ч. 1, § 16) даст объем ячейки b , а таких частиц — N , поэтому вклад данного разбиения частиц по ячейкам в конфигурационный интеграл равен b^N . Число способов распределения N неразличимых частиц по n ячейкам равно $\frac{n!}{(n-N)!N!}$, поэтому конфигурационный интеграл решеточного газа

$$Z_{\text{конф}} = \frac{n!}{(n-N)!N!} b^N.$$

Для расчета давления надо продифференцировать логарифм конфигурационного интеграла по объему. Используем два приближения: 1) $N \gg 1$, так как

число частиц в газе велико; 2) $n \gg N$, так как общий объем газа nb намного больше общего собственного объема частиц Nb . Воспользовавшись формулой Стирлинга, получим следующее выражение:

$$\ln Z_{\text{конф}} = N \ln b + n \ln n - (n - N) \ln(n - N) - N \ln N.$$

Термическое уравнение состояния получаем из выражения (16.30) с учетом того, что $V = nb$:

$$p = \frac{kT}{b} \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial n} \right)_T = \frac{kT}{b} \ln \frac{n}{n - N} = -\frac{kT}{b} \ln \left(1 - \frac{Nb}{V} \right).$$

Представим это уравнение в вириальном виде, воспользовавшись разложением логарифма по малому параметру (Nb/V) :

$$p = \frac{kT}{b} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{(Nb/V)^i}{i} = \frac{NkT}{V} \left(1 + \frac{V}{Nb} \sum_{i=2}^{\infty} \frac{(Nb/V)^i}{i} \right),$$

откуда следует, что i -й вириальный коэффициент равен

$$B_i = \frac{(Nb)^{i-1}}{i}.$$

В частности, второй вириальный коэффициент равен половине общего собственного объема молекул:

$$B_2 = Nb/2.$$

Из термического уравнения состояния следует, что $(\partial p / \partial V)_T \neq 0$ при любых объемах. Это означает, что решеточный газ без взаимодействия ни при каких условиях не проявляет критического поведения и наличие собственного объема, которое можно рассматривать как существование бесконечного отталкивания на малых расстояниях, само по себе не может приводить к конденсации газа.

Для расчета калорического уравнения состояния надо знать зависимость общей суммы по состояниям реального газа

$$Z = \frac{(Q_{\text{пост}}/V)^N}{N!} Z_{\text{конф}}$$

от температуры. Конфигурационный интеграл в данной модели зависит лишь от объема, а не от температуры, поэтому калорическое уравнение состояния определяется только поступательной суммой по состояниям:

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{пост}}^N}{\partial T} \right)_V = kT^2 \left(\frac{\partial \ln (T^{3/2})^N}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} NkT.$$

Это уравнение совпадает с уравнением состояния идеального газа.

Пример 16-4. Поступательный вклад в энтропию углекислого газа при некоторых условиях равен $148,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Рассчитайте поступательный вклад в энтропию кислорода при этих же условиях.

Решение. Поступательный вклад в энтропию описывается формулой (16.20) (ч. 1, § 16). Достаточно найти зависимость этого вклада только от молярной массы газа, так как температура и объем для двух газов, по условию, оди-

наковы. Поступательная сумма по состояниям $Q_{\text{пост}} \sim M^{3/2}$ (это следует из формулы (16.3)), поэтому

$$S_{\text{пост}} = R \ln(M^{3/2}) + f(T, V) = \frac{3}{2} R \ln M + f(T, V),$$

где $f(T, V)$ — функция, которая не зависит от молярной массы. Отсюда следует:

$$\begin{aligned} S_{\text{пост}}(\text{O}_2) &= S_{\text{пост}}(\text{CO}_2) + \frac{3}{2} R \ln \left(\frac{M(\text{O}_2)}{M(\text{CO}_2)} \right) = \\ &= 148,5 + 1,5 \cdot 8,31 \cdot \ln(32/44) = 144,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

Ответ. 144,5 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹.

Пример 16-5. Рассчитайте молярные энтропию, внутреннюю энергию, энтальпию, энергии Гельмгольца и Гиббса газообразного азота при $T = 298 \text{ К}$ и давлении 1 атм. Вращательная постоянная $B = 2,00 \text{ см}^{-1}$, колебательная частота $\omega = 2360 \text{ см}^{-1}$. Электронной и ядерной составляющими пренебречь.

Решение. Колебательным вкладом здесь можно пренебречь, так как температура $T = 298 \text{ К}$ намного меньше эффективной колебательной температуры $T_{\text{кол}} = \hbar c \omega / k = 3400 \text{ К}$.

Рассчитаем поступательную и вращательную суммы по состояниям:

$$\begin{aligned} Q_{\text{пост}} &= \left(\frac{2 \cdot 3,14 \cdot [0,028 / (6,02 \cdot 10^{23})] \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{(6,63 \cdot 10^{-34})^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{8,31 \cdot 298}{101300} = 3,50 \cdot 10^{30}, \\ Q_{\text{вращ}} &= \frac{kT}{\sigma \hbar c B} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{2 \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 2,00} = 51,7. \end{aligned}$$

Внутреннюю энергию находим по теореме о равномерном распределении по степеням свободы:

$$U - U_0 = U_{\text{пост}} + U_{\text{вращ}} = 3/2 RT + RT = 5/2 RT = 6191 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

молярную энтальпию — по определению $H = U + pV$:

$$H - U_0 = U - U_0 + pV = U - U_0 + RT = 7/2 RT = 8667 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Молярную энтропию рассчитываем по формулам (16.20):

$$\begin{aligned} S &= S_{\text{пост}} + S_{\text{вращ}} = \left[R \ln \left(\frac{Q_{\text{пост}} e}{N_A} \right) + \frac{3}{2} R \right] + [R \ln Q_{\text{вращ}} + R] = \\ &= 8,31 \cdot \left[\ln \left(\frac{3,50 \cdot 10^{30} \cdot 2,72}{6,02 \cdot 10^{23}} \right) + 1,5 + \ln(51,7) + 1 \right] = 191,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}, \end{aligned}$$

а энергии Гельмгольца и Гиббса — по определениям $F = U - TS$ и $G = F + pV$:

$$F - U_0 = U - U_0 - TS = 6191 - 298 \cdot 191,3 = -50820 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$G - U_0 = F - U_0 + RT = -50820 + 8,31 \cdot 298 = -48340 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Пример 16-6. Оцените молярную теплоемкость C_V газообразного метана при комнатной температуре. (Экспериментальное значение 27,2 Дж · моль⁻¹ · К⁻¹.)

Решение. Колебательным вкладом в теплоемкость пренебрегаем, так как при комнатной температуре ($T \sim 298$ К) все колебания в метане заморожены. Вклады вращательного и поступательного движений находим по теореме о распределении по степеням свободы:

$$Q_{\text{пост}} \sim T^{3/2}, \quad C_{V_{\text{пост}}} = \frac{3}{2}R,$$

$$Q_{\text{вращ}} \sim T^{3/2} \text{ (нелинейная молекула)}, \quad C_{V_{\text{вращ}}} = \frac{3}{2}R,$$

$$C_V = 3/2 R + 3/2 R = 3R = 25 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Ответ. $25 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Пример 16-7. Рассчитайте константу равновесия K_p реакции диссоциации иода при 500 К: $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$. Молекулярные постоянные I_2 : $\omega = 214,5 \text{ см}^{-1}$, $B = 0,037 \text{ см}^{-1}$, $g_0 = 1$. Основное электронное состояние атома иода четырехкратно вырождено. Энергия диссоциации $D_0 = 148,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Возбужденными электронными состояниями пренебречь.

Решение. Рассчитаем молекулярные суммы по состояниям участников реакции:

$$\frac{Q_{\text{пост}}(\text{I}_2)}{N_A V} = \frac{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}}{N_A} = \frac{\left(\frac{2\pi \cdot (0,254/6,02 \cdot 10^{23}) \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 500}{(6,63 \cdot 10^{-34})^2}\right)^{3/2}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,41 \cdot 10^{10} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3},$$

$$Q_{\text{кол}}(\text{I}_2) = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{hc\omega}{kT}\right)} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 214,5}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 500}\right)} = 2,17,$$

$$Q_{\text{вращ}}(\text{I}_2) = \frac{kT}{\hbar c B} = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 500}{2 \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 0,037} = 4690,$$

$$Q_{\text{эл}}(\text{I}_2) = g_0 = 1,$$

$$\frac{Q(\text{I}_2)}{N_A V} = 1,41 \cdot 10^{10} \cdot 2,17 \cdot 4690 \cdot 1 = 1,43 \cdot 10^{14} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3},$$

$$\frac{Q_{\text{пост}}(\text{I})}{N_A V} = \frac{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}}{N_A} = \frac{\left(\frac{2\pi \cdot (0,127/6,02 \cdot 10^{23}) \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 500}{(6,63 \cdot 10^{-34})^2}\right)^{3/2}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 4,99 \cdot 10^9 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3},$$

$$Q_{\text{эл}}(\text{I}) = g_0 = 4,$$

$$\frac{Q(\text{I})}{N_A V} = 4,99 \cdot 10^9 \cdot 4 = 2,00 \cdot 10^{10} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$$

(множитель $\hbar c$ необходим для перевода см^{-1} в Дж).

В реакции диссоциации $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$ число частиц увеличивается на одну, т. е. $\Delta\nu = 1$. Молярный объем при 500 К и давлении 1 бар составляет $V^\circ = RT/p^\circ = 8,314 \cdot 500/10^5 = 4,16 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Теплота реакции при абсолютном

нуле равна энергии диссоциации молекулы I_2 . Константу равновесия находим по формуле (16.27) (ч. 1, § 16).

$$K_p = \frac{\left(\frac{p(I)}{p^\circ}\right)^2}{\frac{p(I_2)}{p^\circ}} = \frac{\left(\frac{Q(I)}{N_A V}\right)^2}{\left(\frac{Q(I_2)}{N_A V}\right)} V^\circ \exp\left(-\frac{D_0}{RT}\right) =$$

$$= \frac{(2,00 \cdot 10^{10})^2}{1,43 \cdot 10^{14}} \cdot 4,16 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{148800}{8,314 \cdot 500}\right) = 3,31 \cdot 10^{-11}.$$

Ответ. $3,31 \cdot 10^{-11}$.

Пример 16-8. Рассчитайте второй вириальный коэффициент газа, в котором взаимодействие молекул описывается потенциалом Сазерленда с $m = 6$ (табл. 16.3, ч. 1, § 16). Найдите связь между параметрами уравнения Ван-дер-Ваальса и параметрами потенциала.

Решение. Разобьем область интегрирования в выражении (16.41) (см. ч. 1) на два интервала: от 0 до r_0 и от r_0 до ∞ . В первом интервале $u(r) = \infty$, поэтому

$$\int_0^{r_0} r^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right)\right] dr = \int_0^{r_0} r^2 dr = \frac{r_0^3}{3}.$$

Для расчета интеграла по оставшейся области предположим, что температура достаточно велика, а потенциал притяжения мал, так что $\exp[-u(r)/kT] \sim 1 - u(r)/kT$ при всех r . Подставляя $u(r) = -c/r^6$, получим:

$$\int_{r_0}^{\infty} r^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right)\right] dr = \frac{1}{kT} \int_{r_0}^{\infty} r^2 \left(\frac{c}{r^6}\right) dr = -\frac{c}{3r_0^3 kT}.$$

Окончательно, второй вириальный коэффициент для газа Сазерленда при высоких температурах равен:

$$B_2 = 2\pi N \left(\frac{r_0^3}{3} - \frac{c}{3r_0^3 kT} \right).$$

Для газа, подчиняющегося уравнению Ван-дер-Ваальса, второй вириальный коэффициент выражается через параметры этого уравнения: $B_2 = b - a/(RT)$. Сопоставляя два выражения для B_2 , можно связать параметры уравнения состояния a и b с параметрами потенциала Сазерленда:

$$a = \frac{2\pi N_A^2 c}{3r_0^3}, \quad b = 2\pi N_A \frac{r_0^3}{3} = 4v,$$

где $v = \frac{4}{3}\pi \left(\frac{r_0}{2}\right)^3 N_A$ — собственный объем молекул (радиус молекул равен половине радиуса действия потенциала: $r_0/2$). Таким образом, измеряя зависящую и не зависящую от температуры составляющие второго вириального коэффициента, можно оценить радиус и объем молекул, а также силу их взаимного притяжения (через параметры потенциала).

ЗАДАЧИ

16-1. Поступательную сумму по состояниям можно рассчитать с помощью квантовой модели частицы в ящике. Частица массой m , движущаяся в одномерном ящике шириной l , имеет невырожденные уровни энергии $E_n = \frac{h^2 n^2}{8ml^2}$, где h — постоянная Планка, $n = 1, 2, \dots, \infty$ — номер уровня. Рассчитайте одномерную поступательную сумму по состояниям по формуле (15.10), заменяя суммирование интегрированием. Как получить трехмерную поступательную сумму по состояниям (16.3) (см. ч. 1, § 15, 16)?

16-2. Оцените эффективную поступательную температуру для газообразного азота, находящегося в объеме $3 \times 3 \times 3$ м³.

16-3. Рассчитайте поступательную сумму по состояниям O_2 при температуре 100 °С и нормальном давлении, если известно, что поступательная сумма по состояниям He при нормальных условиях равна $1,52 \cdot 10^{29}$.

16-4. Чему равна колебательная сумма по состояниям молекулярного иода ($\omega = 214$ см⁻¹) при температуре 1200 К?

16-5. Рассчитайте молекулярную колебательную сумму по состояниям диоксида углерода при 1500 К. Частоты колебаний: $\omega_1 = 1388,2$ см⁻¹, $\omega_2 = 667,4$ см⁻¹ (двукратное вырождение), $\omega_3 = 2349,2$ см⁻¹.

16-6. Рассчитайте вращательную сумму по состояниям молекулы F_2 при температуре 0 °С, если известно, что вращательная сумма по состояниям молекулы $^{35}Cl_2$ при температуре 298 К равна 424. Межъядерное расстояние в молекуле фтора в 1,4 раза меньше, чем в молекуле хлора.

16-7. Как изменится вращательная сумма по состояниям, если из каждой $(2J + 1)$ уровней с одинаковой энергией J уровней увеличат свою энергию на некоторые величины, J уровней уменьшат энергию на такие же величины, а один уровень энергии не изменится?

16-8. Рассчитайте вероятность нахождения молекулы водорода ($\omega = 4400$ см⁻¹) в основном колебательном состоянии при 4000 К.

16-9. Определите равновесные концентрации орто- и параводорода при температурах а) 40 К, б) 120 К, в) 300 К. Вращательная постоянная $B = 60,9$ см⁻¹. В молекуле ортоводорода вырожденность основного ядерного состояния $g_{яд} = 3$, и заняты только вращательные уровни с нечетным квантовым числом, а в молекуле параводорода основное ядерное состояние не вырождено, и заняты только четные вращательные состояния.

16-10. Найдите уровень вращательной энергии молекулы N_2 ($B = 2,00$ см⁻¹), который имеет самую высокую заселенность при а) $T = 298$ К, б) $T = 1000$ К.

16-11. При какой температуре вращательный уровень с $J = 10$ в основном электронном и колебательном состоянии молекулы O_2 ($B = 1,45$ см⁻¹) имеет наибольшую заселенность среди всех вращательных уровней?

16-12. Рассмотрим заселенность J -го вращательного уровня двухатомной молекулы как функцию температуры. При какой температуре эта заселенность максимальна? (Вращательная постоянная B .)

16-13. Используя распределение Больцмана по вращательным уровням, рассчитайте среднее значение вращательной энергии линейной молекулы при температуре T .

16-14. Используя распределение Больцмана по колебательным уровням, рассчитайте среднее значение колебательной энергии гармонического осциллятора с частотой ω при температуре T . Упростите полученное выражение для высоких и низких температур.

16-15. Рассчитайте конфигурационный интеграл для идеального газа.

16-16. Зависит ли конфигурационный интеграл от температуры? Ответ обоснуйте и приведите соответствующие примеры.

16-17. В модели решеточного газа с притяжением предполагается, что каждая пара частиц взаимодействует друг с другом с одинаковым потенциалом, равным $-2a/V$. Остальные условия — такие же, как в примере 16-3. Рассчитайте конфигурационный интеграл для решеточного газа с притяжением, выведите термическое уравнение состояния и найдите второй вириальный коэффициент.

16-18. Рассчитайте поступательный вклад в энтропию молекулярного хлора при температуре 20°C и давлении 1 атм.

16-19. Рассчитайте поступательный вклад в энтропию газообразного кислорода при температуре -10°C и давлении 1,1 атм.

16-20. Рассчитайте вращательный вклад в энтропию монооксида углерода при температуре 200°C . Вращательная постоянная CO равна $B = 1,93 \text{ см}^{-1}$.

16-21. Рассчитайте вращательный вклад в энтропию бромоводорода при температуре 100°C . Вращательная постоянная $B = 8,47 \text{ см}^{-1}$.

16-22. Поступательный вклад в энтропию водорода при некоторых условиях равен $108,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, а в энтропию неизвестного газа при этих же условиях — $147,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Определите неизвестный газ.

16-23. Вращательный вклад в энтропию CO при некоторой температуре равен $51,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Чему равен вращательный вклад в энтропию O_2 при этой температуре? Вращательные постоянные CO и O_2 равны 1,93 и $1,45 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

16-24. Вращательный вклад в энтропию CO при температуре 500 K равен $51,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Чему равен этот вклад при комнатной температуре (293 K)?

16-25. Вращательный вклад в энтропию некоторого газа (молекула линейная) при комнатной температуре (293 K) равен $33,7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Чему равен этот вклад при температуре 450 K?

16-26. Рассчитайте колебательный вклад в энтропию и изохорную теплоемкость газообразного фтора ($\omega = 917 \text{ см}^{-1}$) при температурах 298 и 1273 K.

16-27. Рассчитайте молекулярную вращательную сумму по состояниям и вращательные вклады в молярные энтропию и изохорную теплоемкость для молекулярного фтора при 298 и 1273 K. Вращательная постоянная F_2 $B = 0,89 \text{ см}^{-1}$.

16-28. Составьте программу расчета вращательной суммы по состояниям и вращательного вклада в термодинамические функции для линейной молеку-

лы при произвольных температурах. Используя численный расчет, постройте график зависимости вращательного вклада в изохорную теплоемкость HCl ($B = 10,59 \text{ см}^{-1}$) от температуры и покажите, что эта функция имеет максимум.

16-29. Рассчитайте поступательную сумму по состояниям и поступательные вклады в мольные энтропию и изохорную теплоемкость для молекулярного фтора при 298 и 1273 К.

16-30. Рассчитайте колебательный вклад в теплоемкость, если колебательная сумма по состояниям равна а) 1,01; б) 1,1; в) 2,0.

16-31. Рассчитайте мольные энтропию, внутреннюю энергию, энтальпию, энергии Гельмгольца и Гиббса газообразного аргона при $T = 298 \text{ К}$ и давлении 1 атм. Сравните результат с литературными данными.

16-32. Рассчитайте мольную энтропию HCl при давлении 10 атм и температуре 500 К, если $r_{\text{HCl}} = 0,127 \text{ нм}$, $\omega = 2989 \text{ см}^{-1}$.

16-33. Рассчитайте мольные энтропию, внутреннюю энергию, энтальпию, энергии Гельмгольца и Гиббса газообразного молекулярного иода при $T = 500 \text{ К}$ и давлении 5 атм. Вращательная постоянная $B = 0,0374 \text{ см}^{-1}$, частота колебаний $\omega = 214 \text{ см}^{-1}$.

16-34. Оцените мольные теплоемкости C_p газообразных CO и этилена при комнатной температуре.

16-35. Оцените мольные теплоемкости C_V газообразных HCl и NO_2 при комнатной температуре.

16-36. Сравните мольные теплоемкости газообразных воды и углекислого газа при 300 К в предположении, что электронными и колебательными вкладами можно пренебречь.

16-37. Не проводя вычислений, сравните теплоемкости C_V оксида азота N_2O и оксида углерода CO_2 при 298 К с использованием следующих молекулярных постоянных:

Молекула	Основное состояние	Частоты колебаний, см^{-1}			Вращательная постоянная, см^{-1}
		ν_1	ν_2	ν_3	
CO_2	$X^1\Sigma_g^+$	1334	667(2)	2350	0,390
N_2O	$X^1\Sigma_g^+$	1277	588(2)	2223	0,419

16-38. Основной вклад в изохорную теплоемкость кристаллических веществ вносят колебания кристаллической решетки. Считая, что кристаллическое вещество представляет собой совокупность N_A гармонических осцилляторов с одинаковой частотой ω , рассчитайте его мольную изохорную теплоемкость и энтропию при высоких температурах ($T \gg T_{\text{кол}}$).

16-39. Рассчитайте электронный вклад в мольную изохорную теплоемкость газообразного NO при $T = 300 \text{ К}$. Разность энергий основного и первого возбужденного электронных состояний равна 120 см^{-1} , статистические веса электронных состояний: $g_0 = 2$, $g_1 = 4$.

16-40. У какого из газов — кислорода или водорода — больше энтропия при одинаковых условиях? Объясните, почему.

16-41. Для реакции диссоциации $\text{AlCl} \rightleftharpoons \text{Al} + \text{Cl}$ рассчитайте константу равновесия K_p при 2000 К. Молекулярные постоянные AlCl : $\omega = 479 \text{ см}^{-1}$, $B = 0,24 \text{ см}^{-1}$, $g_0 = 1$. Основные электронные состояния атомов алюминия и хлора двукратно вырождены. Энергия диссоциации $D_0 = 119 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Возбужденными электронными состояниями пренебречь.

16-42. Для реакции $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$ рассчитайте константу равновесия K_p при температуре 600 К. Молекулярные постоянные — N_2 : $\omega = 2358,0 \text{ см}^{-1}$, $B = 2,00 \text{ см}^{-1}$, $g_0 = 1$; O_2 : $\omega = 1579,8 \text{ см}^{-1}$, $B = 1,447 \text{ см}^{-1}$, $g_0 = 3$; NO : $\omega = 1904,4 \text{ см}^{-1}$, $B = 1,705 \text{ см}^{-1}$, $g_0 = 4$. Теплота реакции при абсолютном нуле $\Delta U_0^\circ = 180,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Возбужденными электронными состояниями пренебречь.

16-43. Для реакции $\text{H}_2 + \text{Cl} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{H}$ рассчитайте константу равновесия K_p при $T = 500 \text{ К}$. Молекулярные постоянные — H_2 : $\omega = 4405 \text{ см}^{-1}$, $B = 60,86 \text{ см}^{-1}$, $g_0 = 1$; HCl : $\omega = 2991 \text{ см}^{-1}$, $B = 10,59 \text{ см}^{-1}$, $g_0 = 1$. Основное состояние атома водорода вырождено двукратно, атома хлора — четырехкратно. Теплота реакции при абсолютном нуле $\Delta U_0^\circ = 4,50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Возбужденными электронными состояниями пренебречь.

16-44. Для реакции $\text{H}_{2(\text{г})} + \text{I}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons 2\text{HI}_{(\text{г})}$ рассчитайте константу равновесия K_p при $T = 700 \text{ К}$. Моменты инерции молекул H_2 , I_2 , HI равны соответственно $0,459 \cdot 10^{-47}$, $749 \cdot 10^{-47}$, $4,31 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2$, а колебательные волновые числа 4405, 214, 2309 см^{-1} . Теплота реакции при абсолютном нуле $\Delta U_0^\circ = -8,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Возбужденными электронными состояниями пренебречь.

16-45. Покажите, что для реакций изотопного обмена типа $\text{HCl} + \text{DBr} = \text{DCl} + \text{HBr}$ константа равновесия $K_p \rightarrow 1$ при достаточно высоких температурах.

16-46. Рассчитайте стандартную энтропию и изобарную теплоемкость при температурах 298 К и 1000 К для следующих газообразных веществ: а) H_2 ; б) D_2 ; в) HCl ; г) NO ; д) I_2 ; е) N_2O ; ж) CO_2 ; з) SO_2 . Укажите использованные приближения. Справочные данные найдите самостоятельно.

16-47. Рассчитайте константы равновесия K_p следующих газофазных реакций при 298 и 1000 К: а) $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$; б) $\text{D}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{DBr}$; в) $2\text{HBr} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl} + \text{Br}_2$; г) $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$; д) $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$; е) $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$; ж) $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$; з) $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$. Укажите использованные приближения. Справочные данные найдите самостоятельно.

16-48. Предполагая, что водород и гелий описываются уравнением Ван-дер-Ваальса, найдите параметры потенциала Сазерленда для этих газов. Считайте, что в области притяжения $|u(r)| \ll kT$. Параметры уравнения Ван-дер-Ваальса а) H_2 : $a = 0,194 \text{ атм} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$, $b = 0,022 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$; б) He : $a = 0,035 \text{ атм} \cdot \text{л}^2 \cdot \text{моль}^{-2}$, $b = 0,024 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$.

16-49. Вычислите второй вириальный коэффициент и найдите уравнение состояния газа с межмолекулярным взаимодействием в виде прямоугольной потенциальной ямы:

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & 0 \leq r < \sigma \\ -\varepsilon, & \sigma \leq r \leq a\sigma \\ 0, & r > a\sigma \end{cases}$$

16-50. Пользуясь выражением (16.41) (см. ч. 1, § 16), докажите, что, если межмолекулярный потенциал неотрицателен, то второй вириальный коэффициент $B_2(T)$ с ростом температуры монотонно убывает.

16-51. Пользуясь выражением (16.41), докажите, что второй вириальный коэффициент $B_2(T)$ как функция температуры может иметь не более одного экстремума.

16-52. Используя статистический подход, получите уравнение изотермы адсорбции смеси двух идеальных газов на однородной поверхности.

16-53. С помощью статистической термодинамики выведите уравнение изотермы адсорбции реального сильно разреженного газа. Воспользуйтесь конфигурационным интегралом (16.36) (ч. 1, § 16).

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 5

§ 17. Основные понятия химической кинетики

ВОПРОСЫ

1. Какова главная задача кинетического исследования химической реакции?
2. Дайте определения следующих понятий: интермедиат, элементарная реакция, механизм реакции, переходное состояние, скорость реакции, кинетическое уравнение, кинетическая кривая.
3. Как связаны скорость по аммиаку, скорость по кислороду и общая скорость реакции горения аммиака $4\text{NH}_3 + 3\text{O}_2 = 2\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$?
4. Какие из перечисленных величин могут принимать а) отрицательные; б) дробные значения: скорость реакции, порядок реакции, молекулярность реакции, константа скорости, стехиометрический коэффициент?
5. Какая из перечисленных величин может принимать только целые значения: а) порядок реакции; б) скорость реакции; в) молекулярность реакции?
6. Напишите выражения для закона действующих масс в случае элементарных реакций первого, второго и третьего порядков.
7. Может ли сложная реакция иметь целый порядок?
8. Чему равна размерность константы скорости для реакций первого, второго и третьего порядка, если концентрация выражена в $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$?
9. Может ли скорость сложной реакции зависеть от концентрации продуктов реакции?
10. Какие существуют способы измерения концентраций реагирующих веществ?
11. Что такое псевдопорядок реакции? Чем он отличается от общего порядка?
12. Используя кинетические кривые на рис. 17.4 (ч. 1, § 17), постройте графики зависимостей скорости реакции по каждому веществу от времени.
13. Сформулируйте принцип независимости химических реакций. Каким образом конкурирующие реакции влияют на скорость элементарной реакции?
14. Чем отличаются формулировки закона действующих масс для элементарных и сложных реакций?
15. Сформулируйте прямую и обратную задачи химической кинетики.

ПРИМЕРЫ

Пример 17-1. В реакции $2\text{NOBr}_{(\text{г})} \rightarrow 2\text{NO}_{(\text{г})} + \text{Br}_{2(\text{г})}$ скорость образования NO равна $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равна скорость реакции и скорость распада NOBr?

Решение. По определению, скорость реакции равна

$$r = -\frac{1}{2} \frac{dc_{\text{NOBr}}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot 1,6 \cdot 10^{-4} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

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

$$\frac{dc_{\text{NOBr}}}{dt} = -\frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = -1,6 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Пример 17-2. В реакции второго порядка $A + B \rightarrow D$ начальные концентрации веществ A и B равны 2,0 и 3,0 моль \cdot л $^{-1}$ соответственно. Скорость реакции равна $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$ при $[A] = 1,5$ моль \cdot л $^{-1}$. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при $[B] = 1,5$ моль \cdot л $^{-1}$.

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

$$r = k[A][B].$$

К моменту времени, когда $[A] = 1,5$ моль \cdot л $^{-1}$, прореагировало по 0,5 моль \cdot л $^{-1}$ веществ A и B, поэтому $[B] = 3 - 0,5 = 2,5$ моль \cdot л $^{-1}$. Константа скорости равна

$$k = \frac{r}{[A][B]} = 1,2 \cdot 10^{-3} / (1,5 \cdot 2,5) = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

К моменту времени, когда $[B] = 1,5$ моль \cdot л $^{-1}$, прореагировало по 1,5 моль \cdot л $^{-1}$ веществ A и B, поэтому $[A] = 2 - 1,5 = 0,5$ моль \cdot л $^{-1}$. Скорость реакции равна

$$r = k[A][B] = 3,2 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 \cdot 1,5 = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Пример 17-3. Реакция разложения азотной кислоты описывается следующими кинетическими уравнениями:

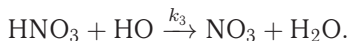
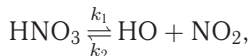
$$\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = -k_1[\text{HNO}_3] + k_2[\text{HO}][\text{NO}_2] - k_3[\text{HO}][\text{HNO}_3],$$

$$\frac{d[\text{HO}]}{dt} = k_1[\text{HNO}_3] - k_2[\text{HO}][\text{NO}_2] - k_3[\text{HO}][\text{HNO}_3],$$

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_3[\text{HO}][\text{HNO}_3].$$

Опишите механизм этой реакции, составив уравнения элементарных стадий.

Решение. Судя по числу констант скорости, механизм включает три элементарные стадии. В первой реакции происходит разложение HNO_3 на HO и NO_2 , во второй, которая обратна первой, HNO_3 образуется из HO и NO_2 , в третьей HNO_3 реагирует с HO с образованием NO_3 . Полный механизм:



ЗАДАЧИ

17-1. Напишите выражения для скорости реакции разложения метана $\text{CH}_{4(\text{г})} \rightarrow \text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_{2(\text{г})}$ через парциальные давления метана и водорода.

17-2. Как изменится скорость реакции синтеза аммиака $1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$, если уравнение реакции записать в виде $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$?

17-3. Чему равен общий порядок элементарных реакций: а) $\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$; б) $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$?

17-4. Как выражается скорость элементарной реакции $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$ через концентрации этанола и щелочи?

17-5. Во сколько раз увеличится скорость прямой и обратной элементарных реакций $\text{A} \rightleftharpoons 2\text{D}$ в газовой фазе при увеличении общего давления в 3 раза?

17-6. В некоторый момент времени скорость сгорания циклогексана в избытке кислорода равна $0,350 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равны скорость образования CO_2 и скорость расходования кислорода в этот момент?

17-7. Окисление сульфата железа(II) перманганатом калия описывается ионным уравнением $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$. В некоторый момент времени скорость образования иона Mn^{2+} составила $0,213 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равны скорость образования Fe^{3+} и скорость расходования H^+ в этот момент?

17-8. Определите общий порядок сложной реакции, если константа скорости имеет размерность $\text{л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1}$.

17-9. Реакция термического распада метана в присутствии водорода $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ описывается кинетическим уравнением

$$-\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k \frac{[\text{CH}_4]^2}{[\text{H}_2]^3}.$$

Определите порядок реакции по метану и по водороду, а также общий порядок реакции.

17-10. Константа скорости газовой реакции второго порядка при 25°C равна $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равна эта константа, если кинетическое уравнение выражено через давление в барах?

17-11. Для газофазной реакции n -го порядка $n\text{A} \rightarrow \text{B}$ выразите скорость образования B через суммарное давление.

17-12. Константы скорости прямой и обратной реакций равны 2,2 и $3,8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. По какому из перечисленных ниже механизмов могут протекать эти реакции: а) $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{D}$; б) $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{D}$ в) $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{D}$; г) $2\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$?

17-13. Реакция разложения $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ имеет второй порядок с константой скорости $k = 5,95 \cdot 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислите скорость реакции при давлении иодоводорода 1 бар и температуре 600 К.

17-14. Скорость реакции второго порядка $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$ равна $2,7 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \times \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при концентрациях веществ A и B $3,0 \cdot 10^{-3}$ и $2,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ соответственно. Рассчитайте константу скорости.

17-15. В реакции второго порядка $\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{D}$ начальные концентрации веществ A и B равны $1,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. При $[\text{A}] = 1,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ скорость реакции равна $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при $[\text{B}] = 0,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

17-16. В реакции второго порядка $\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{D}$ начальные концентрации веществ A и B равны 0,5 и $2,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ соответственно. Во сколько раз скорость реакции при $[\text{A}] = 0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ меньше начальной скорости?

17-17. Скорость газофазной реакции описывается уравнением $r = k \cdot [A]^2 \times [B]$. При каком соотношении между концентрациями А и В начальная скорость реакции будет максимальна при фиксированном суммарном давлении?

17-18. Разложение H_2O_2 в спиртовом растворе — реакция первого порядка. Начальная скорость реакции при температуре $40^\circ C$ и концентрации H_2O_2 $0,156 M$ равна $1,14 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитайте константу скорости.

17-19. Скорость реакции между бутеном-2 и бромоводородом равна $4,0 \times 10^{-11} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре $100^\circ C$, давлении бромоводорода $0,25 \text{ бар}$ и давлении бутена $0,15 \text{ бар}$. Рассчитайте константу скорости при этой температуре.

17-20. Константа скорости реакции второго порядка между этиленом и водородом равна $0,391 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при температуре $400^\circ C$. Рассчитайте скорость реакции при этой температуре, давлении водорода 15 бар и давлении этилена 5 бар .

17-21. При изучении инверсии (гидролиза) сахарозы были получены следующие данные:

Время, мин	0	30	90	130	180
$[C_{12}H_{22}O_{11}]$, M	0,500	0,451	0,363	0,315	0,267

Рассчитайте: а) начальную скорость реакции; б) среднюю скорость за 90 мин; в) среднюю скорость за 180 мин.

17-22. Были получены следующие данные для реакции термического разложения хлорэтана $C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$ при $746 K$:

Время, мин	0	1	2	3	4	8	16
$[C_2H_5Cl]$, M	0,100	0,0975	0,0951	0,0928	0,0905	0,0819	0,0670

Рассчитайте: а) начальную скорость реакции; б) мгновенную скорость через 3 мин; в) среднюю скорость за 16 мин.

17-23. Реакция образования фосгена $COCl_2$ из CO и Cl_2 описывается кинетическим уравнением

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k \frac{[CO][Cl_2]^{3/2}}{k' + k''[Cl_2]}.$$

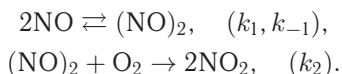
Определите общий порядок реакции при а) высоких и б) низких концентрациях хлора.

17-24. Реакция разложения бромметана $2CH_3Br \rightarrow C_2H_6 + Br_2$ описывается кинетическим уравнением

$$\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k[CH_3Br] + k'[CH_3Br]^{3/2}.$$

Определите порядок реакции при а) высоких и б) низких концентрациях бромэтана.

17-25. Для тримолекулярной реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ предложен следующий механизм:



Напишите кинетические уравнения, описывающие зависимость концентраций всех участвующих в реакции частиц от времени.

17-26. Реакция термического разложения озона описывается следующими кинетическими уравнениями:

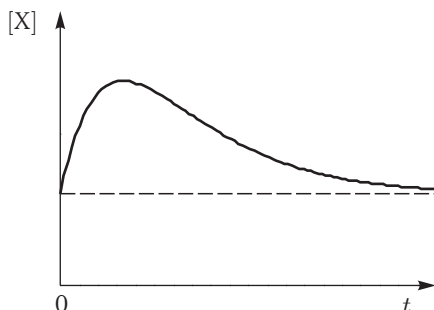
$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = -k_1[\text{O}_3] + k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}][\text{O}_3],$$

$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] + 2k_2[\text{O}][\text{O}_3],$$

$$\frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}][\text{O}_3].$$

Опишите механизм этой реакции, составив уравнения элементарных стадий.

17-27. Кинетическая кривая для интермедиата X имеет вид, показанный на графике.



Изобразите зависимость скорости реакции по X от времени, $d[\text{X}]/dt$.

§ 18. Кинетика реакций целого порядка

ВОПРОСЫ

1. Приведите конкретные примеры реакций 1-го и 2-го порядка.
2. Определите период полураспада для реакции 0-го порядка.
3. Почему на рис. 18-1 (ч. 1, § 18) кинетические кривые в конце реакции отклоняются от прямых?
4. На одном графике изобразите две кинетические кривые для реакций 1-го порядка с разными константами скорости и укажите кривую, соответствующую большей константе.
5. На одном графике изобразите кинетические кривые для реакций 1-го и 2-го порядка, если начальные концентрации всех реагентов равны $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и все константы скорости, выраженные через $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и с, равны 1.
6. При каких условиях реакция $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ может описываться кинетикой 1-го порядка?

7. За какое время 75% вещества вступит в реакцию а) первого, б) второго и в) третьего порядка?

8. Можно ли, аналогично формуле (18.9) (ч. 1, § 18), определить среднее время жизни для реакции 2-го порядка?

9. Какие координаты надо использовать при решении обратной задачи для реакции 3-го порядка?

10. Проведите кинетический анализ реакции (-1) -го порядка. Составьте и решите кинетическое уравнение, найдите период полураспада.

11. Для реакции 1-го порядка определите зависимость средней скорости реакции в интервале (t_1, t_2) от средней концентрации $(c_1 + c_2)/2$.

ПРИМЕРЫ

Пример 18-1. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{14}C составляет 5730 лет. При археологических раскопках было найдено дерево, содержание ^{14}C в котором составляет 72% от нормального. Каков возраст дерева?

Решение. Радиоактивный распад — реакция первого порядка. Константа скорости равна

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

Время жизни дерева находим из решения кинетического уравнения с учетом того, что $[A] = 0,72 \cdot [A]_0$:

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{\tau_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{5730 \cdot \ln(1/0,72)}{\ln 2} = 2700 \text{ лет.}$$

Пример 18-2. Установлено, что реакция второго порядка (один реагент) завершается на 75% за 92 мин при исходной концентрации реагента $0,24 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Какое время потребуется, чтобы при тех же условиях концентрация реагента уменьшилась до $0,16 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$?

Решение. Запишем два раза решение (18.18) (ч. 1, § 18) кинетического уравнения для реакции второго порядка с одним реагентом:

$$kt_1 = \frac{1}{a - x_1} - \frac{1}{a},$$

$$kt_2 = \frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a},$$

где, по условию, $a = 0,24 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $t_1 = 92 \text{ мин}$, $x_1 = 0,75 \times 0,24 = 0,18 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $x_2 = 0,24 - 0,16 = 0,08 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Поделим одно уравнение на другое:

$$t_2 = t_1 \cdot \left(\frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a} \right) / \left(\frac{1}{a - x_1} - \frac{1}{a} \right) = 92 \cdot \left(\frac{1}{0,16} - \frac{1}{0,24} \right) / \left(\frac{1}{0,06} - \frac{1}{0,24} \right) = 15 \text{ мин.}$$

Пример 18-3. Реакция второго порядка $A + B \rightarrow C + D$ проводится в растворе с начальными концентрациями $[A]_0 = 0,060 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $[B]_0 = 0,080 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Через 60 мин концентрация вещества А уменьшилась до $0,025 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Рассчитайте константу скорости и периоды полупревращения (образования или распада) веществ А, В, С и D.

Решение. Используем решение кинетического уравнения для реакции второго порядка с разными начальными концентрациями (см. уравнение (18.15), ч. 1, § 18):

$$kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left[\frac{[A][B]_0}{[A]_0[B]} \right].$$

Через $t = 60$ мин прореагирует по $0,060 - 0,025 = 0,035$ моль \cdot л $^{-1}$ веществ А и В. Текущие концентрации: $[A] = 0,025$ моль \cdot л $^{-1}$, $[B] = 0,080 - 0,035 = 0,045$ моль \cdot л $^{-1}$. Подставляя эти значения, находим константу скорости:

$$k = \frac{1}{60 \cdot (0,060 - 0,080)} \ln \left[\frac{0,025 \cdot 0,080}{0,060 \cdot 0,045} \right] = 0,25 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

В реакции вещество А находится в недостатке, поэтому период его полупревращения равен периоду полупревращения веществ С и D и соответствует превращению $0,030$ моль \cdot л $^{-1}$ веществ А и В.

$$\begin{aligned} \tau_{1/2}(A) &= \tau_{1/2}(C) = \tau_{1/2}(D) = \\ &= \frac{1}{0,25 \cdot (0,060 - 0,080)} \ln \left[\frac{0,030 \cdot 0,080}{0,060 \cdot (0,080 - 0,030)} \right] = 45 \text{ мин.} \end{aligned}$$

Период полупревращения В соответствует превращению $0,040$ моль \cdot л $^{-1}$ веществ А и В:

$$\tau_{1/2}(B) = \frac{1}{0,25 \cdot (0,060 - 0,080)} \ln \left[\frac{(0,060 - 0,040) \cdot 0,080}{0,060 \cdot (0,080 - 0,040)} \right] = 81 \text{ мин.}$$

Пример 18-4. Для элементарной реакции $nA \rightarrow B$ обозначим период полураспада А через $\tau_{1/2}$, а время распада А на 75% — через $\tau_{3/4}$. Докажите, что отношение $\tau_{3/4}/\tau_{1/2}$ не зависит от начальной концентрации, а определяется только порядком реакции n .

Решение. Запишем два раза решение кинетического уравнения (18.18) (ч. 1, § 18) для реакции n -го порядка с одним реагентом:

$$\begin{aligned} k\tau_{1/2} &= \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(a-a/2)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right), \\ k\tau_{3/4} &= \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(a-a \cdot 3/4)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right) \end{aligned}$$

и поделим одно выражение на другое. Постоянные k и a из обоих выражений сократятся, и мы получим:

$$\frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} = \frac{4^{n-1} - 1}{2^{n-1} - 1}.$$

Этот результат можно обобщить, доказав, что отношение времен, за которые степень превращения составит α и β , зависит только от порядка реакции:

$$\frac{\tau_\alpha}{\tau_\beta} = \frac{\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1}{\frac{1}{(1-\beta)^{n-1}} - 1}.$$

ЗАДАЧИ

18-1. Пользуясь решением кинетического уравнения, докажите, что для реакций первого порядка время τ_x , за которое степень превращения исходного вещества достигает x , не зависит от начальной концентрации.

18-2. Реакция первого порядка протекает на 30% за 7 мин. Через какое время реакция завершится на 99%?

18-3. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{137}Cs , который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии, составляет 29,7 года. Через какое время количество этого изотопа составит менее 1% от исходного?

18-4. Изотоп иод-131, который применяют для лечения некоторых опухолей, имеет период полураспада 8,1 сут. Какое время должно пройти, чтобы количество радиоактивного иода в организме больного уменьшилось в 100 раз?

18-5. Хлорид натрия-24 используют для изучения натриевого баланса в живых организмах. Образец содержит 0,050 мг натрия-24. Через 24,9 ч содержание натрия-24 уменьшилось до 0,016 мг. Рассчитайте период полураспада натрия-24.

18-6. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{90}Sr , который попадает в атмосферу при ядерных испытаниях, составляет 28,1 года. Предположим, что организм новорожденного ребенка проглотил 1,00 мг этого изотопа. Сколько стронция останется в организме через а) 18 лет, б) 70 лет, если считать, что он не выводится из организма?

18-7. Константа скорости реакции первого порядка $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ равна $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 320°C . Сколько SO_2Cl_2 (в %) разложится при выдерживании его в течение 2 ч при этой температуре?

18-8. Константа скорости реакции первого порядка



при 25°C равна $3,38 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Чему равен период полураспада N_2O_5 ? Чему равно давление в системе через а) 10 с, б) 10 мин, если начальное давление было 500 Торр?

18-9. Гидролиз некоторого гормона — реакция первого порядка с константой скорости $0,125 \text{ год}^{-1}$. Чему равна концентрация раствора гормона через 1 месяц, если начальная концентрация раствора гормона была $0,0100 \text{ моль/л}$? Рассчитайте период полураспада гормона.

18-10. Константа скорости реакции первого порядка равна $5,69 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 25°C . Начальная концентрация вещества составляет $0,562 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Определите: а) период полураспада; б) среднее время жизни молекул; в) время распада в 10 раз; г) время полного разложения (когда концентрация меньше 0,1% от исходной); д) концентрацию вещества через 1 ч.

18-11. В реакции 1-го порядка время полураспада вещества А составляет 10 лет. В реакционный сосуд ввели некоторое количество вещества. Измерения его концентрации показали, что за время от 30 до 35 мин после начала опыта распалось $2,0 \cdot 10^{10}$ частиц. Сколько частиц было в сосуде в начале опыта?

18-12. Разложение иодоводорода $\text{HI}_{(\text{г})} \rightleftharpoons 1/2 \text{H}_{2(\text{г})} + 1/2 \text{I}_{2(\text{г})}$ на золотой поверхности — реакция нулевого порядка. За 1,00 с концентрация иодоводорода

уменьшилась с 0,335 до 0,285 моль \cdot л⁻¹. Рассчитайте константу скорости и период полураспада при начальной концентрации иодоводорода 0,400 моль \cdot л⁻¹.

18-13. Реакцию первого порядка проводят с различными количествами исходного вещества. Пересекутся ли в одной точке на оси абсцисс касательные к начальным участкам кинетических кривых? Ответ поясните.

18-14. Реакция первого порядка $A \rightarrow 2B$ протекает в газовой фазе. Начальное давление равно p_0 (B отсутствует). Найдите зависимость общего давления от времени. Через какое время давление увеличится в 1,5 раза по сравнению с первоначальным? Какова степень протекания реакции на этот момент времени?

18-15. Реакция второго порядка $2A \rightarrow B$ протекает в газовой фазе. Начальное давление равно p_0 (B отсутствует). Найдите зависимость общего давления от времени. Через какое время давление уменьшится в 1,5 раза по сравнению с первоначальным? Какова степень протекания реакции к этому времени?

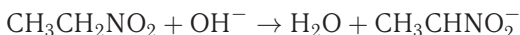
18-16. Вещество A смешали с веществами B и C в равных концентрациях 1 моль \cdot л⁻¹. Через 1000 с осталось 50% вещества A . Сколько вещества A останется через 2000 с, если реакция имеет а) нулевой, б) первый, в) второй, г) третий общий порядок?

18-17. Газофазная реакция $2A \rightarrow B$ имеет второй порядок по A и протекает при постоянных объеме и температуре с периодом полураспада 1 ч. Если начальное давление газа A 1 бар, каковы парциальные давления A и B и общее давление через 1 ч, 2 ч, 3 ч и по окончании реакции?

18-18. В реакции $A + B = C$ при равных начальных концентрациях A и B через 1 ч прореагировало 75% вещества A . Сколько вещества A (в %) останется через 2 ч, если реакция имеет а) первый порядок по A и нулевой порядок по B ; б) первый порядок по A и первый порядок по B ; в) нулевой порядок по A и нулевой порядок по B ?

18-19. Какая из реакций — первого, второго или третьего порядка — закончится быстрее, если начальные концентрации веществ равны 1 моль \cdot л⁻¹ и все константы скорости, выраженные через моль \cdot л⁻¹ и с, равны 1?

18-20. Реакция



имеет второй порядок и константу скорости $k = 39,1$ л \cdot моль⁻¹ \cdot мин⁻¹ при 0°C. Был приготовлен раствор, содержащий 0,004 моль \cdot л⁻¹ нитроэтана и 0,005 моль \cdot л⁻¹ NaOH. Через какое время прореагирует 90% нитроэтана?

18-21. Константа скорости рекомбинации ионов H^+ и ФГ^- (фенилглиоксинат) в молекулу НФГ при 298 К равна $k = 10^{11,59}$ л \cdot моль⁻¹ \cdot с⁻¹. Рассчитайте время, за которое реакция пройдет на 99,999%, если исходные концентрации обоих ионов равны 0,001 моль \cdot л⁻¹.

18-22. Скорость окисления бутанола-1 хлорноватистой кислотой не зависит от концентрации спирта и пропорциональна $[\text{HClO}]^2$. За какое время реакция окисления при 298 К пройдет на 90%, если исходный раствор содержал 0,1 моль \cdot л⁻¹ HClO и 1 моль \cdot л⁻¹ спирта? Константа скорости реакции равна $k = 24$ л \cdot моль⁻¹ \cdot мин⁻¹.

18-23. При определенной температуре 0,01 М раствор этилацетата омыляется 0,002 М раствором NaOH на 10% за 23 мин. Через сколько минут он будет омылен до такой же степени 0,005 М раствором КОН? Считайте, что данная реакция имеет второй порядок, а щелочи диссоциированы полностью.

18-24. Щелочной гидролиз этилацетата — реакция второго порядка с константой скорости $k = 0,084 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 25 °С. Взяв 1 л 0,05 М раствора этилацетата. Какое время понадобится для образования 1,15 г этанола при исходной концентрации щелочи а) $[\text{OH}^-]_0 = 0,05 \text{ М}$; б) $[\text{OH}^-]_0 = 0,1 \text{ М}$?

18-25. Реакция второго порядка $A + B \rightarrow P$ проводится в растворе с начальными концентрациями $[A]_0 = 0,050 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $[B]_0 = 0,080 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Через 1 ч концентрация вещества А уменьшилась до $0,020 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Рассчитайте константу скорости и периоды полураспада обоих веществ.

18-26. Реакция второго порядка $A + D \rightarrow B + C$ проводится в растворе с начальными концентрациями $[A]_0 = 0,080 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $[D]_0 = 0,070 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Через 90 мин концентрация вещества D уменьшилась до $0,020 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Рассчитайте константу скорости и периоды полупревращения (образования или распада) веществ А, D, В и С.

18-27. Реакция $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ играет заметную роль в химии атмосферы, загрязненной промышленными выбросами. Реакция имеет второй порядок. При начальном давлении NO_2 , равном 600 Торр, в сосуде объемом 2,0 л и температуре 600 °С реакция завершается на 50% за 3 мин. Рассчитайте константу скорости.

18-28. Кинетику кислотного гидролиза 1,3-бис-(2-карбоксифенокси)диметилового эфира изучали спектрофотометрически по выделению метилсалицилата и получили следующие данные:

Время, сут	0	0,8	2,9	4,6	6,7	8,6	11,7
Оптическая плотность	0,129	0,141	0,162	0,181	0,200	0,213	0,229

Определите константу скорости для реакции гидролиза первого порядка.

18-29. Реакция этерификации лауриновой кислоты лауриловым спиртом имеет общий третий порядок. При начальных концентрациях кислоты и спирта 0,200 М были получены следующие данные:

Время, мин	0	30	60	120	180	240	300	360
Степень протекания реакции, %	0	5,48	9,82	18,1	23,8	27,1	32,4	35,2

Определите константу скорости реакции.

18-30. В замкнутый сосуд ввели 100 г ацетона и нагрели до 510 °С. При этой температуре ацетон распадается по реакции первого порядка: $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$. За 12,5 мин поглотилось 83,6 кДж теплоты. Рассчитайте период полураспада и константу скорости разложения ацетона. Сколько теплоты поглотится за 50 мин? Энтальпии образования веществ при температуре реакции:

Вещество	$\Delta_f H_{783}^\circ$, кДж · моль ⁻¹
CH ₃ C(O)CH ₃	-235,6
C ₂ H ₄	40,7
CO	-110,8

18-31. В системе при температуре 123 °С протекает тримолекулярная реакция $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$. Общее начальное давление стехиометрической смеси 26,7 кПа. При этих условиях 90% NO прореагировало за 10 мин. Вычислите константу скорости разложения NO (в $\text{Па}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) и определите, каким должно быть общее давление стехиометрической смеси, чтобы реакция прошла на 90% за 5 мин.

18-32. Автокаталитическая реакция описывается уравнением $\text{A} + \text{P} \rightarrow 2\text{P}$ с начальными концентрациями a и p соответственно ($p > 0$). Не решая кинетического уравнения, постройте графики зависимости концентрации продукта и скорости реакции от времени. Рассмотрите два случая: 1) $a > p$, 2) $a < p$.

18-33. Скорость автокаталитической реакции $\text{A} + \text{P} \rightarrow 2\text{P}$ описывается кинетическим уравнением $r = k \cdot [\text{A}] \cdot [\text{P}]$. Решите это кинетическое уравнение и найдите зависимость степени превращения от времени. Начальные концентрации: $[\text{A}]_0 = a$, $[\text{P}]_0 = p$. При какой степени превращения скорость реакции будет максимальна?

18-34. Автокаталитическая реакция $2\text{A} + \text{P} \rightarrow 2\text{P}$ описывается кинетическим уравнением $d[\text{P}]/dt = k[\text{A}]^2[\text{P}]$. Решите это уравнение при начальных концентрациях $[\text{A}]_0 = a$ и $[\text{P}]_0 = p$. Рассчитайте время, при котором скорость реакции достигнет максимума.

18-35. Автокаталитическая реакция $\text{A} + 2\text{P} \rightarrow 3\text{P}$ описывается кинетическим уравнением $d[\text{P}]/dt = k[\text{A}][\text{P}]^2$. Решите это уравнение при начальных концентрациях $[\text{A}]_0 = a$ и $[\text{P}]_0 = p$. Рассчитайте время, при котором скорость реакции достигнет максимума.

18-36. Решите уравнение (18.22) (ч. 1, § 18) и найдите зависимость степени превращения от координаты для реакции изомеризации в открытой системе.

18-37. Решите уравнение (18.22) в общем виде и найдите зависимость степени превращения от координаты для реакции первого порядка в открытой системе. Предложите способ линеаризации полученного решения и определения значений k и $\Delta\nu$ методом линейной регрессии.

§ 19. Методы определения порядка реакции

ВОПРОСЫ

1. В чем разница между дифференциальными и интегральными методами определения порядка реакции?
2. Объясните, в чем суть метода понижения порядка реакции.
3. Можно ли по одной кинетической кривой определить порядки по нескольким веществам?
4. Кинетическая кривая спрямляется в координатах $1/\sqrt{c} - t$. Чему равен общий порядок реакции?

5. Можно ли по одной кинетической кривой определить общий порядок реакции? Как это сделать?

6. В некоторой реакции $\tau_{3/4}/\tau_{1/2} = 2$. Чему равен порядок реакции?

7. Как вы думаете, в чем преимущество метода Вант-Гоффа перед интегральными методами?

8. В каких координатах зависимость времени полупревращения от начальной концентрации имеет линейную форму?

ПРИМЕРЫ

Пример 19-1. В некоторой реакции целого порядка $nA \rightarrow B$ концентрация исходного вещества $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ была достигнута за 4 мин при начальной концентрации $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и за 5 мин при начальной концентрации $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Установите порядок реакции.

Решение. Из первого опыта следует, что период полураспада вещества при начальной концентрации $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ равен 4 мин. Во втором опыте при начальной концентрации $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ период полураспада равен 1 мин (от $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ до $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ — за 5 мин, из них от $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ до $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ — 4 мин, следовательно на превращение от $2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ до $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ потребовалась 1 мин).

Таким образом, при увеличении начальной концентрации в 2 раза период полураспада уменьшился в $4 = 2^{n-1}$ раза, следовательно порядок реакции $n = 3$.

Пример 19-2. Кинетика реакции первого порядка, в которой происходило образование кислоты, изучалась путем отбора проб реакционной смеси и их титрования одним и тем же раствором щелочи. Объемы щелочи, которые пошли на титрование, таковы:

Время, мин	0	27	60	∞
Объем, мл	0	18,1	26,0	29,7

Докажите, что реакция имеет первый порядок. Рассчитайте период полупревращения.

Решение. Запишем решение кинетического уравнения для реакции первого порядка в виде

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

где $a = x_{\infty} = 29,7 \text{ мл}$.

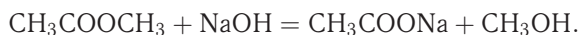
Время, мин	0	27	60	∞
$k, \text{ мин}^{-1}$	—	0,0348	0,0347	—

В течение реакции величина k остается постоянной, что и доказывает первый порядок.

Период полураспада равен

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = 19,9 \text{ мин.}$$

Пример 19-3. Реакция омыления метилацетата при 298 К описывается уравнением



Для этой реакции получены следующие кинетические данные:

Время, мин	3	5	7	10	15	25
c_{NaOH} , ммоль \cdot л $^{-1}$	7,40	6,34	5,50	4,64	3,63	2,54

Исходные концентрации щелочи и эфира одинаковы и равны 0,01 моль \cdot л $^{-1}$. Определите порядок реакции и константу скорости.

Решение. Запишем кинетические данные в координатах $\ln r - \ln c_{\text{NaOH}}$, причем скорость реакции определим через конечные изменения концентраций и времени:

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

(Концентрацию вещества иногда обозначают не квадратными скобками, а буквой c .) По этой приближенной формуле скорость лучше определять в середине временного интервала: $t = (t_1 + t_2)/2$. Концентрацию в этот момент времени определим как полусумму значений на границах интервала: $c = (c_1 + c_2)/2$. Сведем полученные данные в таблицу (учтем, что $c_{\text{NaOH}} = 10$ ммоль \cdot л $^{-1}$ при $t = 0$):

t , мин	1,5	4	6	8,5	12,5	20
c_{NaOH} , ммоль \cdot л $^{-1}$	8,70	6,87	5,92	5,07	4,13	3,08
$r = -\frac{\Delta c}{\Delta t}$, ммоль \cdot л $^{-1} \cdot$ мин $^{-1}$	0,867	0,530	0,420	0,287	0,202	0,109
$\ln r$	-0,143	-0,635	-0,868	-1,248	-1,599	-2,216
$\ln c_{\text{NaOH}}$	2,16	1,93	1,78	1,62	1,42	1,12

График зависимости $\ln r - \ln c$ представляет собой прямую, описываемую уравнением $y = -4,43 + 1,98x$. Тангенс угла наклона прямой равен 1,98, поэтому реакция имеет второй порядок.

Этот же вывод можно подтвердить методом подстановки, представив экспериментальные данные в виде решения кинетического уравнения для реакции 2-го порядка с равными начальными концентрациями:

$$k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{c(t)} - \frac{1}{c(0)} \right].$$

t , мин	0	3	5	7	10	15	25
c_{NaOH} , ммоль \cdot л $^{-1}$	10	7,40	6,34	5,50	4,64	3,63	2,54
k , л \cdot ммоль $^{-1} \cdot$ мин $^{-1}$	—	0,0117	0,0115	0,0117	0,0116	0,0117	0,0117

Средняя константа скорости $k = 0,01165$ л \cdot ммоль $^{-1} \cdot$ мин $^{-1}$ = 11,65 л \cdot моль $^{-1} \cdot$ мин $^{-1}$.

ЗАДАЧИ

19-1. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 0,502 до 1,007 моль \cdot л $^{-1}$ период полураспада уменьшился с 51 до 26 с. Определите порядок реакции и константу скорости.

19-2. В некоторой реакции целого порядка $nA \rightarrow B$ концентрация исходного вещества 1,5 моль \cdot л $^{-1}$ была достигнута за 5,0 мин при начальной концентрации 3,0 моль \cdot л $^{-1}$ и за 6,25 мин при начальной концентрации 6,0 моль \cdot л $^{-1}$. Установите порядок реакции.

19-3. Реакция имеет целый порядок. Отношение времен превращения на половину и треть $\tau_{1/2}/\tau_{1/3} = 2$. Определите порядок реакции.

19-4. В реакции $A + B \rightarrow AB$ начальная скорость измерялась при различных начальных концентрациях. Получены следующие данные:

$[A]_0$, моль \cdot л $^{-1}$	$[B]_0$, моль \cdot л $^{-1}$	r_0 , моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$
1,0	1,0	0,025
0,1	1,0	0,0025
1,0	0,1	0,00025

Напишите кинетическое уравнение реакции.

19-5. В газофазной реакции $A + B \rightarrow D$ скорость измерялась при различных парциальных давлениях реагентов (температура 300 К). Получены следующие данные:

p_A , Торр	p_B , Торр	r , моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$
4,0	15,0	$2,59 \cdot 10^{-7}$
9,0	12,0	$1,05 \cdot 10^{-6}$
13,0	9,0	$1,64 \cdot 10^{-6}$

Определите порядки реакции по веществам А и В.

19-6. Скорость реакции



измеряли по скорости образования осадка Hg_2Cl_2 . Были получены следующие данные:

$[\text{HgCl}_2]$, моль \cdot л $^{-1}$	$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$, моль \cdot л $^{-1}$	r , моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$
0,020	0,020	$6,24 \cdot 10^{-8}$
0,048	0,020	$1,50 \cdot 10^{-7}$
0,020	0,033	$1,70 \cdot 10^{-7}$
0,075	0,033	$6,37 \cdot 10^{-7}$

Определите порядок реакции по каждому веществу.

19-7. При изучении кинетики реакции иодирования ацетона в кислой среде



были получены следующие данные:

$[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3]$, моль \cdot л $^{-1}$	$[\text{H}^+]$, моль \cdot л $^{-1}$	$[\text{I}_2]$, моль \cdot л $^{-1}$	r , моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$
0,80	0,20	0,001	$4,2 \cdot 10^{-6}$
1,60	0,20	0,001	$8,2 \cdot 10^{-6}$
0,80	0,40	0,001	$8,7 \cdot 10^{-6}$
0,80	0,20	0,0005	$4,3 \cdot 10^{-6}$

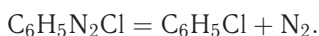
Определите порядок реакции по каждому веществу.

19-8. Фосфид бора получают реакцией между трибромидом бора и трибромидом фосфора в атмосфере водорода при высокой температуре ($> 750^\circ\text{C}$). В таблице показана зависимость скорости реакции r от концентраций реагентов:

Температура, $^\circ\text{C}$	$[\text{BBr}_3]$, моль \cdot л $^{-1}$	$[\text{PBr}_3]$, моль \cdot л $^{-1}$	$[\text{H}_2]$, моль \cdot л $^{-1}$	r , моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$
800	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$4,60 \cdot 10^{-8}$
800	$4,50 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$9,20 \cdot 10^{-8}$
800	$9,00 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$18,4 \cdot 10^{-8}$
800	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$2,25 \cdot 10^{-6}$	0,070	$1,15 \cdot 10^{-8}$
800	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$4,50 \cdot 10^{-6}$	0,070	$2,30 \cdot 10^{-8}$
800	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,035	$4,60 \cdot 10^{-8}$
880	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$19,6 \cdot 10^{-8}$

Определите порядок реакции по каждому веществу и рассчитайте энергию активации реакции.

19-9. Фенилдиазохлорид разлагается по уравнению



При температуре 323 К и начальной концентрации 10 г \cdot л $^{-1}$ были получены следующие результаты:

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

Определите порядок реакции и константу скорости.

19-10. При изучении кинетики гидролиза сахарозы были получены следующие данные:

t , мин	0	30	90	130	180
$[\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}]$, моль \cdot л $^{-1}$	0,500	0,451	0,363	0,315	0,267

Определите порядок реакции и константу скорости.

19-11. При изучении гомогенно-каталитического разложения пероксида водорода получены следующие данные:

$t \cdot 10^2, \text{ с}$	0	5,00	8,40	12,84	19,50	31,08	39,30
$[\text{H}_2\text{O}_2], \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	0,350	0,227	0,160	0,110	0,061	0,025	0,0114

Определите порядок реакции и константу скорости.

19-12. При изучении кинетики разложения бромистого нитрозила получены следующие данные:

Время, с	0	6	12	18	24
$[\text{NOBr}], \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	0,0286	0,0253	0,0229	0,0208	0,0190

Определите порядок реакции.

19-13. Оксид азота(V) при 67°C разлагается по уравнению



Зависимость концентрации реагента от времени описывается следующими данными:

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

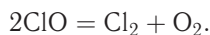
Определите порядок реакции, константу скорости и время полураспада N_2O_5 .

19-14. Кинетику реакции $2\text{A} \rightarrow \text{B}$, протекающей в жидкой фазе, изучали спектрофотометрически и получили следующие данные:

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

Определите порядок реакции и константу скорости.

19-15. Радикал ClO быстро распадается в результате реакции

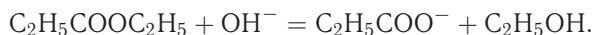


Были получены следующие кинетические данные:

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

Определите общий порядок и константу скорости данной реакции.

19-16. Рассмотрим кинетику гидролиза этилпропионата в водном растворе щелочи:

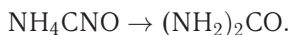


Начальные скорости этой реакции измерили при различных концентрациях:

$[\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5], \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$	$[\text{OH}^-], \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$	Начальная скорость, $\text{ммоль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$
0,045	0,300	1,09
0,090	0,300	2,15
0,090	0,150	1,11

Определите порядки реакции по реагентам, запишите кинетическое уравнение и рассчитайте константу скорости реакции.

19-17. Изучалась кинетика изомеризации цианата аммония в мочевины:



Цианат аммония массой 22,9 г растворили в воде и объем раствора довели до 1,00 л. При измерении содержания мочевины в растворе получены следующие данные:

t , мин	0	20,0	50,0	65,0	150
$m((\text{NH}_2)_2\text{CO})$, г	0	7,0	12,1	13,8	17,7

Определите порядок реакции. Рассчитайте константу скорости и массу цианата аммония через 300 мин после начала реакции.

19-18. Изучалась кинетика реакции ацетона с бромом в кислой среде в избытке ацетона при 25 °С. При начальных концентрациях реагентов $[\text{Br}_2]_0 = 0,520 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0 = 0,300 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $[\text{HClO}_4]_0 = 0,050 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ была получена следующая кинетическая кривая:

t , мин	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
$[\text{Br}_2]$, $\text{мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$	520	471	415	377	322	269	223	173	124	69	20	0	0

Определите порядок реакции по бром.

19-19. Изучалась кинетика реакции ацетона с бромом в кислой среде в избытке ацетона при 25 °С. Измерено время окончания реакции при различных начальных концентрациях веществ:

$[\text{Br}_2]_0$, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$	$[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0$, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$	$[\text{HClO}_4]_0$, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$	Время реакции
0,151	300	50	5 мин 56 с
0,138	300	100	2 мин 44 с
0,395	300	100	7 мин 32 с
0,520	100	100	30 мин 37 с
0,520	200	100	15 мин 13 с
0,520	500	100	6 мин 09 с
0,520	300	200	4 мин 55 с
0,520	300	400	2 мин 28 с

Определите порядок реакции по каждому из трех реагентов.

19-20. При термическом разложении ди-*трет*-бутилпероксида (ДТБП) образуются ацетон и этан. Измерение скорости этой реакции при 154,7 °С дало следующие результаты:

Время, мин	0	2	3	5	6	8	9	11	14	17
Давление ДТБП, Торр	169,3	162,4	159,3	153,4	150,4	144,6	141,7	136,1	128,8	121,7

Определите порядок реакции.

19-21. Определите порядок газофазной реакции $A_{(г)} \rightarrow B_{(г)}$ при 923 К, пользуясь зависимостью между временем полураспада и давлением:

p , Торр	50	100	200	400
$\tau_{1/2}$, с	648	450	318	222

19-22. Разложение диметилового эфира описывается уравнением



При изучении кинетики этого процесса измеряли время, за которое начальное давление увеличивалось вдвое. Были получены следующие результаты:

Начальное давление, Торр	28	58	150	171	261	321	394	422
Время, с	1980	1500	900	824	670	625	590	508

Определите порядок реакции.

19-23. При изучении кинетики термического разложения оксида азота(V) измеряли зависимость периода полураспада от начального давления. Были получены следующие результаты:

Начальное давление, Торр	52,5	139	290	360
$\tau_{1/2}$, с	860	470	255	212

Определите порядок реакции.

19-24. Кинетика реакции целого порядка описывается уравнением

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n.$$

Определите порядок реакции n и константу скорости k , если известно, что скорость реакции зависит от времени следующим образом:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^{-2} = 2,82t + 4,33 \cdot 10^3,$$

где концентрация выражена в Па, время — в секундах.

§ 20. Влияние температуры на скорость химических реакций

ВОПРОСЫ

1. Запишите уравнение Аррениуса для константы скорости в а) экспоненциальной; б) логарифмической; в) дифференциальной форме.

2. Каков физический смысл экспоненциального и предэкспоненциального множителей в уравнении Аррениуса?

3. Каков физический смысл энергии активации элементарной реакции?

4. Укажите типичные значения энергий активации для реакций в растворах и в газовой фазе. В каких случаях энергия активации может быть близка к 0?

5. Какой из двух кривых на рис. 20.2 (см. ч. 1, § 20) соответствует большая энергия активации?

6. При каких температурах правило Вант-Гоффа будет выполняться для газофазной реакции с энергией активации $200 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$?

7. Постройте график зависимости логарифма времени полупревращения от обратной температуры. Объясните, как по графику найти энергию активации.

8. Объясните, как, измеряя начальную скорость реакции при разных температурах, измерить энергию активации.

9. В каких случаях константа скорости имеет аномальную зависимость от температуры?

10. Что можно сказать об опытной энергии активации для реакций 3-го порядка, у которых константа скорости уменьшается с ростом температуры?

11. Как связан тепловой эффект обратимой реакции с энергиями активации прямой и обратной реакций?

ПРИМЕРЫ

Пример 20-1. Реакция первого порядка при температуре 70°C протекает на 40% за 60 мин. При какой температуре реакция пройдет на 80% за 120 мин, если энергия активации равна $60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$?

Решение. Для реакции первого порядка константа скорости выражается через степень превращения следующим образом:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} = -\frac{1}{t} \ln (1-\alpha),$$

где $\alpha = x/a$ — степень превращения. Запишем это уравнение при двух температурах с учетом уравнения Аррениуса:

$$\begin{aligned} A \exp \left[-\frac{E_A}{RT_1} \right] &= -\frac{1}{t_1} \ln (1-\alpha_1), \\ A \exp \left[-\frac{E_A}{RT_2} \right] &= -\frac{1}{t_2} \ln (1-\alpha_2), \end{aligned}$$

где $E_A = 60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $T_1 = 343 \text{ К}$, $t_1 = 60 \text{ мин}$, $\alpha_1 = 0,4$, $t_2 = 120 \text{ мин}$, $\alpha_2 = 0,8$. Поделим одно уравнение на другое и прологарифмируем:

$$\frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln \left[\frac{t_2 \ln(1-\alpha_1)}{t_1 \ln(1-\alpha_2)} \right].$$

Подставляя в это выражение приведенные выше значения, находим $T_2 = 351 \text{ К} = 78^\circ\text{C}$.

Пример 20-2. Скорость бактериального гидролиза мышц рыб удваивается при переходе от температуры $-1,1^\circ\text{C}$ к температуре $+2,2^\circ\text{C}$. Оцените энергию активации этой реакции.

Решение. Увеличение скорости гидролиза в 2 раза обусловлено увеличением константы скорости: $k_2 = 2k_1$. Энергию активации по отношению констант скорости при двух температурах можно определить из уравнения (20.13) (см. ч. 1, § 20) с $T_1 = t_1 + 273,15 = 272,05 \text{ К}$, $T_2 = t_2 + 273,15 = 275,35 \text{ К}$:

$$E_A = \frac{8,314 \cdot 272,05 \cdot 275,35}{3,3} \cdot \ln 2 = 1,3 \cdot 10^5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 130 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

При такой небольшой разности температур и всего двух измерениях точность определения энергии активации невелика.

Пример 20-3. Для реакции термического разложения N_2O_5 энергия активации равна $103,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равен $4,6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте а) период полураспада реагента при -10°C ; б) время, необходимое для завершения реакции на 90% при 50°C .

Решение. Рассчитаем константы скорости:

$$k_{-10} = 4,6 \cdot 10^{13} \cdot \exp[-103500/(8,314 \cdot 263)] = 1,28 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1},$$

$$k_{50} = 4,6 \cdot 10^{13} \cdot \exp[-103500/(8,314 \cdot 323)] = 8,40 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Период полураспада при температуре -10°C :

$$\tau_{1/2} = \ln 2 / (1,28 \cdot 10^{-7}) = 5,42 \cdot 10^6 \text{ с} = 63 \text{ сут.}$$

Время 90%-го завершения реакции при температуре 50°C :

$$\tau = \ln 10 / (8,40 \cdot 10^{-4}) = 2740 \text{ с} \approx 46 \text{ мин.}$$

ЗАДАЧИ

20-1. С помощью правила Вант-Гоффа вычислите, при какой температуре реакция закончится через 15 мин, если при 20°C на это требуется 2 ч. Температурный коэффициент скорости равен 3.

20-2. Время полураспада вещества при 323 К равно 100 мин, а при 353 К — 15 мин. Определите температурный коэффициент скорости.

20-3. Какой должна быть энергия активации, чтобы скорость реакции увеличивалась в 3 раза при возрастании температуры на 10°C : а) при 300 К; б) при 1000 К?

20-4. Реакция первого порядка имеет энергию активации $25 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ и предэкспоненциальный множитель $5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. При какой температуре время полураспада в данной реакции составит а) 1 мин; б) 30 сут?

20-5. Энергия активации реакции, приводящей к скисанию молока, равна $75 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При температуре 21°C молоко скисает за 8 ч. Как долго можно хранить молоко в холодильнике при температуре 5°C ? Время скисания можно принять обратно пропорциональным константе скорости.

20-6. В каком из двух случаев константа скорости реакции увеличивается в большее число раз: при нагревании от 0 до 10°C или при нагревании от 10 до 20°C ? Ответ обоснуйте с помощью уравнения Аррениуса.

20-7. Используя дифференциальную форму уравнения Аррениуса, выведите связь между энергиями активации прямой и обратной реакций в предположении, что обе реакции элементарные.

20-8. Энергия активации некоторой реакции в 1,5 раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от T_1 до T_2 константа скорости второй реакции увеличилась в a раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости первой реакции при нагревании от T_1 до T_2 ?

20-9. Константа скорости сложной реакции выражается через константы скорости элементарных стадий следующим образом:

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_3}.$$

Выразите энергию активации и предэкспоненциальный множитель сложной реакции через соответствующие величины, относящиеся к элементарным стадиям.

20-10. В необратимой реакции первого порядка за 20 мин при 125 °С степень превращения исходного вещества составила 60%, а при 145 °С такая же степень превращения была достигнута за 5,5 мин. Найдите константы скорости и энергию активации данной реакции.

20-11. Реакция первого порядка при температуре 25 °С проходит на 30% за 30 мин. При какой температуре реакция завершится на 60% за 40 мин, если энергия активации равна 30 кДж · моль⁻¹?

20-12. Реакция первого порядка при температуре 25 °С завершается на 70% за 15 мин. При какой температуре реакция завершится на 50% за 15 мин, если энергия активации равна 50 кДж · моль⁻¹?

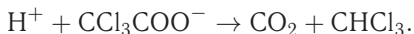
20-13. Константа скорости реакции первого порядка равна $4,02 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 393 К и $1,98 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 413 К. Рассчитайте предэкспоненциальный множитель для этой реакции.

20-14. Для газофазной реакции $\text{HI} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$ энергия активации равна 140 кДж · моль⁻¹. Константа скорости реакции при 227 °С равна $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитайте константу скорости при 310 °С. При какой температуре константа скорости равна $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$?

20-15. Для реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ константа скорости при температуре 683 К равна $0,0659 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а при температуре 716 К — $0,375 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 700 К.

20-16. Для реакции $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ константа скорости при температуре 986 К равна $6,72 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а при температуре 1165 К — $977,0 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 1053,0 К.

20-17. Трихлорацетат-ион в ионизирующих растворителях, содержащих H^+ , разлагается по уравнению



Стадией, определяющей скорость реакции, является мономолекулярный разрыв связи С–С в трихлорацетат-ионе. Реакция протекает по первому порядку, и константа скорости имеет следующие значения: $k = 3,11 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ при 90 °С, $k = 7,62 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 80 °С. Рассчитайте а) энергию активации, б) константу скорости при 60 °С.

20-18. Используя справочные данные, рассчитайте период полураспада бромэтана на этилен и бромоводород при а) 100 °С; б) 400 °С.

20-19. Используя справочные данные, рассчитайте период полураспада иодоводорода на иод и водород при начальной концентрации $0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и температуре а) 600 °С; б) 900 °С.

20-20. Раскручивание двойной спирали ДНК — реакция первого порядка с энергией активации $420 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При 37 °С константа скорости равна $4,90 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Рассчитайте период полупревращения ДНК при 37 и 40 °С.

20-21. Для реакции $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ константа скорости при температуре 282,6 К равна $2,307 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а при температуре 318,1 К — $21,65 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 343 К.

20-22. Для реакции $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ константа скорости при температуре 298,2 К равна $0,765 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, а при температуре 328,2 К — $35,5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$. Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 313,2 К.

20-23. Вещество разлагается двумя параллельными путями с константами скорости k_1 и k_2 . Какова разность энергий активации этих двух реакций, если при 10°C $k_1/k_2 = 10$, а при 40°C $k_1/k_2 = 0,1$?

20-24. В двух реакциях одинакового порядка разница энергий активации составляет $E_2 - E_1 = 40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При температуре 293 К отношение констант скорости равно $k_1/k_2 = 2$. При какой температуре константы скорости сравняются?

20-25. Зависимость константы скорости разложения фосфина $4\text{PH}_3 \rightarrow \text{P}_4 + 6\text{H}_2$ от температуры выражается уравнением

$$\lg k = -\frac{18963}{T} + 2 \lg T + 12,130.$$

Рассчитайте опытную энергию активации этой реакции при 800 К.

20-26. Разложение ацетондикарбоновой кислоты в водном растворе — реакция первого порядка. Измерены константы скорости этой реакции при разных температурах:

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

Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель. Чему равен период полураспада при 25°C ? Рассчитайте время, необходимое для завершения реакции на 60% при 40°C .

20-27. Термическое разложение оксида азота(IV) в газовой фазе $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ — реакция второго порядка. Измерены константы скорости этой реакции при разных температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	350	375	400	425
$k, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	1,57	3,59	7,73	15,8

Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель.

20-28. Окисление оксида азота(II) кислородом воздуха — реакция третьего порядка. В таблице приведена экспериментальная зависимость константы скорости этой реакции от температуры.

T, K	80	143	228	300	413	564
$k_{\text{III}} \cdot 10^{-9}, \text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	41,8	20,2	10,1	7,1	4,0	2,8

Рассчитайте энергию активации и предэкспоненциальный множитель для этой реакции.

20-29. Для реакции изомеризации изопропенилаллилового эфира энергия активации равна $123 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а предэкспоненциальный множитель в выражении для константы скорости равен $5,4 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте а) температуру, при которой реагент будет расходоваться со скоростью 2% в секунду; б) время, необходимое для завершения реакции на 40% при 150°C .

20-30. Для реакции $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ известны константы скорости прямой и обратной реакций: при температуре 500°C $k_2 = 23,3$, $k_{-2} = 1,05 \cdot 10^3$, а при температуре 700°C $k_2 = 9,05 \cdot 10^3$, $k_{-2} = 2,08 \cdot 10^5$ (все константы выражены в $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$).

а) Рассчитайте энергии активации и предэкспоненциальные множители прямой и обратной реакций.

б) Рассчитайте константы равновесия при двух указанных температурах.

в) Определите ΔH и ΔS прямой реакции в предположении $\Delta C_p = 0$.

г) В реакционный сосуд ввели иодоводород при температуре 500°C . Какая часть иодоводорода разложится?

§ 21. Кинетика сложных реакций

ВОПРОСЫ

1. Приведите примеры обратимых реакций первого порядка.
2. Как связана константа равновесия обратимой реакции с константами скорости элементарных стадий?
3. Изобразите кинетические кривые для обратимой реакции с $K = 1$.
4. Когда скорость обратимой реакции больше — вблизи равновесия или вдали от него? Подтвердите ответ с помощью соотношения (21.11) (ч. 1, § 21).
5. Как изменяется время релаксации (т. е. время практического установления равновесия) с ростом температуры? Почему?
6. Приведите примеры параллельных реакций (необязательно первого порядка).
7. Почему в параллельных реакциях первого порядка концентрации продуктов пропорциональны друг другу?
8. Объясните, почему в параллельных реакциях лимитирующей стадией является быстрая реакция.
9. Можно ли для случая двух параллельных реакций первого порядка найти обе константы скорости по единственной кинетической кривой? Если да, то как это сделать?
10. Какие условия способствуют кинетическому контролю, а какие — термодинамическому в параллельных реакциях?
11. Используя кинетические уравнения, но не решая их, докажите, что в последовательных реакциях точка перегиба на кинетической кривой продукта совпадает с точкой максимума концентрации интермедиата.
12. При каких условиях скорость первой стадии в цепочке двух последовательных реакций практически равна скорости второй стадии?
13. Найдите выражение для максимальной концентрации интермедиата в кинетической схеме $A \rightarrow B \rightarrow D$. От чего зависит эта величина — только от отношения констант скорости или и от их абсолютных значений?
14. Найдите пределы величины $\gamma^{\frac{\gamma}{1-\gamma}}$ при а) $\gamma \rightarrow 0$; б) $\gamma \rightarrow \infty$; в) $\gamma \rightarrow 1$.

15. Докажите, что в последовательных реакциях $A \rightarrow B \rightarrow D$ отношение максимальной концентрации интермедиата к концентрации реагента в этот же момент времени равно k_1/k_2 .

16. Что такое вековое равновесие и чем оно отличается от переходного равновесия? Возможно ли вековое равновесие в цепочке, содержащей более двух стадий?

17. Объясните, как, измеряя положение и величину максимума на кинетической кривой интермедиата, можно определить константы скорости отдельных стадий в последовательных реакциях $A \rightarrow B \rightarrow D$.

18. Опишите один из способов (любой) решения обратной задачи для последовательных реакций первого порядка.

19. Не решая кинетических уравнений, качественно опишите кинетические кривые для трех последовательных реакций $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3 \rightarrow P$ при условии, что все константы скорости примерно равны друг другу или имеют один и тот же порядок величины.

ПРИМЕРЫ

Пример 21-1. Для обратимой реакции первого порядка



константа равновесия $K = 8$, а $k_1 = 0,4 \text{ с}^{-1}$. Вычислите время, при котором концентрации веществ A и B станут равными, если начальная концентрация вещества B равна 0.

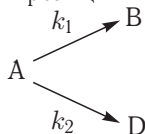
Решение. Из константы равновесия находим константу скорости обратной реакции:

$$k_{-1} = \frac{k_1}{K} = \frac{0,4}{8} = 0,05 \text{ с}^{-1}.$$

По условию, мы должны найти время, за которое прореагирует ровно половина вещества A . Для этого надо подставить $x(t) = a/2$ в решение кинетического уравнения для обратимых реакций (21.3.6) и (21.4.6) (см. ч. 1, § 21):

$$t = \frac{1}{(k_1 + k_{-1})} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} = \frac{1}{(k_1 + k_{-1})} \ln \frac{2k_1}{k_1 - k_{-1}} = \frac{1}{0,45} \ln \frac{0,8}{0,35} = 1,84 \text{ с}.$$

Пример 21-2. В параллельных реакциях первого порядка



выход вещества B равен 63%, а время превращения A на $1/3$ равно 7 мин. Найдите k_1 и k_2 .

Решение. Кинетическое уравнение (21.15) (ч. 1, § 21) для разложения вещества в параллельных реакциях имеет вид уравнения первого порядка, в которое вместо одной константы скорости входит сумма констант скорости отдельных

стадий. Следовательно, по аналогии с реакциями первого порядка, по времени превращения А на $1/3$ ($x(t) = a/3$) можно определить сумму констант $k_1 + k_2$:

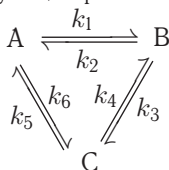
$$(k_1 + k_2) = \frac{1}{\tau_{1/3}} \ln \frac{a}{a - \frac{a}{3}} = \frac{\ln 1,5}{7,0} = 0,058 \text{ мин}^{-1}.$$

Выход вещества В равен 63%, а вещества D — 37%. Отношение этих выходов равно отношению конечных концентраций веществ В и D, следовательно, оно равно отношению соответствующих констант скорости:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{63}{37}.$$

Решая это уравнение совместно с предыдущим, находим: $k_1 = 0,037 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 0,021 \text{ мин}^{-1}$.

Пример 21-3. Имеется следующее равновесие:



Как связаны между собой константы $k_1 - k_6$?

Решение основано на *принципе детального равновесия* (ч. 1, § 20):

Если сложная система находится в равновесии, то в каждой из элементарных стадий также существует равновесие.

Это означает, что во всех трех процессах: $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$, $\text{B} \rightleftharpoons \text{C}$ и $\text{C} \rightleftharpoons \text{A}$ скорости прямой и обратной реакций равны:

$$\begin{cases} k_1[\text{A}] = k_2[\text{B}] \\ k_3[\text{B}] = k_4[\text{C}] \\ k_5[\text{C}] = k_6[\text{A}] \end{cases}$$

Перемножив эти три равенства и поделив левую и правую части на произведение равновесных концентраций $[\text{A}] \cdot [\text{B}] \cdot [\text{C}]$, находим искомое соотношение между константами скорости:

$$k_1 \cdot k_3 \cdot k_5 = k_2 \cdot k_4 \cdot k_6.$$

Пример 21-4. Кинетика обратимой реакции $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ измерена при двух температурах. Получены следующие экспериментальные данные:

1) $T = 20^\circ\text{C}$

t , мин	0	5	15	∞
Содержание В в смеси, %	2,0	22,2	43,3	57,8

2) $T = 40^\circ\text{C}$

t , мин	0	3	9	∞
Содержание В в смеси, %	2,0	32,9	55,6	62,8

Рассчитайте энергии активации прямой и обратной реакций.

Решение. Определим константы скорости прямой и обратной реакций при 20 °С. Для этого запишем систему из двух уравнений: уравнение для константы равновесия и решение кинетического уравнения для обратимой реакции:

$$\begin{cases} \frac{k_1}{k_{-1}} = K = \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} = \frac{57,8}{42,2} = 1,37 \\ (k_1 + k_{-1})t = \ln \frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x} = \ln \frac{55,8}{55,8 - x} \end{cases}$$

Во втором уравнении надо использовать среднее значение для суммы констант, полученное при двух временах: 5 и 15 мин. Решение этой системы дает: $k_1(293 \text{ K}) = 0,0519 \text{ мин}^{-1}$, $k_{-1}(293 \text{ K}) = 0,0379 \text{ мин}^{-1}$. Решение аналогичной системы при 40 °С дает: $k_1(313 \text{ K}) = 0,149 \text{ мин}^{-1}$, $k_{-1}(313 \text{ K}) = 0,0881 \text{ мин}^{-1}$.

Для определения энергий активации используем формулу $E = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$.

$$E_1 = \frac{8,314 \cdot 293 \cdot 313}{313 - 293} \ln \frac{0,149}{0,0519} = 40200 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 40,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$E_{-1} = \frac{8,314 \cdot 293 \cdot 313}{313 - 293} \ln \frac{0,0881}{0,0379} = 32200 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 32,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Пример 21-5. В системе протекают две параллельные реакции:



$k_1/k_2 = 5$. Начальные концентрации веществ В и С одинаковы. К моменту времени t прореагировало 50% вещества В. Какая часть вещества С прореагировала к этому моменту?

Решение. Запишем кинетические уравнения для первой и второй реакций:

$$\frac{d[B]}{dt} = 2k_1[A][B]^2,$$

$$\frac{d[C]}{dt} = 2k_2[A][C]^2.$$

Поделив одно кинетическое уравнение на другое, избавимся от временной зависимости и получим дифференциальное уравнение, описывающее фазовый портрет системы, т. е. зависимость концентрации одного из веществ от концентрации другого:

$$\frac{d[B]}{d[C]} = \frac{k_1}{k_2} \frac{[B]^2}{[C]^2} = 5 \frac{[B]^2}{[C]^2}$$

с начальным условием $[B]_0 = [C]_0$. Это уравнением решается методом разделения переменных:

$$\frac{1}{[B]} = \frac{5}{[C]} + \text{const},$$

где константу получаем из начального условия:

$$\frac{1}{[B]} = \frac{5}{[C]} - \frac{4}{[B]_0}.$$

Подставляя в это решение $[B] = [B]_0/2$, находим: $[C] = 5[B]_0/6 = 5[C]_0/6$, т. е. к моменту времени t прореагирует $1/6$ вещества С.

ЗАДАЧИ

21-1. Нарисуйте графики зависимости концентраций веществ А и В от времени в обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ для двух случаев: 1) $k_1 > k_{-1}$; 2) $k_1 < k_{-1}$. Укажите на графиках равновесную степень превращения, x_∞ . В обоих случаях начальная концентрация В не равна нулю.

21-2. Найдите период полупревращения вещества А в обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ ($[B]_0 = 0$).

21-3. Найдите время, за которое вещество А распадется на 1/3 в обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ ($[B]_0 = 0$). При каком минимальном значении k_{-1} вещество А никогда не сможет распасться на 1/3?

21-4. Для обратимой реакции первого порядка



константа равновесия $K = 10$, а $k_1 = 0,2 \text{ с}^{-1}$. Вычислите время, при котором концентрации веществ А и В станут равными, если начальная концентрация вещества В равна 0.

21-5. Превращение роданида аммония NH_4SCN в тиомочевину $(\text{NH}_4)_2\text{CS}$ — обратимая реакция первого порядка. Рассчитайте константы скорости прямой и обратной реакций, используя следующие экспериментальные данные:

t , мин	0	19	38	48	60	∞
Доля прореагировавшего NH_4SCN , %	2,0	6,9	10,4	12,3	13,6	23,2

21-6. *цис-транс*-Изомеризация стильбена (1,2-дифенилэтилена) — обратимая реакция первого порядка. Рассчитайте константы скорости прямой и обратной реакций, используя следующие экспериментальные данные:

t , с	0	1830	3816	7260	12006	∞
Доля <i>цис</i> -изомера, %	100	88,1	79,3	70,0	48,5	17,0

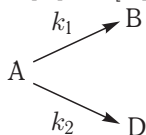
21-7. Один из методов оценки возраста биологических объектов основан на измерении содержания оптических изомеров аминокислот. В живых организмах отношение концентраций D- и L-изомеров постоянно, $[D]_0/[L]_0 = a$. В мертвых организмах происходит рацемизация:



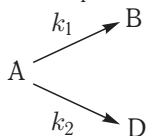
Чему равен возраст биологического объекта, в котором $[D]/[L] = b$? Решите задачу в общем виде и для образца, содержащего аспарагиновую кислоту ($k = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ год}^{-1}$, $a = 0,070$, $b = 0,27$).

21-8. Для обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ можно определить константу скорости k_1 , анализируя кинетику на начальной стадии реакции. Не решая кинетических уравнений, найдите предел производной $d \ln[A]/dt$ при $t \rightarrow 0$.

21-9. Определите периоды полупревращения веществ в параллельных реакциях первого порядка ($[A]_0 = a$, $[B]_0 = [D]_0 = 0$):

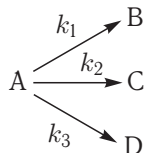


21-10. В параллельных реакциях первого порядка



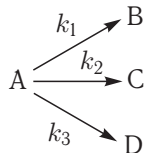
выход вещества В равен 53%, а время превращения А на $1/3$ равно 40 с. Найдите k_1 и k_2 .

21-11. Реакция разложения вещества А может протекать параллельно по трем направлениям:



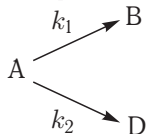
Концентрации продуктов в смеси через 5 мин после начала реакции были равны: $[B] = 3,2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[C] = 1,8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[D] = 4,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Определите константы скорости k_1 – k_3 , если период полураспада вещества А равен 10 мин.

21-12. Реакция разложения вещества А может протекать параллельно по трем направлениям:



Концентрации продуктов в смеси через 10 мин после начала реакции были равны: $[B] = 1,6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[C] = 3,6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, $[D] = 7,8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Определите константы скорости k_1 – k_3 , если период полураспада вещества А равен 8 мин.

21-13. Покажите, что при двух параллельных реакциях



энергия активации суммарной реакции разложения А связана с энергиями активации отдельных стадий следующим образом:

$$E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}$$

21-14. В системе идут две параллельные газофазные реакции: $A + B \rightarrow C$ (k_1), $A \rightarrow D$ (k_2). Исходная смесь эквимолекулярна, начальное давление

составляет 200 Торр. При практически полном превращении А при 227°C $p_C = 10$ Торр, а при 327°C $p_C = 39$ Торр. Найдите разность энергий активации этих реакций.

21-15. На одном графике изобразите зависимости концентрации вещества В от времени в системе последовательных реакций $A \rightarrow B \rightarrow D$ для двух случаев: 1) $k_1 \gg k_2$; 2) $k_1 \ll k_2$.

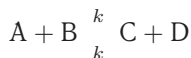
21-16. Докажите, что максимальная концентрация промежуточного продукта в системе двух последовательных реакций первого порядка определяется только отношением констант скорости. Найдите эту максимальную концентрацию в двух предельных случаях: 1) $k_2/k_1 \gg 1$; 2) $k_2/k_1 \ll 1$.

21-17. Найдите зависимость концентрации вещества В от времени в системе ($[A]_0 = a$)



(константы скорости обеих стадий одинаковы).

21-18. Реакция изотопного обмена протекает по механизму:



с начальными концентрациями $[A]_0 = a$, $[B]_0 = b$, $[C]_0 = [D]_0 = 0$. Найдите зависимость концентраций веществ А и В от времени и периоды полураспада этих веществ.

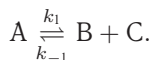
21-19. Образец радиоактивного урана-239 массой 100 г распадается по схеме:



(над стрелкой указаны периоды полураспада). Рассчитайте массы нептуния и плутония через а) 20 мин; б) 20 суток после начала распада. Определите максимальную массу нептуния, которая может быть получена из данного образца урана.

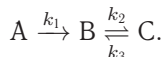
21-20. Определите индукционный период образования плутония (см. предыдущую задачу), если начальная масса урана 10 г; предел обнаружения плутония 10^{-7} г.

21-21. Дана кинетическая схема:



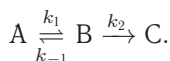
Решите кинетическое уравнение для этой схемы ($[A]_0 = a$, $[B]_0 = [C]_0 = 0$) и найдите зависимость концентрации вещества А от времени.

21-22. Дана кинетическая схема:



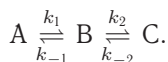
Составьте и решите систему кинетических уравнений для этой схемы ($[A]_0 = a$, $[B]_0 = [C]_0 = 0$). При каких значениях констант скорости k_1 – k_3 концентрация промежуточного вещества В будет проходить через максимум?

21-23. Дана кинетическая схема:



Составьте и решите систему кинетических уравнений для этой схемы ($[A]_0 = a$, $[B]_0 = [C]_0 = 0$). Когда достигается максимум концентрации промежуточного вещества В?

21-24. Дана кинетическая схема:



Составьте и решите систему кинетических уравнений для этой схемы ($[A]_0 = a$, $[B]_0 = [C]_0 = 0$).

21-25. Кинетика обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ измерена при двух температурах. Получены следующие экспериментальные данные:

1) $T = 20^\circ\text{C}$

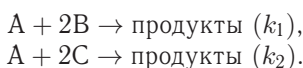
t , мин	0	10	20	∞
Содержание В в смеси, %	2,0	21,5	31,0	39,7

2) $T = 40^\circ\text{C}$

t , мин	0	3	9	∞
Содержание В в смеси, %	2,0	27,1	45,2	50,7

Рассчитайте: а) энергии активации прямой и обратной реакций; б) константы равновесия при двух температурах; в) тепловой эффект прямой реакции.

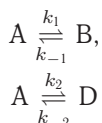
21-26. В системе протекают две параллельные реакции:



$k_1/k_2 = 7$. Начальные концентрации веществ В и С одинаковы. К моменту времени t прореагировало 50% вещества В. Какая часть вещества С прореагировала к этому моменту?

21-27. Константа скорости прямой реакции *цис-транс*-изомеризации бутена-2 при 417°C равна $8,52 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$. Константа равновесия при этой температуре равна 1,14. В начальный момент времени присутствует только *цис*-изомер. Определите время, за которое прореагирует 30% *цис*-бутена-2.

21-28. Процесс параллельной изомеризации описывается кинетической схемой



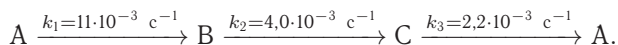
Даны константы скорости: $k_1 = 1$, $k_{-1} = 0,01$, $k_2 = 0,1$ и $k_{-2} = 0,0005 \text{ мин}^{-1}$. В начальный момент времени присутствует только вещество А. Оцените соотношение количеств продуктов В/Д через а) 4 мин; б) 4 сут после начала реакции.

21-29. Процесс введения и выведения лекарственного препарата описывается кинетической схемой $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$. Первая стадия имеет нулевой, а вторая — первый порядок. Составьте и решите систему кинетических уравнений для этой схемы. Предложите способ экспериментального определения констант скорости k_1 и k_2 .

21-30. Константа скорости прямой реакции $\text{NH}_4\text{SCN} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{CS}$ при 25°C равна $7,66 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1}$. Константа равновесия при этой температуре равна 1,30. В начальный момент времени присутствует только роданид аммония. Определите время, за которое прореагирует 40% исходного вещества.

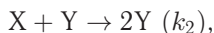
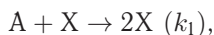
21-31. Бензол не взаимодействует с водным раствором пероксида водорода, но при добавлении в раствор соли двухвалентного железа происходит окисление бензола с образованием фенола и небольших количеств бифенила. Предложите трехстадийный цепной механизм образования фенола при окислении бензола, если известно, что ионы Fe^{2+} в этом процессе окисляются до $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$. Механизм должен включать стадии зарождения, развития и обрыва цепи. Какая из трех элементарных реакций характеризуется наибольшей константой скорости и почему?

21-32. В газовой фазе при 60°C протекает реакция по следующему механизму:



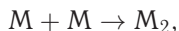
Начальные давления веществ А, В и С равны $4,00 \cdot 10^4$, $1,33 \cdot 10^4$ и $0,64 \cdot 10^4$ Па соответственно. Во сколько раз уменьшится давление вещества А после окончания реакций? Во сколько раз в конечной смеси вещества С будет больше, чем вещества В, если исходную смесь нагреть до 100°C (известно, что энергия активации второй реакции на $20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ больше, чем энергия активации третьей реакции)?

21-33. Для описания некоторых химических и биологических колебательных систем используют механизм Лотки–Вольтерры:



где X и Y — интермедиаты. Вещество А добавляется в систему, а вещество В выводится из нее с постоянной скоростью u . Составьте систему кинетических уравнений для этой модели и численно решите ее при значениях параметров: $k_1 = 0,01$, $k_2 = 0,03$, $k_3 = 0,04$, $u = 0,1$, $[A]_0 = 5$, $[X]_0 = [Y]_0 = 0,5$, $[B]_0 = 0$. Постройте графики зависимости концентраций всех веществ от времени и составьте фазовый портрет системы (зависимость $[X]$ от $[Y]$).

21-34. Рассмотрим механизм радикальной полимеризации:



...

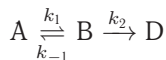


Составьте и решите систему кинетических уравнений для этого механизма, предполагая, что мономер M находится в большом избытке и его концентрацию можно считать постоянной, а константы скорости всех реакций одинаковы. Найдите время, при котором концентрация i -го продукта достигает максимума.

§ 22. Приближенные методы химической кинетики

ВОПРОСЫ

1. Объясните, почему в последовательных реакциях лимитирующей является самая медленная стадия.
2. Почему в названиях основных приближений химической кинетики имеется приставка «квази»?
3. Объясните, в чем состоит квазистационарное и квазиравновесное приближение. Изобразите энергетические диаграммы для соответствующих реакций.
4. Сравните между собой области применимости квазистационарного и квазиравновесного приближений.
5. Докажите, что кривая, описывающая на рис. 22.1, *a* (ч. 1, § 22) квазистационарное приближение, пересекает кривую, соответствующую точному решению, в точке максимума последней.
6. При каком соотношении между константами скорости k кинетической схеме

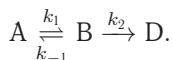


можно применить квазистационарное приближение?

7. Чему равна в квазиравновесном приближении максимальная концентрация интермедиата в реакции, описываемой схемой $A \rightleftharpoons B \rightarrow D$?

ПРИМЕРЫ

Пример 22-1. Используя квазистационарное приближение, определите скорость образования продукта по схеме



Решение. Применим к промежуточному веществу B условие квазистационарности (22.3) (ч. 1, § 22):

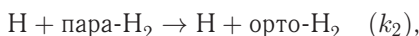
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] \approx 0,$$

откуда $[B] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2}[A]$. Скорость образования продукта:

$$r = \frac{d[D]}{dt} = k_2[B] = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2}[A].$$

Таким образом, мы выразили скорость реакции через концентрацию исходного вещества, установили порядок реакции (первый) и связали эффективную константу скорости с константами скорости отдельных элементарных реакций.

Пример 22-2. Реакция конверсии параводорода в ортоводород протекает по следующему механизму (M — инертная частица):



Используя метод стационарных концентраций, получите выражение для скорости конверсии параводорода.

Решение. Из второго уравнения следует, что скорость образования ортоводорода равна

$$r = k_2[\text{Н}][\text{пара-Н}_2].$$

Чтобы решить задачу, надо исключить из этого выражения концентрацию неустойчивого вещества — атомов водорода. Это можно сделать, приняв, что она не изменяется со временем:

$$\frac{d[\text{Н}]}{dt} = 2k_1[\text{пара-Н}_2][M] - 2k_3[\text{Н}]^2[M] \approx 0,$$

откуда

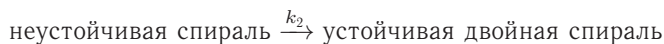
$$[\text{Н}] = \sqrt{\frac{k_1[\text{пара-Н}_2]}{k_3}}.$$

При оценке скорости изменения концентрации $[\text{Н}]$ мы учли, что в первой и третьей реакциях образуются и расходуются по два атома Н , а во второй реакции число атомов Н не изменяется. Подставляя концентрацию $[\text{Н}]$ в выражение для скорости реакции, получаем окончательный результат:

$$r = k_2 \left(\frac{k_1}{k_3} \right)^{1/2} [\text{пара-Н}_2]^{3/2}.$$

Из этого результата мы видим, как в сложной реакции может получиться дробный порядок.

Пример 22-3. Механизм ренатурации ДНК из двух ветвей спирали имеет вид:



Предполагая, что первая стадия быстрая, а вторая — медленная, выведите уравнение для скорости образования устойчивой двойной спирали и выразите общую константу скорости реакции через константы скорости элементарных стадий.

Решение. Условия задачи позволяют применить квазиравновесное приближение. Концентрация неустойчивой двойной спирали в этом приближении равна:

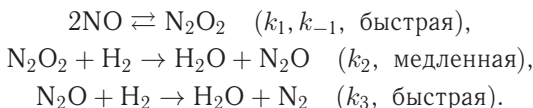
$$[\text{неуст. спираль}] = K[A][B] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A][B].$$

Скорость реакции определяется скоростью второй стадии:

$$r = \frac{d[\text{уст. спираль}]}{dt} = k_2[\text{неуст. спираль}] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A][B].$$

Образование устойчивой двойной спирали ДНК — реакция второго порядка с эффективной константой скорости $k = k_1 k_2 / k_{-1}$.

Пример 22-4. Скорость реакции $2\text{H}_{2(\text{г})} + 2\text{NO}_{(\text{г})} \rightarrow \text{N}_{2(\text{г})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$ описывается кинетическим уравнением $r = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$. Для этой реакции был предложен следующий механизм:



Совместим ли этот механизм с экспериментальным кинетическим уравнением?

Решение. В этой задаче одновременно используются два основных приближенных метода: квазиравновесный и квазистационарный. Скорость образования азота равна скорости последней реакции:

$$r = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}][\text{H}_2].$$

Оксид азота(I) N_2O медленно образуется во второй реакции и быстро расходуется в третьей, поэтому его концентрация все время мала и к нему можно применить квазистационарное приближение:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] - k_3[\text{N}_2\text{O}][\text{H}_2] = 0,$$

откуда следует, что скорость образования азота равна скорости второй реакции: $r = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2]$. Равновесие в реакции образования N_2O_2 устанавливается быстро, поэтому к N_2O_2 можно применить квазиравновесное приближение:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}.$$

Подставляя квазиравновесную концентрацию $[\text{N}_2\text{O}_2]$ в выражение для скорости второй реакции, находим скорость образования азота:

$$r = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\text{NO}]^2[\text{H}_2].$$

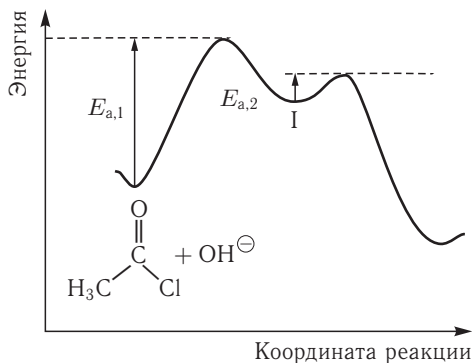
Это выражение полностью соответствует экспериментальному кинетическому закону с эффективной константой скорости $k = k_1 k_2 / k_{-1}$.

Пример 22-5. Щелочной гидролиз ацетилхлорида — необратимая реакция, состоящая из двух элементарных процессов:



Энергетическая диаграмма этой реакции приведена на рисунке.

Определите лимитирующую стадию реакции, выведите ее кинетическое уравнение и определите общий порядок. Как связана общая энергия активации реакции E с энергиями активации отдельных стадий (E_1 и E_2)?

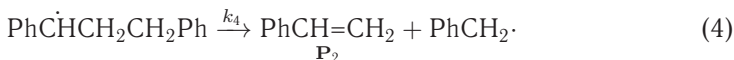
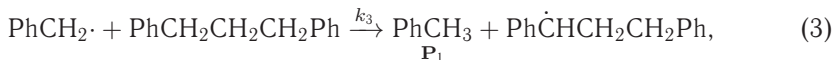
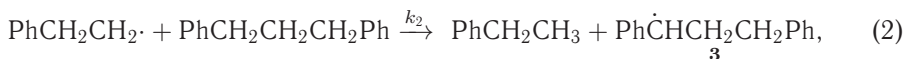
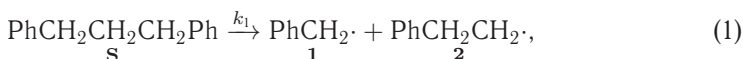


Решение. Энергетический барьер на первой стадии намного больше, чем на второй, следовательно, интермедиат медленно образуется и быстро расходуется. Лимитирующая стадия — первая. В этих условиях можно применить квазистационарное приближение:

$$r = k_2[I] = k_1[\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}][\text{OH}^-].$$

Скорость реакции равна скорости лимитирующей стадии; общий порядок реакции — второй. Эффективная константа скорости и энергия активации реакции равны соответствующим величинам для первой стадии: $k = k_1$, $E = E_{a,1}$.

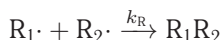
Пример 22-6. Термическое разложение 1,3-дифенилпропана преимущественно приводит к образованию толуола и стирола. В качестве побочных продуктов образуются этилбензол и другие углеводороды. Был предложен следующий механизм термической деструкции 1,3-дифенилпропана (первая стадия является самой медленной).



а) Приняв, что для радикала **2** выполняется квазистационарное приближение, получите выражение для скорости побочной реакции образования этилбензола.

б) Каково отношение стационарных концентраций радикалов **1** и **3**?

Кроме указанных реакций, возможна рекомбинация радикалов. Константа скорости рекомбинации k_R предполагается одинаковой для любых радикалов.



в) Получите выражение для скорости образования толуола. Определите порядок реакции, выразите эффективную энергию активации через энергии активации элементарных стадий.

Решение.

а)

$$\frac{d[2]}{dt} = 0 = r_1 - r_2,$$

$$r_2 = r_1 = k_2[S][2] = k_1[S].$$

б) Условие квазистационарности по радикалу **3**:

$$\frac{d[3]}{dt} = 0 = r_2 + r_3 - r_4 = r_1 + r_3 - r_4 = k_1[S] + k_3[S][1] - k_4[3].$$

Поскольку первая реакция самая медленная, $k_1[S] \ll k_3[S][1]$, тогда пренебрегая первым слагаемым, получим:

$$k_3[S][1] = k_4[3],$$

$$\frac{[1]}{[3]} = \frac{k_4}{k_3[S]}.$$

в) Согласно принципу квазистационарности, скорость генерирования любого радикала равна скорости его рекомбинации. Учитываем только рекомбинацию радикала $\text{PhCH}_2\cdot$, который присутствует в наибольшей концентрации и потому рекомбинирует с наибольшей скоростью.

$$\frac{d[R]}{dt} = 0 = r_1 - r_3 + r_4 - 2r_R \approx r_1 - 2r_R = k_1[S] - 2k_R[1]^2,$$

$$[1] = \sqrt{\frac{k_1[S]}{2k_R}}.$$

Толуол образуется только в третьей реакции:

$$r = r_3 = k_3[1][S] = \frac{k_1^{1/2}k_3}{(2k_R)^{1/2}}[S]^{3/2}.$$

Общий порядок равен 1,5.

Эффективная константа скорости:

$$k = \frac{k_1^{1/2}k_3}{(2k_R)^{1/2}}.$$

Энергия активации:

$$E = \frac{E_1}{2} + E_3 - \frac{E_R}{2} \approx \frac{E_1}{2} + E_3,$$

так как энергия активации рекомбинации свободных радикалов близка к нулю.

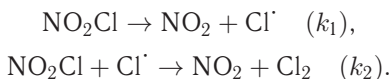
ЗАДАЧИ

22-1. Механизм некоторой ферментативной реакции имеет вид



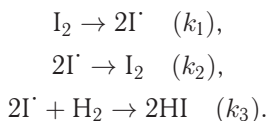
Используя метод квазистационарных концентраций для комплекса фермента с субстратом, выразите скорость образования продукта через *текущие* концентрации фермента, субстрата и продукта.

22-2. Для реакции $\text{NO}_2\text{Cl} \rightarrow \text{NO}_2 + 1/2 \text{Cl}_2$ предложен следующий двухстадийный механизм:



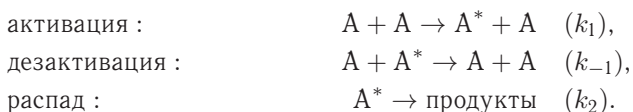
Используя метод квазистационарных концентраций, выведите уравнение для скорости разложения NO_2Cl .

22-3. Для реакции синтеза иодоводорода из простых веществ $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ предложен следующий механизм:



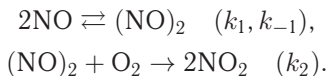
Используя квазиравновесное приближение, выведите уравнение для скорости образования HI и покажите, что данная реакция имеет второй порядок.

22-4. В одной из теорий мономолекулярных реакций предложен следующий механизм активации молекул (*схема Линдемана*):



Используя метод квазистационарных концентраций, выведите уравнение для скорости мономолекулярной реакции и определите порядок реакции при больших и малых концентрациях $[\text{A}]$.

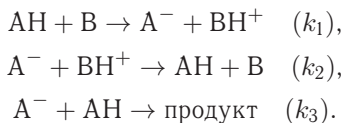
22-5. Для тримолекулярной реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ предложен следующий механизм:



Определите порядок суммарной реакции, предполагая, что первая стадия — быстрая, а вторая — медленная.

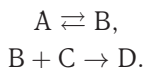
22-6. Используя решение задачи 21.23, установите границы применимости квазиравновесного приближения (22.6) (ч. 1, § 22).

22-7. Конденсация ацетона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ в водном растворе катализируется основаниями, которые обратимо реагируют с ним с образованием карбаниона $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$. Карбанион реагирует с молекулой ацетона и дает продукт реакции. Упрощенный механизм выглядит так:



Используя метод стационарных концентраций, найдите концентрацию карбаниона и выведите уравнение для скорости образования продукта.

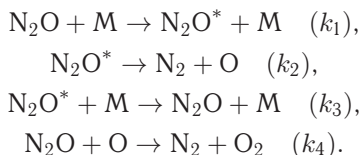
22-8. Составьте кинетические уравнения для следующего механизма газовой реакции:



Определите скорость образования продукта в приближении квазистационарных концентраций. Покажите, что при высоких давлениях реакция может протекать по первому порядку, а при низких давлениях — по второму порядку.

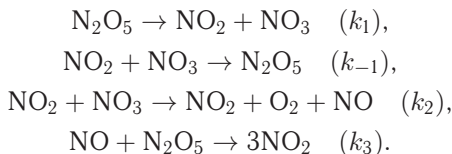
22-9. Придумайте кинетическую схему сложной реакции, в которой общий порядок реакции равен а) 3/2; б) 1/2. Укажите быстрые и медленные стадии в этих схемах и объясните, какие приближения использованы при выводе.

22-10. Химическая реакция $N_2O \rightarrow N_2 + 1/2 O_2$ протекает по следующему механизму (М — инертная частица):

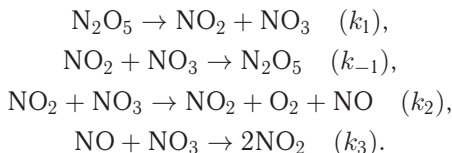


Считая концентрации N_2O^* и O стационарными, найдите выражение для скорости распада N_2O .

22-11. Составьте кинетическое уравнение для скорости разложения оксида азота(V) по суммарному уравнению $2N_2O_{5(r)} \rightarrow 4NO_{2(r)} + O_{2(r)}$ при следующем механизме реакции:

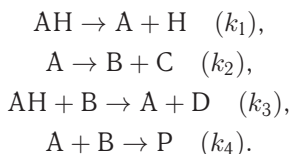


22-12. Составьте кинетическое уравнение для скорости разложения оксида азота(V) по суммарному уравнению $2N_2O_{5(r)} \rightarrow 4NO_{2(r)} + O_{2(r)}$ при следующем механизме реакции:



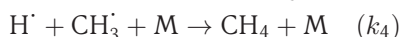
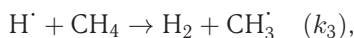
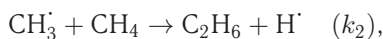
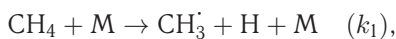
Указание. Интермедиаты — NO и NO_3 .

22-13. Дана схема цепной реакции:



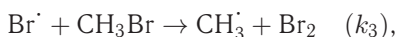
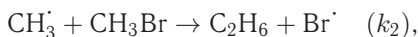
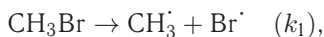
Назовите стадии зарождения, развития и обрыва цепи. Используя метод квазистационарных концентраций, покажите, что образование продукта P описывается кинетическим уравнением первого порядка.

22-14. Дана кинетическая схема:



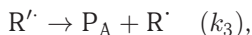
(M — инертная молекула). Используя метод квазистационарных концентраций, выразите скорость образования этана через концентрацию метана.

22-15. Реакция разложения бромметана $2\text{CH}_3\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{Br}_2$ может протекать по следующему механизму:



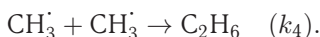
Используя метод стационарных концентраций, найдите выражение для скорости образования этана.

22-16. Термическое разложение углеводорода R_2 протекает по следующему механизму:



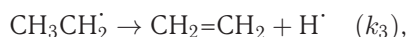
где R_2 , P_A , P_B — устойчивые углеводороды, $\text{R}\dot{}$ и $\text{R}'\dot{}$ — радикалы. Найдите зависимость скорости разложения R_2 от его концентрации.

22-17. Дана кинетическая схема разложения ацетальдегида:



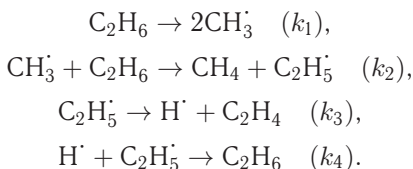
Используя приближение стационарных концентраций, получите выражение для скорости образования метана и скорости расходования ацетальдегида.

22-18. Реакцию радикального дегидрирования этана можно описать с помощью механизма Райса–Герцфельда, который включает следующие стадии:



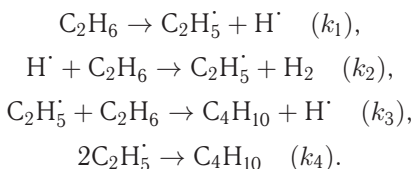
Найдите уравнение для скорости образования этилена, если константа k_1 мала. Как можно изменить условия, чтобы изменился порядок?

22-19. Дана кинетическая схема дегидрирования этана:



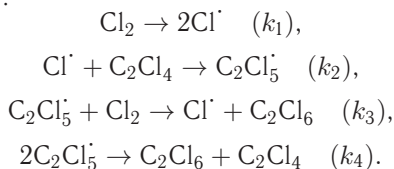
Используя приближение стационарных концентраций, получите выражение для скорости образования этилена.

22-20. Химическая реакция $2\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2$ протекает по следующему механизму:



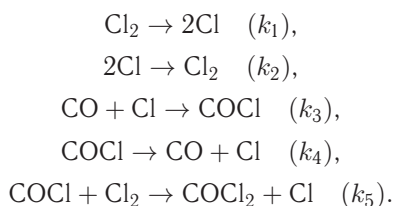
Используя метод стационарных концентраций, получите выражение для скорости образования бутана.

22-21. Дана кинетическая схема радикального хлорирования тетрахлорэтлена в растворе в CCl_4 :



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

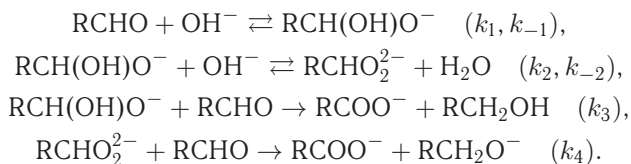
22-22. Реакция образования фосгена $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$ может протекать по следующему механизму:



Используя метод стационарных концентраций, найдите выражение для скорости образования фосгена.

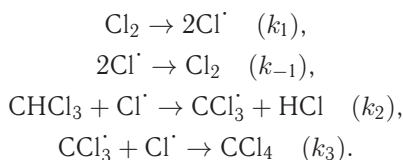
22-23. При низких температурах скорость реакции $\text{CO}_{(\text{r})} + \text{NO}_{2(\text{r})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{r})} + \text{NO}_{(\text{r})}$ описывается кинетическим уравнением $r = k[\text{NO}_2]^2$. Предложите возможный механизм для этой реакции.

22-24. Для реакции Канниццо $2\text{RCHO} + \text{OH}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{RCH}_2\text{OH}$ предложен следующий механизм:



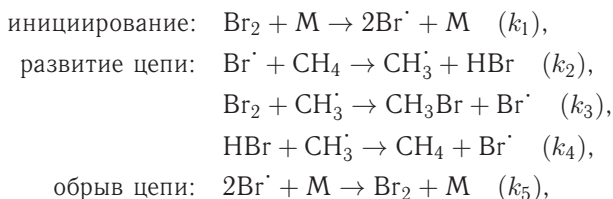
Найдите выражение для скорости образования соли карбоновой кислоты, используя квазиравновесное приближение для первых двух реакций. Чему равен порядок этой реакции а) при малой, б) при большой концентрации щелочи?

22-25. Скорость реакции $\text{Cl}_{2(\text{r})} + \text{CHCl}_{3(\text{r})} \rightarrow \text{CCl}_{4(\text{r})} + \text{HCl}_{(\text{r})}$ описывается кинетическим уравнением $r = k[\text{Cl}_2]^{1/2}[\text{CHCl}_3]$. Для этой реакции был предложен следующий механизм:



Вторая и четвертая реакции быстрые, третья — медленная. Совместим ли этот механизм с экспериментальным кинетическим уравнением?

22-26. Для реакции брома с метаном $\text{Br}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{Br} + \text{HBr}$ предложен следующий механизм:

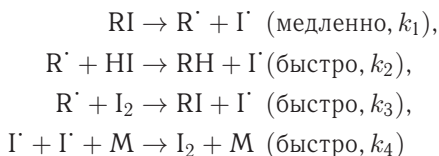


где M — любая молекула; константы скорости k_3 и k_4 близки по величине. Используя квазистационарное приближение, найдите выражение для скорости образования CH_3Br как функции концентраций устойчивых веществ и всех констант скорости k_1 – k_5 . Выведите приближенные выражение для скорости образования CH_3Br в начале и в конце реакции.

22-27. Реакция Бутлерова $\text{RI} + \text{HI} \rightarrow \text{RH} + \text{I}_2$ имеет экспериментальный второй порядок:

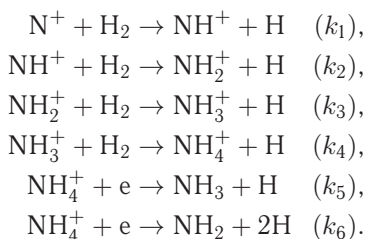
$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_{\text{exp}}[\text{RI}][\text{HI}].$$

Для этой реакции предложен следующий механизм:



(M — произвольная частица, уносящая избыток энергии, который выделяется при рекомбинации атомов иода). Совместим ли этот механизм с экспериментальным кинетическим уравнением? Если нет, то какое дополнительное приближение необходимо сделать, чтобы данная теоретическая схема соответствовала опытным данным? Выразите экспериментальную константу скорости и энергию активации через соответствующие величины для отдельных стадий.

22-28. Возможный ионно-молекулярный механизм реакции синтеза аммиака в межзвездном пространстве таков:



Используя метод квазистационарных концентраций, покажите, что общая скорость образования NH_3 выражается уравнением

$$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_{\text{exp}}[\text{N}^+][\text{H}_2],$$

где k_{exp} — константа скорости реакции второго порядка. Выразите k_{exp} через константы скорости элементарных стадий k_1 – k_6 .

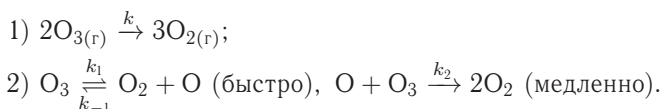
22-29. Пиролиз этанала описывается следующим упрощенным механизмом:

Реакция	Константа скорости	E_a , кДж · моль ⁻¹
$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HCO}\cdot$	k_1	358
$\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}\cdot$	k_2	8
$\text{CH}_3\text{CO}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{CO}$	k_3	59
$\text{HCO}\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{CO}$	k_4	65
$\text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}\cdot$	k_5	15
$2\text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	k_6	0

а) Используя квазистационарное приближение для радикалов-интермедиатов, выведите кинетические уравнения для скорости расходования этанала и скорости образования метана, этана, водорода и CO.

б) Есть два пути диссоциации этанала. Для каждого пути напишите уравнение реакции, определите порядок реакции по этаналу и энергию активации.

22-30. Для разложения озона до молекулярного кислорода предложены два механизма:



Для каждого из двух механизмов найдите скорость образования кислорода и постройте энергетическую диаграмму. Предложите эксперимент, который по-

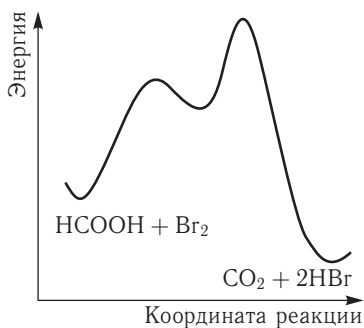
зволит определить, по какому именно из двух механизмов идет реакция. Какой из них соответствует экспериментальной энергии активации $125 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$?

22-31. Окисление муравьиной кислоты бромом в водном растворе описывается суммарным уравнением



Кинетические исследования показали, что скорость образования продуктов (r) зависит от концентраций следующим образом:

$$r = \frac{k \cdot [\text{Br}_2] \cdot [\text{HCOOH}]}{[\text{H}^+]}.$$



Энергетическая диаграмма этой реакции показана на графике. Механизм реакции включает три элементарные стадии. Предложите механизм, согласующийся с кинетическим уравнением и с энергетической диаграммой. Выведите связь между общей константой скорости k и константами скорости элементарных стадий. Как связана общая энергия активации реакции E с энергиями активации отдельных стадий?

§ 23. Катализ

ВОПРОСЫ

1. В чем состоит общий механизм действия катализаторов?
2. Какими свойствами должны обладать катализаторы?
3. Что такое TOF и TON? Объясните различие между ними.
4. Предложите количественный критерий для характеристики селективности катализатора.
5. Какие характеристики реакций изменяются под действием катализаторов, а какие остаются неизменными?
6. Сформулируйте принципы структурного и энергетического соответствия.
7. Первая стадия разложения озона под действием катализатора — атомарного хлора — описывается уравнением $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$. Считая, что процесс в целом двухстадийный, напишите уравнение второй стадии.
8. Энергия активации гидролиза сахарозы в кислотной среде равна $107 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а в присутствии фермента сахаразы — $36 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Во сколько раз скорость ферментативной реакции больше скорости реакции в кислотной среде при 25°C ?
9. Чему равна скорость реакции (23.3) (см. ч. 1, § 23) в квазиравновесном приближении?
10. В чем разница между специфическим и общим кислотным катализом?
11. Что такое функция кислотности Гаммета? Как она связана с водородным показателем?

12. Представьте соотношение (23.12) между опытной константой скорости k и кислотностью среды h_0 в линейной форме, позволяющей определить параметры k_2 и K_b с помощью линейной регрессии.

13. Изобразите график зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата. Как по графику определить константу Михаэлиса?

14. Какова размерность константы Михаэлиса? Как она согласуется с определением (23.19)?

15. Объясните физический смысл параметров уравнения Михаэлиса–Ментен.

16. Как соотносятся между собой константа Михаэлиса и субстратная константа?

17. Запишите уравнения конкурентного, бесконкурентного и неконкурентного ингибирования в координатах Лайнуивера–Берка. Представьте эти уравнения в графическом виде для трех разных начальных концентраций ингибитора (включая $[I]_0 = 0$). Объясните, как найти константу ингибирования.

18. Запишите уравнения конкурентного, бесконкурентного и неконкурентного ингибирования в координатах $r_0 - r_0/[S]_0$. Представьте эти уравнения в графическом виде для трех разных начальных концентраций ингибитора (включая $[I]_0 = 0$). Объясните, как можно определить константу ингибирования.

19. Почему при неконкурентном ингибировании предполагается, что константы диссоциации комплексов EI и ESI одинаковы?

20. Чем энергетическая кривая гетерогенного катализа (рис. 23.7) отличается от таковой для гомогенного катализа (рис. 23.1) (см. ч. 1, § 23)?

21. Укажите на рис. 23.7 величины кажущейся энергии активации гетерогенной реакции и энтальпии адсорбции реагента. В чем разница между кажущейся и истинной энергией активации гетерогенной реакции?

22. В чем состоит различие между кинетическими уравнениями для гомогенных реакций и реакций в адсорбционном слое?

23. Что общего и в чем различие между механизмами ферментативного (23.16) и гетерогенного (23.38) катализа?

ПРИМЕРЫ

Пример 23-1. Опишите кинетику реакции специфического кислотного катализа в разбавленном водном растворе, используя квазиравновесное приближение. Выразите скорость образования продукта через а) текущую, б) исходную концентрацию субстрата. Пусть коэффициенты активности равны 1.

Решение. Скорость образования продукта пропорциональна концентрации протонированной формы субстрата:

$$r = k_2[\text{SH}^+].$$

В квазиравновесном приближении эту концентрацию можно выразить через константу основности субстрата:

$$[\text{SH}^+] = K_b[\text{S}][\text{H}_3\text{O}^+]$$

(в разбавленном растворе коэффициенты активности принимаем равными 1). Отсюда следует, что скорость реакции прямо пропорциональна текущей концентрации субстрата, а реакция имеет второй порядок:

$$r = k_2 K_b [H_3O^+][S].$$

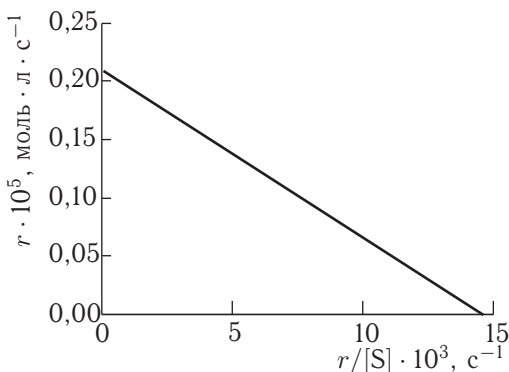
Текущая концентрация субстрата связана с его начальной концентрацией уравнением материального баланса:

$$[S]_0 = [S] + [SH^+].$$

Если учесть связь $[S]$ и $[SH^+]$ через константу основности и выразить $[SH^+]$ через $[S]_0$, то для скорости реакции получим следующее выражение:

$$r = \frac{k_2 K_b [H_3O^+]}{1 + K_b [H_3O^+]} [S]_0.$$

Пример 23-2. Найдите константу Михаэлиса и максимальную скорость гидролиза аденозинтрифосфата, катализируемого миозином, по следующим кинетическим данным:



Решение. Уравнение Михаэлиса–Ментен в данных координатах имеет вид (23.20.6), следовательно, точки пересечения с осями имеют следующие координаты: $(0; r_{\max})$ и $(r_{\max}/K_M; 0)$. Точка пересечения с осью абсцисс дает $r_{\max} = 2,1 \cdot 10^{-6}$ моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$, точка пересечения с осью ординат — константу Михаэлиса: $r_{\max}/K_M = 14,6 \cdot 10^{-3}$ с $^{-1}$, $K_M = 2,1 \cdot 10^{-6}/14,6 \cdot 10^{-3} = 1,44 \times 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$.

Пример 23-3. Ферментативная реакция ($K_M = 2,7 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$) подавляется конкурентным ингибитором ($K_I = 3,1 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$). Концентрация субстрата равна $3,6 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$. Сколько ингибитора понадобится для подавления реакции на 65%? Во сколько раз надо повысить концентрацию субстрата, чтобы уменьшить степень ингибирования до 25%?

Решение. 1) Конкурентное ингибирование описывается формулами (23.22) и (23.23). 65%-ное подавление реакции означает, что скорость ингибируемой реакции составляет 35% от скорости реакции в отсутствие ингибитора:

$$\frac{r_{\max}[S]}{K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right) + [S]} = 0,35 \frac{r_{\max}[S]}{K_M + [S]},$$

откуда следует, что

$$K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right) + [S] = \frac{1}{0,35} (K_M + [S]).$$

В этой формуле известны значения K_M , K_I и $[S]$. Концентрация ингибитора равна

$$[I]_0 = \frac{0,65}{0,35} K_I \left(\frac{[S]}{K_M} + 1 \right) = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Уменьшение степени ингибирования до 25% означает, что скорость ингибируемой реакции составляет 75% скорости в отсутствие ингибитора:

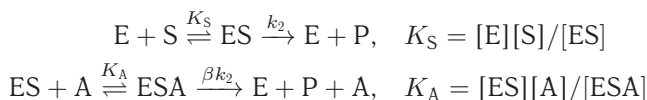
$$\frac{r_{\max}[S]}{K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I} \right) + [S]} = 0,75 \frac{r_{\max}[S]}{K_M + [S]},$$

где K_M , K_I и $[I]_0$ известны. Отсюда можно выразить искомую концентрацию субстрата:

$$[S] = \frac{K_M \left(\frac{[I]_0}{K_I} + 1 - \frac{1}{0,75} \right)}{\frac{1}{0,75} - 1} = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Таким образом, для уменьшения степени ингибирования до 25% концентрацию субстрата надо увеличить в $1,4 \cdot 10^{-2} / 3,6 \cdot 10^{-4} = 40$ раз.

Пример 23-4. Простейшая схема активации ферментативной реакции описывается уравнениями



где A — активатор, $\beta > 1$, K_S — константа диссоциации комплекса фермент–субстрат, K_A — константа диссоциации комплекса фермент–субстрат–активатор. Используя квазиравновесное приближение для комплексов ES и ESA , определите параметры уравнения Михаэлиса–Ментен. Во сколько раз эффективная максимальная скорость больше максимальной скорости ферментативной реакции без активатора?

Решение. Для нахождения скорости реакции образования продукта запишем систему из четырех уравнений: 1) определение скорости, 2) материальный баланс по ферменту, 3) и 4) константы двух квазиравновесий:

$$\left\{ \begin{aligned} r &= \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] + \beta k_2[ESA], \\ [E]_0 &= [E] + [ES] + [ESA], \\ [E] &= [ES] \frac{K_S}{[S]}, \\ [ESA] &= [ES] \frac{[A]}{K_A}. \end{aligned} \right.$$

Подставляя концентрации фермента и комплекса ESA в выражение для начальной концентрации фермента, находим текущие концентрации комплексов ES и ESA:

$$[ES] = \frac{[E]_0}{\frac{K_S}{[S]} + 1 + \frac{[A]}{K_A}}$$

$$[ESA] = [ES] \frac{[A]}{K_A}$$

Выразим скорость образования продукта через концентрации:

$$r = k_2[ES] + \beta k_2[ESA] = \frac{k_2[E]_0}{\frac{K_S}{[S]} + 1 + \frac{[A]}{K_A}} \left(1 + \beta \frac{[A]}{K_A}\right)$$

Максимальную скорость активируемой реакции находим при $[S] \rightarrow \infty$:

$$r_{\max} = k_2[E]_0 \frac{\left(1 + \beta \frac{[A]}{K_A}\right)}{1 + \frac{[A]}{K_A}}.$$

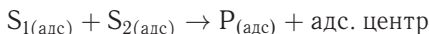
Скорость активируемой реакции больше максимальной скорости неактивируемой реакции $k_2[E]_0$ в $\left(1 + \beta \frac{[A]}{K_A}\right) / \left(1 + \frac{[A]}{K_A}\right)$ раз.

Подставляя r_{\max} в r и приводя полученное выражение к виду $r = \frac{r_{\max}[S]}{K_M + [S]}$, находим аналог константы Михаэлиса для активируемой реакции:

$$K_M = \frac{K_S}{1 + ([A]/K_A)}.$$

Пример 23-5. Напишите кинетические уравнения для двухсубстратной реакции на поверхности катализатора. Рассмотрите два случая: а) реакция протекает между двумя адсорбированными реагентами; б) один из субстратов реагирует из газовой фазы.

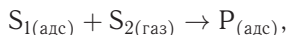
Решение. а) Скорость химической реакции между двумя субстратами на поверхности



пропорциональна произведению их степеней заполнения, которые определяются уравнением Ленгмюра (23.28) (ч. 1, § 23):

$$r = k\theta_{S_1}\theta_{S_2} = \frac{kK_{L,S_1}K_{L,S_2}p_{S_1}p_{S_2}}{(1 + K_{L,S_1}p_{S_1} + K_{L,S_2}p_{S_2} + K_{L,PP})^2}.$$

б) Если один из субстратов реагирует непосредственно из газовой фазы:



то скорость реакции пропорциональна степени заполнения одного субстрата и давлению другого, и с учетом уравнения Ленгмюра кинетическое уравнение имеет вид

$$r = k\theta_{S_1}p_{S_2} = \frac{kK_{L,S_1}p_{S_1}p_{S_2}}{1 + K_{L,S_1}p_{S_1} + K_{L,PP}}.$$

ЗАДАЧИ

23-1. Докажите, что если бы катализатор влиял на положение химического равновесия, то можно было бы построить вечный двигатель второго рода, т. е. полностью превращать теплоту химической реакции в работу в циклическом процессе.

23-2. При каких условиях уравнение (23.4.а) (ч. 1, § 23) описывает кинетику реакции а) второго, б) третьего порядка?

23-3. Пиролиз ацетальдегида в газовой фазе характеризуется энергией активации $190 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В присутствии катализатора — паров иода — энергия активации уменьшается до $136 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Во сколько раз возрастает скорость реакции в присутствии паров иода при 200°C ?

23-4. Опишите кинетику реакции специфического основного катализа в квазиравновесном приближении. Выразите скорость образования продукта через а) текущую, б) исходную концентрацию субстрата. Как зависит эффективная константа скорости от рН? Коэффициенты активности и активность воды примите равными единице.

23-5. Используя корреляционные соотношения Брёнстеда для общего кислотного катализа, найдите связь между энергией активации каталитической реакции и энергией Гиббса ионизации катализатора.

23-6. Для радикальных реакций в газовой фазе экспериментально обнаружена линейная зависимость между энергией активации (E) и тепловым эффектом (ΔH):

$$E = \alpha + \beta \Delta H.$$

Определите параметры этой зависимости для элементарных реакций паров натрия с хлорпроизводными метана, пользуясь следующими данными:

R-Cl	Энергия связи R-Cl, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Энергия активации реакции $\text{RCl} + \text{Na} \rightarrow \text{R} + \text{NaCl}$, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
CH_3Cl	349	37,0
CH_2Cl_2	328	20,5
CHCl_3	308	8,4
CCl_4	286	0
NaCl	411	?

23-7. Для теоретического объяснения линейной зависимости $E = \alpha + \beta \Delta H$ (см. задачу 23-6) используют простую модель, в которой химическую реакцию рассматривают как движение частицы по координате реакции, причем зависимость энергии исходных веществ и продуктов реакции от этой координаты линейная:

$$E_{\text{реак}}(x) = a|x|, \quad E_{\text{прод}}(x) = b|x - R| + \Delta H.$$

Найдите связь между параметрами α и β и параметрами модели a , b и R .

23-8. Гидролиз ацетилхолина катализируется ферментом ацетилхолинэстеразой, частота оборотов которой составляет 25000 с^{-1} . Сколько времени потребуется ферменту для расщепления одной молекулы ацетилхолина?

23-9. Составьте систему кинетических уравнений для схемы Михаэлиса ферментативной реакции и численно решите ее при значениях параметров: $k_1 = 0,83 \cdot 10^5$, $k_{-1} = 10^{-4}$, $k_2 = 10^4$, $[S]_0 = 1$, $[E]_0 = 10^{-4}$. Постройте графики зависимости концентраций всех веществ от времени.

23-10. Найдите приближенное решение системы кинетических уравнений для схемы Михаэлиса в начальный период времени (в так называемом предстационарном состоянии) и определите зависимость концентрации продукта и комплекса SE от времени. Как связан период индукции с кинетическими константами и начальной концентрацией субстрата?

23-11. Для некоторой ферментативной реакции константа Михаэлиса равна $0,035 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. При концентрации субстрата $0,110 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ скорость реакции равна $1,15 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Найдите максимальную скорость этой реакции.

23-12. Начальная скорость окисления сукцината натрия в фумарат натрия под действием фермента сукциноксидазы была измерена для ряда концентраций субстрата:

$[S]$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	0,01	0,002	0,001	0,0005	0,00033
$r \cdot 10^6$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	1,17	0,99	0,79	0,62	0,50

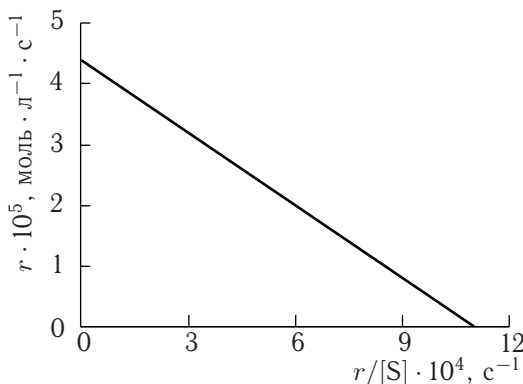
Определите константу Михаэлиса данной реакции.

23-13. Начальная скорость выделения O_2 при действии фермента на субстрат была измерена для ряда концентраций субстрата:

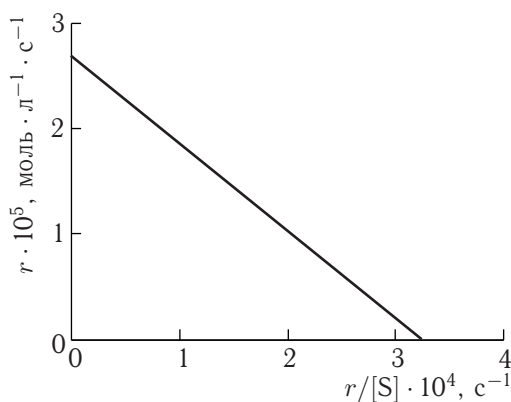
$[S]$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	0,050	0,017	0,010	0,005	0,002
r , $\text{мм}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$	16,6	12,4	10,1	6,6	3,3

Определите константу Михаэлиса данной реакции.

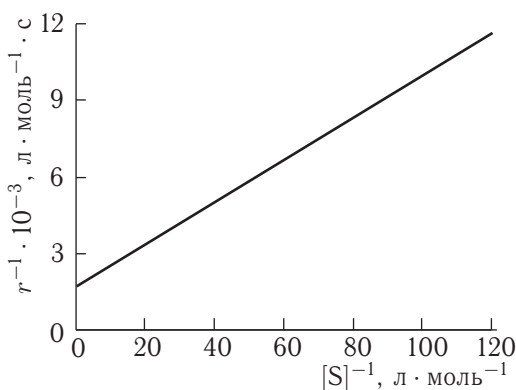
23-14. Найдите константу Михаэлиса и максимальную скорость каталитического разложения гидропероксида тетралина по следующим кинетическим данным:



23-15. Найдите константу Михаэлиса и максимальную скорость каталитического окисления циклогексена *трет*-бутилпероксидом по следующим кинетическим данным:



23-16. Найдите константу Михаэлиса и максимальную скорость гидролиза бензилоксикарбонилглицилфенилаланина под действием карбоксипептидазы по следующим кинетическим данным:



23-17. Для гидролиза метилового эфира N-ацетил-L-валина, катализируемого α -химотрипсином, определите константу Михаэлиса и максимальную скорость. Экспериментальные данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата таковы:

$[S]_0$, моль \cdot л $^{-1}$	$r_0 \cdot 10^6$, моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$
0,200	4,57
0,124	3,83
0,124	3,84
0,091	3,33
0,091	3,31
0,071	2,97
0,071	2,93
0,060	2,67
0,060	2,74

23-18. Для гидролиза метилового эфира N-бензоил-L-аминомасляной кислоты, катализируемого α -химотрипсином, определите константу Михаэлиса

и максимальную скорость. Экспериментальные данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата таковы:

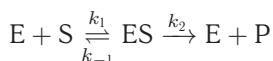
$[S]_0 \cdot 10^3$, моль \cdot л $^{-1}$	$r_0 \cdot 10^7$, моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$
2,24	4,25
2,24	4,31
1,49	3,52
1,49	3,60
1,12	3,10
1,12	3,12
0,90	2,71
0,90	2,77
0,75	2,45
0,75	2,40

23-19. Для гидролиза метилового эфира N-ацетил-L-норвалина, катализируемого α -химотрипсином, определите константу Михаэлиса и максимальную скорость. Экспериментальные данные о зависимости начальной скорости от концентрации субстрата таковы:

$[S]_0 \cdot 10^2$, моль \cdot л $^{-1}$	$r_0 \cdot 10^7$, моль \cdot л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$
4,00	9,70
4,00	10,0
2,00	7,77
2,00	7,85
1,33	6,51
1,33	6,41
1,00	5,50
1,00	5,51
0,80	4,80
0,80	4,76

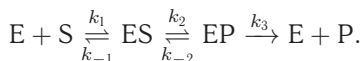
23-20. Рассчитайте концентрацию неконкурентного ингибитора I ($K_I = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$), необходимую для 90%-го подавления ферментативной реакции.

23-21. В некоторых случаях кинетические исследования ферментативных реакций проводят в условиях избытка фермента. Выведите уравнение Михаэлиса–Ментен, описывающее зависимость *начальной* скорости ферментативной реакции от *начальных* концентраций фермента и субстрата в системе



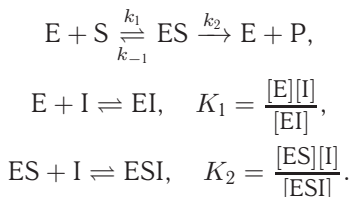
при условии, что концентрация фермента намного больше концентрации субстрата.

23-22. Рассмотрите механизм ферментативного катализа с двумя промежуточными комплексами:



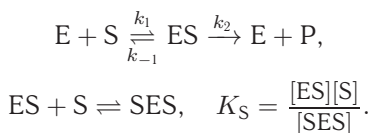
Используя метод квазистационарных концентраций и уравнение материального баланса, покажите, что скорость реакции описывается уравнением типа Михаэлиса–Ментен (23.18) (ч. 1, § 23). Найдите выражения для эффективной максимальной скорости и эффективной константы Михаэлиса через константы скорости отдельных стадий.

23-23. Рассмотрите схему смешанного ингибирования с разными константами диссоциации комплексов:



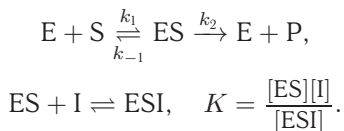
Используя квазистационарное приближение для ES и квазиравновесное приближение для EI и ESI, найдите начальную скорость реакции. Как связаны максимальная скорость реакции и константа Михаэлиса с соответствующими величинами для неингибируемой реакции?

23-24. Рассмотрите схему субстратного ингибирования:



Используя квазистационарное приближение для ES и квазиравновесное приближение для SES, найдите скорость реакции и изобразите график зависимости скорости от концентрации субстрата.

23-25. Простейшая схема бесконкурентного ингибирования описывается уравнениями



Используя квазистационарное приближение для ES и квазиравновесное приближение для ESI, найдите начальную скорость реакции r_0 . Как связаны максимальная скорость реакции и константа Михаэлиса с соответствующими величинами для неингибируемой реакции? На одном графике изобразите в двойных обратных координатах зависимость скорости от концентрации субстрата для ингибируемой и неингибируемой реакции.

23-26. Антибиотик пенициллин инактивируется ферментом пенициллиназой, выделяемым некоторыми бактериями. Пусть добавление 3 мкмоль

антибиотика вызывает выделение $2,0 \cdot 10^{-6}$ мкмоль фермента в 1,00 мл бактериальной суспензии. Считая, что данная реакция описывается схемой Михаэлиса–Ментен



с константами $K_M = 5,0 \cdot 10^{-5}$ М и $k_2 = 2,0 \cdot 10^3$ с $^{-1}$, рассчитайте время, необходимое для инактивации 50% антибиотика.

23-27. При добавлении конкурентного ингибитора в ферментативную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса–Ментен ($K_M = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$), скорость реакции уменьшилась на 60%. Концентрация субстрата равна $3,0 \times 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, концентрация ингибитора $3,0 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$. При какой концентрации субстрата скорость реакции составит 30% от исходной при той же концентрации ингибитора?

23-28. При добавлении неконкурентного ингибитора в ферментативную систему, подчиняющуюся схеме Михаэлиса–Ментен ($K_M = 3,0 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$), скорость реакции уменьшилась на 70%. Концентрация субстрата равна $2,5 \times 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, концентрация ингибитора $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$. При какой концентрации ингибитора скорость реакции составит 35% от исходной?

23-29. α -Кетоглутарат — конкурентный ингибитор реакции окисления N-метил-L-глутамата, катализируемой N-метилглутаматдегидрогеназой. Определите константу диссоциации комплекса фермент–ингибитор. Экспериментальные данные о влиянии α -кетоглутарата на кинетику окисления N-метил-L-глутамата следующие:

$[\alpha\text{-кетоглутарат}] \cdot 10^4$, моль \cdot л $^{-1}$	$[S]_0 \cdot 10^4$, моль \cdot л $^{-1}$	$r_0 \cdot 10^6$, моль \cdot л $^{-1} \cdot$ мин $^{-1}$
0	1,00	1,67
	0,625	1,43
	0,500	1,33
	0,417	1,25
	0,264	1,00
0,6	1,67	1,67
	1,00	1,43
	0,625	1,18
	0,500	1,04
	0,330	0,83
3,0	5,00	1,56
	1,67	1,00
	1,00	0,77
	0,667	0,57
	0,500	0,45

23-30. Бензоат 1,2,5-триметилпиперида-4 (β -изомер) ингибирует гидролиз бутирилхолина, катализируемый холинэстеразой. Определите тип ингиби-

рования и рассчитайте константу диссоциации комплекса фермент–ингибитор. Экспериментальные данные следующие:

$[I] \cdot 10^5$, моль \cdot л $^{-1}$	$[S]_0 \cdot 10^4$, моль \cdot л $^{-1}$	r , усл. ед.
0	10,00	5,55
	2,50	4,45
	0,91	2,94
	0,50	2,09
0,5	10,00	4,77
	2,50	3,78
	0,91	2,56
	0,50	1,79
1,0	10,00	4,00
	2,50	3,18
	0,91	2,16
	0,50	1,49
2,0	10,00	2,86
	2,50	2,28
	0,91	1,52
	0,50	1,06
3,0	10,00	2,38
	2,50	1,85
	0,91	1,24
	0,50	0,87

23-31. Известны два простых механизма ферментативного катализа, включающие образование фермент-субстратного комплекса:

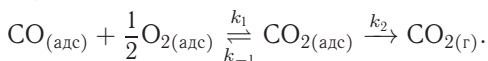
- 1) схема Михаэлиса (реакционноспособный комплекс): $E + S \rightleftharpoons ES \rightarrow E + P$;
- 2) схема Анри (инертный комплекс): $E + S \rightleftharpoons ES$; $E + S \rightarrow P$.

Обе схемы приводят к одной и той же зависимости начальной скорости от начальной концентрации субстрата. Различить эти схемы можно только по кинетическим кривым. Определите зависимости концентрации продукта от времени для механизмов Михаэлиса и Анри. Изобразите качественно эти зависимости на одном графике.

23-32. Основываясь на уравнении (23.44), рассмотрите кинетику гетерогенной реакции изомеризации в случае слабой адсорбции субстрата и сильной адсорбции продукта. Какой порядок имеет реакция в этом случае? Найдите выражение для экспериментально наблюдаемой энергии активации.

23-33. При каких условиях двухсубстратная реакция, рассмотренная в примере 23-5а, имеет общий нулевой порядок?

23-34. Каталитическое окисление CO на однородной поверхности Pd протекает следующим образом:



Равновесие на поверхности устанавливается быстро. Вторая стадия медленная. Используя уравнение Ленгмюра для многокомпонентной адсорбции (23.41), выведите формулу для зависимости скорости реакции образования газообразного CO₂ от парциальных давлений всех участников реакции.

§ 24. Кинетика реакций в конденсированной фазе

ВОПРОСЫ

1. Назовите основные причины, приводящие к различию констант скорости одной и той же реакции при проведении ее в газовой фазе или в жидком растворе. В случае каких реакций влияние растворителя выражено сильнее? Как можно объяснить замедление или ускорение реакции в растворе по сравнению с той же реакцией в газовой фазе?

2. Зависит ли скорость реакций в растворах от вязкости растворителя? Объясните причину наличия или отсутствия такой зависимости.

3. Какими справочными данными необходимо располагать, чтобы вычислить диффузионный предел константы скорости быстрой бимолекулярной реакции, происходящей в жидком растворе?

4. Влияет ли природа растворителя на величину энергии активации химических реакций, происходящих в жидких растворах и, если да, то в каком случае и как именно?

5. Укажите, в каком диапазоне значений изменяется энергия активации (а) быстрых, (б) медленных реакций, происходящих в нетекстурированных жидкостях: 0–4 кДж/моль; 5–20 кДж/моль; 40–80 кДж/моль; 100–150 кДж/моль.

6. Объясните, как повлияет на скорость реакции в жидком растворе увеличение (а) диэлектрической проницаемости растворителя, (б) ионной силы раствора.

7. Что такое «клеточный эффект»? На какие параметры химической реакции он влияет?

8. Что такое «солевой эффект», каковы его проявления?

ПРИМЕРЫ

Пример 24-1. Кинетика реакции фторирования оксида ниобия может быть описана уравнением Грея-Веддингтона

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt.$$

Используя приведенные данные о степени превращения Nb₂O₅ при разных температурах, оцените энергию активации этой реакции.

<i>T</i> , К	<i>t</i> , мин	5	10	15	20
723	α	0,27	0,52	0,70	0,79
773	α	0,35	0,64	0,83	0,92
823	α	0,47	0,83	0,96	1,0

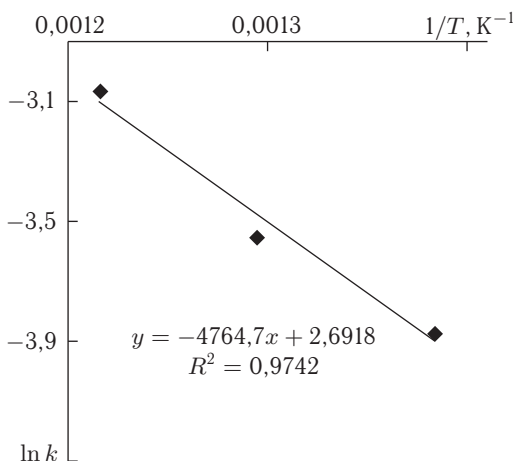
Решение. Для определения энергии активации необходимо рассчитать константы скорости реакции при разных температурах, после чего линейризовать уравнение Аррениуса в координатах $\ln k = f(1/T)$. Результаты расчета k при разных температурах приведены ниже:

$$T_1 = 723 \text{ K}, \quad 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 2,10 \cdot 10^{-2} \cdot t \quad (k = 2,10 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}, \quad R^2 = 0,990)$$

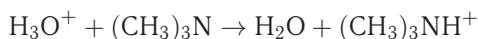
$$T_2 = 773 \text{ K}, \quad 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 2,88 \cdot 10^{-2} \cdot t \quad (k = 2,88 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}, \quad R^2 = 0,997)$$

$$T_3 = 823 \text{ K}, \quad 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = 4,70 \cdot 10^{-2} \cdot t \quad (k = 4,70 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}, \quad R^2 = 0,976)$$

График зависимости $\ln k$ от $\frac{1}{T}$ представлен на рисунке. Из полученных данных следует, что $E_A = 39,6 \text{ кДж/моль}$.



Пример 24-2. При изучении кинетики реакции протонирования триметил-амина



получен набор значений константы скорости при разных температурах (см. таблицу). Используя эти данные, оцените значения k_r и k_D и определите, в какой температурной области протекает реакция. Сумма коэффициентов диффузии равна $(D_{\text{H}_3\text{O}^+} + D_{(\text{CH}_3)_3\text{N}}) = 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, сумма радиусов реагирующих частиц $r = r_{\text{H}_3\text{O}^+} + r_{(\text{CH}_3)_3\text{N}} = 0,5 \text{ нм}$. Решите задачу, пренебрегая температурной зависимостью коэффициента диффузии.

$t, ^\circ\text{C}$	30	40	50	60	70
$k \cdot 10^{-10}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	3,05	3,25	3,55	3,94	4,46

Решение. Согласно уравнению Смолуховского (24.8),

$$k_D = 4\pi (r_A + r_B) (D_A + D_B) = 6,28 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} = 3,78 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Учитывая, что $1/k_{\text{эфф}} = 1/k_r + 1/k_D$, получаем значения k_r при разных температурах.

$t, ^\circ\text{C}$	30	40	50	60	70
$k \cdot 10^{-10}, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	3,05	3,25	3,55	3,94	4,46
$1/k, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}$	$3,28 \cdot 10^{-11}$	$3,08 \cdot 10^{-11}$	$2,82 \cdot 10^{-11}$	$2,54 \cdot 10^{-11}$	$2,24 \cdot 10^{-11}$
$1/k_r, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}$	$6,33 \cdot 10^{-12}$	$4,31 \cdot 10^{-12}$	$1,71 \cdot 10^{-12}$	$-1,07 \cdot 10^{-12}$	$-4,03 \cdot 10^{-12}$
$k_r, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$1,58 \cdot 10^{11}$	$2,32 \cdot 10^{11}$	$5,83 \cdot 10^{11}$	—	—

Из таблицы видно, что k_D на порядок меньше k_r , поэтому можно считать, что при температуре 30–50 °C реакция протекает в диффузионной области. Расчеты при более высокой температуре не имеют физического смысла, так как в таком широком температурном диапазоне гипотеза о независимости k_D от температуры некорректна.

ЗАДАЧИ

24-1. Разложение перхлората аммония NH_4ClO_4 при 235 °C — автокаталитическая топохимическая реакция, для описания кинетики которой можно использовать уравнение Праута–Томпкинса:

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = kt + \text{const.}$$

В таблице приведены результаты определения степени превращения перхлората аммония. Используя эти данные, рассчитайте константу скорости процесса.

$t, \text{ мин}$	18	25	33	40	48	56	65
α	0,02	0,03	0,09	0,1	0,18	0,25	0,36

24-2. В таблице представлены экспериментальные данные по кинетике восстановления оксида кадмия водородом.

$t, \text{ мин}$	10	20	30	40	50
$\alpha, \%$	31	50	71	80	86

Можно ли на основании этих данных сделать вывод, что процесс описывается уравнением Ерофеева

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n)?$$

Оцените значения параметров k и n .

24-3. Кинетика восстановления оксида меди водородом при 160 °C описывается уравнением Ерофеева (см. предыдущую задачу). Используя данные, приведенные в таблице, рассчитайте кинетические параметры процесса.

$t, \text{ мин}$	15	25	35	45	55
$\alpha, \%$	62	75	87	91	96

24-4. Для описания процессов, протекающих в кинетической области, часто используют уравнение «сокращающейся сферы» Грея–Веддингтона $\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\} = kt$. Используя данные, приведенные в таблице, рассчитайте константу скорости реакции фторирования вольфрама при 533 К.

t , мин	5	10	15	20
α , %	42	68	86	97

Оцените степень превращения вольфрама через 10 минут после начала реакции при увеличении температуры на 100 К, если энергия активации составляет 7,9 кДж/моль.

24-5. При изучении реакции дегидратации $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при 250 К были получены следующие данные о степени превращения:

t , мин	25	75	125
α , %	10	38	59

Определите, можно ли при описании кинетики этого процесса использовать уравнение Грея–Веддингтона (см. предыдущую задачу)?

24-6. При изучении кинетики взаимодействия 2 моль SiO_2 с 1 моль Na_2CO_3 при 800 °С получены следующие значения степени превращения оксида кремния от времени:

t , мин	120	130	140	150	160	170	180	190
α	0,194	0,206	0,210	0,218	0,221	0,231	0,233	0,246

Процессы такого типа могут быть описаны уравнением Яндера

$$(1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = kt.$$

Используя приведенные данные о степени превращения SiO_2 , рассчитайте константу скорости этой реакции.

24-7. Оцените константу скорости реакции рекомбинации ионов H^+ и OH^- с образованием H_2O при комнатной температуре, если коэффициенты диффузии OH^- и H^+ равны $5 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ соответственно; сумма радиусов ионов 7 Å. Примите, что процесс имеет безактивационный характер.

24-8. В водном растворе при температуре 298 К протекает реакция радикала $\text{CH}_3\cdot$ с частицей инсулина IN. Сравните результаты расчета эффективной константы скорости реакции по уравнению Смолуховского и с использованием уравнения Стокса–Эйнштейна, если вязкость раствора равна $8,9 \cdot 10^{-3} \text{ дин} \cdot \text{с} \cdot \text{см}^{-2}$, $r(\text{CH}_3\cdot) = 0,19 \text{ нм}$, $r(\text{IN}) = 2 \text{ нм}$, $D(\text{CH}_3\cdot) = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, $D(\text{IN}) = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

§ 25. Фотохимические реакции

ВОПРОСЫ

1. Чему равен 1 см^{-1} в пересчете на Дж и $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$?
2. Сформулируйте основные законы фотохимии.

3. Перечислите основные фотофизические процессы: а) излучательные; б) безизлучательные.

4. Что такое флуоресценция и фосфоресценция? В чем различаются эти явления?

5. Приведите примеры первичных и вторичных химических реакций. Какие различия между ними?

6. Что такое квантовый выход? Может ли он быть больше 1?

7. При каких условиях первичная фотохимическая реакция имеет а) первый порядок; б) нулевой порядок?

8. В каких координатах зависимость квантового выхода флуоресценции от концентрации тушителя (уравнение (25.11.в)) имеет линейный вид?

9. Чем фотохимические реакции отличаются от темновых? Что у них общего?

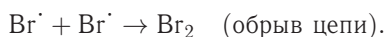
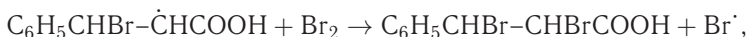
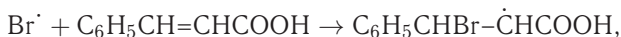
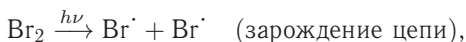
ПРИМЕРЫ

Пример 25-1. Свет с длиной волны 436 нм проходил в течение 900 с через раствор брома и коричной кислоты в CCl_4 . Среднее количество поглощенной при этом энергии $1,919 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1}$. В результате фотохимической реакции количество брома уменьшилось на $3,83 \cdot 10^{19}$ молекул. Чему равен квантовый выход? Предложите механизм реакции, объясняющий квантовый выход.

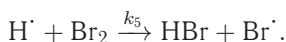
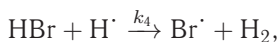
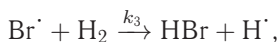
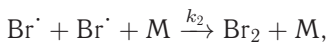
Решение. В результате реакции поглотилось $1,919 \cdot 10^{-3} \cdot 900 = 1,73 \text{ Дж}$ световой энергии. Энергия одного моля квантов составляет $E = N_A hc/\lambda = 6,02 \times 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 / 436 \cdot 10^{-9} = 2,74 \cdot 10^5 \text{ Дж}$. Число молей поглощенных квантов света: $n(h\nu) = 1,73 / 2,74 \cdot 10^5 = 6,29 \cdot 10^{-6}$. Квантовый выход реакции равен

$$\varphi = n(\text{Br}_2)/n(h\nu) = (3,83 \cdot 10^{19} / 6,02 \cdot 10^{23}) / 6,29 \cdot 10^{-6} = 10.$$

Такое значение квантового выхода характерно для цепной реакции, механизм которой может быть следующим:



Пример 25-2. Определите скорость фотохимической реакции образования бромоводорода из простых веществ, протекающей по следующему цепному механизму:



Решение. Применим приближение квазистационарных концентраций к активным промежуточным частицам — $\text{H}\cdot$ и $\text{Br}\cdot$:

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 2r_1 - 2r_2 - r_3 + r_4 + r_5 = 0,$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = r_3 - r_4 - r_5 = 0.$$

Коэффициент 2 при r_1 и r_2 отражает тот факт, что на первой и второй стадии в каждом элементарном акте участвуют по два атома Br_2 . Суммируя два этих уравнения, находим концентрацию атомарного брома:

$$r_1 = r_2,$$

$$\varphi I = k_2[\text{Br}\cdot]^2[\text{M}],$$

$$[\text{Br}\cdot] = \left(\frac{\varphi I}{k_2[\text{M}]} \right)^{1/2}$$

(M — любая частица). Из условия квазистационарности по атомарному водороду получаем концентрацию $\text{H}\cdot$:

$$r_3 = r_4 + r_5,$$

$$k_3[\text{Br}\cdot][\text{H}_2] = k_4[\text{HBr}][\text{H}\cdot] + k_5[\text{H}\cdot][\text{Br}_2],$$

$$[\text{H}\cdot] = \frac{k_3[\text{Br}\cdot][\text{H}_2]}{k_4[\text{HBr}] + k_5[\text{Br}_2]}.$$

Скорость реакции $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$ по бромоводороду равна

$$r = \frac{1}{2}r_{\text{HBr}} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{1}{2}(r_3 - r_4 + r_5) = r_5 = k_5[\text{H}\cdot][\text{Br}_2].$$

Подставляя найденные концентрации $[\text{H}\cdot]$ и $[\text{Br}\cdot]$, находим окончательное выражение для скорости:

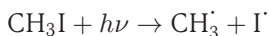
$$r = \frac{k_3 k_5 \left(\frac{\varphi I}{k_2[\text{M}]} \right)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]}{k_5[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]}.$$

Это громоздкое общее выражение допускает различные упрощения и частные случаи. Например, при недостатке брома в конце реакции можно пренебречь слагаемым с $[\text{Br}_2]$ в знаменателе, а в начале реакции — слагаемым с $[\text{HBr}]$.

ЗАДАЧИ

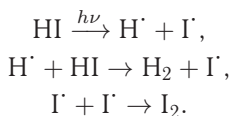
25-1. Энергия активации фотохимической реакции равна $30 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Какова должна быть минимальная длина волны света, чтобы инициировать эту реакцию? Чему равна частота этого света?

25-2. Энергия связи C-I в молекуле CH_3I составляет $50 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Чему равна кинетическая энергия продуктов реакции

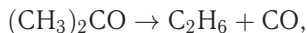


при действии на CH_3I УФ-света с длиной волны $253,7 \text{ нм}$?

25-3. Определите квантовый выход фотолиза иодоводорода, который протекает по следующему механизму:



25-4. Рассчитайте квантовый выход фотохимической реакции



протекающей под действием УФ-света с длиной волны 313 нм. Исходные данные: объем реакционного сосуда 59 мл; среднее количество поглощенной энергии $4,40 \cdot 10^{-3}$ Дж \cdot с $^{-1}$; время облучения 7 ч; температура реакции 56,7 °С; начальное давление 766,3 Торр; конечное давление 783,2 Торр.

25-5. Молекулы в сетчатке глаза человека способны передавать сигнал в зрительный нерв, если мощность излучения равна $2 \cdot 10^{-16}$ Вт. Найдите минимальное число фотонов, которое должно за 1 с попадать на сетчатку глаза, чтобы создать зрительное ощущение. Среднюю длину волны видимого света можно принять равной 550 нм.

25-6. Морские водоросли поглощали свет со средней длиной волны 550 нм и мощностью 10 Вт в течение 100 с. За это время образовалось $5,75 \cdot 10^{-4}$ моль O_2 . Рассчитайте квантовый выход процесса образования кислорода.

25-7. Вычислите максимально возможный выход углеводов с 1 га зеленых насаждений в течение лета. Исходные данные: солнечная энергия $1,0$ кал \cdot см $^{-2} \cdot$ мин $^{-1}$; летний день 8 ч; в область поглощения хлорофилла (400–650 нм, средняя длина волны 550 нм) попадает 1/3 излучения; квантовый выход 0,12 единиц H_2CO на фотон.

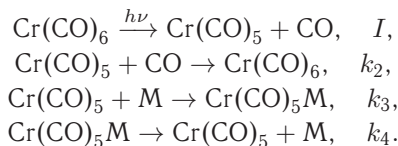
25-8. Аммиак разлагается УФ-светом (длина волны 200 нм) с квантовым выходом 0,14. Сколько калорий световой энергии необходимо для разложения 1 г аммиака?

25-9. В фотохимической реакции $\text{A} \rightarrow 2\text{B} + \text{C}$ квантовый выход равен 210. В результате реакции из 0,300 моль вещества А образовалось $2,28 \cdot 10^{-3}$ моль вещества В. Сколько фотонов поглотило вещество А?

25-10. В фотохимической реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ квантовый выход равен 15000. В результате реакции из 0,240 моль Cl_2 образовалось $2,98 \cdot 10^{-2}$ моль HCl . Сколько фотонов поглотил хлор?

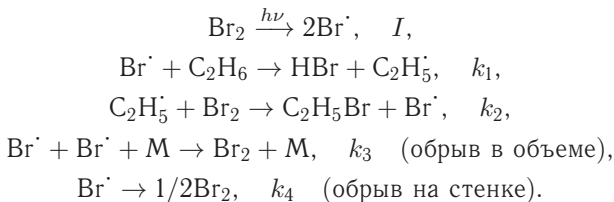
25-11. Фотохимическое окисление фосгена под действием УФ-излучения описывается уравнением $2\text{COCl}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{Cl}_2$. Поглощение $4,4 \cdot 10^{18}$ квантов света ($\lambda = 253,7$ нм) вызвало превращение $1,31 \cdot 10^{-5}$ моль фосгена. Рассчитайте квантовый выход реакции.

25-12. Фотолиз $\text{Cr}(\text{CO})_6$ в присутствии вещества М может протекать по следующему механизму:



Предполагая, что интенсивность поглощенного света мала, $I \ll k_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{M}]$, найдите фактор f в уравнении $d[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{M}]/dt = -f[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{M}]$. Покажите, что график зависимости $1/f$ от $[\text{M}]$ — прямая.

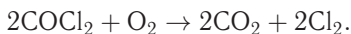
25-13. Реакция фотохимического бромирования этана протекает по следующему механизму:



Определите скорость образования бромэтана в предположении, что обрыв происходит только а) в объеме; б) на стенке.

25-14. Фотохимическое хлорирование хлороформа в газовой фазе описывается кинетическим уравнением $d[\text{CCl}_4]/dt = k[\text{Cl}_2]^{1/2}I_0^{1/2}$. Предложите механизм, который приведет к этому закону скорости при очень высоких давлениях хлора.

25-15. Фотохимическое окисление фосгена, сенсibilизированного хлором, описывается суммарным уравнением



Скорость этой реакции зависит от концентраций следующим образом:

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = \frac{k_1 I_0 [\text{COCl}_2]}{1 + \frac{k_2 [\text{Cl}_2]}{[\text{O}_2]}},$$

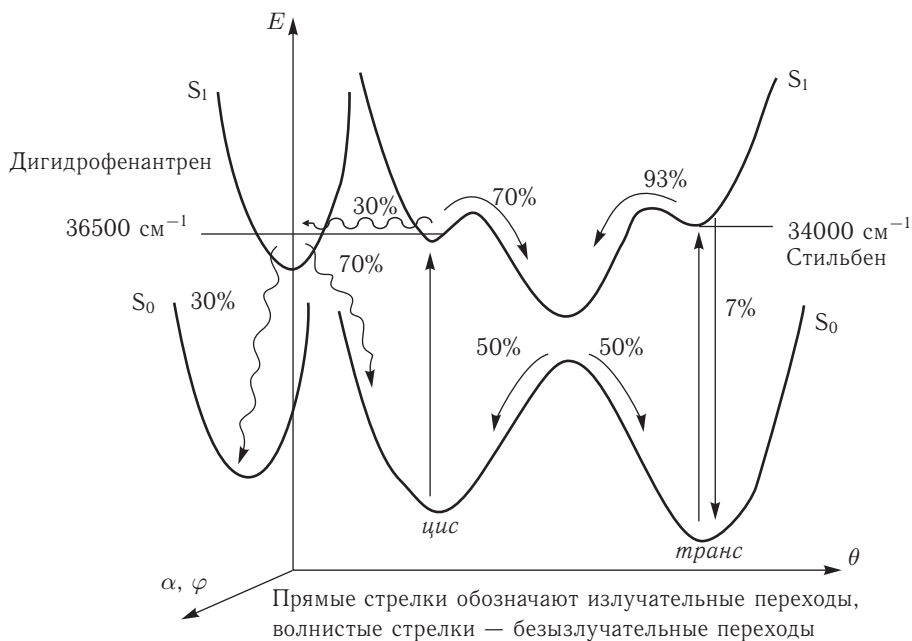
где I_0 — интенсивность света. Квантовый выход реакции около 2. Известно, что в ходе реакции образуются свободные радикалы ClO^\cdot и COCl^\cdot . Предложите механизм реакции, объясняющий эти экспериментальные данные.

25-16. Один из самых изучаемых объектов в фотохимии за последние 60 лет — 1,2-дифенилэтилен, или стильбен. Термическую и фотохимическую изомеризацию стильбена можно описать с помощью одномерной модели, в которой энергия молекулы в разных электронных состояниях — функция угла θ , описывающего поворот одной из фенильных групп вокруг двойной связи ($\theta = 0^\circ$ соответствует *цис*-конфигурации, $\theta = 180^\circ$ — *транс*-конфигурации, $\theta = 90^\circ$ — переходному состоянию). Энергия стильбена E (см^{-1}) в основном электронном состоянии S_0 описывается следующим образом:

$$E(\theta) = 15300 \sin^2 \theta + 800 \cos^2(\theta/2).$$

Рассчитайте энергии активации (в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) термических реакций превращения *цис*-стильбена в *транс*-стильбен и обратно. Определите молярные доли *цис*- и *транс*-стильбена в равновесной смеси, полученной при нагревании *цис*-изомера до 380°C .

Фотохимическая изомеризация стильбена происходит через возбужденное электронное состояние S_1 , которое может быть получено при поглощении света

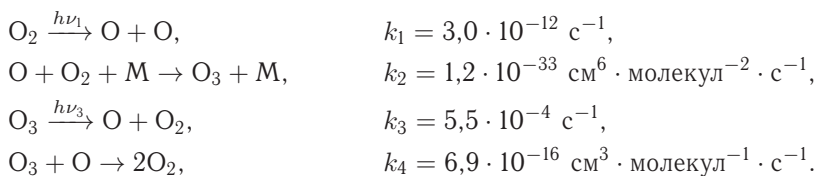


как *цис*-, так и *транс*-изомером. Используя энергетическую диаграмму, рассчитайте длины волн, при которых наблюдаются максимумы в спектрах поглощения *цис*- и *транс*-стильбена.

На энергетической диаграмме приведены возможные излучательные и безызлучательные переходы, происходящие при фотовозбуждении стильбена, и указаны их вероятности. Определите квантовые выходы фотохимических реакций:

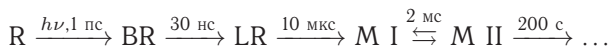
- цис*-стильбен \rightarrow *транс*-стильбен;
- транс*-стильбен \rightarrow *цис*-стильбен;
- цис*-стильбен \rightarrow продукт циклизации (дигидрофенантрен).

25-17. Цикл Чепмена описывает механизм образования атмосферного озона:



В результате протекания этих реакций устанавливается стационарное состояние, и концентрация озона в атмосфере поддерживается приблизительно постоянной. Концентрация $[\text{M}]$ на высоте 25 км составляет приблизительно $10^{18} \text{ молекул} \cdot \text{см}^{-3}$. Считая концентрации O и O_3 стационарными, выведите выражение для отношения $[\text{O}_3]/[\text{O}_2]$ и рассчитайте его значение на высоте 25 км. Сравните рассчитанное значение с экспериментальным (10 млн^{-1}) и, если они отличаются, объясните почему.

25-18. При поглощении видимого света белковый комплекс родопсин (R) испытывает ряд последовательных превращений, описываемых схемой



Числа над стрелками обозначают средние времена жизни, которые обратно пропорциональны соответствующим константам скорости. Запишите кинетические уравнения для BR и LR и решите их, предполагая, что фотохимическая стадия имеет нулевой порядок. Рассчитайте концентрации всех веществ через а) 1 мкс; б) 1 мс; в) 1 с после поглощения света, если начальная концентрация $[R]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$, квантовый выход и константа квазиравновесия равны 1.

§ 26. Теории активных столкновений

ВОПРОСЫ

1. Сформулируйте основные допущения теории активных столкновений.
2. Перечислите основные типы столкновений. Чем они отличаются друг от друга?
3. Какую размерность имеет а) сечение столкновения; б) сечение реакции?
4. Может ли сечение реакции быть равно сечению столкновения?
5. Запишите основное уравнение теории активных столкновений.
6. В каком случае сечение столкновения больше — для жестких сфер или в случае притяжения молекул?
7. Объясните физический смысл стерического множителя.
8. Как связана опытная энергия активации с истинной в рамках теории столкновений?
9. Изобразите типичную зависимость константы скорости мономолекулярной реакции от давления.
10. Что такое давление перехода и как оно связано с константами скорости отдельных стадий в схеме Линдемана?
11. Каким образом в теории столкновений учитываются внутренние степени свободы молекул?

ПРИМЕРЫ

Пример 26-1. Для кислорода, находящегося при 25 °С и 1 атм, рассчитайте:

- а) среднюю скорость движения молекул,
- б) число столкновений одной молекулы в секунду,
- в) общее число столкновений в 1 м³ в секунду,
- г) длину свободного пробега молекул.

Диаметр молекулы O₂ считайте равным 3.61 Å.

Решение.

- а) Средняя скорость движения молекул

$$\bar{v} = \left(\frac{8k_{\text{B}}T}{\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = \left(\frac{8 \cdot 8,314 \cdot 298}{3,14 \cdot 32 \cdot 10^{-3}} \right)^{1/2} = 444 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

б) Число столкновений одной молекулы в секунду

$$z_{AA} = \sqrt{2} \cdot \pi d^2 \cdot \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \cdot n_A = \sqrt{2} \cdot \pi d^2 \cdot \bar{v} \cdot n_A.$$

n_A находим по уравнению состояния идеального газа $pV = \frac{N}{N_A} RT$:

$$n_A = \frac{N}{V} = \frac{pN_A}{RT} = \frac{101\,325 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{8,314 \cdot 298} = 2,46 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3},$$

тогда

$$z_{AA} = \sqrt{2} \cdot \pi d^2 \cdot \bar{v} \cdot n_A = \sqrt{2} \cdot 444 \cdot 3,14 \cdot (3,61 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 2,46 \cdot 10^{25} = 6,32 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}.$$

в) Общее число столкновений в 1 м^3 в секунду

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} z_{AA} \cdot n_A = \frac{6,32 \cdot 10^9}{2} \cdot 2,46 \cdot 10^{25} = 7,77 \cdot 10^{34} \text{ м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}.$$

г) Длина свободного пробега молекулы — среднее расстояние, проходимое молекулой между столкновениями, поэтому она равна средней скорости движения молекул, деленной на частоту соударений:

$$\lambda = \frac{\bar{v}}{z_{AA}} = \frac{444}{6,32 \cdot 10^9} = 7,0 \cdot 10^{-8}.$$

Пример 26-2. Константа скорости бимолекулярной реакции



при 627°C равна $1,81 \cdot 10^3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислите истинную энергию активации и долю активных молекул, если радиус молекулы NO_2 можно принять равным $3,55 \text{ \AA}$, а стерический множитель для этой реакции равен $0,019$.

Решение. При расчете будем опираться на теорию активных столкновений (формулы (26.14), (26.16)):

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) &= \frac{k(T)}{\left(8pN_A r_X^2 (\pi RT/M_X)^{1/2}\right)} = \\ &= \frac{1,81 \cdot 10^{-3}}{8 \cdot 0,019 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (3,55 \cdot 10^{-10})^2 \cdot (3,14 \cdot 8,31 \cdot 900/0,046)^{1/2}} = 2,20 \cdot 10^{-10}. \end{aligned}$$

Это число представляет собой долю активных молекул.

При расчетах констант скорости с использованием различных теорий химической кинетики необходимо очень аккуратно обращаться с размерностями. Проще всего приводить все единицы к системе СИ.

Истинную энергию активации легко вычислить через долю активных молекул:

$$\begin{aligned} E_a &= -RT \ln(2,20 \cdot 10^{-10}) = 8,31 \cdot 900 \cdot 22,2 = \\ &= 166\,000 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 166 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

ЗАДАЧИ

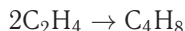
26-1. Имеется смесь H_2 и O_2 с парциальными давлениями $0,666$ и $0,333$ бар (соответственно) при 25°C . Рассчитайте: а) частоту столкновений одной моле-

кулы H_2 с молекулами O_2 ; б) частоту столкновений одной молекулы O_2 с молекулами H_2 ; в) общее число столкновений между молекулами H_2 и O_2 в 1 л за 1 с. Радиусы молекул H_2 и O_2 примите равными 0,11 и 0,15 нм соответственно.

26-2. Диаметр метильного радикала равен 3,8 Å. Какова максимальная константа скорости (в $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) реакции рекомбинации метильных радикалов при 27 °С?

26-3. Оцените стерический фактор реакции $\text{H} + \text{пара-Н}_2 \rightarrow \text{орто-Н}_2 + \text{H}$, если константа скорости при 27 °С равна $7,3 \cdot 10^7 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а энергия активации составляет 34,3 кДж · моль⁻¹.

26-4. Вычислите значение стерического множителя для реакции димеризации этилена при 300 К



если опытная энергия активации равна 146,4 кДж · моль⁻¹, эффективный диаметр молекулы этилена равен 0,49 нм, а опытная константа скорости при этой температуре равна $1,08 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

26-5. Константа скорости реакции $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow [(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Br}$ в бензоле при температуре 30 °С равна $2,22 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Рассчитайте стерический фактор для этой реакции, если энергия активации равна 47,8 кДж · моль⁻¹, а плотности триэтиламина и этилбромиды равны 0,723 и 1,456 г · см⁻³.

26-6. Опытная константа скорости реакции



равна $1,77 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ при 787 К. Средние диаметры молекул этилена и водорода составляют 4 и 2 Å соответственно, стерический множитель равен 0,05. Найдите истинную энергию активации этой реакции.

26-7. Опытная энергия активации распада ацетона в газовой фазе при давлении паров 1 атм и $T = 800 \text{ К}$ составляет 57,2 ккал · моль⁻¹. Приняв эффективный диаметр молекулы равным 5 Å, рассчитайте константу скорости и объясните возможную причину расхождения с экспериментальным значением $4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

26-8. Для реакции димеризации бутадиена при нормальном давлении получена следующая зависимость константы скорости ($\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) от температуры:

$$\lg k = 8,362 + 0,5 \cdot \lg T - 5070/T.$$

Определите долю активных столкновений и рассчитайте эффективный диаметр столкновений при температуре 578 К. Стерический фактор равен $2,5 \cdot 10^{-2}$.

26-9. Для элементарной реакции в газовой фазе $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$ получены данные о температурной зависимости константы скорости реакции второго порядка:

$T, \text{ К}$	198	298	400	511	604
$k \cdot 10^{12}, \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	0,20	1,13	2,83	4,27	7,69

Рассчитайте энергию активации (E_a) и предэкспоненциальный множитель (A) для этой реакции. Оцените эффективное сечение столкновения при тем-

пературе 400 К. Сравните расчетное значение с экспериментальной оценкой $4,0 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$ и объясните различие.

26-10. Опытное значение константы скорости бимолекулярной реакции между веществами А и В при 18 °С равно $4,96 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Приняв радиусы молекул равными 0,264 и 0,274 нм, вычислите истинную и опытную энергии активации. Стерический множитель для этой реакции равен 0,8, молярные массы 142 и 96 г · моль⁻¹.

26-11. Реакция изомеризации *цис*-бутен-2 → *транс*-бутен-2 протекает при 469 °С. Опытная энергия активации равна 263 кДж · моль⁻¹, а экспериментальная константа скорости при высоких давлениях $k_{\infty} = 1,90 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Используя теорию столкновений, рассчитайте константу скорости k_1 и давление перехода для этой реакции. Диаметр молекулы примите равным 0,5 нм.

26-12. Используя данные предыдущей задачи, определите, сколько колебательных степеней свободы участвует в реакции изомеризации *цис*-бутена-2, если экспериментальное давление перехода составляет 0,04 Торр.

26-13. Термическое разложение ацетальдегида — бимолекулярная реакция. Опытная энергия активации составляет 45,5 ккал · моль⁻¹, а диаметр молекулы равен 4,5 Å. Рассчитайте период полупревращения ацетальдегида при давлении 1 атм и температуре 800 К.

§ 27. Теория активированного комплекса

ВОПРОСЫ

1. Изобразите потенциальную кривую двухатомной молекулы и укажите на ней энергию и длину связи.
2. Что такое активированный комплекс?
3. Как определяется координата реакции через поверхность потенциальной энергии?
4. Сформулируйте основные допущения теории активированного комплекса. Каковы ограничения этой теории?
5. В чем отличие активированного комплекса от молекул реагентов и продуктов?
6. Напишите основное уравнение теории активированного комплекса.
7. В каких реакциях ТАК и ТАС дают близкие выражения для константы скорости?
8. Что является основной причиной: а) первичного, б) вторичного кинетического изотопного эффекта?

ПРИМЕРЫ

Пример 27-1. Используя теорию активированного комплекса, определите температурную зависимость константы скорости тримолекулярной реакции $2\text{NO} + \text{Cl}_2 = 2\text{NOCl}$ при температурах, близких к комнатной. Найдите связь между опытной и истинной энергиями активации.

Решение. Согласно статистическому варианту ТАК, константа скорости равна (формула (27.5))

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} (N_A V)^2 \frac{Q^\ddagger}{Q_{\text{NO}}^2 \cdot Q_{\text{Cl}_2}} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right).$$

В суммах по состояниям активированного комплекса и реагентов мы не будем учитывать колебательные и электронные степени свободы, так как при низких температурах колебательные суммы по состояниям близки к единице, а электронные — постоянны.

Температурные зависимости сумм по состояниям с учетом поступательного и вращательного движений имеют вид:

$$\begin{aligned} Q^\ddagger &= Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} \sim T^{3/2} \cdot T^{3/2} = T^3, \\ Q_{\text{NO}} &= Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} \sim T^{3/2} \cdot T = T^{5/2}, \\ Q_{\text{Cl}_2} &= Q_{\text{пост}} Q_{\text{вр}} \sim T^{3/2} \cdot T = T^{5/2}. \end{aligned}$$

Активированный комплекс $(\text{NO})_2\text{Cl}_2$ — нелинейная молекула, поэтому его вращательная сумма по состояниям пропорциональна $T^{3/2}$.

Подставляя эти зависимости в выражение для константы скорости, находим:

$$k(T) \sim T \frac{T^3}{(T^{5/2})^2 \cdot T^{5/2}} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right) = T^{-7/2} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right).$$

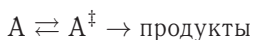
Мы видим, что тримолекулярные реакции характеризуются довольно необычной зависимостью константы скорости от температуры. При определенных условиях константа скорости может даже убывать с ростом температуры за счет предэкспоненциального множителя!

Опытная энергия активации этой реакции равна

$$E_{\text{оп}} = RT^2 \frac{d \ln k(T)}{dT} = E_0^\ddagger - \frac{7}{2} RT.$$

Пример 27-2. Используя статистический вариант теории активированного комплекса, получите выражение для константы скорости мономолекулярной реакции.

Решение. Для мономолекулярной реакции



константа скорости, согласно формуле (27.5), имеет вид

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_{\text{A}}} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right).$$

Активированный комплекс в мономолекулярной реакции представляет собой возбужденную молекулу реагента. Поступательные суммы реагента А и комплекса A^\ddagger одинаковы (масса одна и та же). Если предположить, что реакция происходит без электронного возбуждения, то и электронные суммы по состояниям одинаковы. Если предположить, что при возбуждении строение молекулы реагента изменяется не очень сильно, то вращательные и колебательные суммы по состояниям реагента и комплекса почти одинаковы за одним исключением:

активированный комплекс имеет на одно колебание меньше, чем реагент. Следовательно, колебание, приводящее к разрыву связи, учитывается в сумме по состояниям реагента и не учитывается в сумме по состояниям активированного комплекса.

Проводя сокращение одинаковых сумм по состояниям, находим константу скорости мономолекулярной реакции:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{1}{Q_{\text{кол}}} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \left(1 - \exp\left[-\frac{h c \nu}{k_B T}\right]\right) \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right),$$

где ν — частота колебания, которое приводит к реакции. Скорость света c — это множитель, который используют, если частота колебания выражена в см^{-1} . При низких температурах колебательная сумма по состояниям равна 1:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right).$$

При высоких температурах экспоненту в колебательной сумме по состояниям можно разложить в ряд: $\exp(-x) \sim 1 - x$:

$$k(T) = c \nu \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right).$$

Этот случай соответствует ситуации, когда при высоких температурах каждое колебание приводит к реакции.

Пример 27-3. Определите температурную зависимость константы скорости для реакции молекулярного водорода с атомарным кислородом:



при низких и высоких температурах.

Решение. По теории активированного комплекса константа скорости для этой реакции имеет вид:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{\text{пост}}^\ddagger Q_{\text{эл}}^\ddagger Q_{\text{вр}}^\ddagger Q_{\text{кол}}^\ddagger}{Q_{\text{пост}}(\text{H}_2) Q_{\text{эл}}(\text{H}_2) Q_{\text{вр}}(\text{H}_2) Q_{\text{кол}}(\text{H}_2) Q_{\text{пост}}(\text{O}) Q_{\text{эл}}(\text{O})} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right).$$

Будем считать, что электронные множители не зависят от температуры. Все поступательные суммы по состояниям пропорциональны $T^{3/2}$, вращательные суммы по состояниям для линейных молекул пропорциональны T , колебательные суммы по состояниям при низких температурах равны 1, а при высоких температурах пропорциональны температуре в степени, равной числу колебательных степеней свободы ($3N - 5 = 1$ для молекулы H_2 и $3N - 6 = 3$ для линейного активированного комплекса). Учитывая все это, находим, что при низких температурах

$$k(T) \sim T \cdot \frac{T^{3/2} \cdot T}{(T^{3/2} \cdot T) \cdot T^{3/2}} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right) = T^{-1/2} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right),$$

а при высоких температурах

$$k(T) \sim T \cdot \frac{T^{3/2} \cdot T \cdot T^3}{(T^{3/2} \cdot T \cdot T) \cdot T^{3/2}} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right) = T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT}\right).$$

Пример 27-4. Используя ТАК, оцените предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса для реакции $\text{H}^\cdot + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}^\cdot$ при температуре 300 К, считая, что образуется линейный активированный комплекс.

Справочные данные: HBr — колебательная частота 2650 см^{-1} , $r(\text{H}-\text{Br}) = 142 \text{ пм}$. Активированный комплекс: $r(\text{H}-\text{H}) = 150 \text{ пм}$, $r(\text{H}-\text{Br}) = 142 \text{ пм}$, колебательные частоты: 2340 см^{-1} и 460 см^{-1} (дважды вырожденная).

Решение. Реакция протекает по схеме:



Согласно уравнению (27.11), предэкспоненциальный множитель выражается через суммы по состояниям реагентов и активированного комплекса:

$$A = \frac{k_B T}{h} \frac{\frac{Q^\ddagger(\text{HHBr})}{N_A V}}{\frac{Q(\text{H})}{N_A V} \frac{Q(\text{HBr})}{N_A V}} = \frac{k_B T}{h} \left(\frac{\frac{Q_{\text{пост}}^\ddagger(\text{HHBr})}{N_A V}}{\frac{Q_{\text{пост}}(\text{H})}{N_A V} \frac{Q_{\text{пост}}(\text{HBr})}{N_A V}} \right) \left(\frac{Q_{\text{кол}}^\ddagger(\text{HHBr})}{Q_{\text{кол}}(\text{HBr})} \right) \left(\frac{Q_{\text{вр}}^\ddagger(\text{HHBr})}{Q_{\text{вр}}(\text{HBr})} \right).$$

Поступательные суммы по состояниям:

$$\frac{Q_{\text{пост}}(\text{H})}{N_A V} = \frac{\left(\frac{2\pi m(\text{H}) k_B T}{h^2} \right)^{3/2}}{N_A} = \frac{\left(2\pi \cdot \frac{1,01 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \right)^{3/2}}{(6,63 \cdot 10^{-34})^2} = 1,64 \cdot 10^6 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3};$$

$$\frac{Q_{\text{пост}}(\text{HBr})}{N_A V} = \frac{Q_{\text{пост}}(\text{H})}{N_A V} \left(\frac{m(\text{HBr})}{m(\text{H})} \right)^{3/2} = 1,64 \cdot 10^6 \cdot \left(\frac{80,9}{1,01} \right)^{3/2} = 1,18 \cdot 10^9 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3};$$

$$\frac{Q_{\text{пост}}^\ddagger(\text{HHBr})}{N_A V} = \frac{Q_{\text{пост}}(\text{H})}{N_A V} \left(\frac{m(\text{HHBr})}{m(\text{H})} \right)^{3/2} = 1,64 \cdot 10^6 \cdot \left(\frac{81,9}{1,01} \right)^{3/2} = 1,20 \cdot 10^9 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}.$$

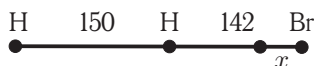
Колебания с частотой $>2000 \text{ см}^{-1}$ при температуре 300 К можно не учитывать, так как соответствующие суммы по состояниям практически равны 1. Сумма по состояниям для вырожденного колебания 460 см^{-1} равна

$$Q_{\text{кол}}^\ddagger(\text{HHBr}) = Q_{460}^2 = \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\omega}{k_B T}\right) \right]^{-2} = \left[1 - \exp\left(-\frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 460}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}\right) \right]^{-2} = 1,26.$$

Для расчета вращательных сумм по состояниям определим моменты инерции:

$$I(\text{HBr}) = \mu(\text{HBr}) r(\text{HBr})^2 = \frac{1,01 \cdot 79,9}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 10^{-3} \cdot (142 \cdot 10^{-12})^2 = 3,34 \cdot 10^{-47} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Для расчета момента инерции комплекса HHBr необходимо определить его центр тяжести:



Пусть центр тяжести частицы находится на расстоянии x пм от атома Br по линии, соединяющей атомы Br и H. Тогда, по определению центра масс: $1,01 \cdot (292 - x) + 1,01 \cdot (142 - x) = 79,9 \cdot x$, откуда $x = 5,35$. Момент инерции равен

$$I(\text{HNBBr}) = m_{\text{H},1} r_{\text{H},1}^2 + m_{\text{H},2} r_{\text{H},2}^2 + m_{\text{Br}} r_{\text{Br}}^2 = (1,01 \cdot (292 - 5,35)^2 + 1,01 \cdot (142 - 5,35)^2 + 79,9 \cdot 5,35^2) \cdot \frac{10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot (10^{-12})^2 = 1,73 \cdot 10^{-46} \text{ кг} \cdot \text{м}^2.$$

Для линейной несимметричной молекулы вращательная сумма по состояниям имеет вид

$$Q_{\text{вр}} = \frac{8\pi^2 I k_{\text{B}} T}{h^2},$$

поэтому отношение вращательных сумм равно отношению соответствующих моментов инерции:

$$\frac{Q_{\text{вр}}^{\ddagger}(\text{HNBBr})}{Q_{\text{вр}}(\text{HBr})} = \frac{I(\text{HNBBr})}{I(\text{HBr})} = \frac{1,73 \cdot 10^{-46}}{3,34 \cdot 10^{-47}} = 5,18.$$

Электронные суммы по состояниям для свободных радикалов H и HNBBr положим одинаковыми и не зависящими от температуры.

Предэкспоненциальный множитель в данной реакции слабо зависит от температуры (объясните, почему), поэтому различием между истинной и опытной энергиями активации можно пренебречь. Подставляя все рассчитанные величины в выражение для предэкспоненциального множителя, находим окончательный результат:

$$A = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{6,63 \cdot 10^{-34}} \cdot \left(\frac{1,20 \cdot 10^9}{1,18 \cdot 10^9 \cdot 1,64 \cdot 10^6} \right) \cdot \left(\frac{1,26}{1} \right) \cdot 5,18 = 2,53 \cdot 10^7 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} = 2,53 \cdot 10^{10} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

Пример 27-5. Кислотно-основная реакция в буферном растворе протекает по механизму $\text{A}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{P}$. Зависимость константы скорости ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) от температуры дается выражением

$$k = 2,05 \cdot 10^{13} \cdot e^{-8681/T}.$$

Найдите опытную энергию активации и энтропию активации при 30°C .

Решение. Для бимолекулярной реакции в растворе используем уравнение (27.35), в котором примем коэффициенты активности равными 1:

$$k(T) = \frac{k_{\text{B}} T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G_c^\ddagger}{RT}\right) = \frac{k_{\text{B}} T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}\right) \left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right).$$

Энтальпию активации можно связать с опытной энергией активации аналогично (27.28). Заменяя ΔH^\ddagger на $E_{\text{оп}}$, получим:

$$k(T) = \frac{k_{\text{B}} T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{E_{\text{оп}}}{RT} + 1\right).$$

Отсюда следует, что опытная энергия активации равна $E_{\text{оп}} = 8681R = 72140 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Энтропию активации можно найти из предэкспоненциального множителя:

$$\frac{k_B T}{h} \cdot e \cdot \exp\left(\frac{\Delta S_c^\ddagger}{R}\right) = 2,05 \cdot 10^{13},$$

откуда $\Delta S_c^\ddagger = 1,49 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Уточним, что энтропия активации в данном случае рассчитана для системы отсчета $c^* = 1 \text{ М}$.

Пример 27-6. Используя теорию столкновений и теорию активированного комплекса, рассчитайте энтропию активации для столкновения двух атомов при 400 К. Радиусы атомов 0,066 и 0,071 нм; атомные массы 16 и 14 г · моль⁻¹.

Решение. Запишем константу скорости бимолекулярной реакции $A + B \rightarrow AB$, используя ТАС (26.14), (26.15) и термодинамический вариант ТАК (27.31):

$$\begin{aligned} P N_A (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8\pi RT (M_A + M_B)}{M_A M_B} \right)^{1/2} \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] = \\ = \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^\circ} \exp\left(\frac{\Delta S_p^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right). \end{aligned}$$

Связь между E_a и ΔH^\ddagger можно найти через опытную энергию активации:

$$E_{\text{оп}} = E_a + \frac{1}{2}RT = \Delta H^\ddagger + 2RT,$$

$$E_a = \Delta H^\ddagger + \frac{3}{2}RT.$$

Подставляя это соотношение в приведенное выше тождество и сокращая экспоненциальные сомножители, получаем следующее выражение для энтропии активации:

$$\begin{aligned} \Delta S_p^\ddagger = R \ln \left[\frac{P N_A (r_A + r_B)^2 \left(\frac{8\pi RT (M_A + M_B)}{M_A M_B} \right)^{1/2} e^{-3/2}}{\frac{k_B T}{h} \frac{RT}{p^\circ}} \right] = \\ = 8,314 \cdot \ln \left[\frac{1 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (0,066 + 0,071)^2 \cdot 10^{-18} \times}{\frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 400}{6,626 \cdot 10^{-34}} \cdot \frac{8,314 \cdot 400}{10^5}} \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{8\pi \cdot 8,314 \cdot 400 \cdot (0,016 + 0,014)}{0,016 \cdot 0,014} \right)^{1/2} e^{-3/2} \right] = -86,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}. \end{aligned}$$

При столкновении двух атомов стерический множитель равен 1. Все остальные величины при расчете выражены в системе СИ. Стандартное состояние для реакции в газовой фазе: $p^\circ = 1 \text{ бар}$.

ЗАДАЧИ

27-1. Определите температурную зависимость константы скорости для реакции $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$ при низких и высоких температурах.

27-2. Определите температурную зависимость константы скорости для реакции $\text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{I}$ при низких и высоких температурах.

27-3. Определите температурную зависимость константы скорости для реакции $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$ (нелинейный активированный комплекс) при низких и высоких температурах.

27-4. Для реакции $\text{CO} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{O}$ зависимость константы скорости от температуры при низких температурах имеет вид

$$k(T) \sim T^{-3/2} \exp(-E_0/RT).$$

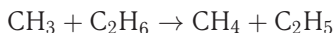
Какую конфигурацию — линейную или нелинейную — имеет активированный комплекс?

27-5. Для реакции $2\text{NO} \rightarrow (\text{NO})_2$ зависимость константы скорости от температуры при невысоких температурах имеет вид

$$k(T) \sim T^{-1} \exp(-E_0/RT).$$

Какую конфигурацию — линейную или нелинейную — имеет активированный комплекс?

27-6. Используя теорию активированного комплекса, вычислите истинную энергию активации E_0 для реакции



при $T = 300$ К, если опытная энергия активации при этой температуре равна $8,3$ ккал \cdot моль $^{-1}$.

27-7. Выведите соотношение между опытной и истинной энергией активации для реакции



27-8. Используя статистический вариант ТАК, оцените стерический множитель для бимолекулярной реакции $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ в газовой фазе.

27-9. Определите энергию активации мономолекулярной реакции при 1000 К, если по разрываемой связи частота колебаний равна $\nu = 2,4 \cdot 10^{13}$ с $^{-1}$, а константа скорости равна $k = 510$ мин $^{-1}$.

27-10. Константа скорости реакции первого порядка разложения бромэтана при 500°C равна $7,3 \cdot 10^{10}$ с $^{-1}$. Оцените энтропию активации этой реакции, если энергия активации равна 55 кДж \cdot моль $^{-1}$.

27-11. Разложение перекиси ди-*трет*-бутила в газовой фазе представляет собой реакцию первого порядка, константа скорости которой (в с $^{-1}$) зависит от температуры следующим образом:

$$k = 3,2 \cdot 10^{16} \exp[-4700/T]$$

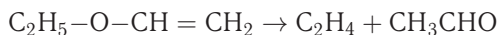
Используя теорию активированного комплекса, рассчитайте энтальпию и энтропию активации при температуре 200°C .

27-12. В газовой фазе изомеризация диизопропилового эфира в аллилацетон — реакция первого порядка, константа скорости которой (в с^{-1}) зависит от температуры следующим образом:

$$k = 5,4 \cdot 10^{11} \exp [-3520/T]$$

Используя теорию активированного комплекса, рассчитайте энтальпию и энтропию активации при температуре 400°C .

27-13. Для реакции разложения винилэтилового эфира



зависимость константы скорости (с^{-1}) от температуры имеет вид

$$k = 2,7 \cdot 10^{11} \cdot e^{-10200/T}.$$

Рассчитайте энтропию активации при 530°C .

27-14. Для реакции $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$ параметры уравнения Аррениуса равны: $A = 7,2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 218,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте энтропию, энтальпию и энергию Гиббса активации этой реакции при 200°C .

27-15. Для диссоциации димера цикlopentadiена в газовой фазе предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса равен $1,3 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, а опытная энергия активации составляет $35 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$. Вычислите константу скорости реакции и энтропию активации при 100°C .

27-16. Для реакции $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_4$ параметры уравнения Аррениуса равны: $A = 3,2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $E_A = 200,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте энтропию, энтальпию и энергию Гиббса активации этой реакции при 200°C .

27-17. Предэкспоненциальный множитель для реакции термического разложения озона равен $4,6 \cdot 10^{12} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, опытная энергия активации составляет $10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Найдите энтропию, энтальпию и энергию Гиббса активации при 400 K .

27-18. Используя данные по температурной зависимости константы скорости, определите энтропию и энтальпию активации при взаимодействии гидразина с малахитовым зеленым:

$T, ^\circ\text{C}$	7	14,8	23,8	30	38,4
$k, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	1060	1580	2480	3750	4680

27-19. Используя данные табл. П-13 (см. Приложение III), рассчитайте энтальпию, энтропию и энергию Гиббса активации для газофазной реакции $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$. Определите стери́ческий множитель и сравните его с оценкой, полученной в задаче 27-8.

27-20. В газовой фазе вещество А в мономолекулярной реакции превращается в вещество В. Константы скорости реакции при температурах 120 и 140°C равны $1,806 \cdot 10^{-4}$ и $9,14 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Рассчитайте среднюю энтропию и теплоту активации в этом температурном интервале.

27-21. Используя теорию столкновений и теорию активированного комплекса, рассчитайте энтропию активации для столкновения двух атомов при 300 K . Радиусы атомов $0,066$ и $0,099 \text{ нм}$; атомные массы 16 и $35 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

27-22. Используя ТАК, оцените предэкспоненциальный множитель A в уравнении Аррениуса для реакции $F + H_2 \rightarrow HF + H$ при температуре 300 К, считая, что образуется линейный активированный комплекс.

Справочные данные. H_2 : колебательная частота 4395 см^{-1} , $r(H-H) = 74\text{ пм}$. Активированный комплекс: $r(H-H) = 76\text{ пм}$, $r(H-F) = 160\text{ пм}$, колебательные частоты: 4007 см^{-1} , 392 см^{-1} (дважды вырожденная).

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ К ГЛАВЕ 6

§ 28. Линейная неравновесная термодинамика

ВОПРОСЫ

1. Объясните различие понятий «равновесие термодинамической системы» и «локальное равновесие».
2. Приведите примеры процессов, для которых не выполняется гипотеза о локальном равновесии. Сформулируйте критерий применимости этой гипотезы.
3. Приведите примеры самопроизвольных процессов, в которых функции диссипации для отдельных процессов могут принимать как положительные, так и отрицательные значения.
4. Приведите примеры практического использования явлений Зеебека и Пельтье.
5. Перечислите ограничения, которые накладываются на значения коэффициентов Онсагера. Что является причиной появления этих ограничений?
6. Для каких типов неравновесных процессов выполняется теорема Глансдорфа–Пригожина?

ПРИМЕРЫ

Пример 28-1. Выведите уравнение для расчета потока, если единственным источником неравновесности в системе является химическая реакция.

Решение. Если единственным источником неравновесности в системе является химическая реакция, то согласно соотношению (4.26) (ч. 1, § 4),

$$dS_{U,V} = d_i S = - \frac{\sum_i \mu_i d_\tau n_i}{T} \geq 0.$$

Воспользуемся определениями химической переменной и химического сродства

$$d\xi = \frac{d_\tau n_i}{\nu_i}, \quad - \sum_i \mu_i \nu_i = A,$$

Приходим к выражению:

$$T d_i S = - \sum_i \mu_i \nu_i d\xi = A d\xi \geq 0.$$

Произведение, стоящее справа, — это некомпенсированная теплота. Последнее соотношение называют *неравенством де Донде*:

$$\delta_i Q = A d\xi \geq 0.$$

Разделим обе части этого выражения на объем (V) и продифференцируем по времени (t):

$$\frac{1}{V} \frac{\delta_i Q}{dt} = T \frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt} = A \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \geq 0.$$

Сравнивая выражения

$$\sigma = \sum_i J_i Y_i / T \quad \text{и} \quad \sigma = \left[\frac{A}{T} \right] \cdot \left[\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \right],$$

можно сделать вывод, что в случае химической реакции поток J равен

$$J = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}.$$

Производная $\frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$ характеризует изменение количества вещества в единицу времени в единичном объеме, т. е. представляет собой *скорость химической реакции*.

Ответ. $J = r$.

Пример 28-2. Получите выражение для производства энтропии (при $V = 1$) как функции времени, если в системе протекает элементарная обратимая реакция первого порядка



В начальный момент времени в системе присутствует только вещество A (концентрация a_0). Константа скорости прямой реакции равна k_1 , а обратной k_2 . Постройте графики зависимости производства энтропии от времени и химического сродства от химической переменной (ξ).

Решение. Производство энтропии в единичном объеме связано с химическим сродством соотношением (см. предыдущую задачу)

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A}{T} \frac{d\xi}{dt}.$$

Для обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ скорость реакции в единице объема равна

$$\frac{d\xi}{dt} = \vec{r} - \overleftarrow{r} = k_1(a_0 - \xi) - k_2\xi = (k_1 + k_2) \left(\frac{k_1 a_0}{k_1 + k_2} - \xi \right),$$

где \vec{r} , \overleftarrow{r} — скорости прямой и обратной реакций. Химическое сродство связано с константой равновесия реакции следующим образом:

$$-A = \mu_B - \mu_A = \mu_B^\circ - \mu_A^\circ + RT \ln \frac{a_B}{a_A} = -RT \ln K + RT \ln \frac{\gamma_B c_B}{\gamma_A c_A}.$$

Если система близка к идеальной ($\gamma_i = 1$), то

$$-A = RT \ln \frac{k_2}{k_1} + RT \ln \frac{c_B}{c_A} = RT \ln \frac{k_2 c_B}{k_1 c_A} = RT \ln \frac{\overleftarrow{r}}{\vec{r}}.$$

Подставляя в исходную формулу выражения для A и $d\xi/dt$, получаем формулу для расчета производства энтропии в единичном объеме:

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A}{T} \frac{d\xi}{dt} = R (\vec{r} - \overleftarrow{r}) \ln \frac{\vec{r}}{\overleftarrow{r}}.$$

Конкретизируем выражения для скорости прямой и обратной реакций. При интегрировании дифференциальной формы кинетического уравнения обратимой реакции 1-го порядка получаем

$$\xi = \frac{k_1 a_0}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}).$$

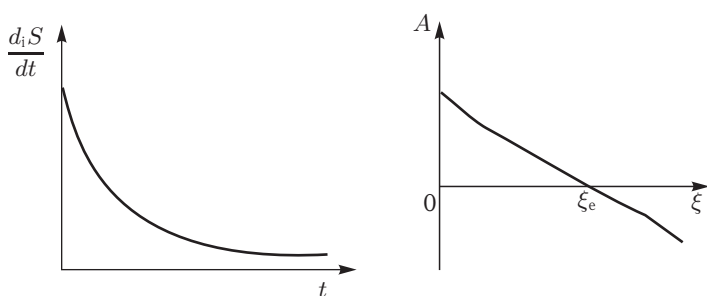
Тогда

$$\vec{r} - \overleftarrow{r} = k_1 a_0 e^{-(k_1 + k_2)t} \quad \text{и} \quad \frac{\vec{r}}{\overleftarrow{r}} = \frac{k_1 + k_2}{k_2 (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})}.$$

Производство энтропии в единичном объеме составит

$$\frac{d_i S}{dt} = R k_1 a_0 e^{-(k_1 + k_2)t} \ln \frac{k_1 + k_2}{k_2 (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})}.$$

Графики функций $d_i S/dt = f(t)$ и $A = f(\xi)$ представлены ниже.



Пример 28-3. В системе единичного объема протекает обратимая элементарная реакция



Константы скорости прямой и обратной реакций одинаковы и равны k . В начальный момент времени в системе присутствуют только исходное вещество (a_0). Определите коэффициент Онсагера.

Решение. Для элементарной химической реакции обобщенная сила равна A/T , а поток равен скорости химической реакции:

$$J = r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}.$$

Учитывая связь между скоростями реакций и химическим сродством

$$\frac{d\xi}{dt} = \vec{r} - \overleftarrow{r}, \quad A = RT \ln \frac{\vec{r}}{\overleftarrow{r}},$$

получаем для скорости обратимой одностадийной реакции

$$r = \vec{r} (1 - e^{-A/RT}).$$

При равновесии $A = 0$, вблизи состояния равновесия $A/RT \ll 1$. Разлагая в ряд выражение для скорости реакции с учетом только первого слагаемого, получаем:

$$r = \vec{r}_{\text{равн}} \frac{A}{RT} + \dots$$

Сравнивая полученное выражение с феноменологическим соотношением

$$r = \sum_i L_i \frac{A}{T},$$

приходим к выводу, что

$$L = \frac{\vec{r}_{\text{равн}}}{R} = \frac{k(a_0 - \xi_e)}{R}.$$

Пример 28-4. Докажите, что для самопроизвольного неравновесного процесса, в котором действуют две силы, неотрицательным значениям функции диссипации соответствуют неотрицательные значения прямых коэффициентов Онсагера.

Решение. В рассматриваемом случае функция диссипации:

$$\begin{aligned} \Psi &= J_1 Y_1 + J_2 Y_2 = (L_{11} Y_1 + L_{12} Y_2) \cdot Y_1 + (L_{21} Y_1 + L_{22} Y_2) \cdot Y_2 = \\ &= L_{11} Y_1^2 + (L_{12} + L_{21}) Y_1 Y_2 + L_{22} Y_2^2. \end{aligned}$$

С учетом соотношений взаимности можно записать

$$\Psi = L_{11} Y_1^2 + 2L_{12} Y_1 Y_2 + L_{22} Y_2^2.$$

Функция диссипации Ψ будет неотрицательной, если

$$L_{11} \geq 0, \quad L_{22} \geq 0 \quad \text{и} \quad L_{11} L_{22} \geq L_{12}^2,$$

что и требовалось доказать.

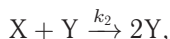
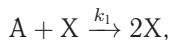
§ 29. Сильно неравновесные системы

ВОПРОСЫ

1. Как можно перейти от дифференциального уравнения, описывающего непрерывную динамику, к разностному (дискретная динамика) и обратно?
2. Приведите пример нелинейного уравнения, описывающего динамику реальной или модельной системы.
3. Что такое самоорганизация? Какие условия для нее необходимы?
4. Что такое бифуркация?
5. Каковы условия устойчивости стационарного состояния линейной двумерной системы?
6. Что такое аттрактор? Приведите пример(ы).

ПРИМЕРЫ

Пример 29-1. Модель «хищник–жертва», предложенная Лоткой и Вольтеррой, включает следующие реакции:



где концентрация A — управляющий параметр. Найдите стационарные состояния этой системы и определите их устойчивость в линейном приближении.

Решение. Система кинетических уравнений для X и Y имеет вид

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = k_1AX - k_2XY, \\ \frac{dY}{dt} = k_2XY - k_3Y. \end{cases}$$

Приравняв нулю правые части этой системы, находим два стационарных состояния:

1) $X_0 = 0, Y_0 = 0;$

2) $X_0 = k_3/k_2, Y_0 = k_1A/k_2.$

Определим их устойчивость.

1) Вблизи $X_0 = 0, Y_0 = 0$ система уравнений в линейном приближении имеет тривиальный вид:

$$\frac{dX}{dt} = k_1AX,$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_3Y$$

и решение, которое является неустойчивым по координате X :

$$\begin{cases} X(t) = X(0) \exp(k_1At) \\ Y(t) = Y(0) \exp(-k_3t) \end{cases}$$

Любая небольшая флуктуация числа «жертв» (X) будет экспоненциально возрастать со временем, поэтому данное стационарное состояние неустойчиво.

2) Вблизи ненулевого стационарного состояния система уравнений приобретает вид

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = -k_3y \\ \frac{dy}{dt} = k_1Ax, \end{cases}$$

где $x = X - X_0$ и $y = Y - Y_0$ — отклонения от стационарного состояния. Для этой системы уравнение на собственные значения (28.6) (ч. 1, § 28) выглядит следующим образом:

$$\begin{pmatrix} -\lambda & -k_3 \\ k_1A & -\lambda \end{pmatrix} = 0$$

и имеет чисто мнимые, комплексно сопряженные корни:

$$\lambda_{1,2} = \pm i(k_1k_3A)^{1/2}.$$

Это соответствует нейтральной устойчивости. В стационарном состоянии переменные X и Y испытывают периодические колебания с частотой $(k_1k_3A)^{1/2}$. При малом возмущении этого состояния система перейдет в другое стационарное состояние с периодическими колебаниями.

В этой системе управляющие параметры не влияют на устойчивость стационарных состояний.

Ответ. Два стационарных состояния — неустойчивое и нейтральное.

Пример 29-2. Нелинейная динамическая система Пуанкаре описывается уравнениями

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = \alpha x + \beta y - x(x^2 + y^2) \\ \frac{dy}{dt} = -\beta x + \alpha y - y(x^2 + y^2) \end{cases}$$

Найдите стационарные состояния этой системы, определите их устойчивость и постройте бифуркационную диаграмму.

Решение. Заменой переменных $x = r \cos \varphi$, $y = r \sin \varphi$ система Пуанкаре приводится к виду

$$\begin{cases} \frac{dr}{dt} = \alpha r - r^3 \\ \frac{d\varphi}{dt} = -\beta \end{cases}$$

откуда непосредственно следует: $\varphi(t) = \varphi_0 - \beta t$. Приравнявая нулю правую часть первого уравнения, находим стационарные состояния:

1) $r_0 = 0$;

2) $r_0 = \sqrt{\alpha}$ ($\alpha > 0$).

При $\alpha < 0$ имеем единственное устойчивое стационарное состояние $r_0 = 0$. При $\alpha > 0$ оно становится неустойчивым, но появляется второе стационарное состояние, в котором система совершает равномерное периодическое движение по окружности. Стационарное состояние такого типа называют *предельным циклом*. Определим его устойчивость.

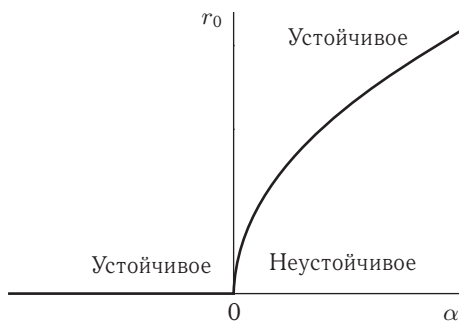
Придадим окружности небольшое возмущение: $r = \sqrt{\alpha} + \delta r$ и посмотрим, как оно изменяется со временем:

$$\frac{d\delta r}{dt} = \alpha(\sqrt{\alpha} + \delta r) - (\sqrt{\alpha} + \delta r)^3 = -2\alpha\delta r - 3\sqrt{\alpha}(\delta r)^2 - (\delta r)^3 \sim -2\alpha\delta r,$$

$$\delta r(t) = \delta r(0) \exp(-2\alpha t).$$

Возмущение экспоненциально затухает, поэтому предельный цикл устойчив, он притягивает к себе все соседние траектории.

Бифуркационная диаграмма:



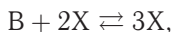
Точка бифуркации: $\alpha = 0$.

Ответ. При $\alpha > 0$ имеется устойчивый предельный цикл.

ЗАДАЧИ

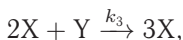
29-1. С помощью численного эксперимента определите, в каком диапазоне значений r численность популяции, динамику которой описывает уравнение (28.3) (ч. 1, § 28), колеблется между четырьмя значениями.

29-2. Явление бистабильности характерно для автокаталитических реакций. Рассмотрим модель Шлегля автокаталитической реакции в открытой системе:



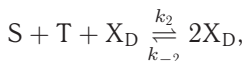
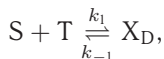
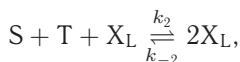
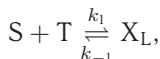
Запишите кинетическое уравнение для концентрации катализатора X (константы скорости примите равными 1) и постройте бифуркационную диаграмму зависимости стационарной концентрации X от концентрации реагента B . Продemonстрируйте явление бистабильности.

29-3. Для колебательной реакции Белоусова–Жаботинского предложена модель, называемая брюсселятором:



где концентрации веществ A и B — управляющие параметры, они поддерживаются постоянными. Напишите уравнение суммарной реакции. Найдите стационарные состояния этой системы и определите их устойчивость в линейном приближении. Исследуйте различные сценарии поведения системы вблизи стационарного состояния.

29-4. Для объяснения хиральной асимметрии аминокислот и углеводов Ф. Франк разработал модельную схему реакции с автокатализом:



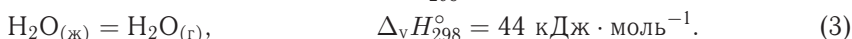
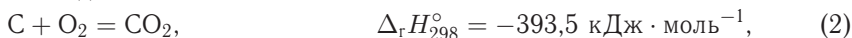
где S и T — реагенты, их концентрации поддерживаются постоянными, X_L и X_D — энантиомеры. Запишите кинетические уравнения для этой системы в координатах $\alpha = ([X_L] - [X_D])/2$ и $\beta = ([X_L] + [X_D])/2$ и найдите стационарные состояния. Покажите, что существует стационарное состояние, в котором $[X_L] \neq [X_D]$.

ВАРИАНТЫ КОНТРОЛЬНЫХ РАБОТ

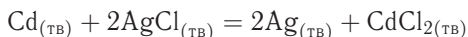
Тема «Основы химической термодинамики»

I уровень

1. При полном сгорании (с образованием воды, углекислого газа и газообразного азота) в калориметрической бомбе ($V = \text{const}$) 1 моль твердой мочевины $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ выделилось 666 кДж теплоты (проведен пересчет к 298 К и парциальным давлениям компонентов 1 атм). Рассчитайте: а) стандартную энтальпию этой реакции при 298 К, б) стандартную энтальпию образования мочевины (какую реакцию она характеризует?) при 298 К, если известны стандартные энтальпии следующих реакций:



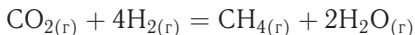
2. Рассчитайте по данным, приведенным в таблице, стандартные энтальпию, энергию Гиббса и энергию Гельмгольца реакции



при температуре 25 °С:

Вещество	$\Delta_{\text{г}}H_{298}^{\circ}$, кДж · моль ⁻¹	S_{298}° , Дж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
$\text{CdCl}_{2(\text{тв})}$	-389,0	115,3
$\text{AgCl}_{(\text{тв})}$	-126,8	96,07
$\text{Ag}_{(\text{тв})}$	0	42,69
$\text{Cd}_{(\text{тв})}$	0	51,76

3. Оцените энтропию реакции



при 398 К и парциальных давлениях газообразных веществ 2 атм, если $\Delta_{\text{г}}S^{\circ}(398 \text{ К}) = -98 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

II уровень

1. В сосуде при 25 °С и давлении 1 атм находится неизвестный газ, предположительно неон или кислород. При обратимом адиабатическом расширении газа от объема 5 л до 7 л его температура понизилась на 60 °С. Процесс обратим, газ идеальный. Определите, какой это газ (неон или кислород).

2. Рассчитайте энтальпию сгорания метана при 1000 К, если даны энтальпии образования следующих веществ при 298 К: $\Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) = -17,9$ ккал \cdot моль $^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) = -94,1$ ккал \cdot моль $^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = -57,8$ ккал \cdot моль $^{-1}$. Теплоемкости газов (в кал \cdot моль $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$) в интервале от 298 до 1000 К описываются зависимостями

$$C_p(\text{CH}_4) = 3,422 + 0,0178 \cdot T, \quad C_p(\text{O}_2) = 6,095 + 0,0033 \cdot T, \\ C_p(\text{CO}_2) = 6,396 + 0,0102 \cdot T, \quad C_p(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = 7,188 + 0,0024 \cdot T.$$

3. Используя данные таблицы, рассчитайте значения стандартных термодинамических функций ($\Delta_f U^\circ$, $\Delta_f H^\circ$, $\Delta_f G^\circ$) при 1000 К для реакции $3\text{A}_{(\text{г})} + 2\text{BC}_{(\text{г})} = 2\text{C}_{(\text{г})} + \text{A}_3\text{B}_{2(\text{тв})}$. Как изменится энтальпия реакции при трехкратном увеличении парциальных давлений всех веществ? Газы можно считать идеальными.

Вещество	$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж \cdot моль $^{-1}$	S°_{298} , Дж \cdot моль $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$	p , Дж \cdot моль $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$
$\text{A}_{(\text{г})}$	0	11,0	3
$\text{BC}_{(\text{г})}$	-50	24,3	5
$\text{C}_{(\text{г})}$	0	9,1	4
$\text{A}_3\text{B}_{2(\text{тв})}$	-120	10,0	6

III уровень

1. При 25 °С объем воды определяется выражением

$$V = 18,06 - 715 \cdot 10^{-6} p + 46 \cdot 10^{-9} p^2 \text{ (см} \cdot \text{моль}^{-1}) \quad (p \text{ в атм})$$

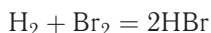
для давлений от 1 до 1000 атм, а коэффициент расширения

$$(\partial V / \partial T)_p = 4,5 \cdot 10^{-3} + 1,4 \cdot 10^{-6} p \quad (\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}).$$

Определите работу, необходимую для сжатия одного моля воды от 1 до 1000 атм при 25 °С, и найдите изменение внутренней энергии.

2. При взаимодействии 10 г металлического натрия с водой $\Delta_r H_{298} = -79,91$ кДж, а при взаимодействии 20 г оксида натрия с водой $\Delta_r H_{298} = -76,76$ кДж. Вода берется в большом избытке. Рассчитайте энтальпию ($\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Na}_2\text{O})$) и изменение внутренней энергии при образовании оксида натрия, если $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -285,8$ кДж \cdot моль $^{-1}$.

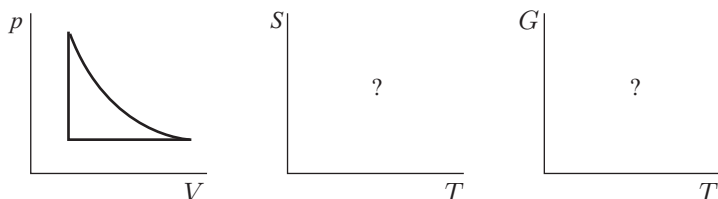
3. Экспериментальная зависимость стандартной энергии Гиббса реакции



дается уравнением $\Delta_r G^\circ(\text{Дж}) = -101\,421 + 7,052 \cdot T \ln T - 68,4 \cdot T$. Найти значения $\Delta_f H^\circ$, S° , $\Delta_f G^\circ$ и C_p для одного моля HBr при 298 К.

Вещество	S°_{298} , Дж \cdot моль $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$	$C_{p,298}$, Дж \cdot моль $^{-1} \cdot$ К $^{-1}$
H_2	130,52	28,83
Br_2	222,98	36,06

4. Цикл в координатах p - V надо схематично изобразить в координатах S - T и G - T (см. рисунок на с. 192).



Тема «Приложения химической термодинамики»

I уровень

1. Давление насыщенного пара некоторой жидкости при 25°C равно 2 мм рт. ст., а при 125°C — 100 мм рт. ст. Рассчитайте давление насыщенного пара при 225°C .

2. Температура замерзания чистой уксусной кислоты равна $16,60^\circ\text{C}$, а температура замерзания раствора, полученного растворением 0,4 г неизвестного углеводорода в 25 г уксусной кислоты, понижается до $16,15^\circ\text{C}$. Оцените молекулярную массу растворенного углеводорода, если теплота плавления уксусной кислоты равна $11,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В каком приближении возможно решение задачи?

3. Рассчитайте константы равновесия реакций при 400 K: 1) $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$; 2) $0,5\text{N}_2 + 1,5\text{H}_2 = \text{NH}_3$; 3) $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$, если энтальпия образования аммиака $\Delta_f H_{298}^\circ = -46 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а энтропии равны $S_{298}^\circ(\text{H}_2) = 131 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{298}^\circ(\text{N}_2) = 192 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S_{298}^\circ(\text{NH}_3) = 193 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. В каком направлении смещается равновесие при повышении температуры в случае реакции (1)?

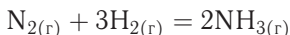
II уровень

1. Зависимость температуры плавления нафталина от давления описывается выражением $t_m(^{\circ}\text{C}) = 80,1 + 0,0371 \cdot 10^{-5}p - 186,99 \cdot 10^{-18}p^2$ (размерность p [$\text{Н} \cdot \text{м}^{-2}$]). Рассчитайте энтальпию плавления нафталина (в $\text{Дж} \cdot \text{г}^{-1}$), если при давлении 1 атм изменение объема при плавлении составляет $145,8 \text{ см}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$.

2. Вычислите давление водяного пара над 5%-м раствором сахара ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) при 100°C и процентное содержание глицерина в водном растворе, давление водяного пара которого равно давлению пара над 5%-м раствором сахара. Растворы можно считать идеальными.

3. При исследовании газовой реакции $\text{A} + 2\text{B} \rightarrow \text{C} + 2\text{D}$ обнаружили, что, если смешать 2,00 моль А, 2,00 моль В и 1,00 моль D, то в равновесной смеси при 125°C и общем давлении 1 бар находится 0,8 моль С. Рассчитайте мольную долю каждого составляющего в равновесной смеси, константу равновесия и $\Delta_r G^\circ$.

4. Константа равновесия реакции



при 400°C равна $K_p = 1,60 \cdot 10^{-4}$. Рассчитайте общее давление равновесной смеси, содержащей 10% NH_3 (по объему), при 400°C , если H_2 и N_2 взяты в соотношении 3 : 1. Газы считайте идеальными.

III уровень

1. В точке кипения хлорбензола (132°C) его плотность равна $0,9814 \text{ г} \times \text{см}^{-3}$ для жидкого вещества и $0,00359 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ для насыщенного пара. Вычислите теплоту испарения при температуре кипения, если $dp/dT = 20,5 \text{ мм рт. ст.} \cdot \text{K}^{-1}$. Сравните полученную величину с таковой же, если принять, что пар следует законам идеального газа.

2. При растворении $4,16 \text{ г}$ органического вещества в $80,7 \text{ г}$ диэтилового эфира давление пара эфира при 10°C понижается от $291,8$ (чистый эфир) до $283,3 \text{ мм рт. ст.}$ Определите молярную массу растворенного вещества.

3. Рассчитайте активность и коэффициент активности вещества А в растворе состава $x_{\text{B}} = 0,4$, если энтальпия смешения этого раствора при 25°C описывается выражением

$$\Delta_{\text{mix}}H = 1832x^2 - 1832x.$$

4. Коэффициент активности калия в амальгаме $[\text{Hg-K}]$ при 25°C описывается эмпирическим уравнением: $\ln \gamma_{\text{K}} = -31,89x^2 + 63,78x$. Найдите зависимость $\ln \gamma_{\text{Hg}} = f(x)$.

5. Газовая смесь, содержащая $97 \text{ мол.}\% \text{ H}_2\text{O}$ и $3 \text{ мол.}\% \text{ H}_2$, нагрета до 1000 К . Будет ли эта смесь реагировать с Ni , образуя NiO , если для реакции $\text{Ni}_{(\text{ТВ})} + 0,5\text{O}_2 = \text{NiO}_{(\text{ТВ})}$ $\Delta_r G^{\circ}(1000 \text{ К}) = -35400 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$, а степень разложения водяного пара по уравнению $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$ при 1000 К и давлении 1 атм равна $2,467 \cdot 10^{-7}$?

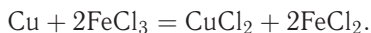
Тема «Электрохимия»

I уровень

1. Осмотическое давление $0,01 \text{ М}$ растворов сахарозы и CaCl_2 при 25°C равно $0,224$ и $0,605 \text{ атм}$ соответственно. Рассчитайте изотонический коэффициент Вант-Гоффа и степень диссоциации CaCl_2 в растворе.

2. Используя закон Стокса, рассчитайте эффективный радиус нитрат-иона в водном растворе из его предельной подвижности при 25°C , равной $71,46 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$. Вязкость воды при 25°C равна $8,91 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

3. Рассчитайте константу равновесия реакции



Для полуреакций $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$ и $\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$ стандартные электродные потенциалы равны $0,337$ и $0,771 \text{ В}$ соответственно.

II уровень

1. Константа диссоциации одноосновной кислоты равна $1,47 \cdot 10^{-3}$ при 25°C . Рассчитайте степень диссоциации этой кислоты в $0,01 \text{ М}$ водном растворе при 25°C . Для определения коэффициента активности используйте предельный закон Дебая-Хюккеля.

2. Эквивалентная электропроводность $0,175 \text{ М}$ раствора гидроксида аммония при 25°C равна $2,72 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте константу диссоциации гидроксида аммония и рН раствора. Предельные подвижности ионов NH_4^+ и OH^- равны $73,6$ и $198,3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ соответственно.

3. Стандартная энергия Гиббса образования жидкой воды составляет $-237,19$ кДж \cdot моль $^{-1}$. Составьте схему и рассчитайте стандартную ЭДС топливного гальванического элемента, в котором протекает реакция $2\text{H}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.

III уровень

1. С помощью первого приближения теории Дебая–Хюккеля рассчитайте ЭДС элемента $\text{Ni}|\text{NiSO}_4(0,002 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1})||\text{NaBr}(0,005 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1})|\text{AgBr}_{(\text{тв})}|\text{Ag}$ при 25°C . Стандартные электродные потенциалы $\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}$ и $\text{Br}^-|\text{AgBr}|\text{Ag}$ равны $-0,250$ и $+0,073$ В соответственно.

2. Через слой $1,0 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора NaBr толщиной 2 см, заключенный между электродами площадью 1 см^2 , пропускают ток силой 10 мА при 25°C . Сколько времени понадобится каждому иону, чтобы пройти расстояние от одного электрода до другого? Подвижности ионов Na^+ и Br^- при этих условиях равны 50,10 и 78,14 Ом $^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ соответственно.

3. Рассчитайте стандартную ЭДС и ее температурный коэффициент для топливного гальванического элемента, вырабатывающего энергию за счет реакции сгорания бутана в кислороде при 25°C . Необходимые термодинамические данные приведены в таблице.

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж \cdot моль $^{-1}$	S° , Дж \cdot К $^{-1} \cdot$ моль $^{-1}$
$\text{C}_4\text{H}_{10(\text{г})}$	$-126,15$	310,23
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	$-393,51$	213,74
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$-285,83$	69,91
$\text{O}_{2(\text{г})}$	0	205,138

Тема «Статистическая термодинамика»

I уровень

1. У некоторого газа вероятная скорость его молекул при температуре 149°C в 4 раза превышает скорость звука в воздухе ($331 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$). Установите формулу газа.

2. Используя теорему о равнораспределении, оцените молярную теплоемкость (C_p) газообразного CO при комнатной температуре.

3. Рассчитайте поступательный вклад в энтропию Cl_2 при температуре 27°C и давлении 0,95 атм.

II уровень

1. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 300 см^{-1} . Какова вероятность того, что при 250°C молекула находится на верхнем уровне?

2. Статистическая сумма некоторой термодинамической системы, состоящей из N одинаковых частиц, равна

$$Z(T, V, N) = \text{const} \cdot T^{3N/2} V^N \exp\left(\frac{aN^2}{V}\right).$$

Найдите внутреннюю энергию, энергию Гельмгольца, энтропию и уравнение состояния этой системы.

3. Рассчитайте мольную энтропию и изохорную теплоемкость газообразного хлора ($\omega = 560 \text{ см}^{-1}$, $B = 0,244 \text{ см}^{-1}$) при температуре 298 К и давлении 1 бар. Степенями свободы электронов пренебречь.

III уровень

1. В равновесной смеси α - и β -фруктозы при температуре 40 °С содержится 77% β -аномера. Оцените разность энергий между этими изомерами. Сколько β -фруктозы содержится в смеси при температуре 70 °С?

2. Рассчитайте колебательный вклад в энтропию и изохорную теплоемкость газообразного фтора ($\omega = 917 \text{ см}^{-1}$) при температурах 298 и 1273 К.

3. В модели Сазерленда потенциал взаимодействия имеет вид

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r < 2r_s \\ -\beta/r^6, & r \geq 2r_s. \end{cases}$$

Допуская, что в области притяжения $|u(r)| \ll kT$, найдите параметры β и r_s для молекулы водорода, если постоянные в уравнении Ван-дер-Ваальса для H_2 равны: $a = 0,194 \text{ атм} \cdot \text{м}^6 \cdot \text{кмоль}^{-2}$, $b = 0,022 \text{ м}^3 \cdot \text{кмоль}^{-1}$.

4. Рассчитайте константу равновесия K_p для реакции $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ при температуре 600 К, если молекулярные постоянные следующие: для N_2 $\omega = 2358,0 \text{ см}^{-1}$, $B = 2,00 \text{ см}^{-1}$, $g_0 = 1$; для O_2 : $\omega = 1579,8 \text{ см}^{-1}$, $B = 1,447 \text{ см}^{-1}$, $g_0 = 3$; для NO $\omega = 1904,4 \text{ см}^{-1}$, $B = 1,705 \text{ см}^{-1}$, $g_0 = 4$. Теплота реакции при абсолютном нуле $\Delta U_0^\circ = 180,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Возбужденными электронными состояниями пренебречь.

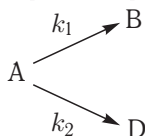
Тема «Химическая кинетика»

Часть 1. Формальная кинетика

I уровень

1. Константа скорости реакции $\text{SO}_2\text{Cl}_2 = \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ равна $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при 320 °С. Какая доля SO_2Cl_2 разложится за 2 ч при этой температуре?

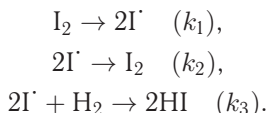
2. В параллельных реакциях первого порядка



выход вещества В равен 67%, а время превращения А на 1/3 равно 9 мин. Найдите k_1 и k_2 .

3. Для реакции разложения ацетондикарбоновой кислоты энергия активации равна $97 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а предэкспоненциальный множитель в константе скорости равен $9,0 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте а) период полураспада реагента при 0 °С; б) время, необходимое для завершения реакции на 60% при 40 °С.

4. Для реакции синтеза иодоводорода из простых веществ $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ предложен следующий механизм:



Используя квазиравновесное приближение, выведите уравнение для скорости образования HI и определите порядок реакции.

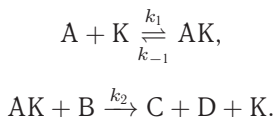
II уровень

1. Вещество А смешали с веществом В в равных концентрациях $0,8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Через 100 с осталось 50% вещества А. Какова концентрация вещества А через 200 с, если реакция имеет а) нулевой, б) первый, в) второй общий порядок?

2. Реакция 1-го порядка при температуре 25°C завершается на 70% за 15 мин. При какой температуре реакция завершится на 50% за 15 мин, если энергия активации равна $50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$?

3. Константа скорости реакции $\text{NH}_4\text{SCN} = (\text{NH}_2)_2\text{CS}$ при 25°C равна $0,01354 \text{ мин}^{-1}$. Константа равновесия при этой температуре равна 1,302. В начальный момент времени присутствует только роданид аммония. Определите время, за которое прореагирует 40% исходного вещества.

4. Механизм каталитической реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ имеет следующий вид:



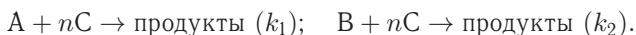
Найдите скорость этой реакции при условии $k_2 \gg k_1$. Чему равен общий порядок реакции а) в начале реакции, б) в конце реакции?

5. В фотохимической реакции $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ квантовый выход равен 2. В результате реакции из $0,250 \text{ моль HI}$ образовалось $4,56 \cdot 10^{-2} \text{ моль I}_2$. Сколько фотонов поглотил иодоводород?

III уровень

1. Реакция второго порядка $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{P}$ проводится в растворе с начальными концентрациями $[\text{A}]_0 = 0,080 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и $[\text{B}]_0 = 0,050 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Через 1 мин концентрация вещества А уменьшилась до $0,065 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Рассчитайте константу скорости и периоды полураспада обоих веществ.

2. В системе протекают две параллельные реакции:



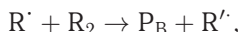
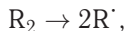
$k_1/k_2 = 10$. Рассчитайте количество вещества В (в %), которое прореагирует на момент, когда израсходовано 99,5% вещества А.

3. Для реакции димеризации бутадиена при нормальном давлении получена следующая зависимость константы скорости от температуры:

$$\lg k = 8,362 + 0,5 \lg T - 5070/T \quad (\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}).$$

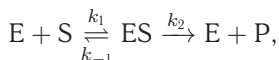
Определите опытную энергию активации и предэкспоненциальный множитель при температуре 400 К.

4. Термическое разложение углеводорода R_2 протекает по следующему механизму:



где R_2 , P_A , P_B — устойчивые углеводороды, R^{\cdot} и R'^{\cdot} — радикалы. Найдите зависимость скорости разложения R_2 от его концентрации.

5. Простейшая схема бесконкурентного ингибирования описывается уравнениями



Используя квазистационарное приближение для ES и квазиравновесное приближение для ESI , найдите начальную скорость реакции r_0 . Как связаны максимальная скорость реакции и константа Михаэлиса с соответствующими величинами для неингибируемой реакции? На одном графике изобразите в двойных обратных координатах зависимость скорости от концентрации субстрата для ингибируемой и неингибируемой реакций.

Часть 2. Теории химической кинетики

В учебных курсах, соответствующих I уровню, теории химической кинетики не изучают.

II уровень

1. Константа скорости бимолекулярной реакции $2NO_2 = 2NO + O_2$ при 627 К равна $1,81 \cdot 10^3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Вычислите энергию активации E_A , приняв диаметр молекулы NO_2 равным $3,55 \cdot 10^{-8} \text{ см}$. Определите долю молекул, обладающих энергией $E \geq E_A$.

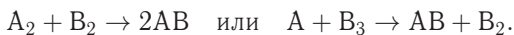
2. Используя теорию активированного комплекса, определите температурную зависимость константы скорости для реакции $H + O_2 \rightarrow HO_2$ (нелинейный активированный комплекс).

3. Для реакции $CH_3CCl_3 \rightarrow C_2H_2Cl_2 + HCl$ предэкспоненциальный множитель равен $3,2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, опытная энергия активации равна $200,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Найдите энтропию, энтальпию, энергию Гиббса активации при 400 К.

III уровень

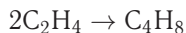
1. Термическое разложение ацетальдегида является бимолекулярной реакцией. Опытная энергия активации равна $45,5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, а эффективный диаметр молекулы составляет $0,5 \text{ нм}$. Рассчитайте число молекул, реагирующих за 1 с в 1 см^3 при 800 К и давлении 1 атм, а также период полупревращения ацетальдегида. Стерический фактор принять равным 1.

2. Двухатомная молекула АВ образуется в результате одной из двух элементарных реакций:



Можете ли вы сделать выбор между этими уравнениями реакций, если стерический множитель $P = 10^{-2}$? Используя теорию активированного комплекса, найдите соотношение между истинной и опытной энергиями активации для выбранного вами варианта.

3. Вычислите значение стерического фактора и константу скорости (в $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) реакции димеризации этилена



при 300 К, если опытная энергия активации равна $146,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а значения составляющих стандартной энтропии (в $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) приведены в таблице:

Молекула	$S_{\text{пост}}$	$S_{\text{вр}}$	$S_{\text{кол}}$
C_2H_4	151,45	66,66	2,75
$C_4H_8^\ddagger$	160,2	136,8	18,4

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение I. Единицы измерения физических величин

Величина	Единица измерения в СИ	Соотношения между единицами
Масса	килограмм (кг)	$1 \text{ кг} = 10^3 \text{ г} = 10^6 \text{ мг}$
Длина	метр (м)	$1 \text{ м} = 10^2 \text{ см} = 10^9 \text{ нм} = 10^{10} \text{ \AA}$
Площадь	метр ² (м ²)	$1 \text{ м}^2 = 10^4 \text{ см}^2$
Объем	метр ³ (м ³)	$1 \text{ м}^3 = 10^3 \text{ л} = 10^6 \text{ см}^3$
Давление	паскаль (Па)	$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па} = 0,987 \text{ атм} = 750 \text{ Торр}$ $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па (точно)} = 760 \text{ Торр}$ $1 \text{ Торр} = 1 \text{ мм рт. ст.} = 133,32 \text{ Па}$
Энергия	джоуль (Дж)	$1 \text{ Дж} = 0,2390 \text{ кал} = 10^{-3} \text{ кДж}$ $1 \text{ кал} = 4,184 \text{ Дж (точно)}$ Спектроскопические единицы: $1 \text{ эВ} = 8065,5 \text{ см}^{-1} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} =$ $= 96485 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 23060 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$ $1 \text{ см}^{-1} = 1,2398 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} = 1,9864 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} =$ $= 11,963 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 2,8591 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1}$

Приложение II. Фундаментальные физические постоянные

Величина	Символ	Численное значение	Размерность
Скорость света в вакууме	c	299 792 458 (точно)	$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$
Постоянная Планка	h	$6,626\,075 \cdot 10^{-34}$	$\text{Дж} \cdot \text{с}$
Элементарный заряд	e	$1,602\,177 \cdot 10^{-19}$	Кл
Постоянная Авогадро	N_A	$6,022\,137 \cdot 10^{23}$	моль^{-1}
Константа Больцмана	k	$1,380\,658 \cdot 10^{-23}$	$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
Газовая постоянная	R	8,314 510 1,987 216 0,082 058	$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ $\text{кал} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ $\text{л} \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Постоянная Фарадея	F	96 485,31	$\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
Стандартное ускорение свободного падения	g	9,806 65 (точно)	$\text{м} \cdot \text{с}^{-2}$

Приложение III. Таблицы физико-химических данных

Таблица П-1. Постоянные Ван-дер-Ваальса

Газ	$a, \text{ л}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{моль}^{-2}$	$b, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	Газ	$a, \text{ л}^2 \cdot \text{бар} \cdot \text{моль}^{-2}$	$b, \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
He	0,03457	23,70	NO	1,358	27,89
Ne	0,2135	17,09	NO ₂	5,354	44,24
Ar	1,363	32,19	H ₂ O	5,536	30,49
Kr	2,349	39,78	H ₂ S	4,490	42,87
Xe	4,250	51,05	NH ₃	4,225	37,07
H ₂	0,2476	26,61	SO ₂	6,803	56,36
N ₂	1,408	39,13	CH ₄	2,283	42,78
O ₂	1,378	31,83	C ₂ H ₄	4,530	5,714
Cl ₂	6,579	56,22	C ₂ H ₆	5,562	63,80
CO	1,505	39,85	C ₃ H ₈	8,779	84,45
CO ₂	3,640	42,67	C ₆ H ₆	18,24	115,4

Таблица П-2. Критические константы и температуры Бойля

Газ	$T_c, \text{ К}$	$p_c, \text{ бар}$	$V_c, \text{ мл} \cdot \text{моль}^{-1}$	Z_c	$T_B, \text{ К}$	T_B/T_c
He	5,21	2,27	57,76	0,305	22,64	4,35
Ne	44,44	26,9	41,74	0,307	122,1	2,75
Ar	150,72	48,0	75,25	0,292	411,5	2,73
Kr	209,4	54,3	92,24	0,291	575,0	2,75
Xe	289,75	58,0	118,8	0,290	768,0	2,65
H ₂	33,3	13,0	65,0	0,306	110,0	3,30
N ₂	126,1	34,0	89,5	0,292	327,2	2,60
O ₂	154,4	50,5	73,4	0,292	405,9	2,63
CO ₂	304,2	73,8	94,0	0,274	714,8	2,35
CH ₄	190,7	46,0	99,0	0,287	510,0	2,67
C ₂ H ₄	282,4	50,4	129,0	0,277	624	2,21

Таблица П-3. Вторые вириальные коэффициенты B_2 , $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$

Газ	100 К	273 К	373 К	600 К
Воздух	-167,3	-13,5	3,4	19,0
Ar	-187,0	-21,7	-4,2	11,9
CH ₄		-53,6	-21,2	8,1
CO ₂		-142	-72,2	-12,4
H ₂	-2,0	13,7	15,6	
He	11,4	12,0	11,3	10,4
Kr		-62,9	-28,7	1,7
N ₂	-160,0	-10,5	6,2	21,7
Ne	-6,0	10,4	12,3	13,8
O ₂	-197,5	-22,0	-3,7	12,9
Xe		-153,7	-81,7	-19,6

Таблица П-4. Средние энергии связей, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

Атом связи	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	S	P	Si
H	436										
C	412	348 (i)									
		612 (ii)									
		838 (iii)									
		518 (a)									
N	388	305 (i)	163 (i)								
		613 (ii)	409 (ii)								
		890 (iii)	946 (iii)								
O	463	360 (i)	157	146 (i)							
		743 (ii)		497 (ii)							
F	565	484	270	185	155						
Cl	431	338	200	203	254	242					
Br	366	276				219	193				
I	299	238				210	178	151			
S	338	259			496	250	212		264		
P	322									201	
Si	318		374	466							226

(i) — одинарная связь, (ii) — двойная связь, (iii) — тройная связь, (a) ароматическая связь.

Таблица П-5. Термодинамические свойства химических элементов и неорганических соединений при 298,15 К и 1 бар

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж · моль ⁻¹	$\Delta_f G^\circ$, кДж · моль ⁻¹	S° , Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹	C_p , Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹
Ag(s)	0	0	42,55	25,351
Ag ⁺ (aq)	+105,58	+77,11	72,68	21,8
Al(s)	0	0	28,33	24,35
Al ³⁺ (aq)	-531	-485	-321,7	
Ba(s)	0	0	62,8	28,07
Ba ²⁺ (aq)	-537,64	-560,77	9,6	
Br ₂ (l)	0	0	152,23	75,689
Br ₂ (g)	+30,907	+3,110	245,46	36,02
Br ⁻ (aq)	-121,55	-103,96	82,4	-141,8
HBr(g)	-36,40	-53,45	198,70	29,142
C(s, графит)	0	0	5,740	8,527
C(s, алмаз)	+1,895	+2,900	2,377	6,113
C(g)	+716,68	+671,26	158,10	20,838
CO(g)	-110,53	-137,17	197,67	29,14
CO ₂ (g)	-393,51	-394,36	213,74	37,11
HCO ₃ ⁻ (aq)	-691,99	-586,77	91,2	
CO ₃ ²⁻ (aq)	-677,14	-527,81	-56,9	
Ca(s)	0	0	41,42	25,31
Ca ²⁺ (aq)	-542,83	-553,58	-53,1	
CaO(s)	-635,09	-604,03	39,75	42,80
CaCO ₃ (s, кальцит)	-1206,9	-1128,8	92,9	81,88
CaCO ₃ (s, арагонит)	-1207,1	-1127,8	88,7	81,25
Cl ₂ (g)	0	0	223,07	33,91
Cl(g)	+121,68	+105,68	165,20	21,84
Cl ⁻ (aq)	-167,16	-131,23	56,5	-136,4
HCl(g)	-92,31	-95,30	186,91	29,12
Cu(s)	0	0	33,150	24,44
Cu ⁺ (aq)	+71,67	+49,98	40,6	
Cu ²⁺ (aq)	+64,77	+65,49	-99,6	
F ₂ (g)	0	0	202,78	31,30
F(g)	+78,99	+61,91	158,75	22,74

Продолжение таблицы П-5

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж · моль ⁻¹	$\Delta_f G^\circ$, кДж · моль ⁻¹	S° , Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹	C_p , Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹
F ⁻ (aq)	-332,63	-278,79	-13,8	-106,7
HF(g)	-271,1	-273,2	173,78	29,13
Fe(s)	0	0	27,28	25,10
Fe ²⁺ (aq)	-89,1	-78,90	-137,7	
Fe ³⁺ (aq)	-48,5	-4,7	-315,9	
Fe ₃ O ₄ (s, магнетит)	-1118,4	-1015,4	146,4	143,43
Fe ₂ O ₃ (s, гематит)	-824,2	-742,2	87,40	103,85
H ₂ (g)	0	0	130,684	28,824
H(g)	+217,97	+203,25	114,71	20,784
H ⁺ (aq)	0	0	0	0
H ₂ O(l)	-285,83	-237,13	69,91	75,291
H ₂ O(g)	-241,82	-228,57	188,83	33,58
Hg(l)	0	0	76,02	27,983
Hg ²⁺ (aq)	+171,1	+164,40	-32,2	
Hg ₂ ²⁺ (aq)	+172,4	+153,52	84,5	
I ₂ (s)	0	0	116,135	54,44
I ₂ (g)	+62,44	+19,33	260,69	36,90
I(g)	+106,84	+70,25	180,79	20,786
I ⁻ (aq)	-55,19	-51,57	111,3	-142,3
HI(g)	+26,48	+1,70	206,59	29,158
K(s)	0	0	64,18	29,58
K ⁺ (aq)	-252,38	-283,27	102,5	21,8
KOH(s)	-424,76	-379,08	78,9	64,9
Mg(s)	0	0	32,68	24,89
Mg ²⁺ (aq)	-466,85	-454,8	-138,1	
MgO(s)	-601,70	-569,43	26,94	37,15
MgCO ₃ (s)	-1095,8	-1012,1	65,7	75,52
N ₂ (g)	0	0	191,61	29,125
N(g)	+472,70	+455,56	153,30	20,786
NO(g)	+90,25	+86,55	210,76	29,844
NO ₂ (g)	+33,18	+51,31	240,06	37,20

Окончание таблицы П-5

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж · моль ⁻¹	$\Delta_f G^\circ$, кДж · моль ⁻¹	S° , Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹	C_p , Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹
N ₂ O ₅ (s)	-43,1	+113,9	178,2	143,1
HNO ₃ (l)	-174,10	-80,71	155,60	109,87
NO ₃ ⁻ (aq)	-205,0	-108,74	146,4	-86,6
NH ₃ (g)	-46,11	-16,45	192,45	35,06
NH ₄ ⁺ (aq)	-132,51	-79,31	113,4	79,9
Na(s)	0	0	51,21	28,24
Na ⁺ (aq)	-240,12	-261,91	59,0	46,4
NaOH(s)	-425,61	-379,49	64,46	59,54
O ₂ (g)	0	0	205,138	29,355
O ₃ (g)	+142,7	+163,2	238,93	39,20
O(g)	+249,17	+231,73	161,06	21,912
OH ⁻ (aq)	-229,99	-157,24	-10,75	-148,5
P(s, белый)	0	0	41,09	23,840
PH ₃ (g)	+5,4	+13,4	210,23	37,11
H ₃ PO ₄ (s)	-1279,0	-1119,1	110,50	106,06
PO ₄ ³⁻ (aq)	-1277,4	-1018,7	-222	
P ₄ O ₁₀ (s)	-2984,0	-2697,0	228,86	211,71
S(s, ромбич.)	0	0	31,80	22,64
S(s, моноклин.)	+0,33	+0,1	32,6	23,6
S ²⁻ (aq)	+33,1	+85,8	-14,6	
SO ₂ (g)	-296,83	-300,19	248,22	39,87
SO ₃ (g)	-395,72	-371,06	256,76	50,67
H ₂ SO ₄ (l)	-813,99	-690,00	156,90	138,9
SO ₄ ²⁻ (aq)	-909,27	-744,53	20,1	-293
HSO ₄ ⁻ (aq)	-887,34	-755,91	131,8	-84
H ₂ S(g)	-20,63	-33,56	205,79	34,23
HS ⁻ (aq)	-17,6	+12,08	62,08	
Zn(s)	0	0	41,63	25,40
Zn ²⁺ (aq)	-153,89	-147,06	-112,1	46
ZnO(s)	-348,28	-318,30	43,64	40,25

Таблица П-6. Термодинамические свойства органических соединений при 298,15 К и 1 бар

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж · моль ⁻¹	$\Delta_f G^\circ$, кДж · моль ⁻¹	S° , Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹	C_p , Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹
<i>Углеводороды</i>				
CH ₄ (г)	-74,81	-50,72	186,26	35,31
C ₂ H ₂ (г)	+226,73	+209,20	200,94	43,93
C ₂ H ₄ (г)	+52,26	+68,15	219,56	43,56
C ₂ H ₆ (г)	-84,68	-32,82	229,60	52,63
C ₃ H ₆ (г), пропен	+20,42	+62,78	267,05	63,89
C ₃ H ₆ (г), циклопропан	+53,30	+104,45	237,55	55,94
C ₃ H ₈ (г), пропан	-103,85	-23,49	269,91	73,5
C ₄ H ₈ (г), 1-бутен	-0,13	+71,39	305,71	85,65
C ₄ H ₈ (г), цис-2-бутен	-6,99	+65,95	300,94	78,91
C ₄ H ₈ (г), транс-2-бутен	-11,17	+63,06	296,59	87,82
C ₄ H ₁₀ (г), бутан	-126,15	-17,03	310,23	97,45
C ₅ H ₁₂ (г), пентан	-146,44	-8,20	348,40	120,2
C ₆ H ₆ (г)	+82,93	+129,72	269,31	81,67
C ₆ H ₁₂ (г), циклогексан	-123,14	+31,91	298,35	106,27
C ₆ H ₁₄ (г), гексан	-167,19	-0,07	388,51	143,09
C ₆ H ₅ CH ₃ (г), толуол	+50,0	+122,10	320,77	103,64
C ₈ H ₈ (г), стирол	+147,22	+213,89	345,21	122,09
C ₈ H ₁₀ (г), этилбензол	-29,79	+130,70	360,56	128,41
C ₈ H ₁₈ (г), октан	-208,45	+16,64	466,84	188,87
C ₁₀ H ₈ (с), нафталин	+78,53			

Окончание таблицы П-6

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж · моль ⁻¹	$\Delta_f G^\circ$, кДж · моль ⁻¹	S° , Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹	C_p , Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹
<i>Спирты и фенолы</i>				
CH ₃ OH(l)	-238,66	-166,27	126,8	81,6
CH ₃ OH(g)	-200,66	-161,96	239,81	43,89
C ₂ H ₅ OH(l)	-277,69	-174,78	160,7	111,46
C ₂ H ₅ OH(g)	-235,10	-168,49	282,70	65,44
C ₆ H ₅ OH(s)	-164,85	-50,21	144,01	134,70
<i>Карбоновые кислоты</i>				
HCOOH(l)	-424,72	-361,35	128,95	99,04
CH ₃ COOH(l)	-484,5	-389,9	159,8	124,3
CH ₃ CO ₂ ⁻ (aq)	-486,01	-369,31	86,6	-6,3
C ₆ H ₅ COOH (s)	-385,1	-245,3	167,6	146,8
<i>Альдегиды и кетоны</i>				
HCHO(g)	-115,90	-109,94	218,77	35,40
CH ₃ CHO(g)	-166,19	-128,86	250,3	57,3
CH ₃ COCH ₃ (g)	-217,57	-153,05	294,93	74,90
<i>Углеводы</i>				
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s), α-D-глюкоза	-1274,45	-910,56	212,13	218,87
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s), β-D-глюкоза	-1268,05	-908,89	228,03	
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s), сахароза	-2222,12	-1544,70	360,24	425,00
<i>Азотсодержащие соединения</i>				
CO(NH ₂) ₂ (s), мочевина	-333,51	-197,33	104,60	93,14
CH ₃ NH ₂ (g)	-22,97	+32,16	243,41	53,1
C ₆ H ₅ NH ₂ (g)	+86,86	+166,67	319,20	108,40

Таблица П-7. Стандартные энтальпии плавления и испарения при температуре фазового перехода, кДж · моль⁻¹

Вещество	T_m , К	$\Delta_m H^\circ$	T_b , К	$\Delta_v H^\circ$
<i>Простые вещества</i>				
Ag	1234	11,30	2436	250,6
Ar	83,81	1,188	87,29	6,506
Br ₂	265,9	10,57	332,4	29,45
Cl ₂	172,1	6,41	239,1	20,41
F ₂	53,6	0,26	85,0	3,16
H ₂	13,96	0,117	20,38	0,916
He	3,5	0,021	4,22	0,084
Hg	234,3	2,292	629,7	59,30
I ₂	386,8	15,52	458,4	41,80
N ₂	63,15	0,719	77,35	5,586
Na	371,0	2,601	1156	98,01
O ₂	54,36	0,444	90,18	6,820
Xe	161	2,30	165	12,6
<i>Неорганические соединения</i>				
CO ₂	217,0	8,33	194,6	25,23
CS ₂	161,2	4,39	319,4	26,74
H ₂ O	273,15	6,008	373,15	40,656
H ₂ S	187,6	2,377	212,8	18,67
H ₂ SO ₄	283,5	2,56		
NH ₃	195,4	5,652	239,7	23,35
<i>Органические соединения</i>				
CH ₄	90,68	0,941	111,7	8,18
CCl ₄	250,3	2,5	350	30,0
C ₂ H ₆	89,85	2,86	184,6	14,7
C ₆ H ₆	278,61	10,59	353,2	30,8
CH ₃ OH	175,2	3,16	337,2	35,27
C ₂ H ₅ OH	156	4,60	352	43,5

Таблица П-8. Константы Генри (Па) при 25 °С, $K_{Г,i} = p_i/x_i$

Газ	Растворитель	
	Вода	Бензол
H ₂	$7,12 \cdot 10^9$	$3,67 \cdot 10^8$
N ₂	$8,68 \cdot 10^9$	$2,39 \cdot 10^8$
O ₂	$4,40 \cdot 10^9$	—
CO	$5,79 \cdot 10^9$	$1,63 \cdot 10^8$
CO ₂	$1,67 \cdot 10^8$	$1,14 \cdot 10^7$
CH ₄	$4,19 \cdot 10^9$	$5,69 \cdot 10^7$
C ₂ H ₂	$1,35 \cdot 10^8$	—
C ₂ H ₄	$1,16 \cdot 10^9$	—
C ₂ H ₆	$3,07 \cdot 10^9$	—

Таблица П-9. Криоскопические и эбулиоскопические постоянные

Растворитель	$K_K, \text{К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$	$K_E, \text{К} \cdot \text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$
CH ₃ COOH	3,90	3,07
Бензол	5,12	2,53
Камфора	40	
CS ₂	3,8	2,37
CCl ₄	30	4,95
Нафталин	6,94	5,8
Фенол	7,27	3,04
H ₂ O	1,86	0,51

Таблица П-10. Предельные подвижности λ^0 ионов в водном растворе при 25 °С, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$

Катионы	λ^0	Анионы	λ^0
H ⁺	349,8	ОН [−]	198,3
Li ⁺	38,68	F [−]	55,4
Na ⁺	50,10	Cl [−]	76,35
K ⁺	73,50	Br [−]	78,14
Rb ⁺	77,81	I [−]	78,84
Ag ⁺	61,90	ClO ₃ [−]	64,6
NH ₄ ⁺	73,55	ClO ₄ [−]	67,36
N(CH ₃) ₄ ⁺	44,92	BrO ₃ [−]	55,74
1/2 Mg ²⁺	53,05	CN [−]	78
1/2 Ca ²⁺	59,50	NO ₃ [−]	71,46
1/2 Ba ²⁺	63,63	CH ₃ COO [−]	40,90
1/2 Zn ²⁺	56,6	C ₆ H ₅ COO [−]	35,8
1/2 Cd ²⁺	54	H ₂ PO ₄ [−]	36
1/3 Al ³⁺	63	1/2 SO ₄ ^{2−}	80,02
1/3 La ³⁺	69,7	1/2 S ₂ O ₆ ^{2−}	93

Таблица П-11. Средние ионные коэффициенты активности в водных растворах при 25 °С

m , МОЛЬ · КГ ⁻¹	HCl	HNO ₃	H ₂ SO ₄	KCl	KNO ₃	NaCl	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄
0,001	0,965	0,965	0,830	0,965	0,965	0,965	0,966	0,887
0,002	0,952	0,951	0,757	0,952	0,951	0,952	0,953	0,847
0,005	0,928	0,927	0,639	0,927	0,926	0,928	0,929	0,778
0,01	0,904	0,902	0,544	0,902	0,898	0,903	0,905	0,714
0,02	0,875	0,871	0,453	0,869	0,862	0,872	0,873	0,642
0,05	0,830	0,823	0,340	0,816	0,799	0,822	0,821	0,536
0,1	0,796	0,791	0,265	0,770	0,739	0,778	0,762	0,445
0,2	0,767	0,754	0,209	0,718	0,663	0,735	0,703	0,365
0,5	0,757	0,720	0,156	0,649	0,545	0,681	0,617	0,266
1,0	0,809	0,724	0,132	0,604	0,443	0,657	0,548	0,201
2,0	1,009	0,793	0,128	0,573	0,333	0,668	0,478	0,152
3,0	1,316	0,909	0,142	0,569	0,269	0,714	0,437	0,137

Таблица П-12.а. Стандартные электродные потенциалы при 25 °С (в алфавитном порядке)

Электродная реакция	E° , В
$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0,799
$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,073
$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,662
$\text{Au}^+ + e = \text{Au}$	+1,691
$\text{Au}^{3+} + 3e = \text{Au}$	+1,498
$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,906
$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1,847
$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	+1,077
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
$\text{Ce}^{4+} + e = \text{Ce}^{3+}$	+1,61

Продолжение таблицы П-12.а

Электродная реакция	E° , В
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	+1,360
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	-0,277
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}$	-0,744
$\text{Cr}^{3+} + \text{e} = \text{Cr}^{2+}$	-0,408
$\text{Cu}^+ + \text{e} = \text{Cu}$	+0,521
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Cu}^{2+} + \text{e} = \text{Cu}^+$	+0,153
$2\text{D}^+ + 2\text{e} = \text{D}_2$	-0,0034
$\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$	+2,87
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,36
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	-0,440
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e} = \text{Ga}$	-0,529
$\text{Ge}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ge}$	+0,01
$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	0,000
$\text{H}_2 + 2\text{e} = 2\text{H}^-$	+2,2
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}$	+0,854
$\text{Hg}^{2+} + \text{e} = \frac{1}{2}\text{Hg}_2^{2+}$	+0,91
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} = 2\text{Hg}$	+0,788
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,268
$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	+0,534
$\text{K}^+ + \text{e} = \text{K}$	-2,925
$\text{La}^{3+} + 3\text{e} = \text{La}$	-2,522
$\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}$	-3,045
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	-2,363
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}$	-1,180

Окончание таблицы П-12.а

Электродная реакция	E° , В
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,695
$\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e} = \text{Mo}$	-0,20
$\text{Na}^+ + \text{e} = \text{Na}$	-2,714
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	-0,250
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}$	-0,126
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,682
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pd}$	+0,987
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pt}$	+1,2
$\text{Rh}^{2+} + 2\text{e} = \text{Rh}$	+0,60
$\text{S} + 2\text{e} = \text{S}^{2-}$	-0,51
$\text{Se} + 2\text{e} = \text{Se}^{2-}$	-0,77
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Te}^{4+} + 4\text{e} = \text{Te}$	+0,56
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ti}$	-1,628
$\text{Ti}^{3+} + \text{e} = \text{Ti}^{2+}$	-0,369
$\text{Ti}^{4+} + \text{e} = \text{Ti}^{3+}$	-0,04
$\text{Tl}^+ + \text{e} = \text{Tl}$	-0,336
$\text{Tl}^{3+} + 2\text{e} = \text{Tl}^+$	+1,25
$\text{V}^{2+} + 2\text{e} = \text{V}$	-1,186
$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e} = \text{W} + 8\text{OH}^-$	-1,05
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	-0,763
$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e} = \text{Zr}$	-1,529

**Таблица П-12.6. Стандартные электродные потенциалы при 25 °C
(в порядке возрастания)**

Электродная реакция	E° , В
$\text{Li}^+ + e = \text{Li}$	-3,045
$\text{K}^+ + e = \text{K}$	-2,925
$\text{Ba}^{2+} + 2e = \text{Ba}$	-2,906
$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2,866
$\text{Na}^+ + e = \text{Na}$	-2,714
$\text{La}^{3+} + 3e = \text{La}$	-2,522
$\text{Mg}^{2+} + 2e = \text{Mg}$	-2,363
$\text{Be}^{2+} + 2e = \text{Be}$	-1,847
$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1,662
$\text{Ti}^{2+} + 2e = \text{Ti}$	-1,628
$\text{Zr}^{4+} + 4e = \text{Zr}$	-1,529
$\text{V}^{2+} + 2e = \text{V}$	-1,186
$\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}$	-1,180
$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{W} + 8\text{OH}^-$	-1,05
$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
$\text{Se} + 2e = \text{Se}^{2-}$	-0,77
$\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}$	-0,763
$\text{Cr}^{3+} + 3e = \text{Cr}$	-0,744
$\text{Ga}^{3+} + 3e = \text{Ga}$	-0,529
$\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$	-0,51
$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cr}^{3+} + e = \text{Cr}^{2+}$	-0,408
$\text{Cd}^{2+} + 2e = \text{Cd}$	-0,403
$\text{Ti}^{3+} + e = \text{Ti}^{2+}$	-0,369
$\text{Tl}^+ + e = \text{Tl}$	-0,336
$\text{Co}^{2+} + 2e = \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+} + 2e = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Mo}^{3+} + 3e = \text{Mo}$	-0,20
$\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Pb}^{2+} + 2e = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Ti}^{4+} + e = \text{Ti}^{3+}$	-0,04
$2\text{D}^+ + 2e = \text{D}_2$	-0,0034

Окончание таблицы П-12.6

Электродная реакция	E° , В
$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	0,000
$\text{Ge}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ge}$	+0,01
$\text{AgBr} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,073
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Cu}^{2+} + \text{e} = \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{AgCl} + \text{e} = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,268
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	+0,337
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0,36
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} = 4\text{OH}^-$	+0,401
$\text{Cu}^+ + \text{e} = \text{Cu}$	+0,521
$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	+0,534
$\text{Te}^{4+} + 4\text{e} = \text{Te}$	+0,56
$\text{MnO}_4^- + \text{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
$\text{Rh}^{2+} + 2\text{e} = \text{Rh}$	+0,60
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} = 2\text{Hg}$	+0,788
$\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$	+0,799
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}$	+0,854
$\text{Hg}^{2+} + \text{e} = \frac{1}{2}\text{Hg}_2^{2+}$	+0,91
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pd}$	+0,987
$\text{Br}_2 + 2\text{e} = 2\text{Br}^-$	+1,077
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pt}$	+1,2
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Tl}^{3+} + 2\text{e} = \text{Tl}^+$	+1,25
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	+1,360
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,455
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} = \text{Au}$	+1,498
$\text{Ce}^{4+} + \text{e} = \text{Ce}^{3+}$	+1,61
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,682
$\text{Au}^+ + \text{e} = \text{Au}$	+1,691
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,695
$\text{H}_2 + 2\text{e} = 2\text{H}^-$	+2,2
$\text{F}_2 + 2\text{e} = 2\text{F}^-$	+2,87

Таблица П-13. Кинетические параметры гомогенных реакций

Первый порядок в газовой фазе

Реакция	$A, \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$	$7,2 \cdot 10^{12}$	218,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$	$4 \cdot 10^4$	247,5
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_4$	$3,2 \cdot 10^{12}$	200,5
$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4 + 1/2 \text{O}_2$	$4,6 \cdot 10^{13}$	103,5
$\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NO}_2$	10^{16}	54,4
Циклопропан \rightarrow пропен	$1,5 \cdot 10^{15}$	272,8
$\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{Cl}$	$2 \cdot 10^{13}$	356,2

Второй порядок в газовой фазе

Реакция	$A, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$4 \cdot 10^{13}$	180,5
$\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$	$1,6 \cdot 10^{14}$	165,5
$2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$	$9,2 \cdot 10^{13}$	186,4
$2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$	$9,4 \cdot 10^{12}$	112,6
$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$1,03 \cdot 10^4$	0
$\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{BF}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2\text{BF}_3$	$7,9 \cdot 10^{11}$	0
$\text{Br} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HBr} + \text{CH}_3$	$5 \cdot 10^{13}$	76,6
$\text{Br} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$	$6,9 \cdot 10^{13}$	74,2
$\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{CH}_3$	$2,5 \cdot 10^{13}$	16,3
$\text{Cl} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCl} + \text{H}$	$9,5 \cdot 10^{13}$	23,0

Третий порядок в газовой фазе

Реакция	$A, \text{см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$2\text{NO} + \text{Br}_2 \rightarrow 2\text{NOBr}$	$2,7 \cdot 10^{10}$	5,44
$2\text{NO} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NOCl}$	$4,6 \cdot 10^9$	15,5
$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$1,0 \cdot 10^9$	-4,7

Второй порядок в растворе

Реакция	Растворитель	$A, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2O	$1,4 \cdot 10^{10}$	46,9
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Br}^-$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$4,3 \cdot 10^{14}$	89,6
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{I}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{I} + \text{Br}^-$	H_2O	$1,7 \cdot 10^{13}$	76,6
$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{I} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5 + \text{NaI}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$1,5 \cdot 10^{14}$	86,2
$\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$	H_2O	$1,5 \cdot 10^{13}$	38,2
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+ + \text{Br}^-$	C_6H_6	$2,8 \cdot 10^2$	46,9
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+ + \text{Br}^-$	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$	$8,5 \cdot 10^3$	49,0

Таблица.П-14. Характеристики электромагнитного излучения

Диапазон электромагнитного спектра	Средняя длина волны, нм	Энергия излучения		
		см ⁻¹	кДж · моль ⁻¹	
Радиоволны	10 ¹² (1000 м)	10 ⁻⁵	1,2 · 10 ⁻⁷	
Микроволновый	10 ⁷ (1 см)	1	1,2 · 10 ⁻²	
Дальний ИК	10 ⁴	10 ³	12	
Ближний ИК	10 ³	10 ⁴	120	
Видимый свет				
красный	700	1,43 · 10 ⁴	170	Область фотохимии
оранжевый	620	1,61 · 10 ⁴	193	
желтый	580	1,72 · 10 ⁴	206	
зеленый	530	1,89 · 10 ⁴	227	
синий	470	2,13 · 10 ⁴	256	
фиолетовый	420	2,38 · 10 ⁴	286	
Ближний УФ	300	3,33 · 10 ⁴	400	
Дальний УФ	200	5 · 10 ⁴	600	
Вакуумный УФ	150	6,67 · 10 ⁴	800	Область радиохимии
Мягкое рентгеновское излучение	30	3,33 · 10 ⁵	4000	
Жесткое рентгеновское излучение	0,1	10 ⁸	1,2 · 10 ⁶	
γ-Излучение	10 ⁻³	10 ¹⁰	1,2 · 10 ⁸	

Приложение IV. Математический минимум

Показательная функция e^x

$$e = \lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{1}{n}\right)^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} = 2,71828 \dots$$

1. $e^{x+y} = e^x \cdot e^y$
2. $e^{x-y} = e^x / e^y$
3. $(e^a)^b = e^{ab}$
4. $e^0 = 1$
5. $e^{-x} = \frac{1}{e^x}$
6. $e^{\ln x} = x$
7. $e^x = 10^{x \lg e} \approx 10^{0,4343x}$
8. Производная показательной функции:
 $(e^x)' = e^x$

9. Показательная функция мнимого аргумента:

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x.$$

Натуральный логарифм $\ln x$

$$\ln x = \log_e x$$

1. $\ln(xy) = \ln(x) + \ln(y)$
2. $\ln(x/y) = \ln(x) - \ln(y)$
3. $\ln(x^y) = y \ln x$
4. $\ln 1 = 0$
5. $\ln(1/x) = -\ln x$
6. $\ln(e^x) = x$
7. $\ln x = \ln(10) \cdot \lg x = 2,303 \cdot \lg x$
8. Производная натурального логарифма:
 $(\ln x)' = 1/x$

Факториал

Определение:

$$N! = 1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot N \quad (N — \text{натуральное число}), \quad 0! = 1$$

Обобщение факториала на дробные числа — гамма-функция:

$$x! = \Gamma(x+1) = \int_0^{\infty} t^x e^{-t} dt$$

Оценка факториала при больших значениях аргумента (формула Стирлинга):

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (N \gg 1)$$

Производная

Определение:

$$f'(x) \equiv \frac{d}{dx} f(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}$$

Геометрический смысл:

$$f'(x) = \operatorname{tg} \alpha,$$

где α — угол наклона касательной к графику функции $f(x)$ в точке x .

Производная суммы:

$$\frac{d}{dx} [af(x) + bg(x)] = a \frac{d}{dx} f(x) + b \frac{d}{dx} g(x) \quad (a, b = \text{const})$$

Производная произведения:

$$\frac{d}{dx} [f(x) \cdot g(x)] = f(x) \frac{d}{dx} g(x) + g(x) \frac{d}{dx} f(x)$$

Производные простых функций:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} x^a &= ax^{a-1} \\ \frac{d}{dx} e^{ax} &= ae^{ax} \end{aligned}$$

$$\frac{d}{dx} \ln x = \frac{1}{x}$$

$$\frac{d}{dx} \sin(ax) = a \cos(ax)$$

$$\frac{d}{dx} \cos(ax) = -a \sin(ax)$$

Производная сложной функции:

$$\frac{d}{dx} [f(g(x))] = \frac{d}{dg} f(g) \cdot \frac{d}{dx} g(x)$$

Производные функции нескольких переменных

Частная производная функции $f(x, y)$ по переменной x :

$$f_x \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}.$$

Частная производная по одной из переменных рассчитывается при постоянных значениях всех остальных переменных. Частные производные также являются функциями нескольких переменных.

Свойства частных производных:

$$1) \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z$$

$$2) \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z}$$

$$3) \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1 \text{ (цепное соотношение Эйлера)}$$

Вторые частные производные:

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \text{ — чистая вторая производная}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \text{ — смешанная вторая производная}$$

Соотношение взаимности: смешанные частные производные дважды дифференцируемой функции равны друг другу независимо от порядка дифференцирования:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$$

Полный дифференциал функции нескольких переменных складывается из частных дифференциалов по каждой переменной, которые определяются соответствующими частными производными:

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

Выражение $M(x, y)dx + N(x, y)dy$ является полным дифференциалом некоторой функции двух переменных в том и только в том случае, если

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

Интеграл

Если $F'(x) = f(x)$, то функция $F(x)$ называется первообразной для функции $f(x)$.

Неопределенный интеграл

$\int f(x)dx = F(x) + C$, где C — постоянная интегрирования.

Свойства неопределенного интеграла

1. Интегрирование и дифференцирование — взаимно обратные операции:

$$\int \frac{dg(x)}{dx} dx = g(x) + C$$

$$\frac{d}{dx} \left[\int f(x) dx \right] = f(x)$$

2. Интегрирование — линейная операция:

$$\int [af(x) + bg(x)] dx = a \int f(x) dx + b \int g(x) dx, \text{ где } a \text{ и } b \text{ — константы.}$$

3. Интегрирование по частям:

$$\int f(x)g'(x)dx = f(x)g(x) - \int f'(x)g(x)dx$$

4. Простейшие неопределенные интегралы

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C \quad (n \neq -1)$$

$$\int \frac{dx}{x+a} = \ln|x+a| + C$$

$$\int e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a} + C$$

$$\int \sin(ax) dx = -\frac{\cos(ax)}{a} + C$$

$$\int \cos(ax) dx = \frac{\sin(ax)}{a} + C$$

$$\int \ln(x) dx = x \ln x - x + C$$

Определенный интеграл

$$\int_a^b f(x) dx = F(b) - F(a), \text{ где } a \text{ и } b \text{ — пределы интегрирования}$$

Свойства определенного интеграла

1. При перестановке пределов интегрирования интеграл меняет знак:

$$\int_a^b f(x)dx = - \int_b^a f(x)dx$$

2. Определенный интеграл — линейный функционал:

$$\int_a^b [cf(x) + dg(x)] dx = c \int_a^b f(x)dx + d \int_a^b g(x)dx \quad (c, d = \text{const})$$

3. Область интегрирования можно разбивать на несколько частей:

$$\int_a^b f(x)dx = \int_a^c f(x)dx + \int_c^b f(x)dx$$

4. Замена переменных:

$$\int_a^b f(x)dx = \int_{u(a)}^{u(b)} f[x(u)] \frac{dx}{du} du$$

5. Интегрирование по частям:

$$\int_a^b f(x)g'(x)dx = f(x)g(x)|_a^b - \int_a^b f'(x)g(x)dx$$

6. Некоторые определенные интегралы

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (a > 0)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax} dx = \frac{1}{a}$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (n \geq 0)$$

$$\int_0^{\pi} \sin^2(nx) dx = \int_0^{\pi} \cos^2(nx) dx = \frac{\pi}{2} \quad (n - \text{натуральное число})$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax} \cos(bx) dx = \frac{a}{a^2 + b^2} \quad (a > 0)$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax} \sin(bx) dx = \frac{b}{a^2 + b^2} \quad (a > 0)$$

Степенные ряды

Разложение в ряд

Линейное приближение

Ряд Тейлора:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x-a)^n$$

$$f(x) \sim f(a) + f'(a)(x-a)$$

Ряд Тейлора–Маклорена:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} x^n$$

$$f(x) \sim f(0) + f'(0)x$$

Элементарные функции:

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$$

$$e^x \sim 1 + x$$

$$\sin x = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!}$$

$$\sin x \sim x$$

$$\cos x = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!}$$

$$\cos x \sim 1$$

$$(1+x)^k = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{k!}{n!(k-n)!} x^n$$

$$(1+x)^k \sim 1 + kx$$

$$\frac{1}{1-x} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n$$

$$\frac{1}{1-x} \sim 1 + x$$

$$\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{x^n}{n}$$

$$\ln(1+x) \sim x$$

Равномерно сходящиеся степенные ряды можно почленно дифференцировать и интегрировать:

$$\frac{d}{dx} f(x) = \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} x^n = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{(n-1)!} x^{n-1} \equiv \sum_{m=0}^{\infty} \frac{f^{(m+1)}(0)}{m!} x^m$$

Пример:

$$\frac{d}{dx} \sin x = \frac{d}{dx} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n+1}}{(2n+1)!} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{x^{2n}}{(2n)!} = \cos x$$

$$\int f(x) dx = \int \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{n!} x^n \right) dx = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(0)}{(n+1)!} x^{n+1} + C$$

Пример:

$$\int \frac{dx}{1-x} = \int \sum_{n=0}^{\infty} x^n dx = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^{n+1}}{n+1} + C = -\ln(1-x) + C$$

Раскрытие неопределенностей 0/0

Если $f(x) = p(x)/q(x)$, где $p(x)$ и $q(x)$ непрерывны и дифференцируемы, нужно число раз, и если $p(a) = q(a) = 0$, то

$$\lim_{x \rightarrow a} \frac{p(x)}{q(x)} = \lim_{x \rightarrow a} \frac{p'(x)}{q'(x)},$$

если этот предел существует.

Доказательство основано на линейном разложении функций $p(x)$ и $q(x)$ в ряд вблизи точки a :

$$\lim_{x \rightarrow a} \frac{p(x)}{q(x)} = \lim_{x \rightarrow a} \frac{p(a) + p'(a)(x-a)}{q(a) + q'(a)(x-a)} = \lim_{x \rightarrow a} \frac{p'(a)(x-a)}{q'(a)(x-a)} = \frac{p'(a)}{q'(a)}$$

Пример:

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{e^{ax} - e^{bx}}{x} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{ae^{ax} - be^{bx}}{1} = a - b$$

Дельта-функция

Дельта-функция $\delta(x)$, или функция Дирака, определяется условием:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)dx = f(0),$$

где $f(x)$ — произвольная функция, непрерывная в нуле.

Из определения следует, что дельта-функция равна 0 при всех x , кроме $x = 0$, где она имеет бесконечно большое значение, так что

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x)dx = 1.$$

Дельта-функция представляет собой производную от ступенчатой функции Хевисайда:

$$\delta(x) = \frac{d}{dx}H(x),$$

$$\text{где } H(x) = \begin{cases} 0 & \text{при } x < 0 \\ \frac{1}{2} & \text{при } x = 0 \\ 1 & \text{при } x > 0 \end{cases}$$

Свойства дельта-функции

1. $\delta(ax) = \frac{1}{a}\delta(x)$, $a > 0$
2. $\delta(-x) = \delta(x)$,
3. $f(x)\delta(x) = f(0)\delta(x)$,
4. $\delta(f(x)) = \sum_i \frac{1}{|f'(x_i)|}\delta(x - x_i)$, где x_i — корни уравнения $f(x) = 0$.

Интегральное представление дельта-функции

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega x} d\omega$$

Аппроксимации дельта-функции ($\delta(x, \alpha) \rightarrow \delta(x)$ при $\alpha \rightarrow 0$)

$$1. \delta(x) = \begin{cases} \alpha & \text{при } -\frac{1}{2\alpha} < x < \frac{1}{2\alpha} \\ 0 & \text{при остальных } x \end{cases}$$

$$2. \delta(x, \alpha) = \frac{1}{\pi} \frac{\alpha}{1 + \alpha^2 x^2}$$

$$3. \delta(x, \alpha) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha^2 x^2)$$

$$4. \delta(x, \alpha) = \frac{\alpha}{\pi} \frac{\sin(\alpha x)}{\alpha x}$$

Дифференциальные уравнения

Основные уравнения закона действующих масс в химической кинетике сводятся к дифференциальным уравнениям первого порядка вида

$$\frac{dx}{dt} = f(x, t),$$

где $x(t)$ — концентрация или давление, t — время, или к системам дифференциальных уравнений первого порядка

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x_1(t) \\ \dots \\ x_n(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_1(x_1, \dots, x_n, t) \\ \dots \\ f_n(x_1, \dots, x_n, t) \end{pmatrix}$$

Метод разделения переменных

Уравнение первого порядка $\frac{dx}{dt} = f(x)$ с начальным условием $x(0) = 0$ имеет

общее решение: $t = \int_0^x \frac{dx}{f(x)}$

Уравнение	Начальное условие	Решение
$\frac{dx}{dt} = -kx$	$x(0) = a$	$x(t) = ae^{-kt}$
$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$	$x(0) = 0$	$t(x) = \frac{1}{k} \ln \frac{a}{a-x}$ $x(t) = a(1 - e^{-kt})$
$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n, n \neq 1$	$x(0) = 0$	$t = \frac{1}{k(n-1)} \left(\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right)$
$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x), a \neq b$	$x(0) = 0$	$t = \frac{1}{k(a-b)} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$
$\frac{dx}{dt} = -kx + f(t)$	$x(0) = a$	$x(t) = e^{-kt} \left(a + \int_0^t f(t)e^{kt} dt \right)$

Матрицы и определители

Если $m \cdot n$ выражений расставлены в прямоугольной таблице из m строк и n столбцов

$$A = \|a_{ik}\| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & a_{m3} & a_{mn} \end{vmatrix},$$

то говорят о матрице размера $m \times n$. Выражения a_{ik} называют элементами матрицы. Матрица A размера $n \times n$ называется квадратной. Квадратная матрица порядка n называется:

- диагональной, если $a_{ik} = 0$ для всех $i \neq k$,
- единичной, если $a_{ik} = \delta_{ik} = \begin{cases} 0 & \text{при } i \neq k \\ 1 & \text{при } i = k \end{cases}$.

Элементы, стоящие на диагонали квадрата, выходящей из левого верхнего угла в правый нижний, называют главными диагональными элементами. Элементы, стоящие на диагонали, выходящей из правого верхнего угла в левый нижний, называют побочными элементами.

Каждой квадратной матрице порядка n можно однозначно поставить в соответствие действительное или комплексное число D , называемое определителем матрицы:

$$D = \det A = \det \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & a_{m3} & a_{mn} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & a_{m3} & a_{mn} \end{vmatrix} = \sum_n (-1)^{Z(\pi)} a_{1i_1} a_{2i_2} \dots a_{ni_n},$$

где π — подстановка чисел $1, 2, \dots, n$, а $Z(\pi)$ — число инверсий подстановки.

Минором M_{ik} элемента a_{ik} называют определитель порядка $n - 1$, получающийся из определителя D «вычеркиванием» i -й строки и k -го столбца. Под алгебраическим дополнением A_{ik} элемента a_{ik} понимают минор M_{ik} , домноженный на $(-1)^{i+k}$.

Свойства определителей

1. Перестановка строк может изменить лишь знак определителя. В общем случае

$$D(z_1, z_2, \dots, z_n) = (-1)^{Z(\pi)} D(z_{\pi(1)}, z_{\pi(2)}, \dots, z_{\pi(n)})$$

2. Общий для всех элементов строки множитель можно выносить за знак определителя

$$D(z_1, z_2, \dots, \alpha z_k, \dots, z_n) = \alpha D(z_1, z_2, \dots, z_k, \dots, z_n)$$

3. При сложении двух определителей, различающихся только одной строкой, соответствующие элементы этой строки складываются:

$$D(z_1, z_2, \dots, z_k, \dots, z_n) + D(z_1, z_2, \dots, z'_k, \dots, z_n) = D(z_1, z_2, \dots, z_k + z'_k, \dots, z_n)$$

4. Прибавление кратного k -й строки к i -й строке не изменяет значение определителя.

$$D(z_1, z_2, \dots, z_i, \dots, z_k, \dots, z_n) = D(z_1, z_2, \dots, z_i + \alpha z_k, \dots, z_k, \dots, z_n)$$

5. Определитель не изменяет своего значения при транспонировании (замене местами строк и столбцов)

Вычисление определителей

Определитель n -го порядка равен сумме произведений всех элементов какой-либо строки (или столбца) на соответствующие им алгебраические дополнения (теорема разложения):

$$D = \sum_{i=1}^n a_{ik} A_{ik} = \sum_{i=1}^n a_{ki} A_{ki}.$$

Определитель n -го порядка обычно рассчитывают последовательным сведением к определителям более низких порядков вплоть до 2-го или 3-го.

Значение определителя 2-го порядка вычисляется по мнемоническому правилу: произведение главных диагональных элементов минус произведение побочных диагональных элементов

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}.$$

Значение определителя 3-го порядка вычисляется по правилу Саррюса: приписать к определителю два правых столбца, не меняя их порядка, и составить сумму произведений элементов главной диагонали и элементов, параллельных ей, из которой затем вычесть сумму произведений элементов побочной диагонали и элементов, параллельных ей.

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix} =$$

$$= a_{11}a_{22}a_{33} + a_{12}a_{23}a_{31} + a_{13}a_{21}a_{32} - a_{13}a_{22}a_{31} - a_{11}a_{23}a_{32} - a_{12}a_{21}a_{33}.$$

Рангом матрицы, $\text{Rang}(A)$, называется максимальное число ее линейно независимых столбцов. Ранг произвольной матрицы равен максимальному порядку ее миноров, отличных от нуля. Если A — произвольная $m \times n$ матрица, то $\text{Rang}(A)$ не превышает меньшего из двух чисел m и n . Ранг матрицы не изменяется

- при перестановке ее строк и столбцов,
- если к одному из столбцов (строк) прибавить линейную комбинацию других столбцов (строк).

Сумма $A + B$ двух матриц одинакового размера есть матрица C того же размера с элементами $c_{ik} = a_{ik} + b_{ik}$ при всех i и k . Произведение матрицы $A = \|a_{ik}\|$ на число λ есть матрица $\lambda A = \|\lambda a_{ik}\|$, т. е. умножение матрицы на число происходит поэлементно.

Приложение V. Основные физико-химические формулы

Глава 1. Основы химической термодинамики

Уравнения состояния

1) $pV = nRT$ — уравнение идеального газа

2) $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$ — уравнение Ван-дер-Ваальса

$$3) p = \frac{RT}{V_m - b} \exp\left(-\frac{a}{RTV_m}\right) - \text{уравнение Дитеричи}$$

$$4) p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2} - \text{уравнение Бертло}$$

$$5) p = \frac{(1 - \gamma)RT(V_m + \beta) - \alpha}{V_m^2} - \text{уравнение Битти-Бриджмена}$$

$$6) p = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B_2}{V_m} + \frac{B_3}{V_m^2} + \dots\right) - \text{вириальное уравнение}$$

$$7) p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{0.5}V_m(V_m + b)}$$

$$8) p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)}$$

$$9) \text{ термические коэффициенты: } \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\beta V_0, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V_0, \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \gamma p$$

$$10) \text{ фактор сжимаемости } Z = pV_m/RT$$

Первый закон термодинамики

$$1) dU = \delta Q + \delta W + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$2) \Delta U = Q + W$$

$$3) W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ex}} dV$$

3а) $W = nRT \ln(V_2/V_1)$ для обратимого изотермического расширения идеального газа

3б) $W = \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$ для обратимого адиабатического расширения идеального газа

$$4) H = U + pV, \Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$$

$$5) C = \frac{\delta Q}{dT}, \bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1}$$

$$6) C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$6а) C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$6б) C_p = C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$6в) C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

7) Калорические коэффициенты:

$$l = \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_T = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T, h = \left(\frac{\delta Q}{\partial p}\right)_T, \chi = \left(\frac{\delta Q}{\partial V}\right)_p, \lambda = \left(\frac{\delta Q}{\partial p}\right)_V$$

$$8) \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$9) \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0, U_m = \int_0^T C_{V,m} dT + U_{0,m} \text{ для одного моля идеального газа}$$

$$10) \text{ Закон Гесса: } \Delta_r H = \Delta_f H(\text{прод}) - \Delta_f H(\text{реар})$$

$$10a) \Delta_r H \approx \Delta_r U \text{ для конденсированных фаз}$$

$$10б) \Delta_r H = \Delta_r U + \Delta_r(pV) = \Delta_r U + \Delta \nu RT \text{ для газофазных реакций}$$

$$11) \text{ Формула Кирхгофа: } \frac{d\Delta_r H}{dT} = \Delta C_p, \Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT$$

Второй закон термодинамики

$$1) \text{ Термодинамическое определение энтропии: } dS = \frac{\delta Q_{\text{обр}}}{T}.$$

$$2) \text{ Статистическое определение энтропии: } S = k \ln W.$$

$$3) \text{ Для идеального газа: } \Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \text{ при изотермическом расширении}$$

$$\Delta S = nC_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \text{ при нагревании при } p = \text{const}$$

$$\Delta S = nC_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \text{ при нагревании при } V = \text{const}$$

$$4) \text{ Энтропия фазовых переходов: } \Delta S = \frac{\Delta_{\text{ф.п}} H}{T_{\text{ф.п}}}$$

$$5) \text{ Смешение газов}$$

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = -(n_1 + n_2) R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

$$6) \text{ II закон: } dS \geq \frac{\delta Q}{T}, dS_{U,V,n} = d_e S + d_i S \geq 0 \text{ для изолированных систем.}$$

$$7) \text{ Основное уравнение термодинамики: } dU = T d_e S - p dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$8) \xi - \text{химическая переменная, } \xi = \frac{n_{0,i} - n_i}{\nu_i}, d\xi = dn_i / \nu_i$$

$$9) A = - \sum_i \mu_i \nu_i - \text{химическое сродство}$$

$$10) \text{ Соотношения Максвелла:}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \text{ (равенство вторых производных } F)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \text{ (равенство вторых производных } G)$$

$$11) \text{ Третий закон: } S(T \rightarrow 0) = 0, \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{T \rightarrow 0} = 0 \text{ (} x = V, p \text{).}$$

$$12) \text{ Термодинамические потенциалы:}$$

$$H = U + pV, dH = T dS + V dp + \sum_i \mu_i dn_i, \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,n} = V, \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,n} = T$$

$$F = U - TS, dF = -S dT - p dV + \sum_i \mu_i dn_i, \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,n} = -p, \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,n} = -S$$

$$G = H - TS, dG = V dp - S dT + \sum_i \mu_i dn_i, \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n} = V, \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} = -S$$

$$13a) C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,n} = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,n}$$

$$136) H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} = -T^2 \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_{p,n}$$

$$13b) F = G - pV = G - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n}$$

$$13r) U = G + TS - pV = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,n} - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n}$$

$$13д) \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} = \frac{(\partial^2 G / \partial T \partial p)_{n}}{(\partial G / \partial p)_{T,n}}$$

$$14) \left(\frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right)_V = -\frac{U}{T^2}, \left(\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{H}{T^2} - \text{уравнение Гиббса-Гельмгольца}$$

$$15) \text{ Для изотермических реакций: } \Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S, \Delta_r F = \Delta_r U - T \Delta_r S$$

$$16a) \Delta_r G \cong \Delta_r F \text{ для конденсированных фаз}$$

$$166) \Delta_r G = \Delta_r F + \Delta \nu RT \text{ для реакций с участием газовой фазы}$$

$$17a) \Phi^\circ = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T}, \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(0) - T \Delta_r \Phi^\circ$$

$$176) \Phi^{\circ'} = -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(298)}{T}, \Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) - T \Delta_r \Phi^{\circ'}$$

$$18) \text{ Термодинамические условия устойчивости}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,n} > 0, \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T,n} < 0, \left(\frac{\partial \mu}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} > 0$$

Глава 2. Приложения химической термодинамики

I. Растворы

$$1) \text{ Парциальные мольные величины: } \bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}}$$

$$2) \text{ Интегральное свойство: } Z = \sum_i \bar{Z}_i n_i$$

$$3a) \text{ Уравнение Гиббса-Дюгема:}$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T,n} dp - \sum_i n_i d\bar{Z}_i = 0$$

$$36) \text{ Уравнение Гиббса-Дюгема:}$$

$$-SdT + Vdp - \sum_i n_i d\mu_i = 0, \sum_i n_i d\mu_i = 0 \text{ при } p, T = \text{const}$$

$$4) \text{ Относительное интегральное свойство:}$$

$$\Delta Z = Z - (x_1 Z_1^\circ + x_2 Z_2^\circ) = x_1 \bar{\Delta Z}_1 + x_2 \bar{\Delta Z}_2$$

$$5a) \text{ Функция образования: } \Delta_f Z = Z - (1-x)Z_1^{\circ,\alpha} - xZ_2^{\circ,\beta}$$

$$56) \text{ Функция смешения: } \Delta_{\text{mix}} Z = \Delta_f Z = Z^\alpha - (1-x)Z_1^{\circ,\alpha} - xZ_2^{\circ,\alpha}$$

$$6) \text{ Химический потенциал:}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j}, \mu = G/n \text{ для индивидуального вещества.}$$

$$7) \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = -\bar{S}_i, \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \bar{V}_i$$

8а) Для идеального газа:

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{p_i}{p^\circ = 1} = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{p}{p^\circ = 1} + RT \ln x_i$$

8б) Для реального газа: $\mu_i(T, p) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i}{p^\circ = 1}$

9а) Для идеального конденсированного раствора:

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln x_i$$

9б) Для реального конденсированного раствора:

$$\mu_i^l(T, p, x) = \mu_i^{\circ, l}(T, p) + RT \ln a_i$$

10) Летучесть реального газа: $\ln f = \ln p + \frac{1}{RT} \int_0^p \left(V_m - \frac{RT}{p} \right) dp$

11) Закон Рауля (для растворителя):

$$p_i = p_i^s x_i, \text{ для бинарного раствора } \frac{p_i^s - p_i}{p_i^s} = 1 - x_1 = x_2$$

12) Закон Генри (для растворенного вещества): $p_2 = K_H x_2$

13) Функции образования идеального раствора:

$$\Delta_f G_m = RT [(1-x) \ln(1-x) + x \ln x]$$

$$\Delta_f S_m = - \left(\frac{\partial \Delta_f G_m}{\partial T} \right)_p = -R \{ (1-x) \ln(1-x) + x \ln x \}$$

$$\Delta_f H_m = -T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_f G_m}{T} \right) \right)_p = 0,$$

$$\Delta V_m = \left(\frac{\partial \Delta_f G_m}{\partial p} \right)_T = 0$$

14) Энергия Гиббса образования реального раствора:

$$\begin{aligned} \Delta_f G &= G - \{ (1-x) \mu_1^\circ + x \mu_2^\circ \} = \\ &= RT \{ (1-x) \ln(1-x) + x \ln x \} + RT \{ (1-x) \ln \gamma_1 + x \ln \gamma_2 \} \end{aligned}$$

15) Параметры стабильности:

$$\begin{aligned} G_{m,1}^{s \rightarrow l} &= G_{m,1}^l - G_{m,1}^s = \Delta_m H_1(T_{m,1}) - \Delta_m S_1(T_{m,1})(T_{m,1} - T) = \\ &= \Delta_m H_1(T_{m,1})(1 - T/T_{m,1}) \text{ для тверд.-жидк.} \end{aligned}$$

$$G_{m,1}^{g \rightarrow l} = G_{m,1}^l - G_{m,1}^g = RT \ln p_1^s = \Delta_v H_1^\circ - T \Delta_v S_1^\circ \text{ для жидк.-газ}$$

16) Связь между стандартными химическими потенциалами в разных системах нормировки: $\mu_B^*(T, p) = \mu_B^\circ(T, p) + RT \ln(\gamma_B^\infty)$, $\frac{\gamma_B}{\gamma_B^*} = \gamma_B^\infty$

17а) Избыточная энергия Гиббса раствора:

$$\begin{aligned} G^{\text{ex}} &= G - \{ (1-x) \mu_1^\circ + x \mu_2^\circ \} - RT \{ (1-x) \ln(1-x) + x \ln x \} = \\ &= RT \{ (1-x) \ln \gamma_1 + x \ln \gamma_2 \} \end{aligned}$$

17б) Полиномиальные модели:

$$G^{\text{ex}} = (1-x) \cdot x \cdot (g_0 + g_1 x + g_2 x^2 + \dots), \quad g_n = g_{n0} + g_{n1} T + g_{n2} T^{-2} + \dots,$$

$$\mu_A = G_m - x \left(\frac{\partial G_m}{\partial x} \right)_{p,T} =$$

$$= \mu_A^\circ + RT \ln(1-x) + x^2 (g_0 + g_1 (2x-1) + g_2 x (3x-2) + \dots)$$

$$\mu_B = G_m + (1-x) \left(\frac{\partial G_m}{\partial x} \right)_{p,T} =$$

$$= \mu_B^\circ + RT \ln x + (1-x)^2 (g_0 + 2g_1x + 3g_2x^2 + \dots)$$

Регулярные растворы:

$$g_{00} \neq 0, \ln \gamma_A = \frac{x^2 g_{00}}{RT}, \ln \gamma_B = \frac{(1-x)^2 g_{00}}{RT}$$

Атермальные растворы:

$$g_{01} \neq 0, \ln \gamma_A = \frac{x^2 g_{01}}{R}, \ln \gamma_B = \frac{(1-x)^2 g_{01}}{R}$$

17в) Модель Вильсона:

$$G^{\text{ex}} = -RT [(1-x) \ln (1-x + x\Lambda_{AB}) + x \ln (x + (1-x)\Lambda_{BA})]$$

$$\ln \gamma_A = -\ln (1-x + x\Lambda_{AB}) + x \left(\frac{\Lambda_{AB}}{1-x + x\Lambda_{AB}} - \frac{\Lambda_{BA}}{x + (1-x)\Lambda_{BA}} \right),$$

$$\ln \gamma_B = -\ln (x + (1-x)\Lambda_{BA}) - (1-x) \left(\frac{\Lambda_{AB}}{1-x + x\Lambda_{AB}} - \frac{\Lambda_{BA}}{x + (1-x)\Lambda_{BA}} \right),$$

$$\ln \gamma_A^\infty = 1 - \Lambda_{BA} - \ln \Lambda_{AB}, \ln \gamma_B^\infty = 1 - \Lambda_{AB} - \ln \Lambda_{BA}$$

17г) Модель NRTL:

$$G^{\text{ex}} = RT x_A x_B \left[\frac{\tau_{BA} G_{BA}}{x_A + G_{BA} x_B} + \frac{\tau_{AB} G_{AB}}{G_{AB} x_A + x_B} \right] =$$

$$= RT x (1-x) \left[\frac{\tau_{BA} G_{BA}}{1-x + G_{BA} x} + \frac{\tau_{AB} G_{AB}}{G_{AB} (1-x) + x} \right],$$

$$\ln \gamma_A = x^2 \left[\tau_{BA} \left(\frac{G_{BA}}{1-x + x G_{BA}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{AB} G_{AB}}{(x + (1-x) G_{AB})^2} \right) \right],$$

$$\ln \gamma_B = (1-x)^2 \left[\tau_{AB} \left(\frac{G_{AB}}{x + (1-x) G_{AB}} \right)^2 + \left(\frac{\tau_{BA} G_{BA}}{(1-x + x G_{BA})^2} \right) \right],$$

$$\ln \gamma_A^\infty = \tau_{BA} + \tau_{AB} G_{AB}, \ln \gamma_B^\infty = \tau_{AB} + \tau_{BA} G_{BA}.$$

18) Термодинамические условия устойчивости раствора:

$$\sum_{i=1}^{K-1} \sum_{j=1}^{K-1} \frac{\partial^2 G}{\partial x_i \partial x_j} dx_i dx_j \geq 0, \text{ для бинарного } \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_i^2} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} > 0$$

19) Понижение температуры замерзания:

$$\Delta T_m = \frac{RT_m^2 x_2}{\Delta_m H} = \frac{RT_m^2 M_1 m_2}{\Delta_m H} = K_K m_2$$

20) Повышение температуры кипения: $\Delta T_v = \frac{RT_v^2 x_2}{\Delta_v H} = \frac{RT_v^2 M_1 m_2}{\Delta_v H} = K_\Sigma m_2$

21) Осмотическое давление: $\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln a_1 = \frac{RT}{V_1} x_2, \pi = cRT.$

II. Гетерогенные равновесия

$$1а) C = 2 + K - \Phi + m - m^*$$

1б) $C = 2 + K - \Phi$ (C — число степеней свободы, K — число компонентов, Φ — число фаз, m — число силовых контактов системы с окружением, n — число дополнительных условий связи)

2а) Общее и частное условия равновесия в гомогенной системе: $\delta G_{p,T,n} = 0$, $\Sigma_j \mu_j \nu_j = 0$, $\mu_j = \Sigma_i \alpha_{ij} \mu_i$

2б) Общее и частное условия равновесия в гетерогенной системе: $\delta G_{p,T,n} \geq 0$, $\mu_i' \geq \mu_i''$

$$3а) \text{ Уравнение Клапейрона: } \frac{dp}{dT} = \frac{S_m'' - S_m'}{V_m'' - V_m'} = \frac{\Delta_{\Phi, \Pi} H_m}{T \Delta_{\Phi, \Pi} V_m}$$

3б) Уравнение Клапейрона–Клаузиуса: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\Phi, \Pi} H}{RT^2}$ (для переходов в газовую фазу).

$$\text{Следствие: } p_2 = p_1 \exp \left[\frac{\Delta_{\Phi, \Pi} H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

$$4) \text{ Уравнение Антуана: } \ln p = A - \frac{B}{C - T}$$

$$5) \text{ Уравнение Пойнтинга: } \left(\frac{\partial \ln p_i^s}{\partial p} \right)_T = \frac{\Delta V_{m,i}}{RT}$$

6) Энтальпия фазового перехода как функция температуры:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_{\text{фаз.равн}} = \Delta C_p + \left(\Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p \right) \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{фаз.равн}}$$

7) Уравнения Эренфеста (фазовые переходы второго рода):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta C_{p, \Phi, \Pi}}{T_{\Phi, \Pi} \Delta(\alpha V)}, \quad \frac{dp}{dT} = - \frac{\Delta(\alpha V)}{\Delta(\beta V)}$$

$$8) \text{ Уравнение Млодзиевского: } r = \frac{\Delta_m H}{8RT_m^2} \sqrt{\frac{K}{K+1}}$$

9а) Обобщенное уравнение фазовых равновесий Ван-дер-Ваальса:

$$\begin{aligned} & \left(V'' - V' - (x'' - x') \left(\frac{\partial V'}{\partial x'} \right)_{p,T} \right) dp + \left(S'' - S' - (x'' - x) \left(\frac{\partial S'}{\partial x'} \right)_{p,T} \right) dT = \\ & = (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x'^2} \right)_{p,T} dx \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 9б) \quad & (\overline{V}_1' - \overline{V}_1'') dp - (\overline{S}_1' - \overline{S}_1'') dT = \left(\frac{\partial \mu_1''}{\partial x''} \right)_{p,T} dx'' - \left(\frac{\partial \mu_1'}{\partial x'} \right)_{p,T} dx' = \\ & = x' \left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x'^2} \right)_{p,T} dx' - x'' \left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x''^2} \right)_{p,T} dx'' \end{aligned}$$

$$10а) \text{ Первый закон Коновалова: } x'' > x', \left(\frac{\partial p}{\partial x'} \right)_T > 0, x'' < x', \left(\frac{\partial p}{\partial x'} \right)_T < 0$$

$$10б) \text{ Второй закон Коновалова: } x'' = x', \text{ то } \left(\frac{\partial p}{\partial x'} \right)_T = 0$$

$$10в) \text{ Третий закон Коновалова: } \frac{dx'}{dx''} > 0 \text{ при } T = \text{const или } p = \text{const}$$

$$11) \text{ Уравнение Шредера: } \left(\frac{\partial \ln x}{\partial T} \right)_{p, \text{насыщ}} = \frac{\Delta_m H_B}{RT^2}, \ln x = \frac{\Delta_m H_B (T_m - T)}{RT_m T}$$

$$12) \text{ Уравнение Планка–Ван Лаара: } \left(\frac{\partial \ln x}{\partial p} \right)_{T, \text{насыщ}} = - \frac{\Delta_m V_B}{RT}$$

13) Коэффициент однократного (идеального) разделения:

$$\alpha_{id} = \frac{p_B^s}{p_A^s}, \quad \alpha = \frac{\gamma_B p_B^s}{\gamma_A p_A^s}, \quad \alpha = \frac{p_B^s}{p_A^s} \gamma_B^\infty$$

III. Химические (гомогенные) равновесия $aA + bB = cC + dD$. Равновесия в силовых полях

$$1) \text{ Условие равновесия: } \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p, T} = \nu_j \mu_j = \Delta_r G = 0$$

2) Константы равновесия:

$$K_a = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}, \quad K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}, \quad K_c = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b}, \quad K_x = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b}$$

3) Изотерма химической реакции:

$$\Delta_r G = RT \left(\ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} - \ln K_p \right) = \Delta_r G^\circ + RT \left(\ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \right)$$

4) Стандартная энергия Гиббса реакции:

$$\Delta_r G^\circ = (c\mu_C^\circ + d\mu_D^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ), \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p.$$

$$5) \text{ Изобара химической реакции: } \left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{RT^2}.$$

$$6) \text{ Изохора химической реакции: } \left(\frac{\partial \ln K_c}{\partial T} \right)_V = \frac{\Delta U}{RT^2}.$$

$$7) \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta_r V}{RT}, \quad \ln K_x(p) = \ln K_x(p^\circ) - \frac{\Delta_r V}{RT} (p - p^\circ)$$

$$8) \text{ Для идеальных газов: } K_p = K_c (RT)^{\Delta n} = K_x p^{\Delta n}$$

$$9) \text{ Уравнение Томсона: } \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\sigma M}{\rho RT} \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

$$10) \text{ Уравнение Лапласа: } p' = p'' + \frac{2\sigma}{r}$$

$$11a) \text{ Адсорбция: } \Gamma_i = \frac{n_i^{(s)}}{s}, \quad \Gamma_{i1} = \frac{1}{s} \left\{ n_i - V c_i^\alpha - (n_1 - V c_1^\alpha) \left(\frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta} \right) \right\}$$

$$11b) a = V_a c_a = s\tau \cdot c_a = \theta a_m, \quad \alpha = a/s = \tau c_a = \theta \alpha_{a,m}$$

$$12) \text{ Адсорбционное уравнение Гиббса: } d\sigma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

$$13) \Gamma_2^1 = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_2} \right)_T \cong - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_2} \right)_T, \quad \Gamma_2^1 = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln p_2} \right)_T$$

$$14) \text{ Изотерма адсорбции Ленгмюра: } a = a_m \frac{K_L p}{1 + K_L p} = \theta a_m, \quad a = a_m \frac{K_L^* c}{1 + K_L^* c},$$

$$15) \text{ Уравнение Фрейндлиха: } a = x/m = k c^n$$

$$16) \text{ Уравнение БЭТ: } a = a_m \frac{K_L p}{\left(1 - \frac{p}{p^s} \right) \left(1 + (K_L p^s - 1) \frac{p}{p^s} \right)}$$

- 17) Уравнение Арановича: $a = a_m \frac{C \frac{p}{p_s}}{\left(1 - \frac{p}{p_s}\right)^{1/2} \left(1 + C \frac{p}{p_s}\right)}$
- 18) Уравнение изостеры адсорбции:
 $\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_\theta = -\frac{\Delta_{\text{адс}} H^\circ}{RT^2}, \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{адс}} H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$
- 19) Эффект Мейснера: $p(H) - p(H=0) = \frac{H^2}{8\pi}$
- 20) Фазовый переход нормальной фазы в сверхпроводящую:
 $p = \text{const}, \Delta S_m^{(n \rightarrow s)} = \frac{\Delta V_m^{(n \rightarrow s)} H_c}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_p,$
 $T = \text{const}, \Delta V_m^{(n \rightarrow s)} = -\frac{\Delta V_m^{(n \rightarrow s)} H_c}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial p}\right)_T$
- 21) Формула Рутгерса: $\Delta C_{p,m}^{(n \rightarrow s)} = \frac{T_c V_m^{(s)}}{4\pi} \left(\frac{\partial H_c}{\partial T}\right)_{p,H=0}^2$

Глава 3. Электрохимия

- 1) Закон разведения Оствальда для слабых бинарных электролитов:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \frac{1}{V}$$

- 2) Активность иона: $a_m = \gamma_m m$ (также $a_c = \gamma_c c$; $a_x = \gamma_x x$)

- 3) Средняя ионная активность: $a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu}$

- 4) Средний ионный коэффициент активности: $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu}$

- 5) Средняя ионная моляльность: $m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu} = m (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}$

- 6) Активность электролита: $a = (a_{\pm})^\nu = (\gamma_{\pm} m_{\pm})^\nu = \gamma_{\pm}^\nu m^\nu (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})$

- 7) Ионная сила: $I = 0,5 \sum_i m_i z_i^2$ (также $I_c = 0,5 \sum_i c_i z_i^2$)

- 8) Радиус ионной атмосферы (дебаевская длина): $r_D = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 RT}{2F^2 \rho I}\right)^{1/2}$

- 9а) Первое приближение (предельный закон) Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I}, \lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}, A = \frac{(2\pi \rho N_A)^{1/2}}{\ln 10} \left(\frac{e^2}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon k T}\right)^{3/2}$$

- 9б) Второе приближение Дебая-Хюккеля: $\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}}$

- 9в) Уравнение Гюнтельберга: $\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$

- 9г) Третье приближение Дебая-Хюккеля: $\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}} + C I$

- 9д) Уравнение Дэвиса: $\lg \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 I\right)$

- 10) Уравнение Харнеда и Оуэна: $\lg \gamma_{\pm} = -\frac{|z_+ z_-| A \sqrt{I}}{1 + a B \sqrt{I}} + C I + D I^2$

11) Электропроводность:

$$K = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} = \kappa \frac{S}{l}, \quad \kappa - \text{удельная электропроводность}$$

12) Молярная (эквивалентная) электропроводность: $\lambda = \frac{\kappa}{c} = \kappa \cdot V$

13) Закон Кольрауша для сильных электролитов: $\lambda = \lambda^0 - A\sqrt{c}$

14) Закон Кольрауша о независимой миграции ионов: $\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0$

15) Уравнение Дебая–Хюккеля–Онсагера: $\lambda = \lambda^0 - (A + B\lambda^0)\sqrt{c}$

16) Уравнение Аррениуса для слабых электролитов: $\frac{\lambda}{\lambda^0} = \alpha$

17) Число переноса: $t_i = \frac{I_i}{\sum I_i} = \frac{c_i \lambda_i}{\sum c_i \lambda_i}$

18а) Закон Стокса: $\lambda^0 = \frac{|z| e F}{6\pi\eta r}$

18б) Правило Вальдена–Писаржевского: $\lambda^0 \eta = \frac{|z| e F}{6\pi r} = \text{const}$

19) Формула Нернста: $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$

При 25 °C $E = E^\circ + \frac{0,0257}{n} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E^\circ + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$

20) Уравнение Планка–Гендерсона: $E_d = \frac{RT}{F} \frac{\lambda_+ - \lambda_-}{\lambda_+ + \lambda_-} \ln \frac{a_2}{a_1}$

21) $\Delta G = -nFE$, $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$

22) $K = \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right)$

23) $\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

24) $\Delta H = -nFE + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$

Глава 4. Статистическая термодинамика

1) Функции распределения:

а) микроканонический ансамбль: $\rho(p, q) = \frac{1}{g(E)} \delta[E - H(p, q)]$

б) канонический ансамбль: $\rho(p, q) = \text{const} \cdot \exp\left[-\frac{H(p, q)}{kT}\right]$

2) Распределение Больцмана: $\frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}$

3) Распределение Максвелла: $\rho(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left[-\frac{mv^2}{2kT}\right]$

Средняя скорость: $\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2}$

4) Сумма по состояниям:

$$Z(T, V, N) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp\left[-\frac{H(p, q)}{kT}\right] dp dq$$

$$\text{Средняя энергия: } \langle E \rangle = \sum_i E_i \frac{N_i}{N} = \frac{\sum_i E_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}{\sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)}$$

5) Термодинамические функции в микроканоническом ансамбле:

$$S(E) = k \ln \Gamma(E) = k \ln g(E)$$

6) Связь суммы по состояниям с термодинамическими функциями:

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 2kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Z}{\partial T^2} \right)_V$$

$$F - U_0 = -kT \ln Z$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = k \ln Z + kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V = k \ln Z + \frac{U - U_0}{T}$$

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T$$

7) Молекулярные суммы по состояниям:

а) поступательная: $Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} V$

б) вращательная: $Q_{\text{вр}} = \frac{T}{T_{\text{вращ}}} = \frac{kT}{hcB}$ (для линейных гетероядерных молекул)

в) колебательная: $Q_{\text{кол}} = \prod_i \left(1 - \exp\left[-\frac{hc\omega_i}{kT}\right] \right)^{-1}$

8) Теорема о распределении по степеням свободы:

если $Q = \text{const} \cdot T^\alpha$, то $U = \alpha RT$, $C_V = \alpha R$.

9) Константа равновесия для идеальных газов:

$$K_p = \frac{\prod_j \left(\frac{p_j}{p^\circ} \right)^{\nu_j}}{\prod_i \left(\frac{p_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i}} = \frac{\prod_j \left(\frac{Q_j}{N_A V} \right)^{\nu_j}}{\prod_i \left(\frac{Q_i}{N_A V} \right)^{\nu_i}} \left(\frac{RT}{p^\circ} \right)^{\Delta \nu} \exp\left(-\frac{\Delta U_0^\circ}{RT}\right)$$

10) Конфигурационный интеграл: $Z_{\text{конф}} = \int \exp\left[-\frac{v(q_1, \dots, q_N)}{kT}\right] d^{3N} q$

11) Термическое уравнение состояния: $p = kT \left(\frac{\partial \ln Z_{\text{конф}}}{\partial V} \right)_T$

12) Второй вириальный коэффициент: $B_2 = 2\pi N_A \int_0^\infty r^2 \left[1 - \exp\left(-\frac{u(r)}{kT}\right) \right] dr$

Глава 5. Химическая кинетика**I. Формальная кинетика**

1) Определение скорости:

$$\text{в объеме: } r = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt}$$

$$\text{на поверхности: } r = \frac{1}{S} \frac{dN}{dt}$$

2) Закон действующих масс: $r = kc_{A_1}^{\nu_1} \dots c_{A_n}^{\nu_n}$ 3) Реакции 1-го порядка: $A \rightarrow P$:

$$[A] = [A]_0 \exp(-kt)$$

$$[P] = [A]_0 \cdot [1 - \exp(-kt)]$$

$$\text{или } kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]}, \quad \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \quad \langle t \rangle = \frac{1}{k}$$

4) Реакции 2-го порядка:

$$\text{а) } 2A \rightarrow \text{продукты: } kt = \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}, \quad \tau_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

$$\text{б) } A + B \rightarrow \text{продукты: } kt = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \ln \left[\frac{[A] \cdot [B]_0}{[A]_0 \cdot [B]} \right]$$

$$\text{или } \ln \frac{[A]}{[B]} = \ln \frac{[A]_0}{[B]_0} + ([A]_0 - [B]_0) kt$$

5) Реакции n -го порядка: $nA \rightarrow \text{продукты}$

$$kt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} \right), \quad \tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{kn(n-1)[A]_0^{n-1}}$$

6) Определение порядка реакции: $x = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\ln([A]_2/[A]_1)}$ 7) Правило Вант-Гоффа: $\frac{r(T_2)}{r(T_1)} = \gamma^{\frac{(T_2-T_1)}{10}}$ 8) Уравнение Аррениуса: $k(T) = A \exp \left[-\frac{E_A}{RT} \right]$, $\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$

$$9) E_A = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \frac{k_2}{k_1}, \quad E_{\text{оп}} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

10) Связь энтальпии с энергиями активации:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^n E_i - \sum_{i=1}^n E_{-i}$$

11) Обратимые реакции первого порядка $A \rightleftharpoons B$:

$$[A] - [A]_{\infty} = ([A]_0 - [A]_{\infty}) \exp [-(k_1 + k_{-1})t]$$

12) Связь наблюдаемой скорости обратимой реакции с химическим средством: $r = r_1 \left(1 - \exp \left[-\frac{A}{RT} \right] \right)$

- 13) Параллельные реакции первого порядка:
- $A \rightarrow B, A \rightarrow D$

$$[A] = [A]_0 \exp [-(k_1 + k_2)t],$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2} [A]_0 (1 - \exp [-(k_1 + k_2)t])$$

$$\frac{[B]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}$$

- 14) Последовательные реакции первого порядка:
- $A \rightarrow B \rightarrow D$

$$[B] = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)], \quad t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}$$

$$\text{Переходное равновесие: } \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2 - k_1}$$

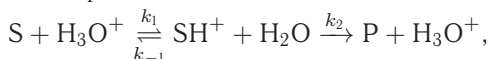
$$\text{Вековое равновесие: } \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1}$$

- 15) Характеристики катализатора:

$$\text{TOF} = \frac{1}{t} \frac{N(\text{субстр.})}{N(\text{кат.})}$$

$$\text{TON} = \text{TOF} \cdot t$$

- 16) Специфический кислотный катализ:



$$k = \frac{k_2 K_b h_0}{1 + K_b h_0}$$

$$\text{Кислотность среды: } h_0 = \frac{\gamma_S}{\gamma_{SH^+}} \frac{a_{H_3O^+}}{a_{H_2O}}$$

$$\text{Функция кислотности Гаммета: } H_0 = -\lg h_0$$

Экспериментальное определение функции кислотности:

$$H_0 = pK_a(SH^+) + \lg \frac{[S]}{[SH^+]}$$

- 17) Корреляционные соотношения Брёнстеда:

$$k_{HA} = \text{const} \cdot K_a^\alpha$$

$$k_B = \text{const} \cdot K_b^\beta$$

- 18) Ферментативный катализ:
- $E + S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES \xrightarrow{k_2} E + P$

Уравнение Михаэлиса–Ментен:

$$r = \frac{r_{\max} [S]}{K_M + [S]}, \quad r_{\max} = k_2 [E]_0, \quad K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_{\max}} + \frac{K_M}{r_{\max}} \cdot \frac{1}{[S]}, \quad r = r_{\max} - K_M \cdot \frac{r}{[S]}$$

- 19) Конкурентное ингибирование:
- $K_{M_{\text{eff}}} = K_M \left(1 + \frac{[I]_0}{K_I}\right)$

$$\text{Бесконкурентное ингибирование: } K_{M_{\text{eff}}} = \frac{K_M}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}, \quad r_{\max, \text{eff}} = \frac{r_{\max}}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}$$

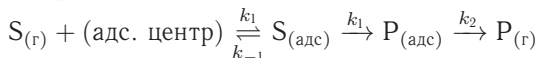
$$\text{Неконкурентное ингибирование: } r_{\max, \text{eff}} = \frac{r_{\max}}{1 + \frac{[I]_0}{K_I}}$$

Субстратное ингибирование:
$$r = \frac{r_{\max} [S]}{K_M + [S] + \frac{[S]^2}{K_S}}$$

20) Химическая реакция с диффузией:

$$k_{\text{оп}} = \frac{k_r k_d}{k_r + k_d}$$

21) Гетерогенный катализ:



Закон действующих масс для реакции на поверхности:

$$r = k_1 \theta_{S_1}^{\nu_1} \dots \theta_0^{\Delta n}$$

$$r = \frac{k_1 K_{L,SPS}}{1 + K_{L,SPS} + K_{L,PP}}$$

22) Эффективная константа диффузии (уравнение Смолуховского):

$$k_d = 4\pi (r_B + r_A) (D_B + D_A),$$

$$k_d = \frac{2k_B T}{3\eta} \frac{(r_A + r_B)^2}{r_A r_B}$$

23) Смешанная эффективная константа ($k_{r,d}$):

$$\frac{1}{k_{r,d}} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_d}$$

24) Уравнение Ерофеева:

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$$

25) Уравнение Праута–Томпкинса:

$$\ln \frac{\alpha}{1-\alpha} = kt + \text{const.}$$

26) Уравнение «сокращающейся сферы» Грея–Веддингтона:

$$\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\} = kt$$

27) Квантовый выход фотохимической реакции: $\varphi = \frac{N(\text{молекул})}{N(h\nu)}$.

28) Закон Ламберта–Бера: $I = I_0 (1 - e^{-kcl})$

29) Скорость фотохимической реакции: $r = \text{const} \cdot I_0 (1 - e^{-kcl}) \approx \text{const} \cdot I_0$

II. Теории химической кинетики

1) Теория активных столкновений:

$$k = \int_0^{\infty} V \sigma_r(V) \rho(V) dV$$

Уравнение Траутца–Льюиса:

$$k = \pi (r_A + r_B)^2 \left[\frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right]^{1/2} \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

Опытная (аррениусовская) энергия активации:

$$E_A = E_a + \frac{RT}{2}$$

2) Число столкновений:

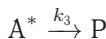
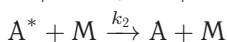
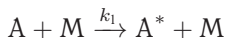
$$а) Z_{AB} = \pi(r_A + r_B)^2 \left\{ \frac{8RT}{\pi} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right) \right\}^{1/2} n_A n_B$$

$$б) Z_{AA} = 8r_A^2 \left(\frac{\pi RT}{M_A} \right)^{1/2} n_A^2$$

Уравнение Траутца–Льюиса со стерическим множителем:

$$k(T) = P N_A z_0 \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

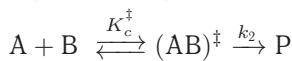
3) Схема Линдемана для мономолекулярных реакций:



$$\text{Константа скорости: } k_1 = \frac{k_1 k_3 [M]}{k_2 [M] + k_3}$$

$$\text{Модификация Хиншельвуда: } k_1 = z_0 N_A \frac{\left(\frac{E_a}{RT} \right)^f}{f!} \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$$

4) Теория активированного комплекса:



$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot K_c^\ddagger$$

$$\text{Статистический подход: } k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{\left(\frac{Q^\ddagger}{N_A V} \right)}{\prod_i \left(\frac{Q_{i, \text{pear}}}{N_A V} \right)} \exp \left(-\frac{E_0^\ddagger}{RT} \right)$$

$$\text{Кинетический изотопный эффект: } \frac{k_H}{k_D} = \frac{Q_{\text{RHX}}^\ddagger}{Q_{\text{RDX}}^\ddagger} \frac{Q_{\text{RD}}}{Q_{\text{RH}}} \exp \left(\frac{E_{0,D}^\ddagger - E_{0,H}^\ddagger}{RT} \right)$$

$$\text{Термодинамический подход: } k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp \left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right)$$

а) Мономолекулярные реакции в газовой фазе:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta G^{\circ\ddagger}}{RT} \right) = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp \left(\frac{\Delta S^{\circ\ddagger}}{R} \right) \cdot \exp \left(-\frac{\Delta H^{\circ\ddagger}}{RT} \right)$$

$$E_{\text{оп}} = \Delta H^{\circ\ddagger} + RT$$

б) Бимолекулярные реакции в газовой фазе:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^\circ} \cdot \exp \left(-\frac{\Delta G_p^{\circ\ddagger}}{RT} \right) =$$

$$= \frac{k_B T}{h} \cdot \frac{RT}{p^\circ} \cdot \exp \left(\frac{\Delta S_p^{\circ\ddagger}}{R} \right) \cdot \exp \left(-\frac{\Delta H^{\circ\ddagger}}{RT} \right)$$

$$E_{\text{оп}} = \Delta H^{\circ\ddagger} + 2RT$$

в) реакции в растворе:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} K_c^\ddagger = \frac{k_B T}{h} \frac{\prod_i \gamma_{\text{реак},i}}{\gamma^\ddagger} \exp\left(-\frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT}\right)$$

Активность катализаторов:

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} \sim \exp\left(\frac{\Delta S_{\text{кат}}^{\circ\ddagger} - \Delta S_{\text{некат}}^{\circ\ddagger}}{R}\right) \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{некат}}^{\circ\ddagger} - \Delta H_{\text{кат}}^{\circ\ddagger}}{RT}\right)$$

5) Химическая динамика.

Исходный волновой пакет: $\Psi(x, 0) = \sum_n c_n \Psi_n(x)$

Движущийся волновой пакет: $\Psi(x, t) = \sum_n c_n \exp(-iE_n t) \Psi_n(x)$

Глава 6. Элементы неравновесной термодинамики

1) Локальная функция диссипации: $\Psi = \frac{1}{V} \frac{\delta_i Q}{dt}$

Локальная скорость возникновения энтропии: $\sigma = \frac{1}{V} \frac{d_i S}{dt}$

2) Соотношение Де Донде: $\Psi = \sum_i J_i Y_i$, $\sigma = \sum_i J_i Y_i / T$

3) Линейная связь потоков с силами: $J_i = \sum_k L_{ik} Y_k$

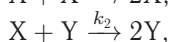
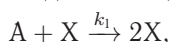
4) Соотношение взаимности Онсагера: $L_{ik} = L_{ki}$

5) Неравенство Де Донде для химической реакции:

$$\delta_i Q = A d\xi \geq 0, \quad - \sum_i \mu_i \nu_i = A$$

6) Логистическое отображение: $x_{n+1} = r x_n (1 - x_n)$

7) Модель «хищник-жертва»:



Приложение VI. Литература

1. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике. — М.: Наука, 1986.
2. Зельдович Я.Б., Мишкис А.Д. Элементы прикладной математики. — М.: Наука, 1972.
3. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике (для научных работников и инженеров). — М.: Наука, 1974.
4. Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 9-е / Под ред. Равделя А.А., Пономаревой А.М. — СПб.: Специальная Литература, 1998.
5. Мишкис А.Д. Лекции по высшей математике. — М.: Наука, 1967.
6. Термодинамика. Основные понятия. Терминология. Буквенные обозначения величин. — М.: Наука, 1984.
7. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry / Pr. by I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay and K. Kuchitsu. — IUPAC, Physical Chemistry Division, Commission on physicochemical symbols, terminology and units. — Blackwell Science, 1993.

Приложение VII. Интернет-ресурсы

Программные комплексы и базы термодинамических данных

ИВТАНТЕРМО <http://www.ihed.ras.ru>

Электронная версия справочника «Термические константы веществ» разработана на базе справочного издания (Термические константы веществ: Вып. 1–10 / Отв. ред. В.П. Глушко. — М.: ВИНТИ, 1965–1982; Thermal Constants of Substances: Vol. 1–8 / Ed. V.S. Yungman. — N. Y.: Wiley, 1999). В настоящее время база данных содержит сведения о свойствах около 3200 веществ. Для учебных целей можно использовать ограниченную выборку (около 300) соединений из базы данных Ивтантермо, размещенную на сайте химического факультета МГУ <http://www.chem/msu.su/rus/handbook/ivtan/>.

FASTSAGE <http://www.crct.polymtl.ca/fact/fact/htm>

Программный комплекс предоставляет свободный доступ к информации о термодинамических свойствах индивидуальных веществ, химических реакций и возможностям расчета равновесного состава термодинамических систем.

HSC <http://www.outotec.com/>

Программное обеспечение комплекса HSC позволяет рассчитывать термодинамические функции заданной химической реакции и равновесный состав при заданных температуре и давлении, а также строить диаграммы фазовых состояний системы, в том числе диаграммы Пурбэ.

MALT <http://www.kagaku.com/halt>

MALT2 (Materials-oriented Little Thermodynamic Database for Personal Computers) — база данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ с программами расчета равновесного состава для решения задач материаловедения.

MEDUSA <http://www.kemi.kth.se/medusa/>

Программный комплекс для расчетов равновесий в растворах. База данных HYDRA включает сведения о $\lg K$ при 25 °C.

MTDATA <http://www.npl.co.uk/mtdata/>

MTDATA — программный комплекс для расчета фазовых равновесий в многокомпонентных многофазных системах. Ориентирован на решение задач металлургии, химии, материаловедения и геохимии.

NIST <http://nist.gov>

На сайте <http://webbook.nist.gov> представлены сведения о термодинамических свойствах почти 6000 органических и неорганических веществ и более 9000 реакций, собранных в NIST в рамках программы Standard Reference Data (SRD).

OLI Systems www.olisystems.com/

Программный комплекс OLI предназначен для анализа равновесий в многокомпонентных водно-органических системах в диапазоне температур от –50 до 300 °C при давлении до 1500 бар. База данных OLI содержит термодинамические свойства индивидуальных веществ (в том числе более 3000 органических соединений), а также свойства их водных растворов.

PANDAT www.computherm.com

В число разработок компании CompuTherm LLC входят Pandat (программный комплекс для расчетов фазовых диаграмм и термодинамических характеристик многокомпонентных сплавов) и PanEngine (вычислительное ядро Pandat, до-

ступное в виде динамически компонуемой библиотеки (DLL), которое может быть использовано в других приложениях).

PIRIKA www.pirika.com/

Программный комплекс для оценки свойств органических веществ: температуры кипения, давления пара, плотности, растворимости, теплоемкости, вязкости, стандартных термодинамических функций образования и др.

SGTE www.sgte.com

SGTE — это консорциум научных центров, разрабатывающий термодинамические базы данных для решения прикладных задач в области неорганического материаловедения и металлургии.

THERMOCALC <http://www.thermocalc.com>

Thermo-Calc — программный комплекс, предназначенный для термодинамических расчетов и построения фазовых диаграмм.

Программные комплексы и базы кинетических данных

CKS

http://www.almaden.ibm.com/st/computational_science/ck/?cks

Chemical Kinetic Simulator — программа для численного решения прямой задачи химической кинетики. Позволяет моделировать простые и сложные реакции в газовой фазе, растворе или твердой фазе. Входная информация: механизм, константы скорости (значения или параметры уравнения Аррениуса), условия реакции и время. Выходная информация: зависимость параметров системы от времени.

IUPAC <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>

Константы скорости элементарных реакций в земной атмосфере. Вся информация рекомендована подкомитетом ИЮПАК по кинетическим данным.

KIDA <http://kida.obs.u-bordeaux1.fr/>

Астрохимическая база данных (Kinetic Database for Astrochemistry) содержит кинетическую информацию о реакциях, протекающих в межзвездной среде или в атмосферах планет. Охватывает > 6000 реакций, > 650 частиц (атомов, молекул, ионов).

MACiE <http://www.ebi.ac.uk/thornton-srv/databases/MACiE/>

База данных содержит 260 надежно установленных механизмов ферментативных реакций.

NIST Chemical Kinetics Database

<http://kinetics.nist.gov/kinetics/>

База данных (свободного доступа) включает практически все известные до 2000 г. результаты по кинетике химических реакций в газовой фазе, содержит также библиографические данные. Снабжена гибкой системой поиска — по реагенту, продукту или по их комбинации. Содержит данные о 38 000 реакций и 11 700 пар «реагент–продукт» из более чем 12 000 статей. Основная информация: порядок реакции, зависимость константы скорости от температуры, энергии активации.

SABIO-RK <http://sabiork.h-its.org>

База данных содержит информацию о биохимических реакциях, их кинетических уравнениях и параметрах с указанием условий эксперимента, при которых эти параметры получены.

ОТВЕТЫ

§ 1

1-1. Изотермическое расширение идеального газа — обратимое и против постоянного внешнего давления.

1-2. Переходы в сверхпроводящее и сверхтекучее состояния.

1-3. Например, различные кристаллографические модификации оксидов циркония, гафния, урана и т. п.

1-4. Например, стекло, аморфные сплавы с эффектом памяти формы и т. п.

1-5. Не является. Для решения используйте признаки полного дифференциала.

1-6. Не является. Для решения используйте признаки полного дифференциала.

§ 2

2-1. $T_c = 492,6$ (495) К, $V_c = 0,350$ (0,353) $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, $p_c = 32,25$ (32,9) бар.

2-2. $T_c = 535,6$ (538 ± 2) К, $V_c = 0,422$ (0,390) $\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, $p_c = 29,97$ ($30,3 \pm 0,4$) бар

2-3. $T_b = 324,42$ ($327,0 \pm 0,3$ К), $p^s(298) = 0,400$ (0,359) бар, $p^s(323) = 0,998$ (0,889) бар

2-4. $T_b = 359,3$ ($363,0 \pm 1,0$) К; $\Delta_v H = 33,7$ ($34,8 \pm 1,5$) кДж $\cdot \text{моль}^{-1}$.

2-5. $Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RT^{1,5}(V_m + b)}$.

2-6. 10 кг.

2-7. а) $1,07 \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot \text{л}^{-1}$; б) 18,2 млн $^{-1}$.

2-8. Указание: см. Пример 2-1.

2-9. $Z = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \frac{1}{V} + \left(\frac{b}{V}\right)^2 + \left(\frac{b}{V}\right)^3 + \dots$

2-10. $B'_2 = \frac{B_2}{RT}$, $B'_3 = \frac{B_3 - B_2^2}{(RT)^2}$

2-11. а) $p_c = a/(27b^2)$, $V_c = 3b$, $T_c = 8a/(27Rb)$; б) $p_c = [2aR/(3b^3)]^{1/2}/12$, $V_c = 3b$, $T_c = [8a/(27bR)]^{1/2}$.

2-12. $p_c = B^3/(27C^2)$, $V_c = 3C/B$, $T_c = B^2/(3RC)$; $p_c V_c/(RT_c) = 1/3$.

2-13. $Z = 0,88$, $V_m = 1,2$ л $\cdot \text{моль}^{-1}$.

2-14. 140,4 атм.

2-15. а) $V_m = 0,1351$ л $\cdot \text{моль}^{-1}$; $Z = 0,6946$; б) $Z = 0,6323$.

2-16. а) 50,7 атм; б) 35,1 атм; $Z = 0,692$.

2-17. $b = 0,126 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$; $Z = 1,004$.

2-18. $T_c = 208 \text{ К}$; $0,174 \text{ нм}$.

2-19. Указание. Получите аналитическое выражение для фактора сжимаемости.

§ 3

3-1. $\Delta U = -481,8 \text{ Дж}$.

3-2. $\Delta U = 0$, $Q = -W = 96,9 \text{ кДж}$.

3-3. $Q = -W = 7,4 \text{ кДж}$, $\Delta U = \Delta H = 0$.

3-4. $\Delta H = 42,6 \text{ кДж}$.

3-5. $Q = 2910 \text{ Дж}$; $\Delta U = 2079 \text{ Дж}$.

3-6. Часть теплоты идет на совершение механической работы.

3-7. $W = -172 \text{ кДж}$, $Q = \Delta H = 2256 \text{ кДж}$, $\Delta U = 2084 \text{ кДж}$.

3-8. $T_2 = 753 \text{ К}$, $W = -3829 \text{ Дж}$.

3-9. $T_2 = 184 \text{ К}$, $V_2 = 45,4 \text{ л}$, $W = \Delta U = -1490 \text{ кал}$, $\Delta H = -2480 \text{ кал}$.

3-10. Адиабатический процесс: $T_1 = 244 \text{ К}$, $T_2 = 97,6 \text{ К}$, $V_2 = 4,0 \text{ л}$, $W = \Delta U = -220 \text{ кал}$, $\Delta H = -366 \text{ кал}$. Изотермический процесс: $T_1 = T_2 = 244 \text{ К}$, $V_2 = 10 \text{ л}$, $W = -558 \text{ кал}$, $\Delta U = \Delta H = 0$.

3-11. $Q = \Delta U = 2593 \text{ кДж}$, $\Delta H = 3630 \text{ кДж}$.

3-12. 4,4 кг воды; на 37 градусов.

3-13. $W = 2,76 \text{ кДж}$, $Q = \Delta H = -29,46 \text{ кДж}$, $\Delta U = -26,7 \text{ кДж}$.

3-14. $V_2 = 44,8 \text{ л}$, $V_3 = 34,0 \text{ л}$, $T_1 = T_2 = 546 \text{ К}$, $T_3 = 414 \text{ К}$, $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = 0$, $\Delta U_{2 \rightarrow 3} = -1646 \text{ Дж}$, $\Delta U_{3 \rightarrow 1} = 1646 \text{ Дж}$, $\Delta H_{1 \rightarrow 2} = 0$, $\Delta H_{2 \rightarrow 3} = -2744 \text{ Дж}$, $\Delta H_{3 \rightarrow 1} = 2744 \text{ Дж}$.

3-16. $C_V = 31,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

3-17. Указание. Воспользуйтесь выражением для работы (3.5) и уравнением адиабаты (3.6.а) (см. ч. 1, § 3).

3-18. $\Delta U = 2531 \text{ кал}$, $\Delta H = 3123 \text{ кал}$.

3-19. $\Delta H = 33,7 \text{ кДж}$, $\Delta U = 29,1 \text{ кДж}$.

3-20. $p(V - b)^\gamma = \text{const}$, $\gamma = (C_V + R)/C_V$.

3-21. $\left(p + \frac{a}{V^2}\right) \cdot (V - b)^{(C_V + R)/C_V} = \text{const}$.

3-22. $T_2 = 232 \text{ К}$; $W = \Delta U = -3,2 \text{ кДж}$, $\Delta H = -4,5 \text{ кДж}$.

3-23. $V_2 = 11,8 \text{ л}$, $p_2 = 5,2 \text{ атм}$; $W = \Delta U = 4,13 \text{ кДж}$, $\Delta H = 5,37 \text{ кДж}$.

3-24. а), б), в) $\Delta U = \frac{3}{2}R(T_2 - T_1)$.

3-25. $W = -188 \text{ Дж}$.

3-26. $\Delta U = -324,84 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

3-27. Указание. Используйте частные производные интересующих функций по заданным переменным.

3-28. Указание. Используйте частные производные интересных функций по заданным переменным.

3-29. $\Delta H = 125,4$ ккал.

3-30. $\Delta_f U_{1000}^\circ = 160,7$ кДж · моль⁻¹.

3-31. $\Delta_f U_{298}^\circ = 56,4$ кДж · моль⁻¹.

3-32. $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{N}_2\text{O}_5) = 13,3$ кДж · моль⁻¹.

3-33. $\Delta_f H^\circ = -32$ кДж · моль⁻¹.

3-34. $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{B}_2\text{H}_6) = 36,7$ кДж · моль⁻¹.

3-35. $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{ZnSO}_4) = -981,4$ кДж · моль⁻¹.

3-36. $\Delta_f H_{298}^\circ = -99,6$ кДж · моль⁻¹.

3-37. $\Delta_f H_{298}^\circ = -225,2$ кДж · моль⁻¹.

3-38. $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{Na}_2\text{O}) = -415,4$ кДж · моль⁻¹.

3-39. $\Delta H = 1167$ кДж · моль⁻¹.

3-40. $\Delta_f H_{298}^\circ = -55,84$ кДж · моль⁻¹.

3-41. $\Delta_f H_{298}^\circ = -5,0$ кДж · моль⁻¹.

3-42. $d\Delta U/dT = \Delta C_V$.

3-43. $\Delta_f C_p = 3,216$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹.

3-44. $\Delta_f H_{800}^\circ(\text{Al}_2\text{O}_3) = -1672,7$ кДж · моль⁻¹.

3-45. $\Delta_f H_{1273}^\circ = 1800$ кДж, $Q = -1800$ кДж.

3-46. $\Delta_r p = -8,14$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹, $\Delta_r C_V = -3,98$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹.

3-47. $\Delta_f H^\circ = -2611,3$ кДж · моль⁻¹.

3-48. $\Delta_f H_{298}^\circ = -492,6$ кДж · моль⁻¹.

3-49. $E = 243,4$ кДж · моль⁻¹.

3-50. $\Delta_f H_{298}^\circ = 2,8$ кДж · моль⁻¹.

3-51. $\Delta_f H_{298}^\circ = 5525,3$ кДж · моль⁻¹.

3-52. $\Delta_f H_{298}^\circ = -28,3$ кДж · моль⁻¹.

3-53. $\Delta_f H_{423}^\circ = -110,7$ кДж · моль⁻¹,

3-54. $\Delta_f H_{298}^\circ = 29,9$ кДж · моль⁻¹, $\Delta_f H_{298}^\circ = -3,5$ кДж · моль⁻¹.

3-55. $\Delta_f H_{298}^\circ = 0$, $\Delta_f H_{298}^\circ = -6,4$ кДж · моль⁻¹.

§ 4

4-1. См. пример 4-3.

4-2. $S_{500} = 152,7$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹.

4-3. $\Delta S = 21,6$ Дж · К⁻¹.

4-4. $\Delta S = 8,26$ Дж · К⁻¹.

4-5. $\Delta S = 170$ Дж · К⁻¹.

4-6. $T_2 = 184$ К, $V_2 = 45,4$ л, $W = -1494$ кал, $\Delta U = -1494$ кал, $\Delta H = -2484$ кал, $\Delta S = 0$.

4-7. $\Delta S = 41,7 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

4-8. $\Delta S = 246,8 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

4-9. $\Delta S = 37,1 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

4-10. $\Delta S = a(p_1 - p_2) + b \left(\frac{p_1^2}{2} - \frac{p_2^2}{2} \right) + c \left(\frac{p_1^3}{3} - \frac{p_2^3}{3} \right)$.

4-11. а) $\Delta S_{\text{газ}} = nR \ln(p_1/p_2)$, $\Delta S_{\text{окр}} = -nR \ln(p_1/p_2)$;

б) $\Delta S_{\text{газ}} = nR \ln(p_1/p_2)$, $\Delta S_{\text{окр}} = nRp(1/p_1 - 1/p_2)$.

4-12. $S = \int_0^{T_m} \frac{C_{p(\text{тв})}}{T} dT + \frac{\Delta_m H}{T_m} + \int_{T_m}^{T_b} \frac{C_{p(\text{ж})}}{T} dT + \frac{\Delta_v H}{T_b} + \int_{T_b}^{573} \frac{C_{p(\text{г})}}{T} dT - R \ln 2$.

4-14. $S(T, p) = C_p \ln T - R \ln p + \text{const}$.

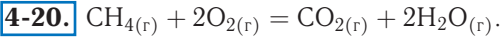
4-15. $S(V) = R \ln(V - b) - a/(T^2 V) + \text{const}$.

4-16. $S(V) = R(\ln V - b/V - c/(2V^2)) + \text{const}$.

4-17. $\Delta S = R \ln[(V_2 - b)/(V_1 - b)]$.

4-18. $\Delta S = -531 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

4-19. Указание. Используйте соотношение: $S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$.



4-21. $\Delta_r S_{298}^\circ = -44,4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; $\Delta_r S_{573}^\circ = -50,9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

4-22. $\Delta U = 480,3 \text{ кДж}$, $\Delta H = 514,8 \text{ кДж}$, $\Delta S = 1,4 \text{ кДж} \cdot \text{К}^{-1}$.

4-23. $\Delta U = 90,7 \text{ кДж}$, $\Delta H = 98,2 \text{ кДж}$, $\Delta S = 282,9 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

4-24. $\Delta S_{\text{сист}} = 27,4 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$, $\Delta S_{\text{окр}} = -6,94 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$,
 $\Delta S_{\text{всел}} = 20,46 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$.

4-25. 117,3 К.

4-26. 649,7 К.

4-27. Нет, нельзя. Указание. Рассчитайте суммарное изменение энтропии.

4-28. Указание. Для ответа используйте дифференциальные формы термического и калорического уравнений состояния и закон Джоуля.

4-29. Указание. Сначала рассмотрите случай смешения равных количеств жидкостей.

4-30. Да, при обратимом характере процесса.

§ 5

5-1. $U = G - p \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$.

5-2. а) $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$; б) $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$.

5-3. $p = \text{const} \cdot T$.

5-4. $1/V$; S/V .

5-5. $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$; $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$.

5-6. а) $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$; б) для газа Ван-дер-Ваальса C_V не зависит от объема.

5-7. Указание. Используйте соотношение $C_p = (\partial H / \partial T)_p$.

5-8. $p = dT/V$; $S = c + b \ln T + d \ln V$; $C_V = b$; $a = U_0$, $d = R$.

5-9. Указание. Воспользуйтесь соотношением $(\partial G / \partial T)_p = -S$.

5-10. $p = RT/V$; $U = (a - R)T + U_0$.

5-11. $p(V, T) = RT/(V - b) - a/V^2$; $U(V, T) = F + TS = cT - a/V + F_0$; a , b — параметры уравнения Ван-дер-Ваальса, c — изохорная теплоемкость.

5-12. $U(V) = -RT^2 B'(T)/V + \text{const}$.

5-13. $F(T) - U_0 = -aT^4/12$, $S(T) = aT^3/3$, $U(T) - U_0 = aT^4/4$.

5-14. $F(T) - U_0 = -aT^4/3$, $S(T) = 4aT^3/3$, $C_V(T) = 4aT^3$.

5-15. Указание. Используйте производные энтропии по температуре.

5-16. Указание. Используйте свойство характеристичности F и G и соотношение $C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

5-17. $\Delta U = a/V_1 - a/V_2$; $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$; $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.
 $\Delta H = RTb \left(\frac{1}{V_2 - b} - \frac{1}{V_1 - b}\right) - 2a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$; $\Delta S = R \left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b}\right)$.

5-18. $\Delta H = -36,66$ кДж, $\Delta U = -26,19$ кДж, $\Delta F = 249,4$ кДж,
 $\Delta G = 238,9$ кДж, $\Delta S = -27,72$ Дж · К⁻¹.

5-19. а) $\Delta G = 3,65$ Дж; б) $\Delta G = 2722$ Дж.

5-20. $S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = 196$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹; $p = 0,84$ атм.

5-21. $S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = 196$ Дж · моль⁻¹ · К⁻¹; $p = 1,15$ атм.

5-22. $\Delta G = 327$ Дж · моль⁻¹, $p = 0,91$ атм.

5-23. $\Delta U = -10,8$ Дж, $\Delta H = 712,2$ Дж, $\Delta S = -0,036$ Дж · К⁻¹, $\Delta F = 0$.

5-24. $\Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)}) = -228,5$ кДж · моль⁻¹,
 $\Delta_f G_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(ж)}) = -236,9$ кДж · моль⁻¹.

5-25. $\Delta_f G^\circ = -22,2$ ккал · моль⁻¹.

5-26. $\Delta_f G^\circ = -31,2$ ккал · моль⁻¹.

5-27. $\Delta_f G_{573}^\circ = -78,5$ кДж · моль⁻¹, $\Delta_f F_{573}^\circ = -69,0$ кДж · моль⁻¹.

5-28. $\Delta_f G_{298}^\circ(\text{NH}_3) = -16,7$ кДж · моль⁻¹;
 $\Delta_f G_{400}^\circ(\text{NH}_3) = -6,19$ кДж · моль⁻¹.

5-29. $\Delta_f G_{333}^\circ = -6,09$ кДж · моль⁻¹, $\Delta_f F_{333}^\circ = -3,32$ кДж · моль⁻¹.

5-30. $\Delta_f G_{973}^\circ = 24,4$ кДж · моль⁻¹, $\Delta_f F_{973}^\circ = 16,3$ кДж · моль⁻¹.

5-31. а) $\Delta G = -8,79$ Дж; б) $\Delta G = -11,41$ кДж.

5-32. $dp = \frac{1}{V}dG + \frac{S}{V}dT$, $\left(\frac{\partial p}{\partial G}\right)_T = \frac{1}{V}$, $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_G = \frac{S}{V}$.

5-33. $dp = \frac{1}{V}dH - \frac{T}{V}dS$, $\left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_S = \frac{1}{V}$, $\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_H = -\frac{T}{V}$.

5-34. $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV$, $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$.

- 5-35.** а) $\Delta_r G^\circ(T_2) = \frac{T_2}{T_1} \Delta_r G^\circ(T_1) + \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \Delta_r H^\circ$,
 б) $\Delta_r G^\circ(T_2) = \frac{T_2}{T_1} \Delta_r G^\circ(T_1) + \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) (\Delta_r H^\circ - T_1 \Delta C_p) - T_2 \Delta C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$.
- 5-36.** $U(V) = \text{const}$, $H(p) = ap \left(\exp\left(\frac{ap}{RT}\right) - 1 \right)^{-1} + \text{const}$.
- 5-37.** $U(V) = \text{const}$.
- 5-38.** $\Delta_r G^\circ = -121,04$ (I); $-42,54$ (II); $-28,30$ (III); $-276,87$ (IV); $-6,53$ (V) ккал.
- 5-39.** $W_{\text{полезн}} = -817,9$ кДж · моль⁻¹ (в реакции образуется H₂O_(ж)).
- 5-40.** $W = -107,48$ Дж · моль⁻¹, $W_{\text{полезн}} = -107,32$ Дж · моль⁻¹.
- 5-41.** $W_{\text{полезн}} = -6,1$ кДж · моль⁻¹.
- 5-42.** $G(p) = G(0) + p^* V_0 (1 - \exp(-p/p^*))$.

§ 6

- 6-1.** Указание. Воспользуйтесь уравнением Гиббса–Дюгема.
- 6-2.** $p = 20,91$ кПа, $y(\text{CCl}_4) = 0,365$.
- 6-3.** $y(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2) = 0,803$, $x(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2) = 0,425$.
- 6-4.** $p = 9,41$ кПа, $y(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,741$.
- 6-5.** $p = 29,4$ кПа, $y(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,581$.
- 6-6.** $x(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}) = 0,409$, $y(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}) = 0,269$.
- 6-7.** 20,4%.
- 6-8.** $3,4 \cdot 10^{-3}$ моль · кг⁻¹.
- 6-9.** 67% N₂ и 33% O₂.
- 6-10.** $2,3 \cdot 10^{-3}$ К.
- 6-11.** $4,01 \cdot 10^4$ Торр:
- 6-12.** $a_A = 0,499$, $a_M = 0,668$, $\gamma_A = 1,247$, $\gamma_M = 1,113$.

6-13.

$x(\text{этанол})$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$\gamma(\text{этанол})$	—	2,045	1,316	1,068	0,982	1
$\gamma(\text{хлороформ})$	1	1,110	1,333	1,627	1,854	—

6-14.

$x(\text{CS}_2)$	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$\gamma(\text{CS}_2)$	—	2,731	1,845	1,384	1,122	1
$\gamma(\text{ацетон})$	1	1,054	1,235	1,672	2,756	—

6-15.	$x(\text{н-пропанола})$	0,2	0,4	0,6	0,8
закон Рауля					
	$a(\text{H}_2\text{O})$	0,918	0,912	0,836	0,565
	$\gamma(\text{H}_2\text{O})$	1,147	1,519	2,090	2,823
	$a(\text{н-пропанола})$	0,624	0,652	0,714	0,817
	$\gamma(\text{н-пропанола})$	3,121	1,629	1,19	1,022
закон Генри					
	$a(\text{н-пропанола})$	0,054	0,056	0,062	0,071
	$\gamma(\text{н-пропанола})$	0,27	0,141	0,103	0,088

6-16. $26,01 \text{ см}^3, 27,00 \text{ см}^3$.

6-17. 570 см^3 и 461 см^3 .

6-18. $886,6 \text{ см}^3$.

6-19. $56,2 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

6-20. $17,99 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ и $56,77 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

6-21. $\bar{V}(\text{H}_2\text{O}) (\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}) = 18,079 - 0,1094m^{3/2}$.

6-22. $\bar{V}(\text{MgSO}_4) = -1,39 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, $\bar{V}(\text{H}_2\text{O}) = 18,02 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$.

6-23. а) 1:1, б) 43:50.

6-24. 0,17 М.

6-25. $\Delta\mu = -3,53 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $p = 212 \text{ Торр}$.

6-26. $\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln(1-x) + x^2(g_{00} + g_{10}(2x-1))$,
 $\gamma_1 = \exp\left(\frac{x^2(g_{00} + g_{10}(2x-1))}{RT}\right)$.

6-27. $\mu_1 = \mu_1^\circ + RT \ln(1-x) + x^2g_{01}T$, $\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln x + (1-x)^2g_{01}T$, $\gamma_1 = \exp\{x^2g_{01}^*\}$, $\gamma_2 = \exp\{(1-x)^2g_{01}^*\}$, где $g_{01}^* = g_{01}/R$.

6-28. $\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln x + (1-x)^2(g_{00} + g_{01}T)$, $\gamma_2 = \exp\left(\frac{(1-x)^2(g_{00} + g_{01}T)}{RT}\right)$.

6-29. $-1,16 \text{ кДж} \cdot (\text{моль раствора})^{-1}$; $-4,64 \text{ кДж}$.

6-30. $\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln x + (1-x)^2gRT$, $\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln(1-x) + x^2gRT$.

6-31. $\ln \gamma_1 = 2a [\ln x_1 - 2(x_1 - 1) + 0,5(x_1^2 - 1)]$.

6-32. $\Delta\mu_{\text{Rb}} = RT \ln x + (1-x)^2 \cdot (-52,2085 + 8,251 \cdot x)R$.

6-33. $\Delta_{\text{mix}}H = \Delta\bar{H}_{\text{Fe}}(x=0,5) = \Delta\bar{H}_{\text{Ni}}(x=0,5) = -523,75 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

6-34. $2,4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

6-35. $\Delta_{\text{mix}}G = -2,14 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

6-36. $10,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

6-37. $24,8 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

6-38. 719 Па, 73,4 мм.

6-39. 26,9 атм.

6-40. 7,7 атм.

6-41. $14,0 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

6-42. 0,86 для метанола, 3,76 для хлороформа. Хлороформ.

6-43. -3°C .

6-44. 8.

6-45. а) 2307 Па, б) 4,79 атм, в) $-0,372^\circ\text{C}$, г) $100,103^\circ\text{C}$.

6-46. 7.

6-47. $M = 129 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $M_{\text{экс}} = 258 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Молекулы в растворе ассоциированы.

6-48. 3.

6-49. $141 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

6-50. $65 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

6-51. $42 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$. Молекула нативной альдолазы содержит четыре полипептидных цепи.

§ 7

7-1. Компоненты — АВ, В₂С, А₃В₂ или А₂В₂, В₂С, А₃В₂.

7-2. а) Число компонентов — 2, независимых реакций — 1; б) число компонентов — 2, независимых реакций — 2; в) число компонентов — 3, независимых реакций — 2.

7-3. Количество компонентов может быть равно: а) 2, если в системе содержится произвольное количество молей Н₂ и О₂; б) 1, если количество молей Н₂ в два раза больше, чем О₂; в) 3, если в системе заторможены все химические превращения.

7-4. 700 К — твердый Ge, 1500 К — жидкость.

7-5. 500 К — красный Р, 1300 К — белый Р.

7-6. $p = 3700 \text{ атм}$.

7-7. 50 К.

7-8. $p = 0,032 \text{ атм}$.

7-9. $233,5^\circ\text{C}$.

7-10. $8,6^\circ\text{C}$.

7-11. $-19,344^\circ\text{C}$.

7-12. $65,4^\circ\text{C}$.

7-13. $\Delta_v H^\circ = 28,40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $34,9^\circ\text{C}$.

7-14. $29,9^\circ\text{C}$.

7-15. $\Delta_s H^\circ = 27,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

7-16. $\Delta_v H^\circ = 20,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, 260,0 К.

7-17. $\Delta_v H^\circ = 34,08 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, 350,4 К.

7-18. $\Delta_v H^\circ = 48,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $216,3^\circ\text{C}$, $99 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

7-19. $\Delta_v H^\circ = 30,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $p(298 \text{ К}) = 0,21 \text{ атм}$,
 $p(333 \text{ К}) = 0,751 \text{ атм}$.

7-20. 1,25 Торр.**7-21.** 73 °С.**7-22.** 140 Дж · г⁻¹.**7-23.** $M = 95 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$.**7-24.** 196 К, $p = 11,1 \text{ Торр}$, $\Delta_{\text{м}}H^\circ = 8,53 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.**7-25.** 337,3 К, $p = 1145 \text{ Торр}$, $\Delta_{\text{м}}H^\circ = 20,07 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.**7-26.** 170,2 К, $p = 1217 \text{ Па}$, $\Delta_{\text{м}}H^\circ = 9,11 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.**7-27.** 280 К, $p = 5260 \text{ Па}$, $\Delta_{\text{м}}H^\circ = 10,48 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.**7-28.** 306,6 К, $p = 0,91 \text{ Торр}$, $\Delta_{\text{м}}H^\circ = 13,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.**7-29.** 136 °С, $\Delta_{\text{в}}H^\circ = 42,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$,
 $\Delta_{\text{в}}H^\circ(298 \text{ К}) = 56,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.**7-30.** 356,5 °С, $\Delta_{\text{в}}H^\circ = 59,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.**7-31.** а) $p = 16 \text{ атм}$, б) $p = 14 \text{ атм}$.**7-32.** 365,4 К**7-33.** $5,2 \cdot 10^4 \text{ Па}$.**7-34.** 7,6%.**7-35.** Так как все перечисленные вещества при температуре кипения представляют собой неполярные жидкости, в соответствии с правилом Трутона, энтропии испарения у них приблизительно одинаковы.**7-36.** Указание. С ростом температуры кипения энтальпия испарения должна уменьшаться.**7-37.** $V = n_{\text{пар}}C_{V,\text{пар}} + n_{\text{жид}}C_{V,\text{жид}} + n_{\text{пар}}R \left(\frac{\Delta_{\text{в}}H}{RT} - 1 \right)$.**7-38.** Указание. Используйте понятие скрытой теплоты изотермического расширения в гетерогенной системе.**7-39.** $\frac{d \ln V}{dT} = \frac{1}{T} \left(1 - \frac{\Delta_{\text{в}}H}{RT} \right)$.**7-40.** а) $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_{dG=0} = \Delta C_p$, б) $d \left(\frac{\Delta H}{T} \right) = \Delta C_p d \ln T$.

§ 8

8-1. Указание. Воспользуйтесь условием фазового равновесия.**8-2.** $T_{\text{эвт}} = 214,27 \text{ К}$, $x_{\text{эвт}} = 0,279$.**8-3.** $T_{\text{эвт}} = 391,19 \text{ К}$, $x_{\text{эвт}} = 0,372$.**8-4.** $T_{\text{эвт}} = 828,51 \text{ К}$, $x_{\text{эвт}} = 0,901$.**8-5.** Диаграмма типа «сигара».**8-6.** Диаграмма типа «сигара».**8-7.** Диаграмма типа «сигара».**8-8.** 0,137 моль · кг⁻¹.**8-9.** $x_2 = 0,365$, $x_2 = 0,516$.**8-10.** $x_2 = 0,298$.

8-11. $x_2 = 0,011$.

8-12. $251,5^\circ\text{C}$.

8-13. 128 г на 100 г бензола.

8-14. EtOH (360–370 K), PrOH (380 K), BuOH (370 K).

8-15. $g_{00} > 0$, $T = \frac{g_{00}(1-2x)}{R \ln \frac{1-x}{x}}$.

8-16. $g_{00} = 5000$ при 300 K, $g_{00} = 6650$ при 400 K.

8-17. $T = \frac{Rb_A - g_{00} \cdot x^2}{Ra_A}$.

8-18. $x = 0,3575$, $T = 348,2$ K.

8-19. $x = 0,455$, $T = 342,2$ K.

8-20. При T_1 во всем интервале составов устойчива фаза α ; при T_2 в области, богатой А, устойчива фаза α , в области, богатой В, — β , при составах $x^{(\alpha)} - x^{(\beta)}$ существует гетерогенная смесь.

8-21. При составах x_1 и x_3 система однофазна, при x_2 — двухфазна.

8-22. При T_2 .

8-23. Указание. Воспользуйтесь условием $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,p} > 0$.

8-24. Указание. Воспользуйтесь условием $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{T,p} > 0$.

8-25. Да.

8-26. Указание. Запишите выражение для расчета энергии Гиббса реакции распада AB_2 на соседние фазы.

8-27. Указание. В точках A_1 и A_3 систем двухфазна, в точке A_2 — трехфазна; для определения количества фаз используйте правило рычага.

8-28. Указание. В точках A_2 и A_4 система невариантна; в точке A_1 сосуществуют два соединения; в точке A_3 система имеет одну степень свободы; для определения количества фаз используйте правило рычага.

8-29. Указание. В точках A_2 и A_3 систем однофазна, в точке A_1 — двухфазна; для определения количества фаз используйте правило рычага.

8-30. $T_b(x = 0,4) = 300,5$ K, $y = 0,17$; $T_b(x = 0,8) = 311,0$ K, $y = 0,56$.

8-31. 0,089 бар, $y = 0,225$.

8-32. Растворы с содержанием метилэтилкетона 5,5 и 96 мол.%. В результате их разгонки получатся смеси чистых компонентов с азеотропным раствором.

8-33. Указание. Это система с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состоянии и расслаиванием твердого раствора.

8-34. Указание. Это система с неограниченной растворимостью в твердом и жидком состоянии.

8-35. Указание. Первичные растворы можно рассматривать как один расслаивающийся твердый раствор.

8-36. Указание. Используйте законы Коновалова.

§ 9

9-1. 12,5%, 54 атм.**9-2.** $K_p = 2,02 \cdot 10^{-3}$.**9-3.** 0,674.**9-4.** 0,351 бар.**9-5.** $K_p = 1,62 \cdot 10^{-3}$.**9-6.** 18,0 бар.**9-7.** $m(\text{HI}) = 9,65 \text{ г}$, $p(\text{HI}) = 1,46 \text{ бар}$, $p(\text{I}_2) = 0,03 \text{ бар}$, $p(\text{H}_2) = 1,21 \text{ бар}$.**9-8.** $K_p = 2,24$.**9-9.** 231 бар.**9-10.** $\Delta_r G = -14,43 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, в сторону образования NH_3 .**9-11.** а) Уменьшится; б) увеличится; в) не изменится; г) уменьшится; д) увеличится.**9-12.** $x_B = 0,904$, $x_I = 0,096$, $m_B = 19,44 \text{ г}$, $m_I = 2,06 \text{ г}$.**9-13.** $\Delta_r G^\circ = 17,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, 0,79 бар.**9-14.** 30,1 бар.**9-15.** 97 %.**9-16.** 1,8%, 0,022 бар.**9-17.** 1) $K_p(298) = 4,54 \cdot 10^{-31}$; $\Delta_r H_{298}(\text{ClF}_3) = -126,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta_r S_{298} = 267,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta_r G_{298} = 173,1 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $K_p(573) = 9,59 \cdot 10^{-10}$; $\Delta_r H_{573}(\text{ClF}_3) = -127,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta_r S_{573} = 272,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $\Delta_r G_{573} = 98,9 \cdot 10^3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$; 2) $V = 50,2 \text{ л}$.**9-18.** $x_A = 0,087$, $x_B = 0,370$, $x_C = 0,195$, $x_D = 0,348$, $K_p = 0,324$, $\Delta_r G^\circ = 2,80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. $\Delta_r H_{298}^\circ = -91,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta_r S_{298}^\circ = -198,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta_r G_{298}^\circ = -32,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta_r H_{800}^\circ = -107,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta_r S_{800}^\circ = -225,4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta_r G_{800}^\circ = +72,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta_r H_{1300}^\circ = -112,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta_r S_{1300}^\circ = -228,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $\Delta_r G_{1300}^\circ = +184,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Мольная доля аммиака:

	298 K	800 K	1300 K
1 бар	0,937	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$6,53 \cdot 10^{-5}$
10 бар	0,980	0,013	$6,52 \cdot 10^{-4}$

9-19. $x_A = 0,087$, $x_B = 0,370$, $x_C = 0,195$, $x_D = 0,348$, $K_p = 0,324$, $\Delta_r G^\circ = 2,80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.**9-20.** $x_A = 0,178$, $x_B = 0,031$, $x_C = 0,116$, $x_D = 0,675$, $K_p = 9,60$, $\Delta_r G^\circ = -5,60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.**9-21.** $\Delta_r G^\circ(T') = \Delta_r G^\circ(T) + (T - T')\Delta_r S^\circ + ax_1 + bx_2 + cx_3$, где $x_1 = T' - T$, $x_2 = 0,5(T'^2 - T^2) - T'(T' - T)$, $x_3 = \frac{1}{T'} - \frac{1}{T} - \frac{T'}{2} \left(\frac{1}{T'^2} - \frac{1}{T^2} \right)$.**9-22.** $\Delta_r H^\circ = +53 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta_r H^\circ = -53 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.**9-23.** $K_p = 0,0196$, $K_p = 0,1794$, $\Delta_r H^\circ = 154 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

9-24. $\Delta_r H^\circ = 79,60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

9-25. $K_p = 0,25$, $\Delta_r G^\circ = -8,64 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

9-26. $\Delta_r G^\circ = 9,37 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta_r H^\circ = 2,77 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta_r S^\circ = -16,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

9-27. а) $K_p = 9,24$; б) $\Delta_r G^\circ = -12,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;

в) $\Delta_r H^\circ = 161,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; г) $\Delta_r S^\circ = 249 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

9-28. $K_p = 1,66 \cdot 10^{-5}$.

9-29. Ниже 492 К.

9-30. $\Delta_r G^\circ = 9,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta_r G = -53,52 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; 53 и 4 молекулы АТФ.

9-31. $\Delta_r G^\circ = -7,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

9-32. $\Delta_r H^\circ = -86,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = -239,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

9-33. 86%.

9-34. $\Delta_r G = -68,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

9-35. $K_a = 3,81 \cdot 10^{-3}$, $6,29 \cdot 10^{-9}$.

9-36. $\Delta_r G = -13,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, равновесие смещено в сторону продуктов реакции.

§ 10

10-1. $V = 12,5 \text{ л}$.

10-2. $361,7 \text{ м}^2$.

10-3. $0,129 \text{ г}$.

10-4. Уравнение Фрейндлиха $V = kp$, $= 0,89$, $k = 0,293$.

10-5. Уравнение Ленгмюра; $K = 7,3 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$,
 $a_m = 2,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$.

10-6. $K = 1,6 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$, $a_m = 6,56 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1}$.

10-7. $\theta = 0,760$, $0,856$, $0,897$.

10-8. $\theta = 0,875$, $0,872$, $0,868$ при $\text{pH} = 8,7$, $9,5$, $10,5$ соответственно.

10-9. $c = 5 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $\theta = 0,009$ (антрацен), $0,053$ (пирен);
 $c = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $\theta = 0,018$ (антрацен), $0,101$ (пирен).

10-10. Уравнение Арановича, $a_m = 1,14 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.

10-11. $-34,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

10-12. $-22,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

10-13. $-21,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

10-14. $7,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

10-15. $747,1$; $1029,1$; $1178,6$; $1318,8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

10-16. $3,5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

10-17. $0,52 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$, $1,63 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$.

10-18. $3,51 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$, $4,67 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$.

§ 11

- 11-1. 0,594.
 11-2. 0,163 моль · л⁻¹.
 11-3. 0,67.
 11-4. $m^2\gamma_{\pm}^2$, $4m^3\gamma_{\pm}^3$, $m^2\gamma_{\pm}^2$, $27m^4\gamma_{\pm}^4$.
 11-5. 0,00634.
 11-6. $7,44 \cdot 10^{-5}$.
 11-7. $a_{\pm} = 0,139$; $a = 3,74 \cdot 10^{-4}$.
 11-8. 0,90 моль · кг⁻¹.
 11-9. 0,320 моль · кг⁻¹.
 11-10. 0,05 моль · кг⁻¹.
 11-11. 0,02 моль · кг⁻¹.
 11-12. 0,06 моль · кг⁻¹.
 11-13. 2,73 г.
 11-14. $\gamma(\text{K}^+) = 0,895$; $\gamma(\text{Al}^{3+}) = 0,367$; $\gamma(\text{SO}_4^{2-}) = 0,641$.
 11-15. $\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 0,695$; $\gamma(\text{Cl}^-) = 0,913$; $\gamma_{\pm} = 0,834$.
 11-16. $\gamma(\text{Ca}^{2+}) = \gamma(\text{SO}_4^{2-}) = \gamma_{\pm} = 0,657$.
 11-17. 1,4%.
 11-18. $1 \cdot 10^4\%$.
 11-19. 0,905.
 11-20. $2,25 \cdot 10^{-9}$ моль · кг⁻¹.
 11-21. 30 нм, 9,6 нм, 3,0 нм.

§ 12

- 12-1. $5,5 \cdot 10^{-6}$ см · м⁻¹.
 12-2. 138,3 см · см² · моль⁻¹.
 12-3. 387,9 см · см² · моль⁻¹.
 12-4. $2,0 \cdot 10^{-2}$ см · м² · моль⁻¹.
 12-5. $8,10 \cdot 10^{-6}$ моль · л⁻¹.
 12-6. 0,319.
 12-7. 0,82; 0,0028.
 12-8. $3,5 \cdot 10^{-4}$ м · с⁻¹.
 12-9. $5,2 \cdot 10^{-5}$ м · с⁻¹; 193 с.
 12-10. 0,097.
 12-11. 116,7 см · см² · моль⁻¹.
 12-12. 390,7 см · см² · моль⁻¹; $1,75 \cdot 10^{-5}$.
 12-13. $r = 2,0 \text{ \AA}$; $\lambda^0 = 2,7 \cdot 10^{-2}$ см · см² · моль⁻¹.
 12-14. 19,9 см · см² · моль⁻¹; 191,1 см · см² · моль⁻¹.

- 12-15.** $\kappa = 0,1264 \text{ СМ} \cdot \text{М}^{-1}$; $x(\text{Na}^+) = 2,46 \text{ мм}$; $x(\text{Cl}^-) = 3,75 \text{ мм}$.
12-16. $0,263 \text{ \AA}$, $0,464 \text{ \AA}$.
12-17. $r = 2,5 \text{ \AA}$; $n(\text{H}_2\text{O}) = 5$.
12-18. $0,179 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $2,737 \cdot 10^{-4} \text{ СМ} \cdot \text{М}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.
12-19. $K = 1,75 \cdot 10^{-7} (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})$; $\text{pH} = 5,29$.
12-20. $\alpha = 0,125$; $[\text{H}^+] = 1,22 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$; $\lambda^0 = 330,7 \text{ СМ} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.
12-21. $K = 5,6 \cdot 10^{-4} (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})$; $\alpha = 0,09$; $[\text{OH}^-] = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.
12-22. $248 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-ЭКВ}^{-1}$.
12-23. $1,77 \cdot 10^{-5} (\text{моль} \cdot \text{л}^{-1})$.
12-24. $15,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

§ 13

- 13-1.** $E^\circ = -0,036 \text{ В}$.
13-2. $1,77 \cdot 10^{-10}$, $1,33 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.
13-3. $2,63 \cdot 10^{-18}$, $8,70 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$.
13-4. $+0,12 \text{ В}$.
13-5. $1,66 \cdot 10^6$.
13-6. $6,75 \cdot 10^{-13}$.
13-7. $1,48$; $49,0$; $8,0 \cdot 10^{16}$.
13-8. $0,84$.
13-9. $2,04$.
13-10. $\text{Ha } 4,5\%$.
13-11. $0,0296 \text{ В}$.
13-12. $-0,4141 \text{ В}$.
13-13. $-0,187 \text{ В}$.
13-14. $\Delta E = +7,7 \text{ мВ}$.
13-15. $+1,143 \text{ В}$.
13-16. $\gamma_{\pm} = 0,756$.
13-17. $E^\circ = 1,086 \text{ В}$.
13-18. $E = 1,250 \text{ В}$.
13-19. $\Delta_r G = -44,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta_r H = 53,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
 $\Delta_r S = 328 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.
13-20. $\Delta_r H = -217 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
13-21. $\Delta_r S = -18,75 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.
13-22. $\Delta_r G^\circ = -6,88 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta H^\circ = -21,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$;
 $\Delta S^\circ = -48,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.
13-23. $\Delta_r H = -209,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta_r S = 6,43 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.
13-24. $E = 1,018 \text{ В}$.
13-25. $E = 0,4910 \text{ В}$.

$$\mathbf{13-26.} \quad p\text{H}_1 = 7,37, \quad p\text{H}_2 = 6,93.$$

$$\mathbf{13-28.} \quad \Delta_r G^{\circ'} = -28,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\mathbf{13-29.} \quad K = 3,6 \cdot 10^{38}.$$

$\mathbf{13-30.} \quad \Delta_r G^{\circ'} = -108,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; а), б) — направление процесса не изменится.

§ 14

$$\mathbf{14-1.} \quad C = \frac{a^{n+1}}{n!}, \quad \langle E \rangle = \frac{n+1}{a}.$$

$$\mathbf{14-2.} \quad W = 6!/(2!2!2!) = 90.$$

$$\mathbf{14-3.} \quad \langle v_x \rangle = 0, \quad \langle E_{\text{кин}} \rangle = \frac{k_B T}{2}, \quad v_{\text{max}} = 0.$$

$$\mathbf{14-4.} \quad 337 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$\mathbf{14-5.} \quad 1200 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$\mathbf{14-6.} \quad 378 \text{ К}.$$

$$\mathbf{14-7.} \quad 1600 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$\mathbf{14-8.} \quad 363 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$\mathbf{14-9.} \quad 0,467. \text{ Не зависит.}$$

$$\mathbf{14-10.} \quad \langle E_{\text{кин}} \rangle = 3kT/2. \text{ Не равна.}$$

$$\mathbf{14-11.} \quad \text{Справедливо.}$$

$$\mathbf{14-12.} \quad 0,619.$$

$$\mathbf{14-13.} \quad T = 1248 \text{ К}.$$

$\mathbf{14-14.}$ Средняя энергия: $4,54 \cdot 10^{-5} E$ при низких температурах; $0,567 E$ при средних; $2,21 E$ при высоких температурах.

$$\mathbf{14-15.} \quad \text{а) } \langle E \rangle = 0; \text{ б) } \langle E \rangle = 3E/4.$$

$$\mathbf{14-16.} \quad \langle E_{\text{эл}} \rangle = 475 \text{ см}^{-1}.$$

$$\mathbf{14-17.} \quad \langle E_{\text{эл}} \rangle = 761,5 \text{ см}^{-1}; \quad N_0/N = 0,334.$$

$$\mathbf{14-18.} \quad N_0/N = 0,701, \quad N_1/N = 0,238.$$

$$\mathbf{14-19.} \quad \langle E_{\text{эл}} \rangle = 129,4 \text{ см}^{-1}.$$

$$\mathbf{14-20.} \quad E_0 = 0, \quad E_1 = kT \ln 3, \quad E_2 = kT \ln 5.$$

$$\mathbf{14-21.} \quad E_\alpha - E_\beta = 1430 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\mathbf{14-22.} \quad E_i < \langle E \rangle.$$

§ 15

$$\mathbf{15-1.} \quad S_m = R \ln 2 = 5,76 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\mathbf{15-2.} \quad \langle E \rangle = \frac{3N+1}{2} kT \approx \frac{3NkT}{2}, \quad E_{\text{max}} = \frac{3N-1}{2} kT \approx \frac{3NkT}{2},$$

$$\Delta E = \left(\frac{3N+1}{2} \right)^{1/2} kT.$$

$$\mathbf{15-3.} \quad c(N) = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n+2}{2}\right)}.$$

15-4. а) $n_0 = \frac{NE - U}{E}$, $n_1 = \frac{U}{E}$; б) $S = k(N \ln N - n_0 \ln n_0 - n_1 \ln n_1)$;
 в) $T = \frac{E}{\ln\left(\frac{NE}{U} - 1\right)}$; $T < 0$ при $\frac{NE}{2} < U < NE$.

15-5. $Q = 1 + 2 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$, $U - U_0 = \frac{2N_A E}{2 + \exp(E/kT)}$.

15-6. $U - U_0 = 3NkT/2$; $F - U_0 = \text{const} \cdot T - (3NkT/2) \ln T - NkT \ln V - akTN^2/V$;
 $S = S_0 + (3Nk/2) \ln T + Nk \ln V + akN^2/V$; $p = NkT/V - aN^2kT/V^2$.

15-7. 1) $Z(T) \sim T^\alpha$; 2) $Z(T) \sim T^\beta$.

15-8. 1) $Z(V) \sim V^N$; 2) $Z(V) \sim (V - Nb)^N \cdot \exp[N^2 a^2 / (kTV)]$ (a и b даны в расчете на одну молекулу).

15-9. $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$; $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$.

15-10. $W = -kT \ln \frac{Z(T, V_2)}{Z(T, V_1)}$.

15-11. При равномерном распределении: $p_i = 1/N$.

15-12. а) $E_1 = 2E_2$, $\sigma_1 = 2\sigma_2$. б) $Q_1 = 1 + 2 \exp(-2\varepsilon/kT) + \exp(-4\varepsilon/kT)$,
 $Q_2 = 1 + \exp(-2\varepsilon/kT) = Q_1^{1/2}$, $\langle E_1 \rangle \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 2\varepsilon$.

15-13. Указание. Достаточно рассмотреть систему из двух уровней.

15-14. $Q_{\text{осц}} = \frac{2\pi kT}{\omega}$.

§ 16

16-1. $Q_{\text{пост}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} l$.

16-2. $T_{\text{пост}} \sim 10^{-20}$ К.

16-3. $Q_{\text{пост}}(\text{O}_2) = 7,51 \cdot 10^{30}$.

16-4. $Q_{\text{кол}}(\text{I}_2) = 4,41$.

16-5. $Q_{\text{кол}}(\text{CO}_2) = 6,77$ (основной вклад вносит колебание ω_2).

16-6. $Q_{\text{вращ}}(\text{F}_2) = 108$.

16-7. Увеличится. Указание. Если один из двух уровней энергии увеличивается на ε , а другой на такую же величину уменьшается, то сумма по состояниям увеличивается независимо от величины ε .

16-8. $N_0/N = 0,795$.

16-9. а) 1,2% орто- H_2 и 98,8% пара- H_2 ; б) 49,7% орто- H_2 и 50,3% пара- H_2 ;
 в) 72,9% орто- H_2 и 28,1% пара- H_2 .

16-10. а) $J = 7$, б) $J = 13$.

16-11. $T = 230$ К.

16-12. $T = hcBJ(J+1)/k$.

16-13. $\langle E_{\text{вращ}} \rangle = kT$.

16-14. $\langle E_{\text{кол}} \rangle = \frac{\omega}{\exp(\omega/kT) - 1}$. При низких температурах $\langle E_{\text{кол}} \rangle \rightarrow \omega \exp(-\omega/kT)$, при высоких температурах $\langle E_{\text{кол}} \rangle \rightarrow kT$.

16-15. $Z_{\text{конф}} = V^N$.

16-16. Зависит для всех систем, кроме идеального газа.

16-17. $Z_{\text{конф}} = \frac{n!}{(n-N)!N!} b^N \cdot \exp\left[\frac{aN(N-1)}{kTV}\right]$.

16-18. $S_{\text{пост}}(\text{Cl}_2) = 161,5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

16-19. $S_{\text{пост}}(\text{O}_2) = 148,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

16-20. $S_{\text{вращ}}(\text{CO}) = 51,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

16-21. $S_{\text{вращ}}(\text{HBr}) = 36,7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

16-22. NO_2 .

16-23. $S_{\text{вращ}}(\text{O}_2) = 48,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

16-24. $S_{\text{вращ}}(\text{CO}) = 47,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

16-25. $S_{\text{вращ}} = 37,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

16-26. $S_{\text{кол}}(298) = 0,543 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$,
 $S_{\text{кол}}(1273) = 8,37 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $C_{V,\text{кол}}(298) = 1,99 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$,
 $C_{V,\text{кол}}(1273) = 7,61 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

16-27. $T = 298 \text{ К}$: $Q_{\text{вращ}} = 116,2$, $S_{\text{вращ}} = 47,85 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$,
 $C_{V,\text{вращ}} = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; $T = 1273 \text{ К}$: $Q_{\text{вращ}} = 496,5$,
 $S_{\text{вращ}} = 59,92 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $C_{V,\text{вращ}} = 8,314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

16-29. $T = 298 \text{ К}$: $Q_{\text{пост}} = 5,54 \cdot 10^{30}$, $S_{\text{пост}} = 154,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$,
 $C_{V,\text{пост}} = 12,47 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; $T = 1273 \text{ К}$: $Q_{\text{пост}} = 2,09 \cdot 10^{32}$,
 $S_{\text{пост}} = 184,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $C_{V,\text{пост}} = 12,47 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

16-30. а) $0,337 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; б) $0,992 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;
в) $1,507 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

16-31. $S = 154,7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $U - U_0 = 3716 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$,
 $H - U_0 = 6194 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $F - U_0 = -42,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$,
 $G - U_0 = -39,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

16-32. $S(\text{HCl}) = 182,3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

16-33. $S = S_{\text{пост}} + S_{\text{вращ}} + S_{\text{кол}} = 266,1 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$,
 $U - U_0 = 13,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $H - U_0 = 17,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$,
 $F - U_0 = -119,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $G - U_0 = -115,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

16-34. $C_{p,m}(\text{CO}) = 7/2 R$, $C_{p,m}(\text{C}_2\text{H}_4) = 4R$.

16-35. $C_{V,m}(\text{HCl}) = 5/2 R$, $C_{V,m}(\text{NO}_2) = 3R$.

16-36. $C_{V,m}(\text{H}_2\text{O}) - C_{V,m}(\text{CO}_2) \sim R/2$ (H_2O — нелинейная молекула, CO_2 — линейная молекула).

16-37. $C_{V,m}(\text{N}_2\text{O}) > C_{V,m}(\text{CO}_2)$ за счет низкочастотного колебания
 $\nu_2 = 588 \text{ см}^{-1}$.

16-38. $C_{V,m} = 3R$, $S_m = 3R \ln\left(\frac{T}{T_{\text{кол}}}\right) + 3R$.

16-39. $C_{V,\text{эл}}(\text{NO}) = 0,688 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

16-40. $S(\text{O}_2) > S(\text{H}_2)$.

16-41. $K_p = 5,50 \cdot 10^{-9}$.

16-42. $K_p = 4,27 \cdot 10^{-15}$.

16-43. $K_p = 3,81 \cdot 10^{19}$.

16-44. $K_p = 58,7$.

16-45. Указание. При высоких температурах отношение сумм по состояниям определяется отношением масс и приведенных масс молекул, которое равно 1.

16-48. H_2 : $r_0 = 0,276 \text{ нм}$, $c = 0,413 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{нм}^6$;

He : $r_0 = 0,266 \text{ нм}$, $c = 5,16 \cdot 10^{-2} \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{нм}^6$.

16-49. $B_2(T) = \frac{2\pi N_A \sigma^3}{3} \left(1 - (a^3 - 1) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1 \right] \right)$. Уравнение состояния:
 $\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{2\pi N_A \sigma^3}{3V_m} \left(1 - (a^3 - 1) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1 \right] \right)$.

16-50. Указание. Продифференцируйте уравнение (16.41) по температуре.

16-52. $\Theta_i = \frac{K_{L,i} p_i}{1 + K_{L,1} p_1 + K_{L,2} p_2}$, $i = 1, 2$.

16-53. $\frac{\Theta}{1 - \Theta} = K_{L,\text{ид}} \frac{nRT}{V} \exp\left(-\frac{\beta n}{V}\right) \sim K_{L,\text{ид}} p \left(1 - \frac{\beta p}{2RT}\right)$, где давление описывается уравнением состояния (16.40) (см. ч. 1, § 16), а параметр неидеальности β относится к одному молю газа.

§ 17

17-3. а) 2; б) 3.

17-5. Прямой — в 3 раза, обратной — в 9 раз.

17-6. $2,10 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $3,15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

17-7. $1,065 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $1,704 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

17-8. $3/2$.

17-9. Второй порядок по метану, минус третий — по водороду и общий — минус первый порядок.

17-10. $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ бар}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

17-11. $r = k \left(\frac{np - p_0}{n - 1} \right)^n$.

17-12. б).

17-13. $r = 2,39 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

17-14. $k = 4,5 \cdot 10^{-5} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

17-15. $k = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $r = 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

17-16. В 6,0 раз.

17-17. $[A]_0/[B]_0 = 2 : 1$.

17-18. $k = 7,31 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

17-19. $k = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

17-20. $r = 9,36 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

- 17-21.** а) $r_0 = k[\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{11}]_0 = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$;
 б) $r = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; в) $r = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

- 17-22.** а) $r_0 = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$;
 б) $r = 2,32 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; в) $r = 2,06 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

17-23. а) 3/2; б) 5/2.

17-24. а) 3/2; б) 1.

§ 18

18-1. $\tau_x = -\frac{1}{k} \ln(1-x)$.

18-2. 90 мин.

18-3. Больше 197 лет.

18-4. 53,8 сут.

18-5. 15,1 ч.

18-6. а) 0,641 мг; б) 0,178 мг.

18-7. 15%.

18-8. $\tau_{1/2} = 5,70 \text{ ч}$; а) $p = 501,5 \text{ Торр}$; б) $p = 515 \text{ Торр}$.

18-9. $c = 0,0099 \text{ М}$; $\tau_{1/2} = 5,55 \text{ лет}$.

18-10. а) 122 с; б) 176 с; в) 405 с; г) 20,2 мин; д) $7,1 \cdot 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

18-11. $3,0 \cdot 10^{16}$.

18-12. $k = 0,0500 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $\tau_{1/2} = 4,00 \text{ с}$.

18-13. Пересекутся. Координаты точки пересечения: $(1/k, 0)$.

18-14. $p = p_0 \cdot [2 - \exp(-kt)]$; $t = \ln 2/k$. Степень протекания 50%.

18-15. $p = \frac{p_0}{2} \left(1 + \frac{1}{1 + p_0 kt / RT} \right)$; $t = 2RT/(p_0 k)$. Степень протекания 2/3.

18-16. а) 0; б) 25%; в) 33,3%; г) 37,8%.

18-17. Через 1 ч: $p_A = 0,5 \text{ бар}$, $p_B = 0,25 \text{ бар}$, $p_{\text{общ}} = 0,75 \text{ бар}$. Через 2 ч: $p_A = 0,33 \text{ бар}$, $p_B = 0,33 \text{ бар}$, $p_{\text{общ}} = 0,66 \text{ бар}$. Через 3 ч: $p_A = 0,25 \text{ бар}$, $p_B = 0,375 \text{ бар}$, $p_{\text{общ}} = 0,625 \text{ бар}$. После окончания реакции: $p_A = 0$, $p_B = 0,5 \text{ бар}$, $p_{\text{общ}} = 0,5 \text{ бар}$.

18-18. а) 6,25%; б) 14%; в) 0.

18-19. Реакция первого порядка.

18-20. Через 26,3 мин.

18-21. $2,57 \cdot 10^{-4} \text{ с}$.

18-22. 3,8 мин.

18-23. 7,4 мин.

18-24. а) 4,0 мин; б) 97 с.

18-25. $k = 0,248 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; $\tau_{1/2}(A) = 42,8 \text{ мин}$; $\tau_{1/2}(B) = 123 \text{ мин}$.

18-26. $k = 0,302 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; $\tau_{1/2}(A) = 51,0 \text{ мин}$; $\tau_{1/2}(D) = \tau_{1/2}(B) = \tau_{1/2}(C) = 39,0 \text{ мин}$.

18-27. $k = 0,422 \text{ моль} \cdot \text{атм}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

18-28. $k = 0,087 \text{ сут}^{-1}$.

18-29. $k = 0,049 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$.

18-30. $\tau_{1/2} = 25,0 \text{ мин}; k = 2,77 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. $Q = 214 \text{ кДж}$.

18-31. $k = 5,21 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; $p = 37,8 \text{ кПа}$.

Указание. $-\frac{dp_{\text{NO}}}{dt} = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2} = \frac{1}{2}kp_{\text{NO}}^3$.

18-32. а) Кривая концентрации имеет перегиб, а кривая скорости — максимум; б) кривая концентрации и кривая скорости — монотонные, без перегибов.

18-33. $x(t) = a \frac{\exp[(p+a)kt] - 1}{\exp[(p+a)kt] + \frac{a}{p}}$.

Максимум скорости достигается, когда $x = (a-p)/2$.

18-34. $kt = \frac{1}{(a+2p)^2} \ln \frac{(p+x)a}{(a-2x)p} + \frac{2x}{a(a+2p)(a-2x)}$.

Максимум скорости достигается, когда

$[A] = 4[P]$, т. е. $a - 2x = 4(p+x)$: $t_{\text{max}} = \frac{1}{k(a+2p)^2} \left\{ \ln \frac{a}{4p} + \frac{1}{2} - \frac{2p}{a} \right\}$.

18-35. $kt = \frac{1}{(a+p)^2} \ln \frac{(p+x)a}{(a-x)p} + \frac{x}{p(a+p)(p+x)}$. Максимум скорости достигается, когда $2[A] = [P]$, т. е. $p+x = 2(a-x)$: $t_{\text{max}} = \frac{1}{k(a+p)^2} \left\{ \ln \frac{2a}{p} - \frac{1}{2} + \frac{a}{p} \right\}$.

18-36. При $\Delta\nu = 0$, $x = 1 - \exp\left(-\frac{kpp_l}{RT}\right)$.

18-37. $-\left[\Delta\nu x + (1 + \Delta\nu) \ln(1-x)\right] = \frac{kpp_l}{RT}$.

§ 19

19-1. Второй порядок, $k = 0,040 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

19-2. $n = 3$.

19-3. $n = 2$.

19-4. $r = k \cdot [A] \cdot [B]^2$.

19-5. Второй порядок по А, первый — по В.

19-6. Первый порядок по HgCl_2 , второй — по $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$.

19-7. Первый порядок по $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, первый — по H^+ , нулевой — по I_2 .

19-8. Первый порядок по ВВг_3 , первый — по РВг_3 , нулевой — по H_2 .
 $E_A = 186 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

19-9. Первый порядок. $k = 0,0669 \text{ мин}^{-1}$.

19-10. Первый порядок. $k = 3,51 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

19-11. Первый порядок. $k = 8,60 \text{ с}^{-1}$.

19-12. $n = 2$.

19-13. Первый порядок. $k = 0,351 \text{ мин}^{-1}$; $\tau_{1/2} = 1,97 \text{ мин}$.

19-14. Первый порядок. $k = 0,0336 \text{ мин}^{-1}$.

- 19-15.** Второй порядок. $k = 2,37 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
- 19-16.** Первый порядок по каждому веществу. $k = 0,081 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.
- 19-17.** Второй порядок. $k = 0,0596 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.
- $m(\text{NH}_4\text{CNO}) = 2,93 \text{ г}$.
- 19-18.** $n = 0$.
- 19-19.** Нулевой по Br_2 , первый по ацетону и по H^+ .
- 19-20.** $n = 1$.
- 19-21.** $n = 1,5$.
- 19-22.** $n = 1,5$.
- 19-23.** $n = 1,7$.
- 19-24.** $n = -1$; $k = -0,709 \text{ Па}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

§ 20

- 20-1.** 39°C .
- 20-2.** 1,9.
- 20-3.** а) $85 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; б) $920 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 20-4.** а) 349 К ; б) 270 К .
- 20-5.** 47 ч.
- 20-6.** В первом случае.
- 20-7.** $E_{\text{пр}} - E_{\text{обр}} = \Delta H_{\text{пр}}$.
- 20-8.** В $a^{1,5}$ раз.
- 20-9.** $E = E_1 + E_2 - E_3$; $A = A_1 A_2 / A_3$.
- 20-10.** $k_1 = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 1,7 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$; $E_A = 90 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 20-11.** 42°C .
- 20-12.** 17°C .
- 20-13.** $A = 8,00 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$.
- 20-14.** $k = 0,47 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $T = 481 \text{ К}$.
- 20-15.** $E_A = 214 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $k = 0,165 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.
- 20-16.** $E_A = 265,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $k = 52,8 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.
- 20-17.** $E_A = 150 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $k = 3,55 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$.
- 20-18.** а) $\tau_{1/2} = 10^{10} \text{ лет}$; б) $\tau_{1/2} = 2,2 \text{ ч}$.
- 20-19.** а) $\tau_{1/2} = 30 \text{ с}$; б) $\tau_{1/2} = 0,04 \text{ с}$.
- 20-20.** $\tau_{1/2} = 23,6 \text{ ч}$; $\tau_{1/2} = 4,95 \text{ ч}$.
- 20-21.** $E_A = 47,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $k = 79,0 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.
- 20-22.** $E_A = 104 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $k = 5,71 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.
- 20-23.** $E_2 - E_1 = 113 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 20-24.** 306 К.
- 20-25.** $E_{\text{оп}} = 49,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.
- 20-26.** $E_A = 96,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $A = 8,81 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $\tau_{1/2} = 761 \text{ с}$, $t = 154 \text{ с}$.

20-27. $E_A = 111 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $A = 3,38 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

20-28. $E_A = -13,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $A = 3,74 \cdot 10^8 \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

20-29. а) $T = 479 \text{ К}$; б) $t = 24,5 \text{ мин}$.

20-30. а) $E_{\text{пр}} = 186 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $A_{\text{пр}} = 9,21 \cdot 10^{13} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $E_{\text{обр}} = 165 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $A_{\text{обр}} = 1,57 \cdot 10^{14} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; б) $K_{773} = 2,22 \cdot 10^{-2}$; $K_{973} = 4,35 \cdot 10^{-2}$; в) $\Delta H_{\text{пр}} = 21,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; $\Delta S_{\text{пр}} = -4,49 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; г) 23,0%.

§ 21

21-2. $\tau_{1/2} = \frac{\ln [2k_1/(k_1 - k_{-1})]}{k_1 + k_{-1}}$.

21-3. $\tau_{1/3} = \frac{\ln [3k_1/(2k_1 - k_{-1})]}{k_1 + k_{-1}}$. $(k_{-1})_{\min} = 2k_1$.

21-4. 3,6 с.

21-5. $k_1 = 3,09 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$, $k_{-1} = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$.

21-6. $k_1 = 6,41 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $k_{-1} = 1,31 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

21-7. $t = \frac{\ln \left(\frac{1+b}{1-b} \right) - \ln \left(\frac{1+a}{1-a} \right)}{2k} = 13970 \text{ лет}$.

21-8. $-k_1$

21-9. $\tau_{1/2}(A) = \tau_{1/2}(B) = \tau_{1/2}(D) = \ln 2/(k_1 + k_2)$.

21-10. $k_1 = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

21-11. $k_1 = 0,025 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 0,014 \text{ мин}^{-1}$, $k_3 = 0,031 \text{ мин}^{-1}$.

21-12. $k_1 = 0,011 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 0,024 \text{ мин}^{-1}$, $k_3 = 0,052 \text{ мин}^{-1}$.

21-13. Указание. Воспользуйтесь уравнением Аррениуса в виде $E = RT^2 d \ln k / dT$.

21-14. $E_1 - E_2 = 48,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

21-16. $[B]_{\max} = a \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2/k_1}{1-k_2/k_1}}$. 1) $[B]_{\max} \rightarrow (ak_1/k_2)$. 2) $[B]_{\max} \rightarrow a$.

21-17. $[B] = akt \exp(-kt)$.

21-18. $[A] = \frac{a}{a+b} [a + be^{-(a+b)kt}]$, $[B] = \frac{b}{a+b} [b + ae^{-(a+b)kt}]$,

$\tau_{1/2}(A) = \frac{1}{k(a+b)} \ln \frac{2b}{b-a}$,

$\tau_{1/2}(B) = \frac{1}{k(a+b)} \ln \frac{2a}{a-b}$.

21-19. а) $m(^{239}\text{Np}) = 44,5 \text{ г}$, $m(^{239}\text{Pu}) = 0,100 \text{ г}$; б) $m(^{239}\text{Np}) = 0,276 \text{ г}$, $m(^{239}\text{Pu}) = 99,7 \text{ г}$. $m_{\max}(^{239}\text{Np}) = 96,6 \text{ г}$.

21-20. 0,058 мин.

$$\text{21-21. } [A] = a \frac{1 - \sqrt{\frac{K}{K+4a}} \operatorname{th} \left(k_{-1} t \sqrt{\frac{K^2}{4} + Ka} \right)}{1 + \sqrt{\frac{K}{K+4a}} \operatorname{th} \left(k_{-1} t \sqrt{\frac{K^2}{4} + Ka} \right)}, \text{ где } K = k_1/k_{-1} - \text{кон-}$$

станта равновесия, $\operatorname{th}(x) = \frac{\exp(x) - \exp(-x)}{\exp(x) + \exp(-x)}$ — гиперболический тангенс.

$$\text{21-22. } [A] = a \exp(-k_1 t),$$

$$[B] = \frac{(k_1 - k_3)a}{k_2 + k_3 - k_1} [\exp(-k_1 t) - \exp\{-(k_2 + k_3)t\}] + \frac{k_3 a}{k_2 + k_3} [1 - \exp\{-(k_2 + k_3)t\}],$$

$$[C] = a - [A] - [B]. \text{ Концентрация } [B] \text{ достигает максимума, если выполнено}$$

условие: $k_1 > k_3$.

21-23. Указание. Для решения системы дифференциальных уравнений воспользуйтесь преобразованием Лапласа.

21-24. Указание. Для решения системы дифференциальных уравнений воспользуйтесь преобразованием Лапласа.

$$\text{21-25. а) } E_{\text{пр}} = 55,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, E_{\text{обр}} = 38,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\text{б) } K_{293} = 0,658, K_{313} = 1,028. \text{ в) } \Delta H_{\text{пр}} = 17,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$\text{21-26. } 9,4\%.$$

$$\text{21-27. } 5,99 \text{ сут.}$$

$$\text{21-28. а) } 10; \text{ б) } 1/2.$$

$$\text{21-30. } 630 \text{ сут.}$$

$$\text{21-32. } p_0(A)/p_\infty(A) = 5,86. \left(\frac{[C]_\infty}{[B]_\infty} \right)_{T=373} = 3,94.$$

$$\text{21-34. } [M_i](t) = 1 - \left(\sum_{m=0}^{i-2} \frac{(k[M]t)^m}{m!} \right) \exp(-k[M]t). \text{ Концентрации всех}$$

промежуточных продуктов монотонно возрастают.

§ 22

$$\text{22-1. } \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [E][S] - k_{-1} k_{-2} [E][P]}{k_{-1} + k_2}.$$

$$\text{22-2. } -\frac{d[\text{NO}_2\text{Cl}]}{dt} = 2k_1 [\text{NO}_2\text{Cl}].$$

$$\text{22-3. } \frac{d[\text{HI}]}{dt} = \frac{2k_1 k_3}{k_2} [\text{H}_2][\text{I}_2].$$

$$\text{22-4. } r = k_2 [A^*] = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1} [A] + k_2}. \text{ Порядок реакции: первый — при больших}$$

концентрациях, второй — при малых концентрациях.

$$\text{22-5. } \text{Третий порядок.}$$

$$\text{22-7. } r = k_3 [A^-][\text{AH}] = \frac{k_1 k_3 [\text{AH}]^2 [\text{B}]}{k_2 [\text{BH}^+] + k_3 [\text{AH}]} \approx k_1 [\text{AH}][\text{B}].$$

$$\text{22-8. } r = \frac{k_1 k_3 [A][C]}{k_2 + k_3 [C]}.$$

$$\text{22-10. } -\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = 2k_2[\text{N}_2\text{O}^*] = \frac{2k_1k_2[\text{N}_2\text{O}][\text{M}]}{k_2 + k_3[\text{M}]}.$$

22-11. $-\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = 2k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = \frac{2k_1k_2}{k_{-1} + k_2}[\text{N}_2\text{O}_5]$. Указание: интермедиаты — NO и NO_3 .

$$\text{22-12. } -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = 2k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = \frac{2k_1k_2}{k_{-1} + 2k_2}[\text{N}_2\text{O}_5].$$

$$\text{22-13. } \frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_1}{2}[\text{AH}].$$

$$\text{22-14. } \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = \left(\frac{k_1k_2k_3}{k_4}\right)^{1/2}[\text{CH}_4]^{3/2}.$$

$$\text{22-15. } \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[\text{CH}_3\text{Br}]^{3/2} + k_1[\text{CH}_3\text{Br}].$$

$$\text{22-16. } -\frac{d[\text{R}_2]}{dt} = k_1[\text{R}_2] + k_2\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[\text{R}_2]^{3/2}.$$

$$\text{22-17. } \frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2}[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2},$$

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2}[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}.$$

$$\text{22-18. } \frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = \left(\frac{k_1k_3k_4}{k_5}\right)^{1/2}[\text{C}_2\text{H}_6].$$

$$\text{22-19. } \frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = k_1[\text{C}_2\text{H}_6].$$

$$\text{22-20. } \frac{d[\text{C}_4\text{H}_{10}]}{dt} = k_1[\text{C}_2\text{H}_6] + k_3\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[\text{C}_2\text{H}_6]^{3/2}.$$

$$\text{22-21. } \frac{d[\text{C}_2\text{Cl}_6]}{dt} = k_1[\text{Cl}_2] + k_3\left(\frac{k_1}{k_4}\right)^{1/2}[\text{Cl}_2]^{3/2}.$$

$$\text{22-22. } \frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = \frac{k_3k_5\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{1/2}[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}}{k_4 + k_5[\text{Cl}_2]}.$$

22-23. $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_3$ (медленно), $\text{NO}_3 + \text{CO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CO}_2$ (быстро).

22-24. а) 3; б) 4.

22-25. Совместим.

$$\text{22-26. } \frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt} = \frac{k_2k_3\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[\text{Br}_2]^{3/2}[\text{CH}_4]}{k_3[\text{Br}_2] + k_4[\text{HBr}]} \approx \frac{k_2k_3\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[\text{Br}_2]^{3/2}[\text{CH}_4]}{k_3[\text{Br}_2]_0}.$$

В начале реакции $\frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt} = k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[\text{Br}_2]^{1/2}[\text{CH}_4]$; в конце реакции

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt} = \frac{k_2k_3\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[\text{Br}_2]^{3/2}[\text{CH}_4]}{k_4[\text{HBr}]}.$$

22-27. Совместим, если $k_2 \approx k_3$.

$$\text{22-28. } k_{\text{exp}} = \frac{k_1k_5}{k_5 + k_6}.$$

$$\text{22-29. а) } -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = 2k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2 \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2};$$

$$\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}; \quad \frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_1[\text{CH}_3\text{CHO}];$$

$$\frac{d[\text{CO}]}{dt} = 2k_1[\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2 \left(\frac{k_1}{k_6}\right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}.$$

б) $2\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 + 2\text{CO}$, порядок 1, $E_a = 358 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$,
 $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$, порядок 3/2, $E_a = 187 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

22-30. Механизм 2).

$$\text{22-31. } k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}; \quad E = E_1 + E_2 - E_{-1}.$$

§ 23

$$\text{23-2. а) } k_2[\text{B}] \gg k_{-1}; \quad \text{б) } k_2[\text{B}] \ll k_{-1}.$$

$$\text{23-3. } \text{В } 9,15 \cdot 10^5 \text{ раз.}$$

$$\text{23-5. } E_A = \text{const} - \alpha \Delta G.$$

$$\text{23-6. } E = 71 + 0,59 \Delta H.$$

$$\text{23-7. } \alpha = \frac{abR}{a+b}, \quad \beta = \frac{a}{a+b}.$$

$$\text{23-8. } 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ с.}$$

$$\text{23-10. } \tau = \frac{1}{k_{-1} + k_2 + k_1[\text{S}]_0}.$$

$$\text{23-11. } r_{\text{max}} = 1,52 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$\text{23-12. } K_M = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

$$\text{23-13. } K_M = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

$$\text{23-14. } K_M = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}; \quad r_{\text{max}} = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$\text{23-15. } K_M = 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}; \quad r_{\text{max}} = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$\text{23-16. } K_M = 4,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}; \quad r_{\text{max}} = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$\text{23-17. } K_M = 8,19 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \quad r_{\text{max}} = 6,36 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$\text{23-18. } K_M = 1,38 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \quad r_{\text{max}} = 6,90 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$\text{23-19. } K_M = 1,45 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \quad r_{\text{max}} = 1,35 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

$$\text{23-20. } [\text{I}] = 2,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

$$\text{23-21. } r_0 = \frac{k_2[\text{S}]_0[\text{E}]_0}{K_M + [\text{E}]_0}.$$

$$\text{23-22. } r_{\text{max}} = \frac{k_2 k_3 [\text{E}]_0}{k_2 + k_{-2} + k_3}, \quad K_M = \frac{k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_3 + k_2 k_3}{k_1 (k_2 + k_{-2} + k_3)}.$$

$$\text{23-23. } r_{\text{max, eff}} = \frac{r_{\text{max}}}{1 + [\text{I}]_0 / K_2}, \quad K_{\text{M, eff}} = K_M \left(1 + \frac{[\text{I}]_0}{K_1}\right) / \left(1 + \frac{[\text{I}]_0}{K_2}\right).$$

$$\text{23-24. } r = \frac{k_2 [\text{E}]_0 [\text{S}]}{K_M + [\text{S}] + \frac{[\text{S}]^2}{K_S}}.$$

$$\text{23-25. } r_{\text{max, eff}} = \frac{r_{\text{max}}}{1 + \frac{[\text{I}]_0}{K}}, \quad K_{\text{M, eff}} = \frac{K_M}{1 + \frac{[\text{I}]_0}{K}}.$$

23-26. 384 с.

23-27. $[S] = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$.

23-28. $[I] = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$.

23-29. $K_I = 6,2 \cdot 10^{-4}$ моль \cdot л $^{-1}$.

23-30. Полное неконкурентное ингибирование; $K_I = 2,2 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot л $^{-1}$.

23-31. Одна кинетическая кривая на начальном участке выпуклая, а другая — вогнутая.

23-32. $r = \frac{k_1 K_{L,SPS}}{K_{L,PP}}$, общий порядок — нулевой, $E = E_{\text{гет.ист}} + \Delta H_{\text{адс}} + \Delta H_{\text{дес}}$.

23-33. В случае сильной адсорбции любого из субстратов или продукта.

23-34. $r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} K_{L,CO} (K_{L,O_2})^{1/2} \frac{p_{CO} (p_{O_2})^{1/2}}{(1 + K_{L,CO} p_{CO} + K_{L,O_2} p_{O_2} + K_{L,CO_2} p_{CO_2})^{3/2}}$.

§ 24

24-1. $k = 7,1 \cdot 10^{-2}$ мин $^{-1}$.

24-2. $n = 1 (R^2 = 0,995)$, $k = 3,1 \cdot 10^{-2}$ мин $^{-1}$.

24-3. $n = 0,91 (R^2 = 0,987)$, $k = 7,8 \cdot 10^{-2}$ мин $^{-1}$.

24-4. $k = 3,33 \cdot 10^{-2}$ мин $^{-1}$, $\alpha = 83\%$.

24-5. Можно ($R^2 = 0,988$), $k = 2,0 \cdot 10^{-3}$ мин $^{-1}$.

24-6. $k = 4,1 \cdot 10^{-5}$ мин $^{-1}$.

24-7. $k = 8 \cdot 10^{10}$ л \cdot моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$.

24-8. $3,56 \cdot 10^{10}$ и $2,34 \cdot 10^{10}$ л \cdot моль $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$.

§ 25

25-1. $\lambda = 953$ нм, $\nu = 3,15 \cdot 10^{14}$ с $^{-1}$.

25-2. $E_{\text{кин}} = 63$ ккал \cdot моль $^{-1}$.

25-3. $\varphi = 2$.

25-4. $\varphi = 0,167$.

25-5. 553 фотона.

25-6. 0,125.

25-7. 100 т.

25-8. 60 ккал.

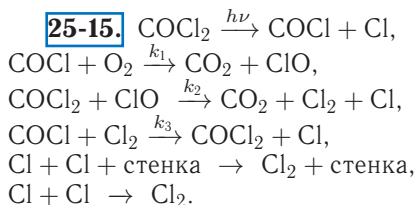
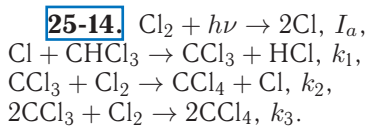
25-9. $3,27 \cdot 10^{18}$.

25-10. $5,98 \cdot 10^{17}$.

25-11. $\varphi = 1,79$.

25-12. $f = \frac{k_2 k_4 [\text{CO}]}{k_2 [\text{CO}] + k_3 [\text{M}]}$.

25-13. а) $\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]}{dt} = \frac{k_1 (I/k_3)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6]}{[\text{M}]^{1/2}}$; б) $\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]}{dt} = \frac{2k_1 I}{k_4} [\text{C}_2\text{H}_6]$.



25-16. $E_{\text{акт}}(\text{цис} \rightarrow \text{транс}) = 178,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, E_{\text{акт}}(\text{транс} \rightarrow \text{цис}) = 187,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$
 $\omega(\text{транс}) = 0,854, \omega(\text{цис}) = 0,146. \lambda(\text{транс}) = 294 \text{ нм}; \lambda(\text{цис}) = 280 \text{ нм}.$
 а) 35%; б) 46,5%; в) 9%.

25-17. $\frac{[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]} = \left(\frac{k_1 k_2 [\text{M}]}{k_3 k_4} \right)^{1/2} = 9,7 \cdot 10^{-5}.$

25-18. а) $[\text{R}] = 0, [\text{BR}] = 9 \cdot 10^{-14} \text{ М}, [\text{LR}] = 9,36 \cdot 10^{-4} \text{ М},$
 $[\text{M I}] = 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ М}, [\text{M II}] = 0;$
 б) $[\text{R}] = [\text{BR}] = [\text{LR}] = 0, [\text{M I}] = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}, [\text{M II}] = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ М};$
 в) $[\text{R}] = [\text{BR}] = [\text{LR}] = 0, [\text{M I}] = [\text{M II}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ М}.$

§ 26

26-1. а) $3,15 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1};$ б) $6,3 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1};$ в) $5,1 \cdot 10^{31} \text{ л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$

26-2. $k = 1,3 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$

26-3. $P = 0,44.$

26-4. $P = 2,2 \cdot 10^{-3}.$

26-5. $P = 1,22 \cdot 10^{-9}.$

26-6. $E_A = 183 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$

26-7. $k_{\text{расч}} = 1,07 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}.$ Необходимо учесть внутренние степени свободы (поправка Хиншельвуда).

26-8. $1,69 \cdot 10^{-9}; d = 0,74 \text{ нм}.$

26-9. $E_a = 8,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, A = 3,8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1};$
 $\sigma = 1,3 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2.$

26-10. $E_a = 80,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, E_{\text{оп}} = 81,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$

26-11. $k_1 = 8,80 \cdot 10^{-8} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}; p_{1/2} = 13000 \text{ атм}.$

26-12. $f = 8.$

26-13. $\tau_{1/2} = 10,6 \text{ мин}.$

§ 27

27-1. При низких температурах $k(T) \sim T^{-1} \exp(-E_0/RT),$ при высоких температурах $k(T) \sim T^2 \exp(-E_0/RT).$

27-2. При низких температурах $k(T) \sim T \exp(-E_0/RT)$, при высоких температурах $k(T) \sim \exp(-E_0/RT)$.

27-3. При низких температурах $k(T) \sim \exp(-E_0/RT)$, при высоких температурах $k(T) \sim T \exp(-E_0/RT)$.

27-4. Линейную.

27-5. Нелинейную.

27-6. $E_0 = E_{\text{оп}} + 2RT = 9,5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$.

27-7. $E_{\text{оп}} = E_0 - RT$ при низких температурах.

27-8. $P = \left(\frac{q_{\text{кол}}}{q_{\text{вр}}} \right)^3 \sim 10^{-3}$.

27-9. $E_0 = 238 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

27-10. $\Delta S^\ddagger = 18,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

27-11. $\Delta H^\ddagger = 35,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = 58,9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

27-12. $\Delta H^\ddagger = 23,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -35,4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

27-13. $\Delta S^\ddagger = -42,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

27-14. $\Delta S^\ddagger = -10,9 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 214 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 219 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

27-15. $k = 4,03 \cdot 10^{-8} \text{ с}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -4,15 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

27-16. $\Delta S^\ddagger = -17,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 196,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta G^\ddagger = 204,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

27-17. $\Delta S_p^\ddagger = -50,7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 3,35 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta G_p^\ddagger = 23,6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

27-18. $\Delta S_p^\ddagger = -102 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 33 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

27-19. $\Delta S_p^\ddagger = -94,8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 173,1 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta G_p^\ddagger = 248,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $P = 10^{-5}$.

27-20. $\Delta S^\ddagger = -49 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 106 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

27-21. $\Delta S_p^\ddagger = -81,4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

27-22. $A = 1,2 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

§ 29

29-1. $1 + \sqrt{6} < r < 3,54$.

29-2. Возможно от одного до трех стационарных состояний.

29-3. Возможные типы стационарных состояний: устойчивый узел, устойчивый фокус, центр, неустойчивый фокус, неустойчивый узел.

29-4. См. литературу к главе 6: [5], с. 411.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Вопросы и задачи к главе 1	3
§ 1. Основные понятия термодинамики	3
§ 2. Уравнения состояния	4
§ 3. Первый закон термодинамики. Термохимия	8
§ 4. Второй закон термодинамики. Энтропия	19
§ 5. Термодинамические потенциалы	25
Вопросы и задачи к главе 2	34
§ 6. Термодинамика растворов неэлектролитов	34
§ 7. Гетерогенные (фазовые) равновесия. Однокомпонентные системы	44
§ 8. Гетерогенные (фазовые) равновесия. Двухкомпонентные системы	50
§ 9. Химическое равновесие	60
§ 10. Расчеты равновесий при наличии дополнительных видов работ	68
Вопросы и задачи к главе 3	74
§ 11. Термодинамика растворов электролитов	74
§ 12. Электропроводность растворов электролитов	77
§ 13. Электрохимические цепи	82
Вопросы и задачи к главе 4	88
§ 14. Основные понятия и постулаты статистической термодинамики	88
§ 15. Общие соотношения между статистическими и термодинамическими функциями	93
§ 16. Статистическая термодинамика идеальных и реальных систем	97
Вопросы и задачи к главе 5	108
§ 17. Основные понятия химической кинетики	108
§ 18. Кинетика реакций целого порядка	112
§ 19. Методы определения порядка реакции	118
§ 20. Влияние температуры на скорость химических реакций	125
§ 21. Кинетика сложных реакций	130
§ 22. Приближенные методы химической кинетики	139
§ 23. Катализ	150
§ 24. Кинетика реакций в конденсированной фазе	162
§ 25. Фотохимические реакции	165
§ 26. Теории активных столкновений	171
§ 27. Теория активированного комплекса	174
Вопросы и задачи к главе 6	183
§ 28. Линейная неравновесная термодинамика	183
§ 29. Сильно неравновесные системы	186

Варианты контрольных работ	190
Тема «Основы химической термодинамики»	190
Тема «Приложения химической термодинамики»	192
Тема «Электрохимия»	193
Тема «Статистическая термодинамика»	194
Тема «Химическая кинетика»	195
Приложения	199
Приложение I. Единицы измерения физических величин	199
Приложение II. Фундаментальные физические постоянные	199
Приложение III. Таблицы физико-химических данных	200
Приложение IV. Математический минимум	215
Приложение V. Основные физико-химические формулы	224
Приложение VI. Литература	239
Приложение VII. Интернет-ресурсы	240
Ответы	242

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программ Adobe Reader версии не ниже 11-й либо Adobe Digital Editions версии не ниже 4.5 для платформ Windows, Mac OS, Android и iOS; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

ОСНОВЫ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебник

В двух частях

Часть вторая

ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ

Ведущий редактор канд. хим. наук *Т. И. Почкаева*

Редактор канд. хим. наук *Е. Э. Григорьева*

Художественный редактор *Н. А. Новак*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*

Оригинал-макет подготовлен *А. А. Садовским* в пакете \LaTeX 2 ϵ

Подписано к использованию 22.01.19.

Формат 145×225 мм

Издательство «Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272

e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>

Физическая химия предлагает универсальный язык для описания всех химических явлений.

Лучший способ овладения теорией – решение задач. Во второй части собраны задачи разного уровня сложности по химической термодинамике и химической кинетике. Некоторые задачи, например по статистической термодинамике, представляют чисто теоретический интерес, другие, в частности анализ фазовых диаграмм многокомпонентных систем, имеют практическое применение.

Для решения задач следует хорошо изучить теоретический материал первой части, а также можно пользоваться приложениями, где приведены необходимые сведения из математики и справочные физико-химические данные. Вам помогут также задачи с решением, которые есть в каждой главе.

Желаем вам успеха в познании физической химии!