

А.Ф. Шароварников, А.М. Евтеев, А.В. Углов,
С.С. Воевода, Т.А. Кутейникова

ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ

ПО КУРСУ ОБЩЕЙ И СПЕЦИАЛЬНОЙ ХИМИИ

Методические указания и контрольные задания

Москва 1990 г.

Введение

Знание курса химии необходимо для успешного изучения специальных дисциплин по профилю пожарной безопасности, преподаваемых в институте. Инженеру пожарной безопасности необходимо усвоить основные положения и законы общей химии на базе которых решается вопрос о совместном хранении веществ и материалов, определяется диапазон пожароопасных концентраций паров горючих жидкостей, разрабатываются огнетушащие вещества и способы тушения пожаров.

Для слушателей заочного факультета. Обучение слушателей заочного факультета складывается из следующих элементов: изучение материала по учебникам и учебным пособиям; выполнение контрольных работ; выполнение лабораторного практикума; индивидуальные консультации (очные и письменные); посещение лекций в период межсессионных сборов; сдача экзамена по курсу химии.

В процессе изучения курса химии слушатель-заочник должен выполнить две контрольные работы. К выполнению контрольных работ можно приступить только тогда, когда будет изучена определенная соответствующая часть теоретического курса. Номера и условия задач переписывать обязательно в том порядке, в каком они указаны в задании. Работы должны быть датированы, подписаны слушателем и представлены на факультет заочного обучения. Если контрольная работа не зачтена, ее нужно выполнить повторно, в соответствии с указаниями рецензента и вновь выслать на рецензирование вместе с не зачтенной работой.

Лекции по курсу химии читаются преподавателями кафедры общей и специальной химии на базе МИПБ МВД РФ. Одна из них (установочная, 4 часа) читается в период сдачи экзаменов и зачисления слушателей на факультет заочного обучения; три лекции (6 часов) обзорные по всему курсу химии – в период лабораторно-экзаменационной сессии.

Лабораторные работы выполняются в период лабораторно-экзаменационной сессии непосредственно на базе МИПБ МВД РФ.

Названия основных работ лабораторного практикума:

1. Окислительно-восстановительные реакции.
2. Определение энтальпии разложения пероксида водорода.
3. Кинетика реакции взаимодействия тиосульфата натрия с серной кислотой.
4. Физико-химические свойства органических соединений.
5. Сравнительная оценка пенообразующей способности поверхностно-активных веществ.

Контрольные задания. Каждый слушатель выполняет вариант контрольной работы, обозначенный двумя последними цифрами номера зачетной книжки (шифра). Например, номер зачетной книжки 95261, две последние цифры 61, им соответствует вариант контрольной работы 61.

Тема 1. Основные понятия и законы химии

Предмет химии дополнительно использует три специфических параметра:

– количество вещества (единица измерения - моль); - молярная масса (единицы: кг/моль, г/моль); - молярный объем (единицы: м³/моль, л/моль).

За единицу измерения атомных и молекулярных масс принято атомная единица массы – а.е.м. 1 а.е.м. = 1/12 массы изотопа углерода = 0,16608 · 10⁻²⁶ кг.

Моль вещества содержит определенное количество структурных единиц, определяемое числом Авогадро (N_A). N_A = 6,022 · 10²³ моль⁻¹. Например:

$$1 \text{ моль CaCl}_2 \text{ содержит: } 6,02 \cdot 10^{23} \text{ ионов Ca}^{+2} \\ 6,02 \cdot 10^{23} \text{ ионов Cl}^-.$$

Масса вещества выраженная в кг, соответствующая 1 кмоль, называется молярной массой. Обозначается М (кг/кмоль) и представляет собой отношение массы к количеству вещества:

$$M = m / n,$$

где m – масса вещества, кг; n – число молей, кмоль.

Закон сохранения массы вещества, закон эквивалентов и закон Авогадро

1. Закон сохранения массы вещества.

Закон сохранения массы вещества является частным случаем закона сохранения материи. Этот закон формулируется следующим образом: общая масса продуктов реакции равна общей массе веществ, вступивших в реакцию, т.е.

$$\sum m_{\text{продуктов}} = \sum m_{\text{реагентов}},$$

где m – масса веществ, участвующих в реакции.

2. Закон эквивалентов.

Массы реагирующих друг с другом веществ m₁ и m₂ пропорциональны их эквивалентным массам (объемам) m_{э1} и m_{э2}:

$$m_1 / m_2 = m_{э1} / m_{э2}; \\ m_1 / m_{э1} = m_2 / m_{э2},$$

где m₁, m_{э1} – масса и эквивалентная масса первого вещества; m₂, m_{э2} – масса и эквивалентная масса второго вещества.

Химическим эквивалентом элемента называется такое его количество, которое соединяется с 1 молем атомов водорода в химических реакциях (обозначается Э, единица измерения – моль). Масса одного эквивалента называется эквивалентной массой (обозначается m_э, единица измерения - кг/моль, г/моль).

Между эквивалентной массой элемента, его молярной массой и валентностью существует следующее соотношение:

$$m_{э} = M / V,$$

где M – молярная масса элемента; V – валентность элемента.

Для сложных веществ эквивалентные массы определяются исходя из следующих соотношений:

– оксида: m_э = M_{оксида} / (число атомов элемента · валентность элемента) = M / (n·V);

– кислоты: m_э = M_{кислоты} / (основность кислоты) = M / n_{H⁺};

– основания: m_э = M_{основания} / (кислотность основания) = M / n_{OH⁻};

– соли: m_э = M_{соли} / (валентность металла · число атомов металла) = M / (V_{Me} · n_{Me})

Объем, занимаемый при данных условиях молярной или эквивалентной массой газообразного вещества, называется молярным или, соответственно, эквивалентным объемом этого вещества. Молярный объем любого газа при нормальных условиях (н.у.) равен 22,4 л/моль. Нормальные условия: 1,013 · 10⁵ Па (760 мм рт. ст. = 1 атм), температура 273 К или 0 °С.)

Эквивалентные объемы для водорода и кислорода:

для водорода (H₂)

2 г/моль – 22,4 л/моль

1 г/моль – X = V_{эkv.H₂}

для кислорода (O₂)

32 г/моль – 22,4 л/моль

8 г/моль – X = V_{эkv.O₂}

$$V_{эkv.H_2} = 11,2 \text{ л/моль}$$

$$V_{эkv.O_2} = 5,6 \text{ л/моль}$$

С учетом объемов газообразных веществ, закон эквивалентов может быть представлен следующим выражением

$$m_1 / m_{э1} = m_2 / m_{э2} = V_2 / V_{э2}$$

где V₂ – объем 2-го вещества; V_{э2} – эквивалентный объем второго вещества.

3. Закон Авогадро: “В равных объемах газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число частиц (атомов и молекул)”.

Следствия закона Авогадро:

1. Один моль любого газа при одинаковых условиях занимает одинаковый объем.

При нормальных условиях молярный объем идеального газа равен:

$$V_m = 2,241383 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{моль} \approx 22,4 \text{ л/моль}$$

2. Молярная масса вещества в газообразном состоянии равна удвоенной плотности по водороду:

$$M = 2D_{H_2};$$

Уравнение состояния идеального газа. Уравнение Клапейрона-Менделеева.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T; \quad P \cdot V = (m / M) \cdot R \cdot T$$

где n – число молей газа, n = m/M; m – масса; M – молярная масса. R – универсальная газовая постоянная. Значение R в системе СИ :

$$R = \frac{P_o \cdot V_o}{T_o} = \frac{101325 \text{ Н/м}^2 \cdot 22,4 \text{ м}^3 / \text{кмоль}}{273 \text{ К}} = 8314 \text{ Н} \cdot \text{м} / \text{кмоль} \cdot \text{К} = \\ = 8,314 \text{ Дж} / \text{моль} \cdot \text{К} = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{К} \\ (\text{Па} = \text{Н/м}^2; \quad \text{Н} \cdot \text{м} = \text{Дж})$$

Примеры решения типовых задач

Пример 1. На восстановление 7,09 кг оксида двухвалентного металла требуется 2,24 м³ водорода. Вычислите эквивалентную массу оксида и эквивалентную массу металла. Чему равна атомная масса металла? Условия – нормальные.

Решение. Согласно закону эквивалентов, массы (объему) реагирующих друг с другом веществ m_1 и m_2 пропорциональны их эквивалентным массам $m_{э1}$ и $m_{э2}$ или эквивалентным объемам:

$$\frac{m_1}{m_{э1}} = \frac{m_2}{m_{э2}} = \frac{V_2}{V_1}; \quad \frac{m_{MeO}}{m_{эMeO}} = \frac{m_{H_2}}{m_{эH_2}} = \frac{V_{H_2}}{V_{эH_2}}$$

Для решения данной задачи используем соотношение закона эквивалентов, когда одно вещество задано в виде массы и эквивалентной массы оксида металла (m_{MeO} , $m_{эMeO}$), а второе – газа водорода, измеренного в единицах объема (V_{H_2} – объем газообразного водорода, $V_{эH_2}$ – эквивалентный объем водорода).

$$V_{эH_2} = 0,0112 \text{ м}^3/\text{моль} = 11,2 \text{ м}^3/\text{кмоль}$$

$$\frac{m_{H_2}}{m_{эH_2}} = \frac{V_{H_2}}{V_{эH_2}}$$

Находим эквивалентную массу оксида металла ($m_{эMeO}$):

$$7,09 / m_{эMeO} = 2,24 / 11,2; \quad m_{эMeO} = (7,09 \cdot 11,2) / 2,24 = 35,45 \text{ кг/кмоль}$$

Согласно закону эквивалентов, $m_{эMeO} = m_{Me} + m_{эO_2}$. Отсюда

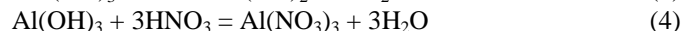
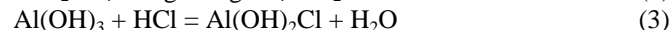
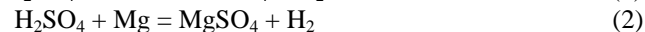
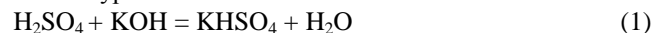
$$m_{эMe} = m_{эMeO} - m_{эO_2} = 35,45 - 8 = 27,45 \text{ кг/моль}$$

Молярная масса металла определяется из соотношения

$$A = m_э \cdot B = 27,45 \cdot 2 = 54,9 \text{ кг/кмоль}$$

Так как атомная масса в а.е.м. численно равна молярной массе, выраженной в кг/кмоль, то искомая атомная масса металла 54,9 а.е.м.

Пример 2. Вычислите эквиваленты и эквивалентные массы H_2SO_4 и $Al(OH)_3$ в реакциях, выраженных уравнениями:



Решение. Эквивалент (эквивалентная масса) сложного вещества, как и эквивалент (эквивалентная масса) элемента, может иметь различные значения и зависит от того, в какую реакцию обмена вступает это вещество.

В соответствии с соотношениями, представленными в теоретической части данного раздела, для определения эквивалентных масс оксида, кислоты, основания и соли, эквивалентная масса H_2SO_4 в реакции (1) $M_{H_2SO_4} = 98$ г/моль, а в реакции (2) $M_{H_2SO_4} = 98 / 2 = 49$ г/моль. Эквивалентная масса $Al(OH)_3$ в реакции

(3) $M_{Al(OH)_3} = 78$ г/моль, а в реакции (4) $M_{Al(OH)_3} = 78 / 3 = 26$ г/моль. Эквивалент H_2SO_4 в уравнениях (1) и (2) соответственно равны 1 моль и 1/2 моль; эквиваленты $Al(OH)_3$ в уравнениях (3) и (4) соответственно равны 1 моль и 1/3 моль.

Контрольное задание

1. Оксид железа содержит 69,9 % железа (по массе). Найти эквивалент железа в этом соединении и вывести формулу соединения. Рассчитать атомную массу железа, если его валентность равна 3.

2. При взаимодействии $5,75 \cdot 10^{-3}$ кг металла с $9,125 \cdot 10^{-3}$ кг кислоты выделилось 2,8 л водорода при н.у. Вычислить эквивалентные массы металла и кислоты.

3. $13,63 \cdot 10^{-3}$ кг двухвалентного металла вытеснили из кислоты 5 л H_2 при 291 К и давлении 101325 Па. Вычислить атомную массу металла. Какой этот металл?

4. Вычислить эквивалентную массу H_2SO_4 в реакциях с магнием, гидроксидом калия, зная, что при взаимодействии с гидроксидом калия образуется кислая соль.

5. Чему равны эквивалентные массы H_3PO_4 в реакциях с гидроксидом калия в случае образования гидрофосфата, ортофосфата?

6. На восстановление $7,95 \cdot 10^{-3}$ кг оксида металла требуется $0,6 \cdot 10^{-3}$ кг угля или 2,24 л водорода, измеренного при н.у. Вычислить эквивалентную массу металла и оксида металла.

7. При 300 К объем газа равен 150 л. До какой температуры нужно нагреть газ при постоянном давлении, чтобы объем увеличился до 200 л?

8. Определить молярную массу вещества, зная, что $3,5 \cdot 10^{-4}$ м³ его паров при температуре 380 К и давлении 99500 Па имеют массу $2,3 \cdot 10^{-3}$ кг.

9. Считая, что 1 г воды при 373 К занимает объем приблизительно 0,001 л, определить, во сколько раз увеличится объем воды при превращении ее в пар (при той же температуре).

10. Чему равен объем 1 л газа, взятого при н.у., если температура его станет равной 292 К, а давление 93324 Па?

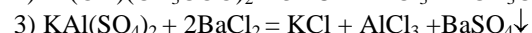
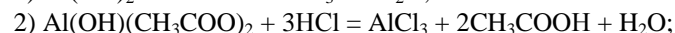
11. Определить объем воздуха, необходимого для сгорания 80 кг ацетона (C_3H_6O). Горение протекает при температуре 301 К и давлении 101325 Па. Определить химический состав (об. %) и объем продуктов сгорания.

12. Определить объем воздуха, необходимого для сгорания 25 м³ газообразного бутана (C_4H_{10}). Горение протекает при температуре 293 К и давлении 95865 Па. Определить химический состав (об. %) и объем продуктов сгорания.

13. При полном сгорании 13,8 кг органического вещества получилось 26,4 кг диоксида углерода и 16,2 кг воды. Плотность пара этого вещества по водороду 23. Выведите молекулярную формулу органического вещества.

14. При сгорании 3 кг углеводорода было получено 8,8 кг углекислого газа и 5,4 кг воды. Плотность углеводорода по воздуху 1,03. Определите молекулярную формулу углеводорода.

15. Определите эквивалентные массы солей, вступающих в следующие реакции обмена:



16. Определите объем воздуха, необходимый для сгорания 90 кг винилхлорида ($\text{CH}_2 = \text{CHCl}$) в атмосфере обогащенной кислородом и содержащей 35 % кислорода и 65 % азота (об. %). Горение протекает при температуре 28 °С и давлении 101325 Па. Определите также объем продуктов сгорания винилхлорида.

17. Какие из следующих газов легче воздуха: азот, аммиак (NH_3), фтор, оксид углерода (IV), водород, оксид углерода (II), сероводород (H_2S) и хлористый водород? Произведите для доказательства необходимые расчеты.

18. Определить объем воздуха (при 290 К и давлении 101325 Па), необходимый для горения 1 м³ природного газа состава: $\text{CH}_4 - 86,5\%$, $\text{C}_2\text{H}_6 - 3\%$, $\text{C}_3\text{H}_8 - 1\%$, $\text{CO}_2 - 7,3\%$, $\text{N}_2 - 2,2\%$.

19. Определить объем воздуха (при 300 К и давлении 101325 Па), необходимый для горения 1 м³ крекинг-газа, полученного газификацией крекингом алканов и имеющих следующий состав: водород 9 %, метан 28 %, этан 14 %, пропан 4 %, бутан 1,5 %, этилен 22 %, пропилен 15 % и бутены 6,5 %.

20. Определите объем воздуха, необходимый для сгорания 20 кг 2-метил-2-бутанола в атмосфере, обогащенной кислородом и содержащей 28 % кислорода и 72 % азота (% об.). Горение протекает при температуре 25 °С и давлении 101325 Па. Определите также объем продуктов сгорания данного спирта.

Тема 2, 3. Строение атома и химическая связь

Строение атома.

Современная модель строения атома основана на положениях квантовой (волновой) механики, главный тезис которой состоит в том, что микрочастицы имеют волновую природу, а волны обладают свойствами частиц (двойственная природа).

Область электронного облака, вероятность пребывания электрона в которой равна 90–95 %, называется атомной орбиталью (сокращенно АО). Атомную орбиталь изображают схематически квадратиком (\square), которую часто называют квантовой ячейкой. Состояние электронного облака описывается с использованием квантовых чисел, обозначаемых буквами n , l , m_l , m_s :

n – главное квантовое число, характеризует общий запас энергии электрона и его энергетический уровень;

l – орбитальное квантовое число, характеризует разделение энергетического уровня на энергетические подуровни;

m_l – магнитное квантовое число, характеризует разделение энергетического подуровня на энергетические состояния, указывающие на ориентацию электронного облака в пространстве;

m_s – спиновое квантовое число, характеризует направление собственного вращения электрона вокруг своей оси.

Взаимосвязь между квантовыми числами и их обозначение представлены в табл. 1.

Таблица 1 1

Энергетический уровень, n	Энергетический подуровень, l			Энергетическое состояние, m_l
	Значение $l = n - 1$	Обозначение подуровня	Значение $m_l = 2l + 1$	Обозначение
1 (K)	0	s	1	\square 1s
1(K) 2(L)	0 1	s p	1 3	\square 2s $\square\square\square$ 2p
1 (K) 2 (L) 3 (M)	0 1 2	s p d	1 3 5	\square 3s $\square\square\square$ 3p $\square\square\square\square\square$ 3d
1 (K) 2 (L) 3 (M) 4 (N)	0 1 2 3	s p d f	1 3 5 7	\square 4s $\square\square\square$ 4p $\square\square\square\square\square$ 4d $\square\square\square\square\square\square\square$ 4f

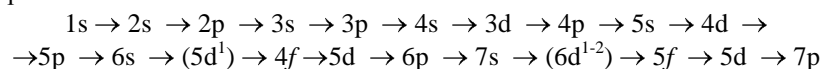
Заполнение энергетических уровней и подуровней осуществляется в соответствии с принципами:

1. В атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел.

2. Заполнение энергетических уровней и подуровней атомов с увеличением порядкового номера элемента происходит последовательно с ростом суммы ($n+l$), а при равных значениях заполняется энергетический уровень с наименьшим значением n .

На основе правила ($n + l$) определяется порядок заполнения энергетических уровней и подуровней и осуществляется построение электронных и графических формул атомов.

Последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней электронами:



Максимальное число электронов на энергетическом подуровне:

- s-подуровень – 2 электрона;
- p-подуровень – 6 электронов;
- d-подуровень – 10 электронов;
- (5d¹) – начинается заполнение ряда элементов – лантаноидов;
- (6d¹⁻²) – начинается заполнение ряда элементов – актиноидов

Химическая связь.

В зависимости от характера распределения электронов между взаимодействующими атомами различают следующие основные виды химических связей:

- а) ковалентная химическая связь;
- б) ионная химическая связь;
- в) донорно-акцепторная связь;
- г) водородная связь;
- д) металлическая связь.

Ковалентная химическая связь.

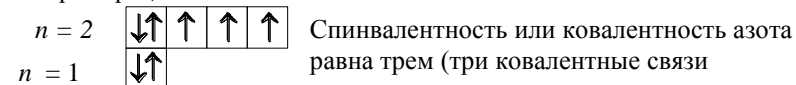
Химическая связь, образованная за счет общих электронных пар, называется ковалентной или атомной связью. Соединения с ковалентной связью называются атомными.

Образование химической связи происходит за счет неспаренных электронов с противоположной ориентацией спинов. Например, образование ковалентной связи в молекуле водорода:



Количество ковалентных химических связей определяется числом неспаренных электронов, которые имеются у атома или образуются при его последовательном возбуждении. Неспаренные электроны определяют понятие валентности, которая называется “спинвалентность” или “ковалентность”.

Например ⁷N:



Различают ковалентную неполярную и полярную связь. Критерий оценки и разделения на полярную и неполярную является разность электроотрицательностей (χ). Если разность электроотрицательностей (Δχ) равна 0, то связь ковалентная неполярная (например, молекулы H₂, Cl₂, N₂ и т.д.). Если разность электроотрицательностей 0 < Δχ < 2,0, то связь ковалентная полярная (например, молекулы HCl, H₂O, NH₃, HBr и т.д.).

Основные свойства и характеристики ковалентной связи: а) насыщенность; б) направленность; в) полярность; г) энергия химической связи

Энергия химической связи:

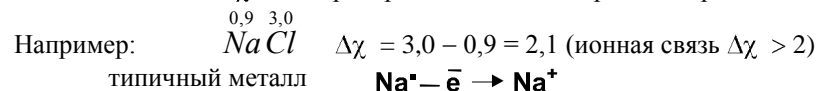
$$E_{\text{ковал.}} = 250 - 800 \text{ кДж/моль}; \quad E_{\text{ионной}} = 350 - 950 \text{ кДж/моль}$$

Примерами веществ с ковалентной связью являются хладоны полифторбромуглероды: CF₃Br, C₂F₄Br₂, CF₂BrCl, которые обладают низкой термической устойчивостью.

Ионная химическая связь.

Если в образовании химической связи принимают участие атомы, которые резко различаются по своей электроотрицательности (например, типичные металлы и типичные неметаллы), то образуется ионная связь (Δχ > 2,0). Химическая связь, образованная за счет электростатического взаимодействия противоположно заряженных ионов, называется ионной или электровалентной связью.

χ - электроотрицательность натрия и хлора



Ионная связь обладает насыщенностью и не имеет направленности. Соединения с ионной связью в водном и расплавленном состоянии проводят электрический ток.

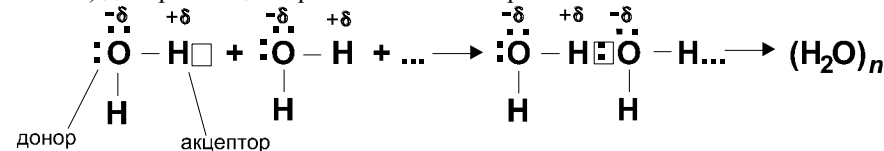
Водородная связь. Водородная связь носит промежуточный характер между электростатическим межмолекулярным взаимодействием и ковалентной связью, образованной по донорно-акцепторному механизму.

Водородная связь обусловлена уникальными свойствами водорода: очень малый размер атома и отсутствие электронной оболочки. Атомы водорода, могут электростатически взаимодействовать с атомами элементов F, O, S, N.

Например, в молекуле воды (H₂O)_n:

а) электростатическое диполь – дипольное межмолекулярное взаимодействие;

б) донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи



Вклад донорно-акцепторного взаимодействия ≈ 50 %
 где n ≈ 4; +δ, -δ – плотность электронного облака; □ – ковалентная пара электронов, образованная по донорно-акцепторному механизму.

$$E_{\text{водородн.связи}} = 8 \div 40 \text{ кДж/моль}$$

Ассоциация молекул за счет водородных связей приводит к повышению температуры кипения, плавления и теплоты испарения вещества.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Составить электронную формулу и электронно-графическую схему элемента с порядковым номером 21. К какому электронному семейству относится данный элемент?

Решение.

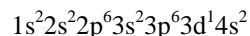
Уровни и подуровни заполняются электронами в порядке возрастания их энергии. В атоме элемента с порядковым номером 21 полностью заполняются первый и второй энергетические уровни. Далее могут заполняться 3d-подуровень третьего энергетического уровня или 4s-подуровень четвертого энергетического уровня.

Каждый электрон в атоме стремится занять свободную орбиталь с наиболее низкой энергией. Энергия подуровня, тем меньше, чем меньше значение суммы квантовых чисел n и l . Для подуровней

$$3d: n + l = 3 + 2 = 5.$$

$$4s: n + l = 4 + 0 = 4$$

Энергия электронов на 4s-подуровне меньше чем на 3d, поэтому в первую очередь заполняется 4s-подуровень. Электронная формула элемента имеет вид:



Так как последний электрон попадает на d-подуровень, то элемент относится к семейству d-элементов.

Строение электронной оболочки можно изобразить также электронно-графической схемой. В этом случае орбиталь обозначается клеткой (энергетическая ячейка), электрон – стрелкой, направление стрелки – направление спина, свободная клетка – свободная орбиталь, которую может занимать электрон при возбуждении. Энергетические уровни располагают один над другим. Таким образом, электронно-графическая формула данного элемента имеет следующий вид:

n										
N(4)	↓↑									
M(3)	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓					
L(2)	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑					d^{10}	
K(1)	↓↑									
	s^2		p^6							

Пример 2. Какую валентность, обусловленную неспаренными электронами (спинвалентность или ковалентность), может проявлять фосфор в нормальном и возбужденном состоянии?

Решение. Для решения данной задачи необходимо знать распределение электронов внешнего уровня атома фосфора. Построим графическую формулу распределения электронов в атоме фосфора в основном и возбужденном состояниях:

		P_x	P_y	P_z					
n = 3	↓↑	↑	↑	↑					
n = 2	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑					
n = 1	↓↑								

Основное невозбужденное состояние, 3-х валентен (спинвалентность равна трем)

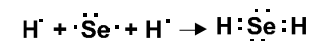
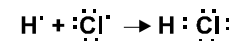
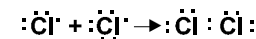
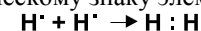
		P_x	P_y	P_z	d				
n = 3	↑	↑	↑	↑	↑				
n = 2	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑					
n = 1	↓↑								

Возбужденное состояние, 5-ти валентное (спинвалентность равна пяти)

Следовательно, валентность (спинвалентность или ковалентность) фосфора в нормальном состоянии равна 3, а в возбужденном состоянии равна 5).

Пример 5. Изобразить схему образования химической связи в молекулах водородда, хлора, хлористого водорода, селенистого водорода. В каких молекулах связь полярная, в каких неполярная?

Решение. Образование химических связей можно осуществить с помощью обобществленных электронов. Внешние электроны обозначаются в виде точек, приставленных к химическому знаку элемента.



Стрелка \longrightarrow казывает направление смещения электронной пары.

В молекулах водорода и хлора связь неполярная. В молекулах хлористого водорода и селенистого связь полярна. Это показано смещением общей электронной пары к более электроотрицательному элементу.

Контрольное задание

21. Составьте электронные формулы атомов элементов, имеющих следующее строение внешнего энергетического уровня: $\dots 5s^2 5p^3; \dots 7s^1$.

22. Какой подуровень в атомах заполняется раньше: 4d или 5s; 4d или 5p? Ответ мотивируйте.

23. Почему у элементов подгруппы хрома преобладают металлические свойства, а у элементов подгруппы кислорода – неметаллические?

24. Почему кислород и сера, имея в наружном слое одинаковое число электронов, проявляют разную валентность?

25. Какой энергетический подуровень атома заполняется раньше: 4s или 3d; 5p или 4d.

26. Объясните последовательность заполнения электронами энергетических уровней и подуровней в атомах элементов IV периода Периодической системы. Составьте электронные формулы этих элементов.

27. Внешние и предпоследние энергетические уровни атомов имеют вид: ...3d²4s²; ...4d¹⁰5s¹ ...5s²5p⁶. Составьте электронные формулы атомов элементов. Укажите p-элементы и d-элементы.

28. Составьте электронную формулу элемента, в атоме которого энергетическое состояние двух электронов внешнего уровня описывается следующими квантовыми числами: n = 5; l = 0; m_l = 0; m_s = ±1/2.

29. Почему в периодах (слева направо) усиливаются неметаллические свойства? Составьте электронную схему и электронную формулу атома самого сильного элемента-окислителя и самого сильного элемента-восстановителя.

30. Объясните, исходя из строения атомов, как изменяются окислительные и восстановительные свойства элементов в группах периодической системы с увеличением порядкового номера.

31. Какое количество электронных пар принимает участие в образовании молекул йода, кислорода, азота и воды? Составьте электронные схемы строения молекул.

32. Длина диполя молекулы HCl равна 0,022 нм. Вычислить дипольный момент и выразить его в кулономтрах (Кл· м).

33. Какую валентность, обусловленную неспаренными электронами (спин-валентность или ковалентность), может проявлять сера в нормальном и возбужденном состоянии?

34. Какую валентность, обусловленную неспаренными электронами (спин-валентность или ковалентность), может проявлять мышьяк в нормальном и возбужденном состоянии?

35. Что называется электроотрицательностью? Как с помощью этой величины можно определить тип химической связи? Определите с помощью электроотрицательности тип химической связи в молекулах Cl₂, HCl, NaCl, N₂, H₂O и BeCl₂.

36. Почему вещества с ковалентной связью имеют более низкие температуры термостойкости, плавления и кипения по сравнению с веществами, имеющими ионную связь?

37. Что вы знаете о механизме образования донорно-акцепторной связи? Приведите конкретные примеры. Чем отличается водородная связь от донорно-акцепторной связи?

38. Чем можно объяснить, исходя из химического строения оксида углерода (II) (одного из самых потенциально опасных токсичных веществ на пожаре), его повышенную термическую устойчивость и химическую инертность?

39. Дипольный момент одного из самых токсичных продуктов горения, выделяющегося при горении и термическом разложении азотсодержащих полимеров, синильной кислоты HCN, составляет 2,9Д. Вычислите длину диполя.

40. Исходя из особенностей химического строения главного токсиканта на пожаре – угарного газа – объясните его высокую термическую устойчивость.

Тема 4. Окисление и восстановление

Большинство химических процессов, приводящих к возникновению пожара и пламени связаны с протеканием окислительно-восстановительных реакций. Важным понятием данной темы является степень окисления. Понятие степени окисления введено для характеристики состояния атома в молекуле и количественной оценки глубины окисления атомов в молекулах органических и неорганических соединений.

Валентность атома и его степень окисления. Понятие степени окисления следует отличать от валентности атома. Валентность не учитывает полярности химических связей, поэтому не имеет знака. В простейшем случае валентности атома определяется числом электронов, идущих на образование общих электронных пар. Соотношение валентности и степени окисления подробно рассмотрено ниже на примере соединений азота.

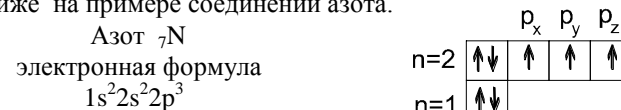


Таблица 2

№ п/п	Общая формула	Структурная формула	Валентность атома азота	Степень окисления атома азота
1	N ₂ (азот)	N≡N	3	0
2	NH ₂ OH (гидроксил-амин)		3	-1
3	NH ₂ -NH ₂ (гидразин)		3	-2
4	NH ₃ (аммиак)		3	-3

Степень окисления – это условный заряд атома, который вычисляют исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов.

Степень окисления атомов в молекуле определяется на основе следующих положений:

1. Степень окисления атомов в простых веществах равна нулю.
2. В ионных соединениях степень окисления равна заряду иона.
3. Сумма степеней окисления всех атомов или ионов, входящих в состав соединения, равна нулю. Например, в $\text{Fe}^{+3}\text{Cl}_3^{-1}$ сумма всех степеней окисления равна $+3 + 3(-1) = 0$.
4. Эталонные элементы с постоянной степенью окисления представлены в табл. 3.

Таблица 3

Элемент	Степень окисления	Элемент	Степень окисления	Примечание
K, Na	+1	H	+1	За исключением гидридов, где степень окисления водорода –1 За исключением пероксидов, где степень окисления кислорода –1
Mg, Ca	+2	F, Cl, Br	–1	
Al	+3	O	–2	

5. Степень окисления углерода в органических соединениях определяют на основе общей брутто-формулы органического соединения.

Сущность окисления-восстановления.

Окисление атомов того или иного элемента сопровождается повышением степени его окисления, а восстановление – уменьшением степени окисления. Атомы, ионы или молекулы, присоединяющие электроны, называются окислителем, а атомы, ионы или молекулы, отдающие электроны, – восстановителями.

Процесс присоединения электронов называется восстановлением, а процесс отдачи электронов – окислением.

Окислитель в результате окислительно-восстановительной реакции восстанавливается, а восстановитель – окисляется.

Окисление-восстановление – это единый взаимосвязанный процесс.

Определение стехиометрических коэффициентов уравнения окислительно-восстановительных в реакции

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций и определения коэффициентов перед восстановителем и окислителем применяют

метод электронного баланса. Рассмотрим сущность метода на конкретном примере.

Основные этапы составления электронного баланса:

1. Записываем уравнение реакции в молекулярном виде (реагенты - продукты) и определяем атомы элементов, изменяющие свои степени окисления, указывая их стрелками.

2. Составляем электронное уравнение, т. е. отображаем схемы изменения степеней окисления атомов элементов, путем нахождения наименьшего общего кратного (НОК).

3. Переносим коэффициенты при окислителе и восстановителе из электронного в молекулярное по направлениям, указанным стрелками.

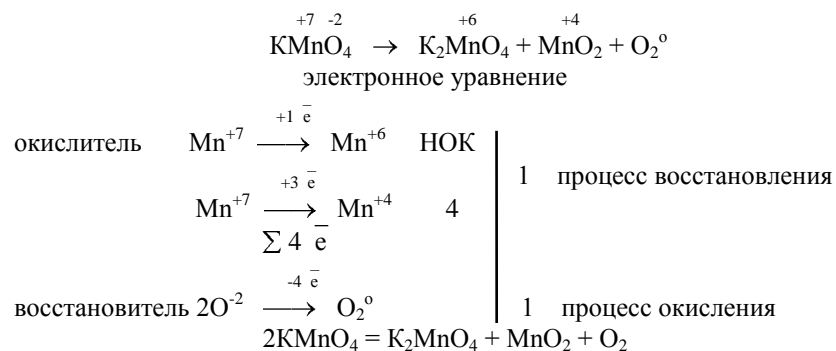
Осуществляем баланс атомов водорода в левой и правой частях уравнения и, в последнюю очередь – баланс по кислороду.

Классификация реакций окисления-восстановления.

Все окислительно-восстановительные реакции можно разделить на четыре группы:

1. Реакция межатомного и межмолекулярного окисления-восстановления. Сюда относится очень большая группа химических реакций, в которых обмен электронами происходит между различными атомами, молекулами и ионами.

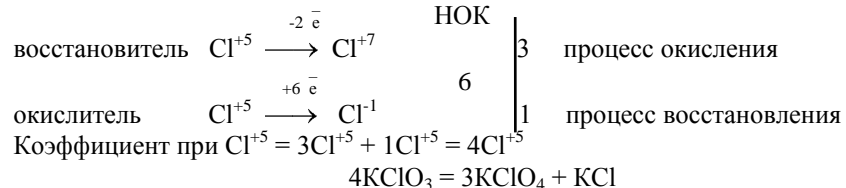
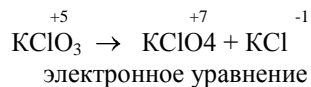
2. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления. Реакции, в которых атом одного элемента, входящий в состав реагента (исходного вещества) окисляется, а атом другого элемента этого же вещества – восстанавливается. К ним относятся многочисленные реакции термического и термоокислительного разложения. Например, термическое разложение окислителя KMnO_4 при температуре $200 \div 250 \text{ }^\circ\text{C}$:



3. Реакции самоокисления-самовосстановления (реакции дисмутации или диспропорционирования).

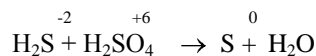
Реакции, в которых атомы одного и того же элемента, входящего в состав реагента (исходного вещества), одновременно окисляются и восстанавливаются.

Например, термическое разложение бертолевой соли (KClO₃)

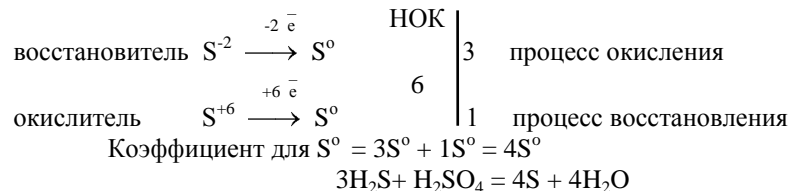


4. Реакции конмутации или контрдиспропорционирования.

Реакции, в которых атомы одного и того же элемента, входящие в состав разных исходных веществ, одновременно окисляются и восстанавливаются. Например, взаимодействие сероводорода с H₂SO₄:



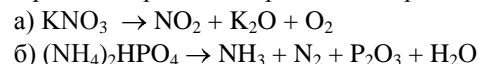
электронное уравнение



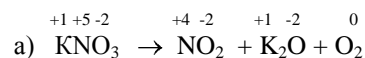
Примеры решения типовых задач

Пример 1. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции термического разложения калийной селитры – KNO₃ и гидрофосфата аммония.

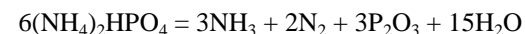
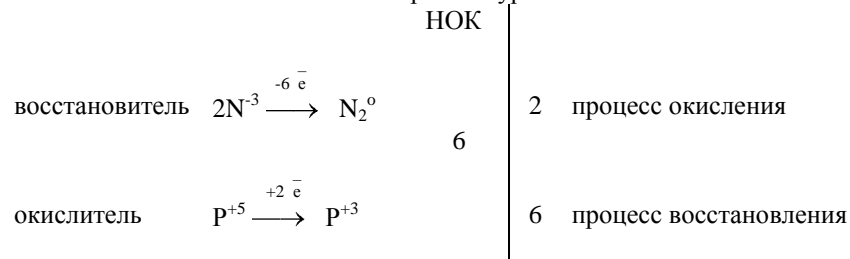
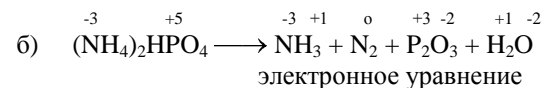
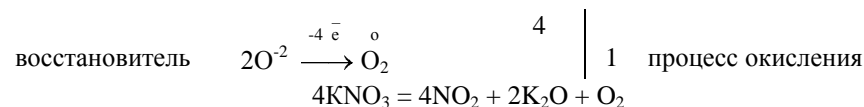
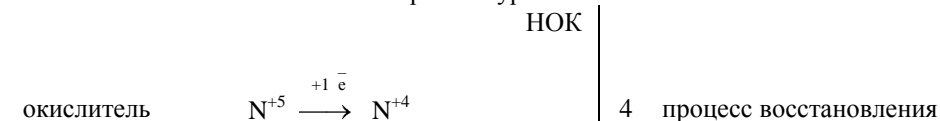
Уравнения реакций термического разложения:



Укажите окислитель и восстановитель в данных реакциях. Какое вещество окисляется в ходе реакции, а какое – восстанавливается?



электронное уравнение

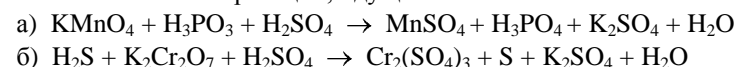


Окислитель в ходе реакции восстанавливается, а восстановитель – окисляется.

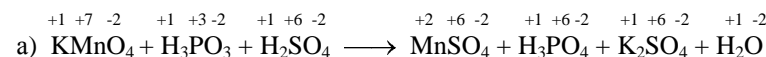
Пример 2. Исходя из степени окисления азота, серы и марганца в соединениях NH₃, HNO₃, HNO₂, H₂S, H₂SO₃, H₂SO₄, MnO₂, KMnO₄, определите, какие из них могут быть только восстановителями, только окислителями и какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

Решение. Степень окисления азота (N) в указанных соединениях соответственно равны: -3 (низшая), +3 (промежуточная), +5 (высшая); степени окисления серы (S) соответственно равны: -2 (низшая), +4 (промежуточная), +6 (высшая); степени окисления марганца (Mn) соответственно равны: +4 (промежуточная), +7 (высшая). Отсюда: NH₃, H₂S – только восстановители; HNO₃, H₂SO₄, KMnO₄ – только окислители; HNO₂, H₂SO₃, MnO₂ – окислители и восстановители.

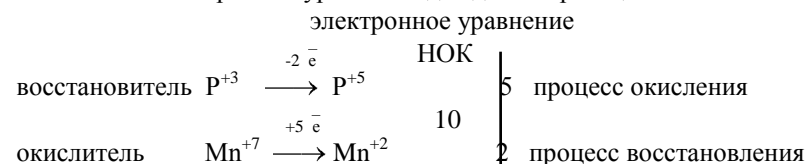
Пример 3. Составьте электронные и молекулярные уравнения окислительно-восстановительных реакций, идущих по схемам:

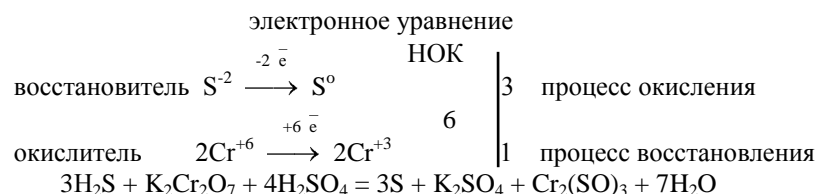


Укажите окислители и восстановители, процессы окисления и восстановления в данных реакциях.



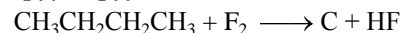
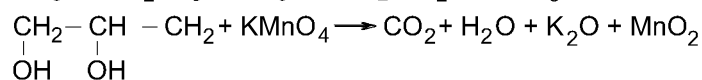
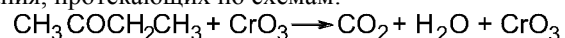
Составляем электронное уравнение для данной реакции:





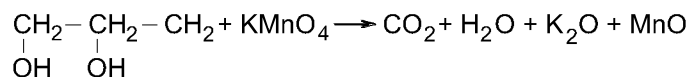
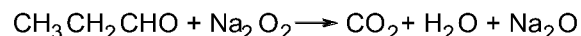
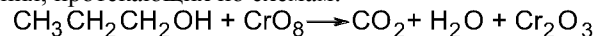
Контрольное задание

41. Составьте молекулярные и электронные уравнения для реакций самовозгорания, протекающих по схемам:



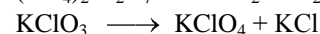
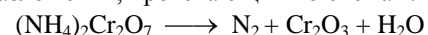
Определите, какое вещество является окислителем или восстановителем, какое вещество окисляется, а какое восстанавливается в ходе реакции.

42. Составьте молекулярные и электронные уравнения для реакций самовозгорания, протекающих по схемам:



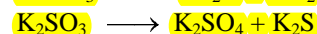
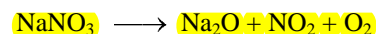
Определите, какое вещество является окислителем, а какое восстановителем.

43. Составьте молекулярные и электронные уравнения реакций термического разложения, протекающих по схемам:



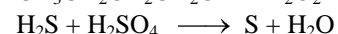
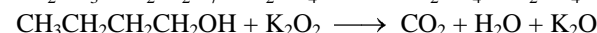
Укажите, к какому типу окислительно-восстановительных реакций они относятся. Определите, какое вещество или атом является окислителем, а какое восстановителем.

44. Составьте молекулярные и электронные уравнения реакций термического разложения, протекающих по схемам:



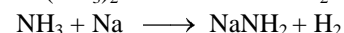
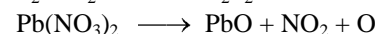
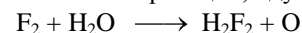
Укажите, к какому типу окислительно-восстановительных реакций они относятся. Определите, какое вещество или атом является окислителем, а какое вещество или атом восстановителем.

45. Составьте электронные уравнения и расставьте коэффициенты в молекулярные уравнения для следующих окислительно-восстановительных реакций:



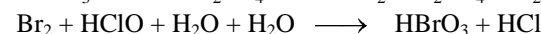
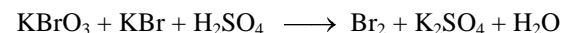
Укажите, к какому типу окислительно-восстановительных реакций они относятся. Определите, какое вещество является окислителем или восстановителем, какое вещество окисляется, а какое восстанавливается в ходе реакции.

46. Составьте молекулярные и электронные уравнения для окислительно-восстановительных реакций, идущих по схемам:

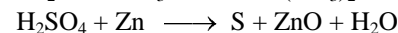
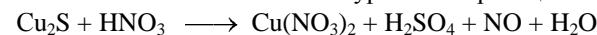


Взаимодействует ли восстановитель третьей реакции с кислородом, водородом, водой, галогенами? Укажите средства его тушения, способы хранения и уничтожения остатков в лабораторных условиях.

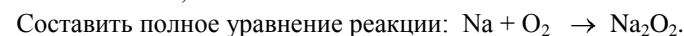
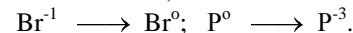
47. Определить степени окисления брома в следующих соединениях: Br_2 , HBr , HBrO_3 , HBrO . Какие из перечисленных веществ могут проявлять свойства и окислителей, и восстановителей? Составить полные уравнения реакций, идущих по схемам:



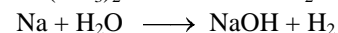
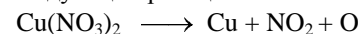
48. Вычислить степени окисления серы в соединениях H_2S , H_2SO_3 , SO_2 , SO_3 , BaSO_4 . Какие из перечисленных соединений могут проявлять только окислительные свойства? Составить полные уравнения реакций:



49. Укажите, в каких случаях происходит приобретение электронов, в каких потеря:



50. Какие атомы или ионы играют роль окислителей, какие – восстановителей в следующих реакциях:



Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций.

простого вещества и тем меньше окислительные способности проявляют его ионы, и наоборот.

Для условий, отличных от стандартных (иная концентрация электролита и иная температура), электродные потенциалы будут иметь другие значения. Их можно рассчитать по уравнению Нернста:

$$E = E^{\circ} + (RT / nF) \ln C \quad \text{или} \quad E = E^{\circ} + (2,303 RT / nF) \lg C,$$

где R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/моль·К; T – термодинамическая температура, К; E – электродный потенциал металла, В; n – заряд иона (степень окисления); F – постоянная Фарадея, равная $9,6485 \cdot 10^4$ Кл/моль; C – концентрация ионов в растворе (точнее, активность), моль/л.

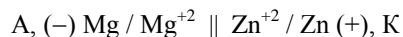
Для расчета потенциала электрода в растворе с различной концентрацией электролита можно использовать уравнение:

$$E = E^{\circ} + (0,059 / n) \lg C$$

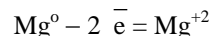
Примеры решения типовых задач

Пример 1. Составьте схему гальванического элемента, в котором электродами являются магниевая и никелевая пластинки, опущенные в растворы ионов с активной концентрацией 1 моль/л. Какой металл является анодом, какой катодом? Напишите уравнение окислительно-восстановительной реакции, протекающей в этом гальваническом элементе, и вычислите его э.д.с.

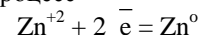
Решение. Электрохимическая схема данного гальванического элемента:



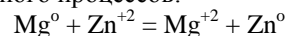
Наклонная черта обозначает поверхность раздела между металлом и раствором, а две вертикальные черты – границу раздела двух жидких фаз: пористую перегородку (или соединительную трубу, заполненную раствором электролита). Магний имеет меньший потенциал (–2,37 В) и является анодом, на котором протекает окислительный процесс:



Цинк, потенциал которого –0,763 В, – катод, т.е. электрод, на котором протекает восстановительный процесс



Уравнение окислительно-восстановительной реакции, характеризующее работу данного гальванического элемента, можно получить, сложив электронные уравнения анодного и катодного процессов:



Для определения электродвижущей силы (э.д.с.) гальванического элемента из потенциала катода следует вычесть потенциал анода. Так как концентрация ионов в растворе равна 1 моль/л, то э.д.с. элемента равна разности стандартных потенциалов двух его электродов:

$$\text{э.д.с.} = E^{\circ}_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} - E^{\circ}_{\text{Mg}^{+2}/\text{Mg}} = -0,763 - (-2,37) = 1,607 \text{ В}$$

Пример 2. Магниевую пластинку опустили в раствор его соли. При этом электродный потенциал магния оказался равен –2,41 В. Вычислите концентрацию ионов магния в моль/л.

Решение. Данная задача решается на основе уравнения Нернста. Стандартные электродные потенциалы для никеля и кобальта соответственно равны –0,25 В и –0,277 В (данные необходимо взять из приложения 2). Определяем концентрацию ионов магния ($C_{\text{Mg}^{+2}}$) на основании уравнения Нернста:

$$E = E^{\circ} + (0,059 / n) \lg C_{\text{Mg}^{+2}}$$

$$-2,41 = -2,37 + (0,059 / 2) \lg C_{\text{Mg}^{+2}}; \quad 0,04 = 0,0295 \lg C_{\text{Mg}^{+2}}$$

$$\lg C_{\text{Mg}^{+2}} = -(0,04 / 0,0295) = -1,3559$$

$$C_{\text{Mg}^{+2}} = 4,406 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

Пример 3. Вычислите электродный потенциал алюминия в растворе его соли с концентрацией ионов алюминия $C_{\text{Al}^{+3}} = 0,001$ моль/л при температуре 40 °С.

Решение. Электродный потенциал алюминия в растворе его соли с данной концентрацией вычисляется по уравнению Нернста:

$$E = E^{\circ} + (2,303 RT / nF) \lg C,$$

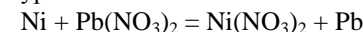
где E° – стандартный электродный потенциал алюминия, $E^{\circ}_{\text{Al}/\text{Al}^{+3}} = -1,66$ В (приложение); n – степень окисления алюминия, равная +3; R – универсальная газовая постоянная; F – постоянная Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль.

$$E = -1,66 + [(2,303 \cdot 8,314 \cdot 313) / (3 \cdot 96500)] \lg 10^{-3} =$$

$$= -1,66 - (2,303 \cdot 8,314 \cdot 313) / 96500 = -1,7221 \text{ В.} \quad \text{где } \lg 10^{-3} = -3.$$

Контрольное задание

59. Составьте схему гальванического элемента, в основе которого лежит реакция, протекающая по уравнению:



Напишите электронные уравнения анодного и катодного процессов. Вычислите э.д.с. этого элемента, если $[\text{Ni}^{+2}] = 0,01$ моль/л, $[\text{Pb}^{+2}] = 0,0001$ моль/л.

60. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженных в растворы их солей. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде. Какой концентрации надо было бы взять ионы железа (в моль/л), чтобы э.д.с. элемента стала равной нулю, если $C_{\text{Zn}^{+2}} = 0,001$ моль/л?

61. Железная и серебряная пластины соединены внешним проводником и погружены в раствор серной кислоты. Составьте схему данного гальванического элемента и напишите электронные уравнения процессов, происходящих на аноде и катоде.

62. Напишите уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде водородно-кислородного топливного элемента с применением пористого никелевого электрода – катода и раствора RON . Укажите области практического применения топливных элементов.

63. Составьте схемы двух гальванических элементов, в одном из которых никель является катодом, а в другом – анодом. Напишите для каждого из этих элементов электронные уравнения реакций, протекающих на аноде и катоде.

64. Составьте схему, напишите электронные уравнения электронных процессов и вычислите э.д.с. гальванического элемента, состоящего из свинцовой и магниевой пластины, опущенные в растворы своих солей с концентрацией $C_{Pb^{+2}} = C_{Mg^{+2}} = 0,01$ моль/л. Изменится ли э.д.с. этого элемента, если концентрацию каждого из ионов увеличить в одинаковое число раз?

65. Составьте схему водородно-кислородного топливного элемента. Напишите уравнения химических процессов, протекающих на аноде и катоде при работе этого элемента. Горючее вещество – водород, окислитель – кислород.

66. При каком значении ионов Cu^{+2} в моль/л значение потенциала медного электрода становится равным стандартному потенциалу водородного электрода?

67. Вычислите электродный потенциал серебряного электрода, опущенного в раствор $AgNO_3$ с концентрацией $C_{Ag^+} = 0,001$ моль/л при температуре 303 К и давлении 101325 Па. Напишите уравнение реакции между металлом (серебром) и окружающей средой.

68. Вычислите электродный потенциал свинцового электрода, опущенного в раствор $PbSO_4$ с концентрацией ионов свинца $C_{Pb^{+2}} = 0,0002$ моль/л при температуре 353 К и давлении 96950 Па. Напишите уравнение реакции между металлом (свинцом) и окружающей средой.

69. Потенциал медного электрода в растворе $CuSO_4$ составил 95 % от величины его стандартного электродного потенциала. Чему равна концентрация ионов Cu^{+2} в моль/л?

70. Марганцевый электрод в растворе соли имеет потенциал $-1,23$ В. Вычислите концентрацию ионов марганца (Mn^{+2}) в моль/л.

71. Определить э.д.с. гальванического элемента, образованного электродами Pb/Pb^{2+} (при $C_{Pb^{2+}} = 0,12$ моль/л) и электродами Zn/Zn^{2+} (при $C_{Zn^{2+}} = 0,2$ моль/л). Полученное значение э.д.с. сравнить со значением э.д.с., вычисленным на основе стандартных электродных потенциалов.

72. Дать схему гальванического элемента, составленного из магниевой и железной пластинок, опущенных в растворы их сернокислых солей. Написать уравнения катодного и анодного процессов, вычислить э.д.с. элемента при использовании 1 н растворов сернокислых солей.

73. Вычислить э.д.с. гальванического элемента, составленного из серебряного электрода, погруженного в 0,1 М раствор нитрата серебра, и стандартного водородного электрода. Какие процессы протекают на электродах? Составить схему гальванического элемента. Написать уравнения катодного и анодного процессов.

74. Гальванический элемент составлен из железного и алюминиевого стандартных электродов. Составить электрохимическую схему элемента, напи-

сать уравнения реакций, происходящих на электродах, указать знаки электродов, определить направление движения электронов по внешней цепи.

75. Две железные пластинки (частично покрытые одна оловом, другая медью) находятся во влажном воздухе. На какой из этих пластинок быстрее образуется ржавчина? Объясните, почему? Составьте уравнения соответствующих процессов.

76. В раствор электролита погружены железная пластинка и железная пластинка, склепанная с медной. В каком случае процесс коррозии железа протекает интенсивнее? Составьте уравнения соответствующих процессов.

77. Приведите примеры катодной и анодной защиты металлов от коррозии. Напишите уравнения процессов, происходящих при нарушении целостности анодного и катодного покрытий.

78. Медные листы скреплены алюминиевыми заклепками. Какой металл будет разрушаться? Ответ поясните, составив уравнения соответствующих процессов.

Тема 6. Энергетика химических процессов

Взаимосвязь между превращениями химических веществ в химических реакциях и энергетическими изменениями, происходящими в термодинамической системе, изучает наука – химическая термодинамика.

1-й закон термодинамики

Переход одного вида энергии в другой осуществляется в строго эквивалентных соотношениях. Тепло, подведенное к системе затрачивается на изменение внутренней энергии и совершения работы над окружающей средой. Количественное выражение первого закона термодинамики:

$$Q = \Delta U + A$$

U – внутренняя энергия системы, включая энергию поступательного и вращательного движения молекул, энергию внутримолекулярных колебаний атомов, и т.д., исключая потенциальную и кинетическую энергию в целом.

Внутренняя энергия является функцией состояния $\Delta U = U_2 - U_1$, где ΔU – изменение внутренней энергии системы при переходе от начального состояния U_1 в конечное U_2 .

A – это работа против сил внешнего давления, т.е. в первом приближении $A = p \Delta V$, где ΔV – изменение объема системы ($V_2 - V_1$). Так как большинство химических реакций проводят при постоянном давлении, то для изобарно-изотермического процесса ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) Q_p будет равно:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$$

Сумму $U + pV$ обозначим через H , тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H$$

Величину **H** называют энтальпией (теплосодержание системы). Энтальпия является также функцией состояния системы

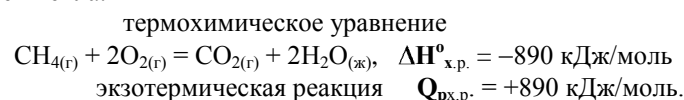
$$Q_p = -\Delta H$$

Различия в знаках **Q_p** и **ΔH** связано с тем, что термодинамическая система знаков (+**Q_p**) рассматривает процесс со стороны окружающей Среды, которая принимает тепло (знак +), а термодинамическая система знаков (-**ΔH**) рассматривает процесс со стороны химической реакции, отдающей тепло в окружающую среду (знак минус).

Тепло реакции в изобарно-изотермическом процессе **Q_v** (**V = const**, **T = const**), при котором **ΔV = 0**, равно изменению внутренней энергии

$$Q_v = -\Delta U$$

Реакции, протекающие с выделением тепла **ΔH < 0**, **Q_p > 0**, называются экзотермическими; а реакции, протекающие с поглощением тепла **ΔH > 0**, **Q_p < 0**, называются эндотермическими. Например, горение метана, протекающее с выделением тепла:



Уравнение химической реакции, содержащей указания теплового эффекта и агрегатного состояния веществ (г – газ, ж – жидкость, кр. – кристаллическое состояние) называется термохимическим уравнением.

Различают два вида энтальпий:

Стандартная энтальпия образования вещества	Стандартная энтальпия сгорания вещества
$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль (f – образование)	$\Delta H_{c,298}^{\circ}$, кДж/моль (c – горение)
Тепловой эффект образования 1 моля сложного вещества из простых при стандартных условиях	Тепловой эффект сгорания 1 моля простых и сложных веществ до продуктов полного окисления при стандартных условиях

Раздел термодинамики, изучающий тепловые эффекты химических реакций, называется термохимией.

1. Расчет тепловых эффектов химических реакций по стандартным энтальпиям образования веществ (следствие из закона Гесса)

$$\Delta H_{\text{х.р.},298}^{\circ} = \sum(\mathbf{n} \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ})_{\text{кон.}} - \sum(\mathbf{n} \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ})_{\text{нач.}}$$

где $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ – стандартные энтальпии образования исходных веществ (нач.) и конечных продуктов реакции (кон.); **n** – стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции.

2. Расчет тепловых эффектов химических реакций по стандартным энтальпиям сгорания веществ ($\Delta H_{c,298}^{\circ}$), взятых из приложения...

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = \sum(\mathbf{n} \cdot \Delta H_{c,298}^{\circ})_{\text{нач.}} - \sum(\mathbf{n} \cdot \Delta H_{c,298}^{\circ})_{\text{кон.}}$$

где $\Delta H_{c,298}^{\circ}$ – стандартные энтальпии сгорания исходных веществ (нач.) и конечных продуктов реакции (кон.).

3. Расчет тепловых эффектов химических реакций по средним значениям энергий разрыва химических связей ($E_{\text{связи}}$)

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} \approx \Delta H_{\text{х.р.}} = \sum(\mathbf{n} \cdot E_{\text{связи}})_{\text{нач.}} - \sum(\mathbf{n} \cdot E_{\text{связи}})_{\text{кон.}}$$

где $E_{\text{связи}}$ – средние значения энергий разрыва химических связей.

Направление химических реакций. Изобарно-изотермический потенциал

Самопроизвольно протекающие процессы (испарение, горение, самовозгорание, термическое разложение и т.д.) определяются двумя факторами: энтальпийный фактор (**ΔH**) – стремление системы перейти в состояние с минимальным запасом энергии (**ΔH < 0**), и энтропийный фактор (**S**) – стремление системы перейти в состояние с наибольшим беспорядком (**ΔS > 0**). Энтропия – термодинамическая функция состояния системы, характеризует явление усиления беспорядка в строении термодинамической системы.

$$S = k \ln W,$$

где **W** – термодинамическая вероятность, под которой понимается число микросостояний, с помощью которых осуществляется данное макросостояние; **k** – константа Больцмана, **k = R / N_A** (**R** – универсальная газовая постоянная; **N_A** – число Авогадро).

Энтропия, взятая при стандартных условиях, называется стандартной энтропией вещества (**S^o₂₉₈**), значение которой приведено в приложении.

Для химической реакции энтропия рассчитывается по следующему соотношению:

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ} = \sum(\mathbf{n} \cdot S_{298}^{\circ})_{\text{кон.}} - \sum(\mathbf{n} \cdot S_{298}^{\circ})_{\text{нач.}}$$

где **S^o₂₉₈** – стандартная энтальпия исходных веществ (нач.) и продуктов реакции (кон.).

Изобарно-изотермический потенциал или энергия Гиббса

Энтальпийный и энтропийный факторы определяют движущую силу химической реакции (при **P = const**, **T = const**), называемую изобарно-изотермическим потенциалом или энергией Гиббса. Схематически составляющие изобарно-изотермическго потенциала можно представить схемой:

Движущая сила химической реакции ΔG	=	Энтальпийный фактор ΔH < 0	+	Энтропийный фактор ΔS > 0
Изобарно-изотермический потенциал или энергия Гиббса. Движущая сила при P = const , T = const		Стремление системы к состоянию с минимальным запасом энергии, т.е. к более упорядоченному состоянию		Противоположно направленная тенденция, стремление к беспорядку или хаосу, зависящая в значительной степени от температуры T·ΔS

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

Для стандартных условий данное выражение получит следующий вид:

$$\Delta G_{x.p.298}^{\circ} = \Delta H_{x.p.298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{x.p.298}^{\circ},$$

где $\Delta G_{x.p.298}^{\circ}$ – стандартная энергия Гиббса химической реакции.

Методы расчета изобарно-изотермического потенциала для химической реакции

Энергия Гиббса $\Delta G_{x.p.298}^{\circ}$ рассчитывается двумя способами. Первый базируется на основе данных энтальпийного и энтропийного факторов, по соотношению

$$\Delta G_{x.p.298}^{\circ} = \Delta H_{x.p.298}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{x.p.298}^{\circ},$$

где $\Delta H_{x.p.298}^{\circ} = \sum(n \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ})_{\text{кон.}} - \sum(n \cdot \Delta H_{f,298}^{\circ})_{\text{нач.}}$;

$$\Delta S_{x.p.298}^{\circ} = \sum(n \cdot \Delta S_{298}^{\circ})_{\text{кон.}} - \sum(n \cdot \Delta S_{298}^{\circ})_{\text{нач.}}$$

Второй метод расчета основан на стандартных значениях стандартных энергий Гиббса образования веществ ($\Delta G_{f,298}^{\circ}$), приведенных в приложении. Расчет осуществляется по соотношению

$$\Delta G_{x.p.298}^{\circ} = \sum(n \cdot \Delta G_{f,298}^{\circ})_{\text{кон.}} - \sum(n \cdot \Delta G_{f,298}^{\circ})_{\text{нач.}}$$

где n – стехиометрические коэффициенты в уравнении химической реакции; $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ – стандартные энергии Гиббса образования исходных и конечных веществ в уравнении реакции.

Все самопроизвольные физические и химические превращения идут в направлении уменьшения энергии Гиббса.

Если $\Delta G < 0$ – процесс термодинамически возможен, реакция протекает; при $\Delta G > 0$ – процесс термодинамически не возможен, реакция не протекает; $\Delta G = 0$ – система находится в неустойчивом равновесии.

Для практической оценки возможности протекания реакции, в качестве порогового значения используют величину $\Delta G < -41,8$ кДж/моль, т.е. следует ожидать самопроизвольного процесса, если снижение свободной энергии составит величину меньшую чем $-41,8$ кДж/моль.

Энергия Гиббса на практике может быть использована для решения следующих практических вопросов:

- оценка совместимости химических веществ при хранении и транспортировке;
- оценка склонности химических веществ и материалов к процессу самовозгорания;
- оценка возможности выбора огнетушащих средств для тушения различных видов горючих веществ и материалов.

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Определить возможность совместного хранения в складском помещении этилового спирта (C_2H_5OH) с пероксидом натрия (Na_2O_2).

Решение. Для определения пожарной опасности веществ можно использовать критерий энергии Гиббса, при этом кажущуюся инертность веществ во внимание не принимаем. Если по расчету получаем $\Delta G_{298}^{\circ} < 0$, то вещества, участвующие в реакции, пожароопасны и несовместимы при хранении. При $\Delta G < -41,8$ кДж/моль вещества относятся к пожароопасным несмотря на то, что эти свойства у них проявляются в условиях, отличных от стандартных (например, во время пожара). Совместимость хранения указанных химических веществ производится по оценке их склонности к процессу самовозгорания при контакте.

При контакте указанных веществ протекает реакция



кДж/моль $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ -174,15 -449,81 -394,37 -237,23 -379,26

Из приложения 1 методических указаний находим стандартные энергии Гиббса образования веществ и записываем их под формулами химических веществ в уравнении реакции.

Вычисление энергии Гиббса осуществляется по формуле

$$\Delta G_{x.p.}^{\circ} = \sum(n \cdot \Delta G_{f,298}^{\circ})_{\text{кон.}} - \sum(n \cdot \Delta G_{f,298}^{\circ})_{\text{исх.}}$$

где $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ – стандартные энергии Гиббса образования веществ; n – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции.

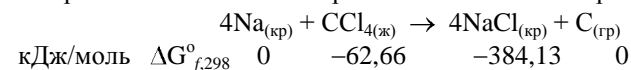
Для данной реакции

$$\begin{aligned} \Delta G_{x.p.}^{\circ} &= (2 \cdot \Delta G_{CO_2}^{\circ} + 3 \cdot \Delta G_{H_2O}^{\circ} + 6 \cdot \Delta G_{Na_2O}^{\circ}) - (\Delta G_{C_2H_5OH}^{\circ} + 6 \cdot \Delta G_{Na_2O_2}^{\circ}) = \\ &= [(2 \cdot (-394,37) + 3 \cdot (-237,23) + 6 \cdot (-379,26)] - [(174,15) + 6 \cdot (-449,81)] = \\ &= -3775,99 + 2873,01 = -902,98 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

На 1 моль смеси энергия Гиббса $\Delta G_{x.p.}^{\circ} = -902,98$ кДж/моль, что по абсолютному значению больше ($41,8$ кДж/моль), т.е. $\Delta G < 0$. На этом основании заключаем, что при стандартных условиях возможно самопроизвольное протекание реакции, которое может привести к самовозгоранию и взрыву. Следовательно, вещества, участвующие в реакции, пожароопасны и несовместимы при хранении.

Пример 2. Оцените возможность использования огнетушащего средства на основе четыреххлористого углерода для тушения щелочных металлов (на примере натрия).

Уравнение возможного протекания химической реакции:



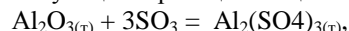
кДж/моль $\Delta G_{f,298}^{\circ}$ 0 0 -62,66 -384,13 0

Из приложения 2 находим значения стандартных энергий Гиббса образования веществ, определяем $\Delta G_{x.p.}^{\circ}$.

$$\begin{aligned} \Delta G_{x.p.298}^{\circ} &= \sum(n \cdot \Delta G_{f,298}^{\circ})_{\text{кон.}} - \sum(n \cdot \Delta G_{f,298}^{\circ})_{\text{исх.}} = \\ &= (4 \cdot \Delta G_{NaCl}^{\circ} + \Delta G_{C}^{\circ}) - (4 \cdot \Delta G_{Na}^{\circ} + \Delta G_{CCl_4}^{\circ}) = 4 \cdot (-384,13) - (-62,66) = \\ &= -1473,86 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Использовать CCl_4 для тушения щелочных металлов невозможно.

Пример 3. Определить тепловой эффект реакции, используя стандартные энтальпии образования участвующих в реакции веществ.



Решение. Согласно следствию из закона Гесса:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = \sum n_{\text{к}} \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ} - \sum n_{\text{н}} \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}$$

где $n_{\text{к}}$, $n_{\text{н}}$ – числа молей каждого из конечных и начальных продуктов; $\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}$ – (соответственно) энтальпии образования.

Находим по приложению (1) значения стандартных энтальпий образования веществ:

$$\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ} = -1669,8 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^{\circ} = -3434,9 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta H_{\text{SO}_3}^{\circ} = -395,2 \text{ кДж/моль}.$$

Тепловой эффект реакции:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = \Delta H_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3}^{\circ} - (\Delta H_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\circ} \cdot 3 + \Delta H_{\text{SO}_3}^{\circ});$$

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = -3434,9 + 1669,8 + 3 \cdot 395,2 = -579,6 \text{ кДж}.$$

Пример 4. Определить изменение энтропии $\Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ}$ реакции



Решение. Изменение энтропии реакции $\Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ}$ определяется разностью сумм молярных энтропий продуктов реакции и сумм молярных энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов, т.е.

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ} = \sum n \cdot S_{\text{продуктов}}^{\circ} - \sum n \cdot S_{\text{исходных}}^{\circ}$$

Воспользуемся данными (см. приложение 1) стандартных значений участвующих в реакции веществ:

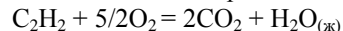
$$S_{\text{H}_2}^{\circ} = 200 \text{ Дж/(моль·град)}; \quad S_{\text{H}_2}^{\circ} = 130,6 \text{ Дж/(моль·град)};$$

$$S_{\text{I}_2}^{\circ} = 120 \text{ Дж/(моль·град)}.$$

Определяем $\Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ}$ реакции $\Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ} = 2S_{\text{HI}}^{\circ} - (S_{\text{H}_2}^{\circ} + S_{\text{I}_2}^{\circ})$:

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ} = 2 \cdot 200 - (130,6 + 120) = 149,4 \text{ Дж/(моль·град)}.$$

Пример 5. Определить возможность протекания реакции



при стандартных условиях. Пользуясь значениями ΔH° и ΔS° веществ, вычислить $\Delta G_{\text{х.р.}}^{\circ}$.

Решение. Находим в приложении 1 в таблице термодинамических величин стандартные значения энтальпий и энтропий веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\circ} = 226,7 \text{ кДж/моль}; \quad S_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\circ} = 200,8 \text{ Дж/(моль·град)};$$

$$\Delta H_{\text{CO}_2}^{\circ} = -393,5 \text{ кДж/моль}; \quad S_{\text{O}_2}^{\circ} = 205,0 \text{ Дж/(моль·град)};$$

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^{\circ} = -285,8 \text{ кДж/моль}; \quad S_{\text{CO}_2}^{\circ} = 213,6 \text{ Дж/(моль·град)};$$

$$S_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^{\circ} = 70,0 \text{ Дж/(моль·град)}.$$

Определяем $\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ}$ реакции $\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = 2 \cdot \Delta H_{\text{CO}_2}^{\circ} + \Delta H_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^{\circ} - \Delta H_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\circ}$:

$$\Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} = 2 \cdot (-393,5) - 285,8 - 226,7 = -1299,6 \text{ кДж/моль}.$$

Определяем $\Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ}$ реакции $\Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ} = 2 \cdot S_{\text{CO}_2}^{\circ} + S_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}}^{\circ} - S_{\text{C}_2\text{H}_2}^{\circ}$:

$$\Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ} = 2 \cdot 213,6 + 70,0 - 200,8 - 2,5 \cdot 205,0 = -0,216 \text{ кДж/(моль·град)}$$

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^{\circ} = \Delta H_{\text{х.р.}}^{\circ} - \Delta S_{\text{х.р.}}^{\circ} \cdot T,$$

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^{\circ} = -1299,6 - (-0,216) \cdot 298 = -1235 \text{ кДж/моль}.$$

Итак, $\Delta G_{\text{х.р.}}^{\circ} < 0$, что свидетельствует о возможности протекания реакции при стандартных условиях.

Пример 6. Пользуясь значениями ΔG° веществ, вычислить $\Delta G_{\text{х.р.}}^{\circ}$ реакции $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \longrightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ и определить возможность ее осуществления в стандартных условиях.

Решение. Стандартные значения ΔG° реагирующих веществ находим в таблице термодинамических характеристик (приложение 1):

$$\Delta G_{\text{CO}_2}^{\circ} = -394,9 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{\text{FeO}}^{\circ} = -246,0 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_{\text{CO}}^{\circ} = -137,4 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\circ} = -1010 \text{ кДж/моль}.$$

Определяем ΔG° реакции по формуле

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^{\circ} = \sum n \cdot \Delta G_{\text{продуктов}}^{\circ} - \sum n \cdot \Delta G_{\text{исходных}}^{\circ}$$

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^{\circ} = 3 \cdot \Delta G_{\text{FeO}}^{\circ} + \Delta G_{\text{CO}_2}^{\circ} - \Delta G_{\text{Fe}_3\text{O}_4}^{\circ} - \Delta G_{\text{CO}}^{\circ};$$

$$\Delta G_{\text{х.р.}}^{\circ} = 3 \cdot (-246,0) - 394,9 + 1010 + 137,4 = 14,5 \text{ кДж/моль}.$$

$\Delta G_{\text{х.р.}}^{\circ} > 0$, следовательно, при стандартных условиях самопроизвольный процесс восстановления Fe_3O_4 оксидом углерода невозможен.

Контрольное задание

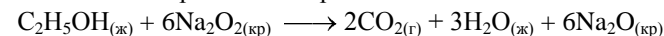
79. Определить тепловой эффект реакции горения 184 кг ацетона до углекислого газа и воды по энтальпиям образования веществ.

80. Исходя из энтальпии образования воды (ж) и теплового эффекта реакции $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} + 1/2\text{O}_2$; $\Delta H = -97,9 \text{ кДж}$, вычислить энтальпию образования пероксида водорода.

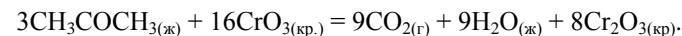
81. Вычислить тепловой эффект реакции восстановления оксида цинка углем с образованием оксида углерода, если $\Delta H_{\text{ZnO}}^{\circ} = -348 \text{ кДж/моль}$.

82. Вычислить тепловой эффект горения этилена до углекислого газа и воды по энтальпиям образования участвующих веществ. Каков тепловой эффект сгорания 10 л этилена при 300 К и 98200 Па?

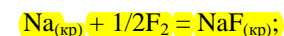
83. Вычислить тепловой эффект процесса самовозгорания этилового спирта от контакта его с перекисью натрия:



84. Определить, какое количество теплоты выделится в результате самовозгорания 0,5 кг ацетона при контакте с хромовым ангидридом. Реакция идет по схеме:

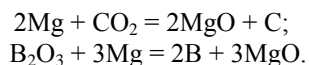


85. Определить тепловые эффекты окислительно-восстановительных реакций:



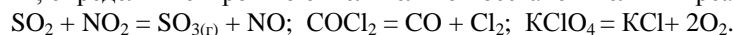


86. Определить тепловой эффект окислительно-восстановительных реакций:



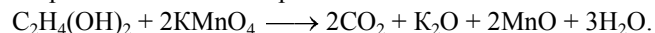
87. Вычислить тепловой эффект окислительно-восстановительной реакции $2\text{CO} + 4\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)}$. Теплота сгорания этилового спирта $\Delta H^\circ_{\text{сгор.}} = -1409$ кДж/моль.

88. Пользуясь значениями ΔH образования ΔG образования отдельных соединений, определить энтропию окислительно-восстановительных реакций:

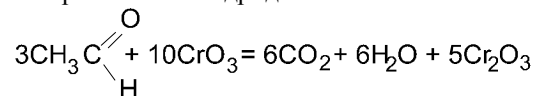


89. Вычислить, какое количество теплоты выделится в результате самовозгорания 100 л пропилена в атмосфере хлора: $\text{C}_3\text{H}_6 + 3\text{Cl}_2 = 6\text{HCl} + 3\text{C}$.

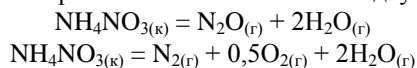
90. Определить тепловой эффект процесса самовозгорания этиленгликоля при контакте с кристаллическим перманганатом калия:



91. Определить тепловой эффект процесса самовозгорания уксусного альдегида при контакте с хромовым ангидридом:



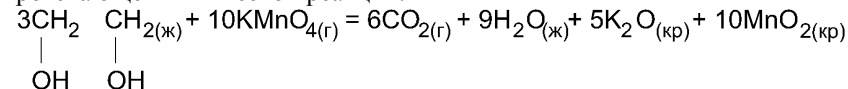
92. Разложение нитрата аммония возможно по двум схемам:



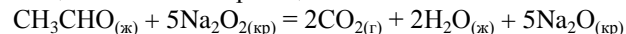
Какая из приведенных реакций наиболее вероятна и какая реакция более экзотермична? Дать ответ на основе расчета ΔG°_{298} и ΔH°_{298} .

93. Вычислить изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG° для реакции $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; определить возможность ее протекания при стандартных условиях.

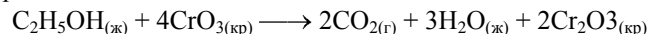
94. Определить возможность совместного хранения в складском помещении этиленгликоля ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) и перманганата калия (KMnO_4). Уравнение возможно протекающей химической реакции:



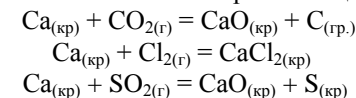
95. Определить возможность протекания процесса самовозгорания уксусного альдегида (CH_3CHO) при контакте с пероксидом натрия. Уравнение возможно протекающей химической реакции:



96. Определить возможность совместного хранения этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) с хромовым ангидридом (CrO_3). Уравнение возможно протекающей химической реакции:

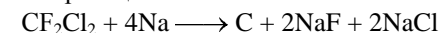


97. Возможно ли горение щелочноземельного металла кальция в атмосфере CO_2 , Cl_2 и SO_2 ? Уравнения возможно протекающих химических реакций:

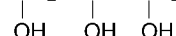


(гр. –графит).

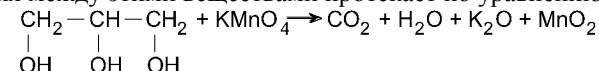
98. Оцените возможность использования огнетушащего средства на основе хладона CCl_2F_2 для тушения металлического натрия. Уравнение возможно протекающей химической реакции:



99. Установить пожарную опасность контакта горючего вещества глицерина $\text{CH}_2\text{—CH—CH}_2$ с окислителем KMnO_4 .

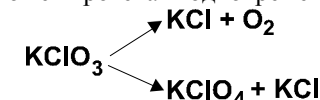


Реакция между этими веществами протекает по уравнению:



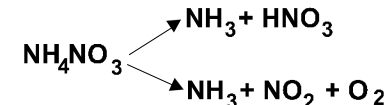
Возможно ли совместное хранение и транспортировка указанных веществ?

100. Реакция термического разложения пожаровзрывоопасного вещества бертолевой соли (KClO_3) может протекать одновременно по двум стадиям:



Какая из этих стадий представляет наибольшую пожарную опасность? Оценку пожарной опасности произвести по продуктам реакции и величине значений энергии Гиббса.

101. Реакция термического разложения минерального удобрения на основе аммиачной селитры (NH_4NO_3) может протекать одновременно по двум направлениям:



Какая из данных стадий представляет наибольшую пожарную опасность? Оценку пожарной опасности произвести по продуктам реакций и величине значений энергии Гиббса, которые необходимо рассчитать, используя данные, приведенные в приложении 1.

Тема 7. Химическая кинетика и равновесие в гомогенных системах

Данная тема имеет исключительно важное значение для инженеров пожарной безопасности, поскольку на ее основе рассматриваются все существующие теории горения и тушения пожаров, которые изучаются на специальных и профилирующих дисциплинах, преподаваемых в школе.

Химическая кинетика устанавливает законы, определяющие скорость химических процессов, и выясняет роль различных факторов, влияющих на скорость и механизм реакции. Практическое значение ее очевидно, ибо только зная законы кинетики и механизм реакций, можно управлять химическими процессами.

Химическая кинетика состоит из двух разделов: 1) формальная кинетика, дающая математическое описание скорости реакции; 2) молекулярная кинетика – учение о механизме химического взаимодействия.

Скорость химической реакции.

Основополагающим понятием данной темы является понятие скорости химической реакции. Химические реакции могут протекать в однородной (гомогенной) среде, такие реакции называются гомогенными, а могут протекать на границе раздела фаз (в разных средах), то такие реакции называются гетерогенными.

Скорость гомогенной реакции обычно измеряется количеством вещества n , вступившего в реакцию или образующегося в результате реакции за единицу времени τ в единице объема V :

$$U_{\text{гомог.}} = \Delta n / (V \cdot \Delta\tau) \text{ [моль/(л·с)]; } \Delta n / V = \Delta C; U_{\text{гомог.}} = \pm \Delta C / \Delta\tau,$$

где $U_{\text{гомог.}}$ – скорость гомогенной химической реакции; Δn – изменение количества вещества реагентов и продуктов реакции; $\Delta\tau$ – изменение времени протекания реакции; ΔC – изменение концентрации реагентов и продуктов реакции.

Различают среднюю и истинную скорость химической реакции:

Средняя скорость химической реакции	Истинная (мгновенная) скорость химической реакции
$U_{\text{ср.}} = (C_2 - C_1) / (\tau_2 - \tau_1) = \pm (\Delta C / \Delta\tau)$, где C_1 – концентрация вещества к моменту времени τ_1 ; C_2 – концентрация вещества к моменту времени τ_2 .	$U_{\text{ист.}} = \lim(\Delta C / \Delta\tau) = \pm (dC / d\tau)$ $\Delta\tau \rightarrow 0$ Для реагентов $C_2 < C_1$, поэтому ΔC имеет знак минус. Для продуктов реакции $C_2 > C_1$, поэтому ΔC имеет знак плюс.

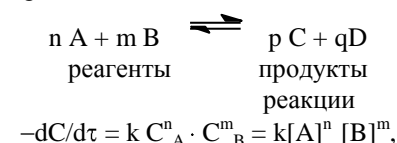
Под скоростью химической реакции понимается изменение концентрации одного из реагентов или продуктов реакции в единице объема за единицу времени.

Скорость химической реакции зависит от многих факторов: концентрации реагирующих веществ, их природы, давления, температуры, влияния катализаторов и т.п.

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ

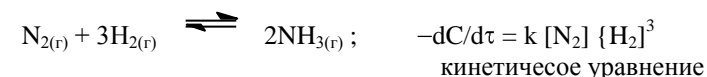
Скорость химической реакции при постоянной температуре прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов.

Для химической реакции в общем виде:



где $-dC/d\tau$ – истинная скорость химической реакции по реагентам; $C_A = [A]$ – концентрация вещества А; C_B – концентрация вещества В; n, m – стехиометрические коэффициенты; k – константа скорости химической реакции.

Уравнение, связывающее скорость химической реакции с концентрацией реагирующих веществ, называется кинетическим уравнением. Например:



Константа скорости химической реакции характеризует скорость реакции при концентрации реагирующих веществ, равных 1 моль/л.

$$[A] = [B] = 1 \text{ моль/л; } -dC/d\tau = k[A]^n [B]^m = k; \quad U = k$$

Порядок химической реакции определяется суммой показателей степеней при концентрациях, входящих в кинетическое уравнение скорости химической реакции.

На практике наиболее часто встречаются реакции первого и второго порядка:

а) Реакция первого порядка

$$U = -dC/d\tau = k^I C, \quad \sum n = 1 \text{ (суммарный порядок),}$$

где k^I – константы скорости химической реакции первого порядка.

После разделения переменных и интегрирования уравнения реакции первого порядка получим выражение константы скорости:

$$k^I = (1/\tau) \ln(C_0/C_\tau); \quad k^I = (2,303/\tau) \ln(C_0/C_\tau) \quad [c^{-1}],$$

где C_0 – концентрация реагентов в начальный момент; C_τ – концентрация реагента к моменту времени τ .

б) Реакция второго порядка

$$U = -dC/d\tau = k^{II} C_1 \cdot C_2, \quad U = -dC/d\tau = k^{II} C^2, \quad \sum n = 2, \text{ при условии } C_1=C_2$$

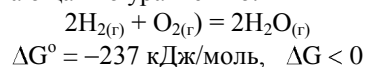
где k^{II} – константа скорости химической реакции второго порядка; C_1, C_2 – концентрации первого и второго вещества.

После разделения переменных и интегрирования уравнения реакции второго порядка получим выражение константы скорости:

$$k^{\text{II}} = (1/\tau) \cdot [(1/C_r) - (1/C_o)], \quad k^{\text{II}} = (1/\tau) \cdot [(C_o - C_r) / (C_o \cdot C_r)] \quad [\text{л}/(\text{моль} \cdot \text{с})]$$

Энергия активации. Зависимость скорости химической реакции от температуры

Принципиальная возможность той или иной реакции предсказывает химическая термодинамика ($\Delta G < 0$). Однако далеко не всегда термодинамически возможные реакции осуществляются в действительности. Например, реакция горения водорода, протекающая по уравнению:



Так, $\Delta G < 0$ данной реакции и должна принципиально осуществиться, но в действительности она не протекает вследствие наличия какого-то барьера, которым является энергия активации E_A .

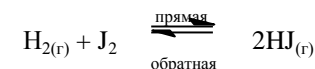
Энергия активации является энергетическим барьером для начала реакции, который необходимо преодолеть реагентам, чтобы превратиться в конечные продукты.

Зависимость константы скорости реакции от энергии активации и температуры (истинная)	Приближенная зависимость скорости химической реакции от температуры
<p>Уравнение Аррениуса $k = A \cdot e^{-E_A/RT}$ или $k = A \exp(-E_A/RT)$ В логарифмической форме: $\ln k = - (E_A / RT) + \ln A$, $\ln k = a/T + b$, где k – константа скорости реакции; A – предэкспоненциальный множитель, $A = p \cdot z$; p – стерический (вероятностный) фактор; z – число соударений молекул в единицу времени; Для 2-х температур: $\ln(k_2/k_1) = (E_A/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$, где k_1, k_2 – константы скорости при T_1 и T_2, соответственно.</p>	<p>Правило Вант-Гоффа: при увеличении температуры на десять градусов скорость химической реакции возрастает в 2÷4 раза (в среднем в три раза). $U_{T_2} = U_{T_1} \cdot \gamma^{(T_2-T_1)/10}$, или в общем виде $U_{T_2}/U_{T_1} = k_{T_2}/k_{T_1} = \gamma^{(T_2-T_1)/10}$, где U_{T_2}, U_{T_1} и k_{T_2}, k_{T_1} – скорости и константы скорости при T_1 и T_2; γ – температурный коэффициент скорости химической реакции. Правило справедливо в интервале E_A 100 ÷ 200 кДж/моль.</p>

Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье

Химическое равновесие представляет собой динамическое (подвижное) состояние системы, при котором скорость прямой и обратной реакций равны и постоянны.

Химическое равновесие рассмотрим на примере обратимой химической реакции взаимодействия H_2 с J_2 :



Реакцию, протекающую в правую сторону (\rightarrow), называют прямой и обозначают через U_1 ; реакцию, протекающую в левую сторону (\leftarrow), называют обратной и обозначают U_2 .

Кинетическим условием химического равновесия является равенство

$$U_1 = U_2$$

Термодинамическим условием химического равновесия:

$$\Delta G_{(\text{p},\text{T})} = 0$$

Скорость прямой реакции при данных p и T равна скорости обратной реакции. Неравенство $\Delta G_{(\text{p},\text{T})} < 0$ отвечает неравенству скоростей $U_1 > U_2$, при этом самопроизвольно протекает прямая стадия; при $\Delta G_{(\text{p},\text{T})} > 0$ самопроизвольно протекает обратная стадия ($U_1 < U_2$).

Константа химического равновесия представляет собой отношение произведений равновесных концентраций или равновесных парциальных давлений продуктов реакции к произведению равновесных концентраций или равновесных парциальных давлений реагентов, возведенных в степени их стехиометрических коэффициентов.

Воздействие различных условий на положение равновесия

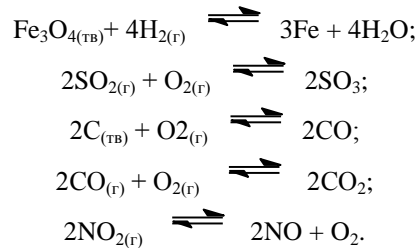
Принцип Ле-Шателье. Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее, то равновесие смещается в том направлении, которое ослабляет эффект внешнего воздействия. Влияние различных факторов (температуры, давления и концентрации) на смещение химического равновесия представлено в таблице 4.

Таблица 4

Изменение условий реакции		Влияние на сдвиг положения равновесия
Температура	Повышение	Увеличивает скорость эндотермической реакции
	Понижение	Уменьшает скорость экзотермической реакции
Давление	Повышение	Увеличивает скорость реакции, протекающей с уменьшением объема
	Понижение	Увеличивает скорость реакции, протекающей с увеличением объема
Концентрация	Повышение	Увеличивает скорость реакции, использующей вводимое вещество
	Понижение	Увеличивает скорость реакции, протекающей с образованием вещества, концентрация которого понижается

Примеры решения типовых задач

Пример 1. В каких из приведенных ниже реакциях скорость прямой реакции зависит только от концентрации одного из реагирующих веществ:



Решение. Согласно закону действия масс, скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ:

$$\begin{aligned} U_1 &= k_1 [\text{H}_2]^4 & (1) \\ U_2 &= k_2 [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2] & (2) \\ U_3 &= k_3 [\text{O}_2] & (3) \\ U_4 &= k_4 [\text{CO}]^2 [\text{O}_2] & (4) \\ U_5 &= k_5 [\text{NO}_2]^2 & (5) \end{aligned}$$

Твердые вещества вступают в реакции с газами только с поверхности. Следовательно, концентрация твердого вещества практически постоянна. Значит, скорости прямых реакций (1) и (3) зависят от концентраций водорода и кислорода. Для реакции разложения (5) скорость зависит только от концентрации разлагающегося вещества.

Пример 2. Реакция идет по уравнению $4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2$. Через некоторое время после начала реакции концентрации участвующих в ней веществ были (кмоль/м³): $[\text{HCl}] = 0,75$; $[\text{O}_2] = 0,42$; $[\text{Cl}_2] = 0,20$.

Какими были концентрации этих веществ в начале реакции?

Решение. Так как исходная концентрация хлора равнялась нулю, конечная его концентрация будет равна $[\text{Cl}_2] = 0,2$ кмоль/м³.

Согласно уравнению реакции, значение $\Delta[\text{O}_2]$ в два раза меньше, а $\Delta[\text{HCl}]$ – в два раза больше $\Delta[\text{Cl}_2]$. Поэтому $\Delta[\text{HCl}] = -0,40$ кмоль/м³; $\Delta[\text{O}_2] = -0,10$ кмоль/м³.

Вычитая из указанных конечных концентраций найденные значения концентраций, находим начальные концентрации:

Конечные концентрации, кмоль/м ³	Найденные концентрации, кмоль/м ³	Начальные концентрации, кмоль/м ³
$[\text{HCl}] = 0,75$	$\Delta[\text{HCl}] = -0,40$	$[\text{HCl}] = 1,15$
$[\text{O}_2] = 0,42$	$\Delta[\text{O}_2] = -0,1$	$[\text{O}_2] = 0,52$
$[\text{Cl}_2] = 0,20$	$\Delta[\text{Cl}_2] = +0,20$	$[\text{Cl}_2] = 0$

Пример 3. Как изменится скорость прямой реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, если увеличить давление в два раза?

Решение. Если увеличить давление в два раза, объем газовой смеси уменьшается в два раза, а молярные концентрации веществ возрастут во столько же раз. Используя закон действия масс, напишем выражение для скорости этой реакции до увеличения давления: $U_1 = k_1 [\text{N}_2] [\text{H}_2]^3$; и после увеличения давления в два раза: $U_2 = k_2 [2\text{N}_2] [2\text{H}_2]^3 = 16k [\text{N}_2] [\text{H}_2]^3$.

Находим соотношение $U_2 / U_1 = 16 / 1 = 16$. Следовательно, повышение давления в два раза влечет увеличение скорости прямой реакции в 16 раз.

Пример 4. Вычислить, используя правило Вант-Гоффа, на сколько градусов нужно повысить температуру, чтобы скорость реакции возросла в 80 раз. Температурный коэффициент скорости равен 3.

Решение. Скорость химической реакции прямо пропорциональна концентрации реагирующих веществ (закон действия масс). Для реакции $\text{A} + \text{B} = \text{C}$ $U = k [\text{A}] [\text{B}]$. Из этого уравнения следует, что увеличение скорости реакции при повышении температуры связано с возрастанием константы скорости реакции. Концентрации реагирующих веществ при этом практически не изменяются.

Соотношение $k_{T+10} / k_T = \gamma$ называется температурным коэффициентом скорости реакции, где k – константы скорости при температуре $T+10$ и т.д.

На основании изложенного можно записать:

$$k_{T+20} / k_T = \gamma^2; \quad k_{T+30} / k_T = \gamma^3; \quad k_{T2} / k_{T1} = \gamma^{(T2-T1)/10}.$$

Соответственно выражение для отношения скоростей реакции имеет вид:

$$U_2 / U_1 = \gamma^{(T2-T1)/10}.$$

Подставляя исходные данные в это уравнение, имеем:

$$80 = 3^{T2-T1/10};$$

$$\lg 80 = [(T_2 - T_1) / 10] \lg 3.$$

Логарифмируя это уравнение, получим:

$$\lg (k_{T2} / k_{T1}) = [(T_2 - T_1) / 10] \lg \gamma,$$

где k_{T1} , k_{T2} – константы скорости при температуре T_1 и T_2 .

Подставляя данные, которые приведены в условии задачи, получим:

$$\lg 80 = [(T_2 - T_1) / 10] \lg 3 = (T_2 - T_1) \cdot 0,04771;$$

$$T_2 - T_1 = \lg 80 / 0,04771 = 1,9031 / 0,04771 = 39,8 \text{ градусов.}$$

Таким образом, чтобы скорость реакции возросла в 80 раз, нужно повысить температуру примерно на 40 градусов.

Пример 5. Для одной из реакций опытным путем были определены константы скорости: при 716 К – 0,0067, при 781 К – 0,1059. Определить энергию активации данной реакции.

Решение. Используя уравнение Аррениуса, получаем:

$$2,303 \lg (k_{T2} / k_{T1}) = E_{\text{акт.}} / R (1/T_1 - 1/T_2),$$

где k_{T1} , k_{T2} – константы скорости реакции при температуре T_1 и T_2 , К; R – газовая постоянная, Дж/(моль·град.); $E_{\text{акт.}}$ – энергия активации данной реакции, Дж/моль.

Имеем:

$$E_{\text{акт.}} = [R \cdot 2,303 \lg (k_{T2}/k_{T1})] \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$$

Преобразуем это выражение:

$$E_{\text{акт.}} = [R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot 2,303 \lg (k_{T_2} / k_{T_1})] / (T_2 - T_1);$$

$$E_{\text{акт.}} = [8,314 \cdot 716 \cdot 781 \cdot 2,303 \lg (0,1059 / 0,0067)] / (781 - 716) = 197,5 \text{ кДж/моль}$$

Пример 6. При нагревании водорода в замкнутом сосуде до 717 К протекает реакция $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$. Равновесная смесь при этой температуре содержит 5,64 кмоль йодистого водорода, 0,12 кмоль йода и 5,28 кмоль водорода. Вычислить константу равновесия указанной реакции и исходные концентрации водорода и йода.

Р е ш е н и е. Константа равновесия для данной реакции равна

$$k_p = [\text{HJ}]^2 / ([\text{H}_2] [\text{J}_2]).$$

Так как данная реакция идет без изменения объема, значение константы будет одинаково при всех способах выражения концентрации веществ, получим:

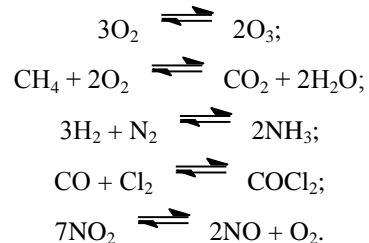
$$k_p = 5,64^2 / (0,12 \cdot 5,28) = 50,19.$$

Определяем исходные концентрации йода и водорода. Для образования 2 кмольей HJ расходуется 1 кмоль H_2 и 1 кмоль J_2 . К моменту равновесия в смеси образовалось 5,64 кмоль HJ. Прореагирует 5,64/2 кмоль H_2 и J_2 .

Учитывая равновесные концентрации J_2 и H_2 , находим исходные концентрации этих веществ:

$$\text{J}_2 = 5,64 / 2 + 0,12 = 2,94 \text{ кмоль}; \quad \text{H}_2 = 5,64 / 2 + 5,28 = 8,1 \text{ кмоль}.$$

Пример 7. В каких из нижеследующих уравнений повышение давления смещает равновесие реакции слева направо:



Р е ш е н и е. Согласно принципу Ле Шателье, повышение давления смещает равновесие реакции в сторону меньшего числа молекул. В реакции $3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_3$ из трех молекул кислорода получается две молекулы озона, поэтому увеличение давления сдвигает равновесие слева направо.

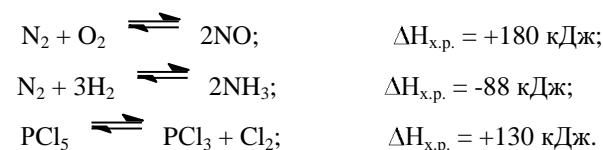
В реакции $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ из трех молекул получается три молекулы. В этом случае повышение давления не влияет на равновесие системы.

В реакции $3\text{H}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ из четырех молекул получается две молекулы. При увеличении давления равновесие смещается слева направо.

В реакции $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{COCl}_2$ из двух молекул получается одна молекула. При увеличении давления равновесие смещается слева направо.

В реакции $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO} + \text{O}_2$ из двух молекул получается три молекулы. При повышении давления равновесие смещается справа налево.

Пример 8. В какую сторону сместится равновесие из-за увеличения температуры в системах:



Р е ш е н и е. Согласно принципу Ле Шателье, при нагревании равновесной системы равновесие смещается в сторону эндотермической реакции. Для первой и третьей реакций при нагревании равновесие сместится слева направо, так как эти реакции эндотермические. Для второй реакции равновесие сместится справа налево.

Пример 9. Пользуясь следующими экспериментальными данными, полученными для реакции разложения оксида азота (V) при 303 К, определить среднюю константу скорости и порядок реакции, которая протекает по уравнению $\text{N}_2\text{O}_5 = \text{N}_2\text{O}_4 + 0,5\text{O}_2$ и при условиях, указанных в нижеследующей таблице:

Время, с	0	9612 ($9,612 \cdot 10^3$)	10980 ($1,098 \cdot 10^4$)	12960 ($1,296 \cdot 10^4$)
Концентрация, м^3	$8,485 \cdot 10^{-5}$	$3,91 \cdot 10^{-5}$	$3,2180 \cdot 10^{-5}$	$0,655 \cdot 10^{-5}$

Р е ш е н и е. Подсчитаем значение константы скорости, принимая, что кинетика процесса соответствует уравнению реакции первого порядка. Тогда $k = (2,3 / \tau) \lg [C_0 / (C_0 - x)]$, где C_0 – начальная концентрация; x – уменьшение концентрации к одному из моментов времени, указанному в таблице.

Подставив соответствующие величины в уравнение, получим:

$$k_1 = 2,3 / (9,612 \cdot 10^3) \lg [(8,485 \cdot 10^{-5}) / (3,91 \cdot 10^{-5})] = 8,043 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1};$$

$$k_2 = 2,3 / (1,048 \cdot 10^4) \lg [(8,485 \cdot 10^{-5}) / (3,218 \cdot 10^{-5})] = 2,09 \cdot 10^{-4} \cdot 0,4211 = 8,8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1};$$

$$k_3 = 2,3 / (1,296 \cdot 10^4) \lg [(8,485 \cdot 10^{-5}) / (0,655 \cdot 10^{-5})] = 1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5047 = 8,95 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

$$\text{Находим } k_{\text{cp}} = 8,63 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

Контрольное задание

102. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 323 К до 373 К, если ее температурный коэффициент скорости равен 2?

103. При какой температуре реакция закончится за 1500 с, если при 293 К на это требуется 7200 с? Температурный коэффициент скорости реакции равен 3.

104. Константа скорости реакции при 716 К равна 0,067, а при 781 К равна 0,1059. Определить энергию активации данной реакции.

105. Реакция между веществами А и В протекает по уравнению $A + 2B \rightarrow C$. Концентрация вещества А равна 1,5 моль/л, а В – 3 моль/л. Константа скорости реакции равна 0,4. Вычислить скорость химической реакции в начальный момент времени и по истечении некоторого времени, когда прореагирует 75 % вещества А.

106. Определить, сколько вещества прореагирует к моменту времени $\tau = 6,2 \cdot 10^3$ с, если начальная концентрация его равна 0,8 моль/л, константа скорости при температуре 655 К равна $8,8 \cdot 10^{-5}$. Реакция протекает по уравнению



107. Определить количество йодистого водорода, разложившегося за время $\tau = 10^3$ с на йод и водород, если начальная концентрация его была 1,9 моль/л, а константа скорости реакции $1,35 \cdot 10^{-5}$.

108. Во сколько раз следует увеличить давление, чтобы скорость образования NO_2 по реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ возросла в 1000 раз?

109. При повышении температуры на 50 градусов скорость реакции возросла в 1200 раз. Вычислить температурный коэффициент выражения правила Вант-Гоффа γ .

110. Вычислить энергию активации реакции $\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$, если константа скорости при температуре 655 К равна $8,8 \cdot 10^{-5}$, а при температуре 745 К равна $1,1 \cdot 10^{-2}$.

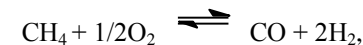
111. Определить энергию активации реакции разложения оксида азота на азот и кислород, если константа скорости при температуре 1525 К равна $7,8 \cdot 10^{-7}$, а при температуре 1245 К равна $1,8 \cdot 10^{-7}$.

112. Определить константу равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$, если в момент равновесия парциальное давление исходного вещества равно $7,9 \cdot 10^3$ Па, а общее давление в системе $3,5 \cdot 10^4$ Па.

113. Определить константу равновесия реакции $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, если в момент равновесия при данной температуре парциальное давление исходных веществ равно: $p_{\text{N}_2} = 2,4 \cdot 10^5$ Па; $p_{\text{H}_2} = 7,2 \cdot 10^5$ Па; общее давление системы $1 \cdot 10^6$ Па.

114. Определить константу равновесия реакции $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_8$, если в момент равновесия парциальное давление исходных веществ равно: $p_{\text{C}_3\text{H}_6} = p_{\text{H}_2} = 2,0 \cdot 10^4$ Па; общее давление системы $1,2 \cdot 10^5$ Па.

115. Определить константу равновесия реакции



если в момент равновесия парциальное давление исходных веществ равно: $p_{\text{CH}_4} = p_{\text{O}_2} = 7,6 \cdot 10^3$ Па; общее давление в системе $5 \cdot 10^5$ Па.

116. Определить константу равновесия реакции $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, если в момент равновесия парциальное давление исходных веществ равно: $p_{\text{SO}_2} = 1,2 \cdot 10^2$ Па; $p_{\text{O}_2} = 1,8 \cdot 10^3$ Па; общее давление в системе $2,1 \cdot 10^3$ Па.

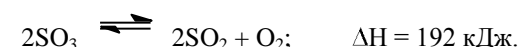
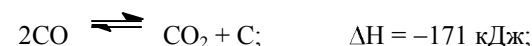
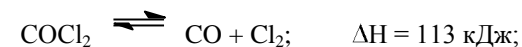
117. Определить константу равновесия реакции



если в момент равновесия парциальное давление исходных веществ равно: $p_{\text{CHl}} = 1,5 \cdot 10^4$ Па; $p_{\text{O}_2} = 2,2 \cdot 10^4$ Па; общее давление в системе $1,1 \cdot 10^5$ Па.

118. В каком направлении произойдет смещение равновесия системы $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$, если: увеличить концентрацию водорода; уменьшить концентрацию паров воды?

119. В каком направлении произойдет смещение равновесия при повышении температуры систем:



120. В каком направлении произойдет смещение равновесия системы $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$; $\Delta H = -92$ кДж при понижении температуры? Как объяснить, что на практике синтез аммиака ведут при повышенной температуре (не ниже 700 К)?

121. Во сколько раз изменится скорость обратной реакции, если в системе, находящейся в химическом равновесии, увеличить давление в 2 раза:



122. Как изменится скорость прямой реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ при увеличении концентрации NO и O_2 (каждой) в 3 раза?

123. В какую сторону сместится равновесие при понижении температуры в системе $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$; $\Delta H = 285,5$ кДж?

Тема 8. Жидкие бинарные системы

Общая характеристика растворов

Растворами называют гомогенные термодинамически устойчивые системы, состоящие из двух и более компонентов (составных частей) и продуктов их химического взаимодействия.

Компонентами раствора является растворитель и растворенное вещество. Под растворителем понимается вещество, находящееся в том же агрегатном состоянии, что и раствор, но содержащееся в большем количестве.

Важнейшей характеристикой раствора является его состав и концентрация компонентов.

Способы выражения концентрации растворов

1. Массовая доля (ω_i) – отношение массы компонента (m_i), содержащейся в системе, к общей массе ($\sum m_i$) системы:

$$\omega_i = m_i / \sum m_i; \quad \omega_i (\%) = (m_i \cdot 100) / \sum m_i$$

2. Молярная доля (x_i) – отношение количества вещества (моль) компонента (n_i), содержащегося в данной системе, к общему числу молей ($\sum n_i$) системы:

$$x_i = n_i / \sum n_i; \quad x_i (\%) = (n_i \cdot 100) / \sum n_i$$

3. Молярная концентрация (C_M) – отношение количества вещества (n), содержащегося в системе, к объему (V):

$$C_M = n / V = m / (M \cdot V) \quad [\text{моль}/\text{м}^3, \text{моль}/\text{л}],$$

где n – число молей вещества; m – масса вещества; M – молярная масса вещества.

4. Молярная концентрация эквивалента (нормальная концентрация), C_n – отношение эквивалентной массы вещества (m_3), содержащейся в системе, к объему (V) этой системы:

$$C_n = m / (\mathcal{E} \cdot V) = m_3 / V \quad [\text{моль}/\text{м}^3, \text{моль}/\text{л}]$$

5. Молярная концентрация ($C_{M/\text{кг}}$) – отношение количества вещества, содержащегося в растворе, к массе (1 кг) растворителя (m_i):

$$C_{M/\text{кг}} = (n / m_1) \cdot 1000 = (m \cdot 1000) / (m_1 \cdot M) \quad [\text{моль}/\text{кг}, \text{моль}/\text{л}]$$

где m – масса растворенного вещества; m_1 – масса растворителя; M – молярная масса растворенного вещества.

Свойства разбавленных растворов

Испарение – эндотермический процесс. Повышение температуры, согласно принципу Ле Шателье, смещает равновесие между жидкостью и паром в сторону парообразования, в связи с чем давление пара увеличивается и при равенстве давления пара атмосферному ($p_{\text{пара}} = p_{\text{атм.}}$) жидкость закипает. В закрытом сосуде между жидкостью и паром устанавливается динамическое равновесие: скорость испарения = скорости конденсации.

Насыщенным паром называется пар, находящийся в динамическом равновесии с жидкостью, из которой он образовался.

Первый закон Рауля. "Относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором ($p_0 - p$) / p_0 равно молярной доле растворенного вещества" :

$$(p_0 - p) / p_0 = n / (n + n_0) = N$$

где p_0 – давление пара чистого растворителя; p – давление пара растворителя над раствором; n – число молей растворенного вещества; n_0 , N – число молей и молярная доля растворителя.

Давление насыщенного пара зависит от многих факторов, природы жидкости, наличия водородных связей и т.д., и не зависит от количества взятой жидкости.

Зависимость давления насыщенного пара от температуры $p = f(T)$

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

$$d \ln p / dT = \Delta H_{\text{испар.}} / (R \cdot T^2)$$

Интегральная форма уравнения:

$$\ln(p_2 / p_1) = (\Delta H_{\text{испар.}} / R) (1/T_1 - 1/T_2),$$

где p_1, p_2 – давление насыщенного пара при T_1 и T_2 ; $\Delta H_{\text{испар.}}$ – молярная энтальпия испарения при $T = \text{const}$.

Правило Трутона

$$\Delta H_{\text{испар.}} = k \cdot T_{\text{кип.}}$$

где $T_{\text{кип.}}$ – температура кипения, К; k – константа Трутона, $K = 88 \pm 4$ Дж/(моль·К)

Эмпирическая формула Антуана

$$\lg p = A - [B / (C_A + t)],$$

где p – давление насыщенного пара, мм рт.ст, 1 мм рт.ст = 133,3 Па; A, B, C_A – эмпирические константы; t – температура жидкости, °С.

Зависимость давления насыщенного пара от объемной концентрации паров горючих жидкостей имеет следующее выражение:

$$V\% = (p_{\text{парц.}} \cdot 100) / p_{\text{общ.}}$$

где $V\%$ – объемная концентрация паров горючей жидкости (% об.); $p_{\text{парц.}}$ – парциальное давление насыщенного пара; $p_{\text{общ.}}$ – общее давление паров, равное атмосферному.

Замерзание и кипение растворов

Второй закон Рауля. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора прямо пропорционально его молярной концентрации. Растворы, содержащие одинаковое число молей растворенных веществ в одинаковых массах растворителя, обнаруживают одинаковое понижение температуры замерзания и повышения температуры кипения (следствие из закона Рауля.)

Математически эти закономерности выражены формулой:

$$\Delta t = K \cdot C_{M/\text{кг}}$$

Для случая понижения температуры замерзания можно записать:

$$\Delta t_{\text{зам.}} = K_{\text{к}} \cdot C_{\text{м/кг}} = (K_{\text{к}} \cdot m \cdot 1000) / (m_1 \cdot M)$$

$$\Delta t_{\text{кип.}} = K_{\text{э}} \cdot C_{\text{м/кг}} = (K_{\text{э}} \cdot m \cdot 1000) / (m_1 \cdot M)$$

где $\Delta t_{\text{зам.}}$ – понижение температуры замерзания раствора; $\Delta t_{\text{кип.}}$ – повышение температуры кипения раствора; $K_{\text{к}}$ – криоскопическая (от греч. "криос" – холод) константа растворителя, для H_2O $K_{\text{к}} = 1,86$ град.; $K_{\text{э}}$ – эбуллиоскопическая (от греческого "эбуллиос" – кипеть) константа растворителя, для H_2O $K_{\text{э}} = 0,52$ град.; m – масса растворенного вещества; m_1 – масса растворителя; M – молярная масса растворенного вещества.

Свойства жидких бинарных систем с двумя летучими компонентами

Основными характеристиками жидких бинарных систем являются: давление насыщенного пара, состав насыщенного пара и температура кипения.

Жидкие бинарные системы бывают двух видов:

1. Идеальные жидкие бинарные системы (системы, в которых можно пренебречь силами взаимодействия с объемом компонентов). Эти системы подчиняются законам Рауля.

2. Реальные жидкие бинарные системы (системы, в которых нельзя пренебречь объемом и силами взаимодействия компонентов). Не подчиняются законам Рауля.

Свойства жидких бинарных систем принято изображать в виде изобарических и изотермических диаграмм: давление насыщенного пара – состав, температура кипения – состав.

Рассмотрим изотермическую диаграмму давления насыщенного пара – состав на примере идеальных жидких бинарных систем (бензол + толуол, *n*-гептан + *n*-гексан, этиловый спирт + бензол).

Закон Дальтона Общее давление жидкой бинарной системы двух летучих компонентов ($p_{\text{А-В}}$) равно сумме парциальных давлений отдельных компонентов ($p_{\text{А}}$ и $p_{\text{В}}$), образующих данную систему.

Согласно закону Рауля, парциальное давление каждого компонента А и В при $T = \text{const}$ определяется по уравнению прямой пропорциональной зависимости:

$$p_{\text{А}} = p_{\text{А}}^{\circ} \cdot N_{\text{А}}^{\text{ж}} \quad \text{и} \quad p_{\text{В}} = p_{\text{В}}^{\circ} \cdot N_{\text{В}}^{\text{ж}},$$

где $p_{\text{А}}$, $p_{\text{В}}$ – парциальные давления компонентов А и В; $p_{\text{А}}^{\circ}$, $p_{\text{В}}^{\circ}$ – давление насыщенного пара над чистыми компонентами А и В; $N_{\text{А}}^{\text{ж}}$, $N_{\text{В}}^{\text{ж}}$ – молярные доли компонентов А и В в жидкой фазе.

$$p_{\text{А-В}} = p_{\text{А}} + p_{\text{В}} = p_{\text{А}}^{\circ} \cdot N_{\text{А}}^{\text{ж}} + p_{\text{В}}^{\circ} \cdot N_{\text{В}}^{\text{ж}} = p_{\text{А}}^{\circ} \cdot N_{\text{А}}^{\text{ж}} + p_{\text{В}}^{\circ} \cdot (1 - N_{\text{А}}^{\text{ж}})$$

Парциальное и общее давление также может быть выражено и через молярные доли компонентов А и В в паровой фазе ($N_{\text{А}}^{\text{п}}$ и $N_{\text{В}}^{\text{п}}$):

$$p_{\text{А}} = p_{\text{А}}^{\circ} \cdot N_{\text{А}}^{\text{ж}}, \quad p_{\text{А}} = p_{\text{А-В}} \cdot N_{\text{А}}^{\text{п}}, \quad N_{\text{А}}^{\text{п}} = (p_{\text{А}}^{\circ} \cdot N_{\text{А}}^{\text{ж}}) / p_{\text{А-В}}$$

Для реальных растворов, в которых нельзя пренебречь силами взаимодействия и объемом компонентов, наблюдаются положительные и отрицательные отклонения от закона Рауля.

Перегонка жидких бинарных смесей. Ректификация. Законы Д.П. Коновалова

Все виды перегонки основаны на экспериментальном факте, в соответствии с которым состав жидкости не совпадает с составом пара.

Процесс перегонки жидких бинарных смесей принято изображать в виде изобарических и изотермических диаграмм: давление пара – состав, температура кипения – состав.

Первый закон Д.П. Коновалова : "Над бинарной жидкой системой пар относительно богаче тем компонентом, прибавление которого к системе понижает температуру кипения или повышает общее давление".

Второй закон Д.П. Коновалова : "Экстремуму, т.е. максимуму или минимуму давлений пара (минимуму или максимуму температуры кипения) жидкой бинарной системы, соответствуют жидкость и пар с одинаковым качественным и количественным составом. Точки экстремума называются "азеотропными".

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Определить содержание свободной серной кислоты H_2SO_4 , содержащейся в кислотной части заряда.

Навеска кислотной части огнетушителя ОХП-10, равная 1,6821 г, растворена в дисциплированной воде. Объем раствора составляет 250 см^3 . На титрование 20 см^3 приготовленного раствора пошло 100 см^3 раствора NaOH , титр которого $0,00605 \text{ г/см}^3$. Общий вес кислотной части заряда 350 г.

Р е ш е н и е.

1. Определяем массу серной кислоты, пошедшей на титрование 10 см^3 раствора NaOH по уравнению реакции нейтрализации:



Решение задачи осуществляется на основе знания закона эквивалентов, имеющего следующее выражение:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} / m_{\text{э, H}_2\text{SO}_4} = m_{\text{NaOH}} / m_{\text{э, NaOH}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (m_{\text{NaOH}} \cdot m_{\text{э, H}_2\text{SO}_4}) / m_{\text{э, NaOH}} = (m_{\text{э, H}_2\text{SO}_4} \cdot T_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}) / m_{\text{э, NaOH}} = (49 \cdot 0,00605 \cdot 10) / 40 = 2,9645 / 40 = 0,0741 \text{ г},$$

где $m_{\text{э, H}_2\text{SO}_4} = 98 / 2 = 49 \text{ г/моль}$; $m_{\text{NaOH}} = T_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$; $m_{\text{э, NaOH}} = 40 / 1 = 40 \text{ г/моль}$.

2. Определяем содержание свободной серной кислоты в 250 см^3 раствора:

$$m_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (0,0741 \cdot 250) / 20 = 0,926 \text{ г}.$$

3. Содержание свободной серной кислоты в %:

1,6821 г кислот. части – 100 %

0,926 г кислот. части – X

$$X = 55,05 \%$$

4. Определяем содержание свободной серной кислоты в кислотной части заряда:

350 г кислот. части заряда – 100 %

$$X - 55,05 \%$$

$$X = 192,67 \text{ г } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Пример 2. Какой объем раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 30 % ($\rho = 1180 \text{ кг/м}^3$) требуется для приготовления 20 л 0,5 М раствора этой кислоты?

Решение. Сначала определяем массу азотной кислоты в 20 л 0,5 М раствора:

$$C_{\text{HNO}_3} = m_1 / (M \cdot V); \quad M_{\text{HNO}_3} = 63,01 \text{ г/моль};$$

$$m_1 = 0,5 \cdot 63,01 \cdot 20 = 630,1 \text{ г},$$

где C_{HNO_3} – молярная концентрация HNO_3 .

Чтобы ответить на вопрос задачи, надо определить, в каком объеме раствора с массовой долей HNO_3 30 % содержится 630,1 г HNO_3 :

$$V = 100 / (C \% \cdot \rho) = (630,1 \cdot 10^{-3} \cdot 100) / (30 \cdot 1180) = 1,78 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 = 1,78 \text{ л}$$

Следовательно, чтобы приготовить 20 л 0,5 М HNO_3 , надо израсходовать всего 1,78 л раствора азотной кислоты с массовой долей HNO_3 , равной 30 %.

Пример 3. Вычислите давление пара над раствором, содержащим 34,21 г сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ в 45,05 г воды при 15 °С, если давление паров воды при этой температуре равно $2,5 \cdot 10^4$ Па.

Решение. Давление пара над раствором нелетучего вещества в растворителе всегда ниже давления пара над чистым растворителем при той же температуре.

Относительное понижение давления пара растворителя над раствором, согласно закону Рауля, выражается соотношением:

$$(p^0 - p) / p^0 = n / (n + n_0),$$

где p^0 – давление пара над чистым растворителем; p – давление пара растворителя над раствором; n – количество молей растворенного вещества; n_0 – количество молей растворителя.

$$M_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = 342,30 \text{ г/моль}; \quad M_{\text{H}_2\text{O}} = 18,02 \text{ г/моль}$$

Количество растворенного вещества и растворителя:

$$n = 34,23 / 342,30 = 0,1 \text{ моль}; \quad n_0 = 45,05 / 18,02 = 2,5 \text{ моль}$$

$$p = p^0 - p^0 [n / (n + n_0)] = 2,5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4 [0,1 / (0,1 + 2,5)] = 2,5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4 \cdot 0,0385 = 2,5 \cdot 10^4 - 0,096 \cdot 10^4 = 2,4 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

Пример 4. Определить температуру кипения и замерзания раствора, содержащего 1 г нитробензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ в 10 г бензола. Эбуллиоскопическая и

криоскопическая константы бензола соответственно равны 2,57 и 5,1 °С. Температура кипения чистого бензола 80,2 °С, температура замерзания –5,4 °С.

Решение. По закону Рауля следует, что

$$\Delta t_{\text{кип}} = (K_3 \cdot m \cdot 1000) / (m_1 \cdot M); \quad \Delta t_{\text{зам}} = (K_к \cdot m \cdot 1000) / (m_1 \cdot M),$$

где $\Delta t_{\text{кип}}$, $\Delta t_{\text{зам}}$ – соответственно понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения; K_3 , $K_к$ – соответственно эбуллиоскопическая и криоскопическая константы; m – масса растворенного вещества; m_1 – масса растворителя; M – молярная масса растворенного вещества, $M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2} = 123,11 \text{ г/моль}$.

Повышение температуры кипения раствора нитробензола в бензоле:

$$\Delta t_{\text{кип}} = (2,57 \cdot 1 \cdot 1000) / (10 \cdot 123,11) = 2,09 \text{ °С}$$

Температура кипения раствора:

$$t_{\text{кип}} = 80,2 + 2,09 = 82,29 \text{ °С}$$

Понижение температуры замерзания раствора нитробензола в бензоле:

$$\Delta t_{\text{зам}} = (5,1 \cdot 1 \cdot 1000) / (10 \cdot 123,11) = 4,14 \text{ °С}$$

Температура замерзания раствора:

$$t_{\text{зам}} = 5,4 - 4,14 = 1,26 \text{ °С}$$

Пример 5. Рассчитать общую жесткость воды (ммоль/л, градусы), если в 0,25 л воды содержится 16,20 мг гидрокарбоната кальция, 2,92 мг гидрокарбоната магния, 11,10 мг хлорида кальция и 3,50 мг хлорида магния.

Решение. Один градус жесткости соответствует содержанию 1 г CaO в 100 г воды. Содержание других металлов пересчитывается на количество эквивалентов CaO . Воду, жесткость которой равна до 4 ммоль/л, считают мягкой, свыше 12 ммоль/л – очень жесткой.

Выразим жесткость воды (ммоль/л) двухзарядных катионов металлов Ca^{+2} , Mg^{+2} , Fe^{+2} и соответствующих их солей, содержащихся в 1 л воды:

$$Ж = [m_1 / (M_1 \cdot V)] + [m_2 / (M_2 \cdot V)] + [m_3 / (M_3 \cdot V)] + \dots,$$

где m_1 , m_2 , m_3 – массы двухзарядных катионов металлов (или соответствующим им солей) в воде, мг; M_1 , M_2 , M_3 – молярные массы эквивалентов катионов металлов (или соответствующих им солей); V – объем воды, л.

Определяем молярные массы эквивалентов солей, обуславливающих жесткость воды:

$$1) \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$$

$$M_{\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2} / 2 = 162,11 / 2 = 81,05 \text{ мг/моль};$$

$$2) \text{CaCl}_2$$

$$M_{\text{CaCl}_2} / 2 = 110,99 / 2 = 55,49 \text{ мг/моль};$$

$$3) \text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$$

$$M_{\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2} / 2 = 146,34 / 2 = 73,17 \text{ мг/моль};$$

$$4) \text{MgCl}_2 / 2 = 95,21 / 2 = 47,60 \text{ мг/моль}$$

Общая жесткость данного образца воды равна сумме временной и постоянной жесткости и обуславливается содержанием в ней солей, придающих ей жесткость:

$$Ж_{\text{общ}} = [16,20 / (81,05 \cdot 0,25)] + [2,92 / (73,17 \cdot 0,25)] + [11,10 / 55,49 \cdot 0,28] +$$

$$+ [9,50 / (47,60 \cdot 0,25) = 0,8 + 0,16 + 0,8 + 0,8 = 2,56 \text{ ммоль/л}$$

Один градус жесткости соответствует 0,357 ммоль катионов двухзарядных металлов. Общая жесткость образца воды в градусах жесткости равна $2,560 : 0,357 = 7,17^\circ$. Вода данного образца считается мягкой.

Пример 6. Вычислить давление насыщенного пара диэтилового эфира при 286 К, если температура кипения его при давлении 101330 Па равна 307,5 К. Теплота парообразования 7312·4,2 кДж/моль.

Решение. Давление насыщенного пара жидкости может быть вычислено по формуле Клаузиуса-Клапейрона:

$$\lg(p_2/p_1) = (\Delta H_{\text{исп}} / 2,3R) \cdot (1/T_1) - (1/T_2),$$

где p_1, p_2 – давление насыщенных паров (Па) соответственно при температуре T_1 и T_2 , К; $\Delta H_{\text{исп}}$ – молярная теплота испарения, Дж/моль; p – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·град).

Данные подставляем в формулу Клаузиуса-Клапейрона:

$$p_2/p_1 = [(7312 \cdot 4,2) / (2,3 \cdot 8,13)] \cdot [(307,5 - 286) / (307,5 \cdot 286)] = 0,394;$$

$$p_2/p_1 = 0,394; \quad p_2/p_1 = 2,48; \quad p_1 = 101330 / 2,48 = 40858,8 \text{ Па}$$

Определение давления насыщенного пара над бинарной смесью, а также его концентрации производится в следующем порядке:

1. Находят молярную долю компонентов жидкой фазы

$$N_1 + N_2 = 1$$

2. Определяют парциальное давление насыщенных паров компонентов

$$p_1 = p_1^0 N_1; \quad p_2 = p_2^0 N_2,$$

где p_1^0, p_2^0 – давление насыщенного пара над чистым компонентом (справочные данные); N_1, N_2 – молярные доли компонентов жидкой среды; p_1, p_2 – парциальное давление паров компонентов жидкой среды.

3. Определяют давление насыщенного пара, которое связано с его концентрацией соотношением

$$V = (p_n \cdot 100) / p_{\text{общ}},$$

где V – процентная объемная концентрация насыщенного пара, %; p_n – давление насыщенного пара, Па; $p_{\text{общ}}$ – общее давление или (без воздуха) давление смеси паров, Па.

Пример 7. Смесью этилового спирта с диэтиловым эфиром имеет следующий состав (по массе): этилового спирта 44 %, диэтилового эфира 56 %. Температура смеси 293 К. (Смесь используется при изготовлении бездымного пороха.) Вычислить концентрацию насыщенных паров каждого компонента над раствором.

Решение. Определяем молярную долю каждого компонента в жидкой фазе:

$$N_1 = [(m_1 / M_1)] / [(m_1/M_1) + (m_2/M_2)],$$

где M_1, M_2 – молярные массы компонентов; m_1, m_2 – массовые проценты компонентов; N_1, N_2 – молярные доли компонентов.

Принимаем N_1 – этиловый спирт, N_2 – диэтиловый эфир. Тогда

$$N_1 = [(44/46)] / [(44/46) + (56/74)] = 0,56; \quad N_2 = 1 - N_1 = 1 - 0,56 = 0,44$$

Вычисляем парциальное давление насыщенного пара каждого компонента:

$$p_{1(\text{спирт})} = 44 \cdot 133,3 \cdot 0,56 = 3284,51 \text{ Па};$$

$$p_{2(\text{эфир})} = 432,7 \cdot 133,3 \cdot 0,44 = 23060,9 \text{ Па}$$

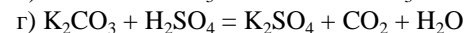
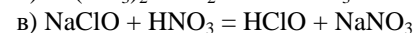
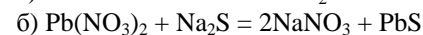
Находим концентрацию паров каждого компонента:

$$V_{\text{эфир}} = (23060,9 \cdot 100) / 101330 = 22,7 \%$$

$$V_{\text{спирт}} = (3284,51 \cdot 101330) = 3,2 \%$$

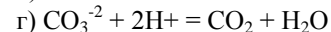
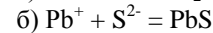
Пример 8. Написать ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ: а) HCl и NaOH; б) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2S ; в) NaClO и HNO_3 ; г) K_2CO_3 и H_2SO_4 ; д) CH_3COOH и NaOH.

Решение. Запишем уравнения взаимодействия указанных веществ в молекулярном виде:



Отметим, что взаимодействие этих веществ возможно, т.к. в результате происходит связывание ионов с образованием слабых электролитов (H_2O , HClO), осадка (PbS) и газа (CO_2).

В реакции "а" два слабых электролита, но так как реакции идут в сторону большего связывания ионов и вода более слабый электролит, чем уксусная кислота, то равновесие реакции смещено в сторону образования воды. Исключив одинаковые ионы из обеих частей равенства: а) Na^+ и Cl^- ; б) Na^+ и NO_3^- ; в) Na^+ и NO_3^- ; г) K^+ и SO_4^{2-} ; д) Na^+ , получим ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций:



Пример 9. Составьте ионно-молекулярные и молекулярные уравнения гидролиза солей: а) KCN, б) Na_2CO_3 , в) ZnSO_4 . Определить реакцию Среды растворов этих солей.

Решение:

а) Цианид калия KCN – соль слабой одноосновной кислоты HCN и сильного основания. При растворении в воде молекулы KCN полностью диссоциируют на катионы K^+ и анионы CN^- . Катионы калия K^+ не могут связывать ионы OH^-

воды, так как КОН – сильный электролит. Анионы же CN^- связывают ионы H^+ воды, образуя молекулы слабого электролита HCN.

Соль гидролизуеться, как говорят, по аниону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



или в молекулярной форме



В результате гидролиза в растворе появляется некоторый избыток ионов OH^- , поэтому раствор KCN имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 7$).

б) Карбонат натрия Na_2CO_3 – соль многоосновной кислоты и сильного основания. В этом случае анионы соли CO_3^{2-} , связывая водородные ионы воды, образуют анионы кислой соли HCO_3^- , а не молекулы H_2CO_3 , так как ионы HCO_3^- диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы H_2CO_3 . В обычных условиях гидролиз идет по первой ступени. Соль гидролизуеться по аниону.

Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:

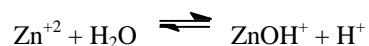


или в молекулярной форме

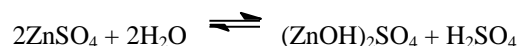


В растворе появляется избыток ионов OH^- , поэтому раствор Na_2CO_3 имеет щелочную среду ($\text{pH} > 7$).

в) Сульфат цинка ZnSO_4 – соль слабого многокислотного основания и сильной двухосновной кислоты H_2SO_4 . В этом случае катионы Zn^{2+} связывают гидроксильные ионы воды, образуя катионы основной соли ZnOH^+ . Образование молекул $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не происходит, так как ионы ZnOH^+ диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Образование молекул $\text{Zn}(\text{OH})_2$ не происходит, так как ионы ZnOH^+ диссоциируют гораздо труднее, чем молекулы $\text{Zn}(\text{OH})_2$. В обычных условиях гидролиз идет по I ступени. Соль гидролизуеться по катиону. Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



или в молекулярной форме



В растворе появляется избыток ионов водорода, поэтому раствор ZnSO_4 имеет кислую реакцию ($\text{pH} < 7$).

Контрольное задание

124. Сколько граммов сульфата алюминия содержится в $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ раствора, приготовленного для образования химической пены, если на взаимодейст-

вие с сульфатом алюминия (III), содержащимся в $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ этого раствора, было израсходовано $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ 0,15 н раствора гидрокарбоната натрия?

125. Сколько м^3 30%-го раствора гидроксида калия, плотность которого 1290 кг/м^3 , нужно взять, чтобы приготовить $3 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ 0,5 р раствора?

126. Какой объем 40%-ной соляной кислоты плотностью 1198 кг/м^3 требуется для приготовления $7,5 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ 2,5 н раствора?

127. На нейтрализацию $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ раствора щелочи израсходовано $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ 0,5 н раствора серной кислоты. Какова нормальность раствора щелочи? Сколько 0,5 н соляной кислоты потребовалось бы для той же цели?

128. Сколько м^3 1 н раствора гидроксида натрия потребуется для полной нейтрализации $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ 0,1 н раствора соляной кислоты; $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ 1М раствора серной кислоты; $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ 6 н раствора серной кислоты; $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ 0,1 М раствора фосфорной кислоты.

129. Раствор (0,027 кг неэлектролита в 0,108 кг воды) при 348 К имеет давление 36009,7 Па. Вычислить молекулярную массу неэлектролита.

130. Сколько граммов этиленгликоля нужно добавить к 2,0 кг воды, чтобы понизить температуру кристаллизации до 267 К? Криоскопическая константа воды 1,86.

131. Вычислить молекулярную массу пропилового спирта, если известно, что раствор, содержащий 0,021 кг пропилового спирта в 0,250 кг этилового спирта, кипит при температуре 353 К. Эбуллиоскопическая константа этилового спирта 1,16. (Температура кипения этилового спирта 351,37 К.)

132. Давление пара эфира при 303 К равно $8,64 \cdot 10^4$ Па. Сколько молей вещества надо растворить в 40 молях эфира, чтобы понизить давление пара при данной температуре на 1333 Па?

133. Давление пара раствора (0,027 кг неэлектролита в 0,108 кг воды) при 348 К равно $3,6 \cdot 10^4$ Па. Вычислить молекулярную массу неэлектролита (давление пара воды при 348 К равно $3,85428 \cdot 10^4$ Па).

134. Давление пара этилового спирта при 336 К равно 53328 Па. Вычислить понижение давления пара (при данной температуре) при растворении 0,064 кг метилового спирта в 0,8 кг этилового спирта.

135. Написать молекулярные и ионные уравнения реакций взаимодействия следующих веществ:

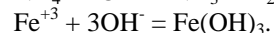
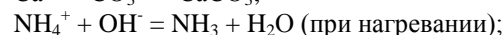
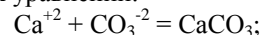
нитрата бария и сульфата калия;
гидрокарбоната натрия и гидроксида натрия;
хлорида железа (III) и сульфида аммония.

136. Можно ли приготовить раствор, содержащий одновременно следующие пары веществ:

нитрат меди (II) и сульфат натрия;
хлорид бария и сульфат калия;
нитрат меди (II) и сульфид натрия;
гидроксид натрия и хлорид калия?

Ответ мотивируйте, составив уравнения реакций.

137. Подобрать по два варианта молекулярных уравнений к каждому из ионных уравнений:



138. Составить (в молекулярной и ионной формах) уравнения реакций взаимодействия веществ:

йода бария и сульфата натрия;

нитрата бария и сульфата железа (III);

дигидроксида меди и азотной кислоты.

139. При растворении пенопорошка в горячей воде происходит гидролиз сульфата алюминия (III). Процесс протекает ступенчато и заканчивается образованием осадка тригидроксида алюминия.

Составьте молекулярные и ионные уравнения для трех ступеней реакции. Укажите реакцию среды.

140. При растворении кислотной части заряда к огнетушителю ОХП-10 происходит гидролиз соли – сульфата железа (III). Он идет по ступеням. Составьте молекулярные и ионные уравнения для трех ступеней реакции. Укажите реакцию среды.

141. Раствор сульфата алюминия (III) применяется для получения химической пены. Укажите реакцию среды этого раствора, составив молекулярные и ионные уравнения гидролиза этой соли.

142. Гидролиз раствора хлорида железа (III) при нагревании идет ступенчато и заканчивается образованием осадка тригидроксида железа. Представьте уравнениями все три ступени этого процесса (в молекулярной и ионной формах).

143. Концентрация насыщенных паров метанола в смеси с воздухом равна 10 %. Вычислить температуру жидкости.

144. Пропиловый спирт (нормальный) хранится в резервуаре при температуре 283 К. Вычислить парциальное давление насыщенных паров спирта, их объемную концентрацию.

145. Парциальное давление насыщенных паров диэтилового эфира с воздухом 6665 Па. Определить объемную и весовую концентрацию паров эфира.

146. Парциальное давление паров уксусной кислоты в смеси с воздухом 20794,8 Па. Вычислить температуру уксусной кислоты и объемную концентрацию ее паров.

147. Теплота парообразования диэтилового эфира 368 кДж/кг. Вычислить давление насыщенного пара эфира при температуре 286 К (верхний температурный предел воспламенения), если температура кипения эфира 307,5 К при давлении 101325 Па.

148. Вычислить давление насыщенного пара изопропилового спирта при температуре 313 К, если известно, что теплота парообразования спирта 698 кДж/кг, а ее температура кипения при давлении 101325 Па составляет 355,5 К.

149. Раствор, состоящий из бензола и толуола, по свойствам близок к идеальным. Вычислить объемную концентрацию паровой фазы раствора при температуре 303 К. Состав раствора по весу: толуола 60 %, бензола 40 %.

150. Для желатинизации пироксилина применяют смесь жидкостей состава (по весу): этиловый спирт (44 %), диэтиловый эфир (56 %). Приготовление раствора производят при 287 К. Определить объемную концентрацию насыщенных паров данных жидкостей над раствором.

151. При температуре 293 К давление насыщенных паров метилацетата и этилацетата соответственно равно 22634,3 Па, 9704,24 Па. Определить объемную концентрацию паров над раствором, состоящим из двух объемов этилацетата и одного объема метилацетата. Плотность метилацетата 934 кг/м³; этилацетата 901 кг/м³.

152. Определение временной (гидрокарбонатной) жесткости воды по объему соляной кислоты, пошедшей на ее титрование.

Найдите временную жесткость воды, если титрование 0,1 л образца воды, содержащего гидрокарбонат натрия, израсходовано 7,2·10⁻³ л 0,14 н HCl.

153. Образец воды объемом 1 л содержит 48,6 мг гидрокарбоната кальция и 29,6 мг сульфата магния. Какое количество Ca⁺² и Mg⁺² содержится в 1 л образца воды. Чему равна общая жесткость воды?

154. Растворимость CaSO₄ при 20 °С равна 0,202 г / 100 г раствора. Плотность насыщенного раствора CaSO₄ 1000 кг/м³. Вычислите жесткость этого раствора.

155. Общая жесткость волжской воды равна 6,52 ммоль/л, а временная 3,32 ммоль/л.

Какую массу Ca(OH)₂ и Na₂CO₃ надо взять, чтобы устранить жесткость 5 л воды?

156. Какую массу гашеной извести надо прибавить в 2,5 л воды, чтобы устранить ее временную жесткость, равную 4,43 ммоль/л?

157. Вычислить:

а) массовую долю растворенного вещества;

б) молярную долю растворенного вещества;

в) молярную концентрацию эквивалента (нормальную);

г) молярную концентрацию раствора H₃PO₄, полученного при растворении 18 г кислоты в 0,282 л воды, если его плотность 1031 кг/м³.

Чему равен титр этого раствора?

158. Какой объем раствора азотной кислоты с массовой долей HNO₃ 30 % (ρ = 1180 кг/м³) требуется для приготовления 20 л 0,5 М раствора этой кислоты?

159. Вычислить молярную концентрацию эквивалента (нормальную), молярную и молярную концентрацию растворов, в которых массовая доля CuSO₄ равна 10 %. Плотность раствора 1107 кг/м³.

160. В какой массе эфира надо растворить 3,04 г анилина C₆H₅NH₂, чтобы получить раствор, молярность которого равна 0,3 моль/кг?

161. Какой объем 96%-ной серной кислоты, плотность которой 1840 кг/м³, потребуется для приготовления 3 л 0,4 н раствора?

162. Рассчитать молярные доли глюкозы C₆H₁₂O₆ и воды в растворе с массовой долей глюкозы 36 %.

163. Найти давление насыщенного пара бензола при температуре 313 К, если температура кипения его при давлении 101325 Па равна 351 К, а теплота испарения 398,8·10³ Дж/кг.

164. В нижеследующей таблице приведены данные давления насыщенных паров (Па) чистых компонентов раствора в зависимости от температуры:

Таблица

Давление насыщенных паров (Па) чистых компонентов

Температура, К	293	303	313
Этиловый спирт	5862,5	11810,4	17782,2
Метиловый спирт	11810,4	19995,0	32458,5

Вычислить давление паров над раствором, содержащим 3 кг этилового спирта и 1 кг метилового спирта при указанных температурах. Раствор считать идеальным.

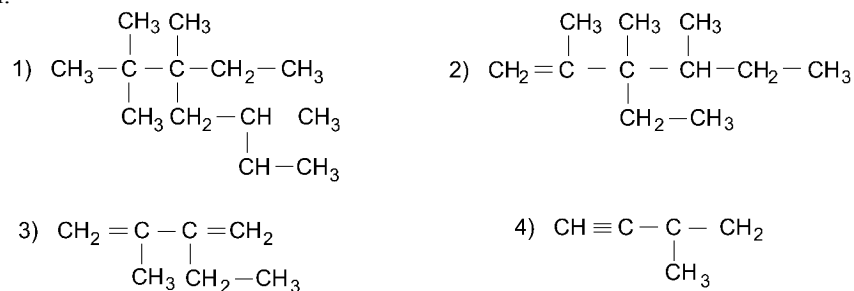
165. Вычислить общую объемную концентрацию насыщенных паров и каждого компонента над раствором, состоящим (по весу) из 30 % метилэтилкетона, 60 % метилпропилкетона и 10 % ацетона. Раствор считать идеальным. Температура раствора 293 К. Давление насыщенных паров чистых компонентов соответственно равно: 10903,9 Па; 1586,27 Па; 24527,2 Па.

Свойства органических соединений. Полимеры

Примеры решения типовых задач

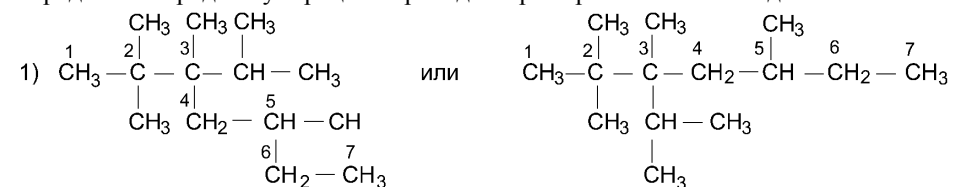
Номенклатура ИЮПАК (IUPAC) – Международный союз чистой и прикладной химии)

Пример 1. Дать названия по номенклатуре ИЮПАК следующих соединений:



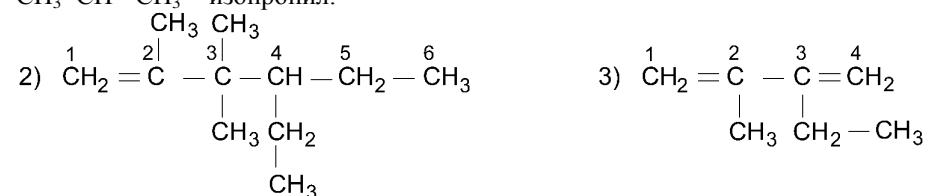
Р е ш е н и е. Для образования названий алканов по номенклатуре ИЮПАК вначале выбирается главная цепь – самая длинная (неразветвленная цепь) углеродных атомов. Боковые цепи рассматриваются как заместители в главной цепи. Причем, нумерацию углеродных атомов ведут с того конца, к которому ближе боковая цепь.

В непредельных углеводородах главной считается цепь (она же может быть и не самой длинной) с наибольшим числом кратных связей. Нумеруют ее вне зависимости от положения боковых цепей так, чтобы кратные связи получили наименьшие номера. Причем, двойная связь считается старше тройной и она определяет порядок нумерации. Приведем примеры названий соединений:



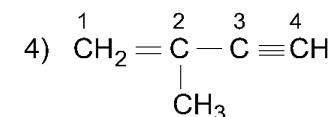
(в упрощенном и преобразованном виде)

2,2,3,5-тетраметил-3-изопропилгептан; радикал CH₃CH₂CH₂• – пропил;
CH₃-CH•-CH₃ – изопропил.



2,3,4-триметил-3-этил-1-гексен

2,-метил-3-этил-1,4-бутадиен

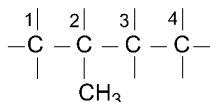


2-метил-1-бутен-3-ин

Пример 2. Построить химические формулы по названиям следующих углеводородов: 1) 2-метилбутан; 2) 2,4,4-триметил-1-пентен; 3, 1-бутен-3-ин.

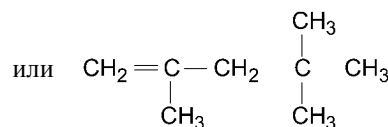
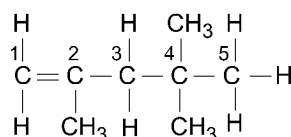
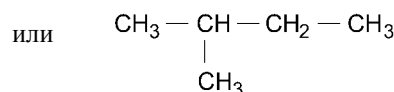
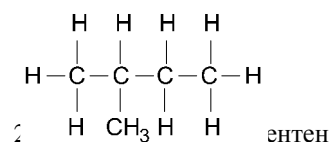
Р е ш е н и е. Построение химической формулы начинается с названия главной цепи, последующим написанием углеродного скелета и нумерации скелета с любого конца цепи. Затем в углеродном скелете размещаются боковые цепи (радикалы) в соответствии с номерами углеродных атомов, указанных в названии.

1) Построение химической формулы 2-метилбутан начинаем с главной цепи (бутан) с последующим написанием углеродного скелета и его нумерацией

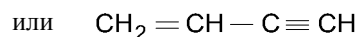
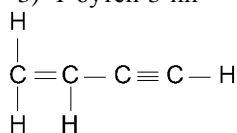


Размещаем затем боковую цепь (2-метил).

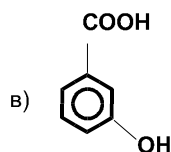
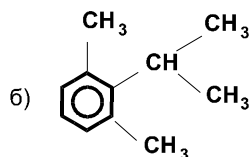
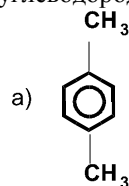
Насыщаем атомы углерода углеродного скелета до четырехвалентного состояния:



3) 1-бутен-3-ин



Пример 3. Дать названия по номенклатуре ИЮПАК следующих ароматических углеводородов:



Решение. Названия по номенклатуре ИЮПАК:

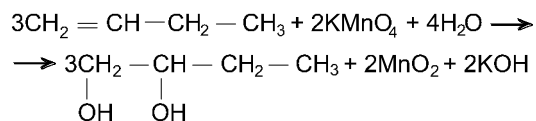
соединение "а" – пара-диметилбензол (п-диметилбензол) или 1,4-диметилбензол;

соединение "б" – 1,3-диметил-2-изопропилбензол;

соединение "в" – 3-гидроксибензолкарбоновая кислота.

Пример 4. Рассчитайте массу KMnO_4 , необходимую для окисления 7,0 г бутилена до бутиленгликоля.

Решение. Составляем уравнение реакции окисления:



$$M_{\text{C}_4\text{H}_8} = 56 \text{ г/моль}$$

$$M_{\text{KMnO}_4} = 158 \text{ г/моль}$$

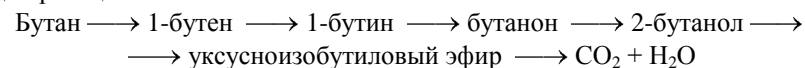
В соответствии со стехиометрическим уравнением реакции окисления бутилена:

$$3 \cdot 56 \text{ г бутилена} \text{ — } 2 \cdot 158 \text{ г KMnO}_4$$

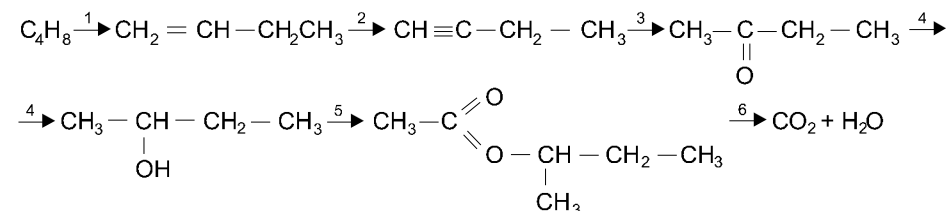
$$7 \text{ г бутилена} \text{ — } X \text{ г KMnO}_4$$

$$X = (7 \cdot 2 \cdot 158) / (3 \cdot 56)$$

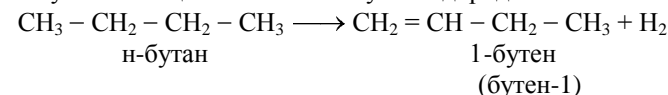
Пример 5. Осуществить превращения, составив уравнения соответствующих реакций:



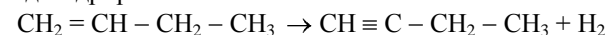
Решение. Записываем вместо названий соответствующие им химические формулы и осуществляем нумерацию химических реакций:



1. Для получения 1-бутена из бутана следует осуществить реакцию дегидрирования бутана с отщеплением молекулы водорода:

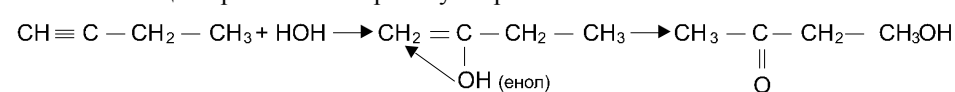


2. Для осуществления второй стадии превращений также следует использовать реакцию дегидрирования:

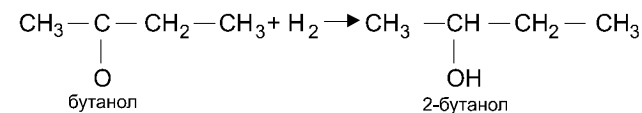


3. Третья стадия превращений реализуется с помощью реакции Кучерова (гидратация алкинов).

Реакция протекает по правилу Марковникова

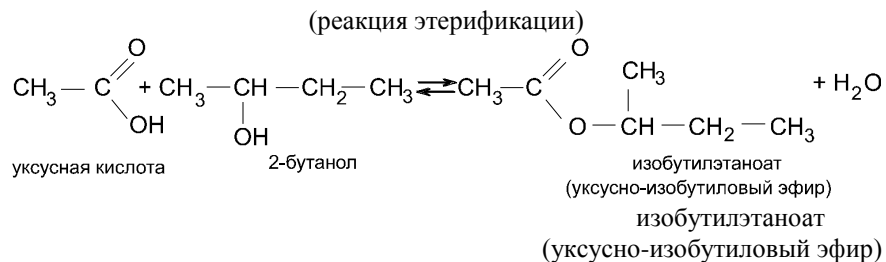


4. Для перехода кетона во вторичный спирт воспользуемся реакцией гидрирования кетона до спирта по схеме:

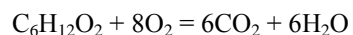


5. Для осуществления превращения воспользуемся реакцией этерификации (этер – эфир).

Получение сложного эфира (этера)



6. Реакция горения уксусно-изобутилового эфира:



Контрольное задание

166. Напишите структурные формулы углеводородов:

- 2-метилбутана;
- 2-метил-3-этил-1,3-бутадиена;
- 2,4,4-триметил-1-пентена;
- 1-бутина.

167. Напишите структурные формулы углеводородов:

- 2,3-диметилпентана;
- 2,4-диметил-2,4-пентадиена;
- 2-этил-4-пропил-1-гептена;
- 3-гексена.

168. Напишите структурные формулы углеводородов:

- 2,2,4-триметилгексана;
- 1,3-бутадиена (дивинила);
- 2-метил-3-гексена;
- 2-пентина.

169. Напишите структурные формулы углеводородов:

- 2,5-диметилгексана;
- 2-метил-3-этил-1,4-пентадиена;
- 2,3-диметил-1-пентена;
- 2,4-диметил-1-гексина.

170. Напишите структурные формулы углеводородов:

- 2-метил-4-изопропилгептана;
- 2,3-диметил-1,3-бутадиена;
- 2,2,4-триметил-3-гексена;
- 2,5-диметил-3-гексена.

171. Напишите структурные формулы углеводородов:

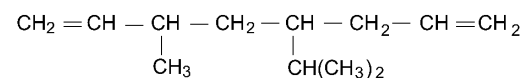
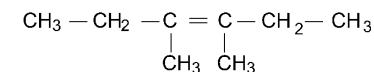
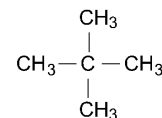
- 3-этилгексана;
- 1,3-пентадиена;
- 2,2,5-триметил-3-гептена;

2,7-диметил-3-октина.

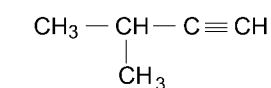
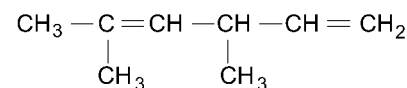
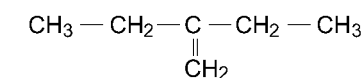
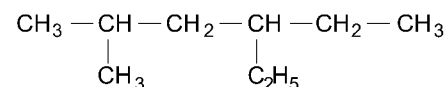
172. Напишите структурные формулы углеводородов:

- 2,4-диметил-4-этилгексена;
- 2,3-диметил-1,3-пентадиена;
- 2,2,6-триметил-4-октена;
- 3,3-диметил-1-бутина.

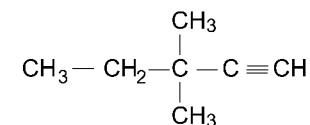
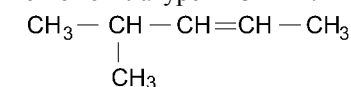
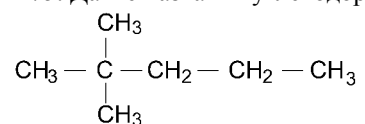
173. Дайте названия углеводородам по номенклатуре ИЮПАК:



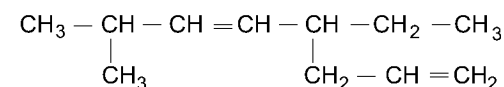
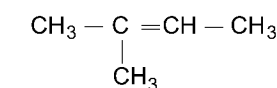
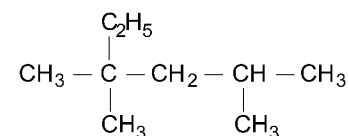
174. Дайте названия углеводородам по номенклатуре ИЮПАК:



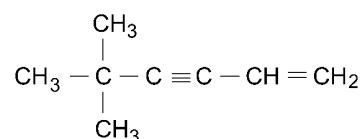
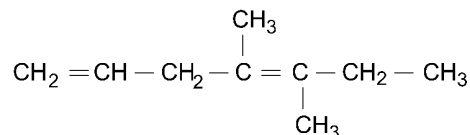
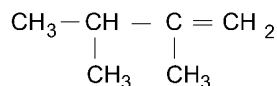
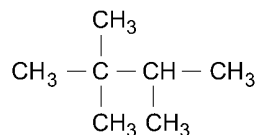
175. Дайте названия углеводородам по номенклатуре ИЮПАК:



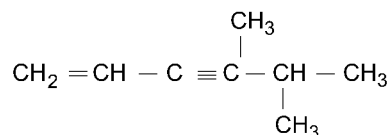
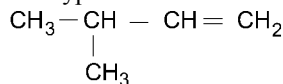
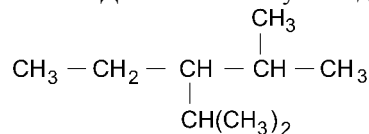
176. Дайте названия углеводородам по номенклатуре ИЮПАК:



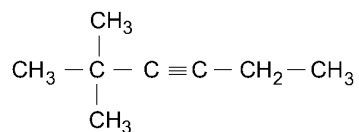
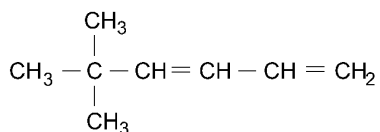
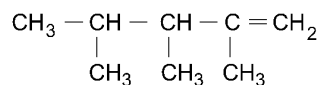
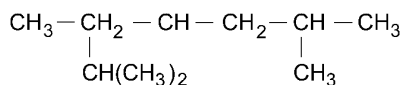
177. Дайте названия углеводородам по номенклатуре ИЮПАК:



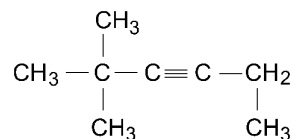
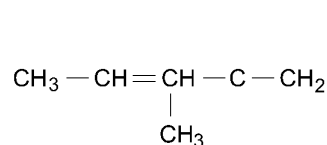
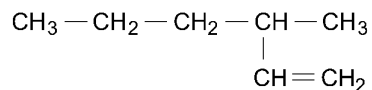
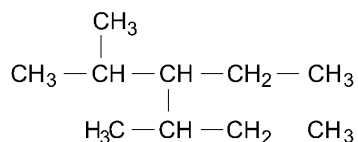
178. Дайте названия углеводородам по номенклатуре ИЮПАК:



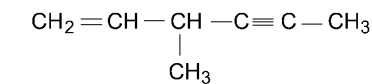
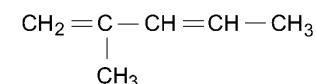
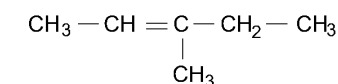
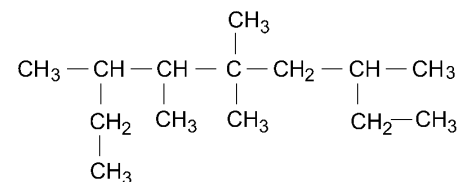
179. Дайте названия углеводородам по номенклатуре ИЮПАК:



180. Дайте названия углеводородам по номенклатуре ИЮПАК:

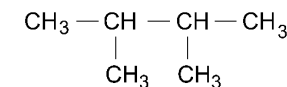
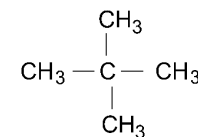
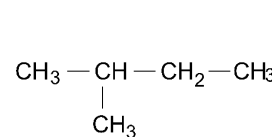


181. Дайте названия углеводородам по номенклатуре ИЮПАК:



Напишите уравнения реакций нитрования и бромирования указанных соединений. Назовите исходные и полученные соединения по номенклатуре ИЮПАК.

182. Каковы химические свойства углеводородов следующего строения:



183. Напишите уравнения реакций образования углеводорода при действии металлического натрия на смесь, состоящую из 2-хлорпропана и хлористого метила (реакция Вюрца). Напишите уравнение реакции взаимодействия полученного углеводорода с одной молекулой брома; назовите полученное соединение по номенклатуре ИЮПАК.

184. Напишите уравнения реакции нитрования (по Коновалову) пропана, 2-метилбутана, 2,2-диметилпентана. Напишите молекулярное и электронное уравнения реакции горения пропана в атмосфере кислорода воздуха и фтора.

185. Напишите уравнения реакций горения в атмосфере кислорода бутана, 2,2,3-триметилгексана, 2,2-диметилоктана.

Напишите молекулярное и электронное уравнения реакции горения указанных соединений в атмосфере хлора.

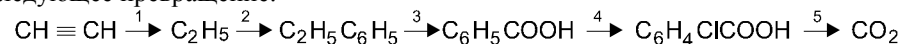
186. Какова структурная формула углеводорода C_5H_{12} , если при его нитровании (в условиях реакции Коновалова) образуется преимущественно третичное мононитросоединение. Назовите исходный углеводород по номенклатуре ИЮПАК. Дайте краткую характеристику его пожарной опасности.

187. Какие вещества могут образоваться при термическом крекинге ($t = 600^\circ\text{C}$) бутана?

188. Какие углеводороды используются в качестве моторного топлива? Дайте характеристику октанового числа. Как зависит оно от строения углеводородов?

189. Напишите структурные формулы алкенов состава C_6H_{12} , содержащие третичные углеродные атомы. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

204. С помощью каких реакций и в каких условиях можно осуществить следующее превращение:



Составьте уравнения соответствующих реакций.

205. Напишите уравнения реакций нитрования толуола, бромбензола, нитробензола, бензолсульфонокислоты. Объясните ориентирующее влияние заместителей в этих соединениях. Напишите молекулярное и электронное уравнения реакции взаимодействия толуола с перекисью натрия (процесс самовозгорания).

206. Напишите реакцию гидролиза для следующих галогенпроизводных: 1-хлорбутана; 1,1-дихлорбутана; 2,2-дихлор-3-метилпентана; 1,2-дихлор-4-метилпентана; 1,1,1-трихлорбутана.

207. Напишите уравнение реакции гидролиза CCl_4 в присутствии паров воды при тушении пожара. Какие токсичные вещества при этом выделяются?

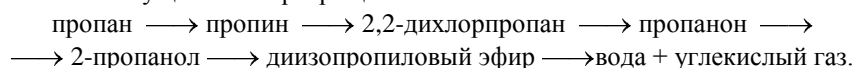
208. На основании строения функциональной гидроксильной группы определите основные типы химических реакций спиртов. Напишите молекулярное и электронное уравнения реакции самовозгорания вторичного бутилового спирта с перекисью натрия.

209. Напишите структурные формулы первичных, вторичных и третичных спиртов, имеющих молекулярную формулу $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК. Какие из этих спиртов наиболее трудно окисляются и почему? Составьте уравнение реакции окисления.

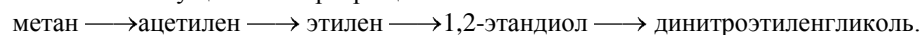
210. Рассчитайте массу KMnO_4 , необходимую для окисления 12 г пропиленгликоля.

211. Напишите уравнения реакций внутримолекулярной дегидратации 3-метил-2-бутанола; межмолекулярной дегидратации метанола; взаимодействия 2-метил-2-бутанола с галогенводородом; взаимодействия 2-пропанола с уксусной кислотой; взаимодействия этанола с хромовым ангидридом.

212. Осуществите превращения:

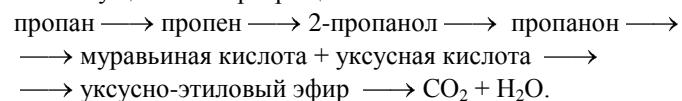


213. Осуществите превращения:



К какому классу органических веществ относятся перечисленные вещества? Составьте уравнения соответствующих реакций.

214. Осуществите превращения:



215. Осуществите превращения: гексан \longrightarrow бензол \longrightarrow изопропилбензол (кумол) \longrightarrow гидроперекись изопропилбензола \longrightarrow фенол + ацетон.

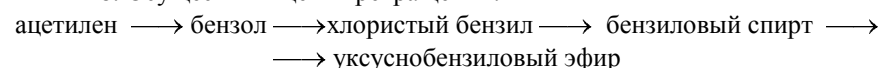
Составьте уравнения соответствующих реакций.

216. Напишите структурную формулу вещества состава $\text{C}_3\text{H}_{12}\text{O}$, если известно, что оно реагирует с металлическим натрием, при окислении дает кетон состава $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{O}$, при дегидратации образует 2-метил-2-бутен, при взаимодействии с перекисью натрия самовозгорается.

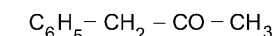
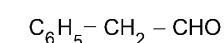
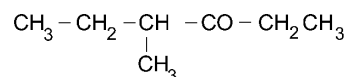
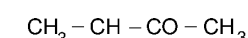
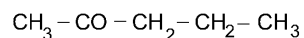
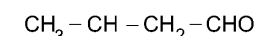
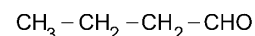
Составьте уравнения соответствующих реакций.

217. Напишите схемы получения пикриновой кислоты из хлорбензола, фенола, тринитробензола; опишите физико-химические свойства пикриновой кислоты. Напишите уравнение взрывного разложения пикриновой кислоты.

218. Осуществить цепь превращений:

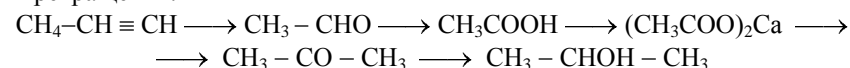


219. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:



220. Напишите уравнения реакций присоединения водорода, синильной кислоты и бисульфита натрия к пропионовому альдегиду. Составьте молекулярное и электронное уравнения взаимодействия пропионового альдегида с хромовым ангидридом (процесс самовозгорания).

221. Составьте уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращения:



Напишите молекулярное и электронное уравнения самовозгорания 2-пропанола с Na_2O_2 .

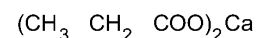
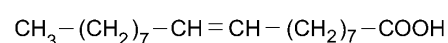
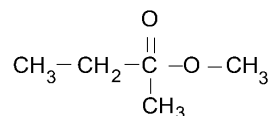
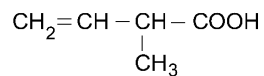
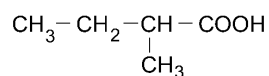
222. Составьте уравнение реакции получения ацетона из пропиленгликоля. Приведите показатели пожарной опасности ацетона. Напишите молекулярное и электронное уравнения реакций взаимодействия ацетона с хромовым ангидридом (процесс самовозгорания). Напишите уравнение реакции получения ацетона и его взаимодействия с H_2 , HCN , PCl_5 .

223. Из какого этиленового углеводорода реакцией оксосинтеза можно получить 2-метилбутаналь и 2,2-диметилпропаналь? Напишите молекулярное и электронное уравнения взаимодействия 2-метилбутанала с хромовым ангидридом (процесс самовозгорания).

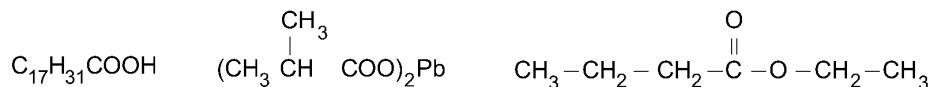
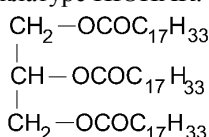
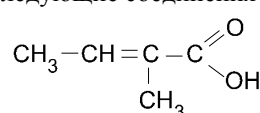
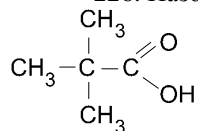
224. Метилэтилкетон широко применяется как растворитель. Приведите показатели пожарной опасности метилэтилкетона. Напишите молекулярное и

электронное уравнения взаимодействия метилэтилкетона с хромовым ангидридом (процесс самовозгорания). Напишите уравнение реакции получения метилэтилкетона.

225. Назовите следующие соединения по номенклатуре ИЮПАК:



226. Назовите следующие соединения по номенклатуре ИЮПАК:



Рассчитайте йодное число триглицерида олеиновой кислоты.

227. Исходя из электронного строения и степени окисления углерода карбоксильной группы, объясните, почему кислоты менее горючи, чем спирты. Приведите примеры спирта и кислоты нормального строения, имеющих по 5 атомов углерода в молекуле.

228. Напишите уравнение реакции получения твердого мыла триглицерида линоленовой кислоты. Вычислите йодное число триглицерида линоленовой кислоты.

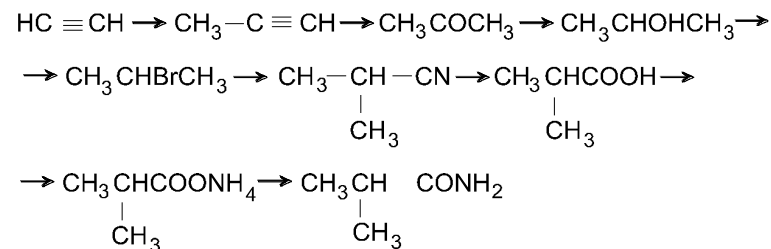
229. Каковы методы получения бензойной кислоты. Напишите уравнение реакции взаимодействия кислоты с перекисью натрия (процесс самовозгорания).

230. Составьте уравнения реакций получения уксусной кислоты промышленным способом. Составьте молекулярное и электронное уравнения реакций процесса самовозгорания уксусной кислоты при контакте с хромовым ангидридом.

231. Составьте уравнение реакции образования триглицерида олеиновой кислоты и вычислите йодное число полученного триглицерида.

232. Напишите уравнения реакций получения акриловой и метакриловой кислот. Вычислите йодные числа.

233. Осуществите следующие превращения:



Назовите исходные вещества и процессы реакции.

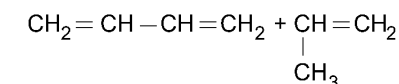
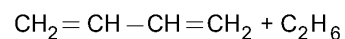
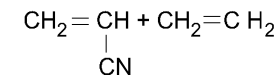
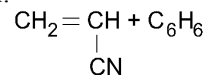
234. Составьте молекулярное и электронное уравнения реакции окисления толуола раствором бихромата калия в кислой среде. Напишите уравнения реакций взаимодействия полученного продукта со следующими веществами: гидроксидом натрия, треххлористым фосфором, хлором, этиловым спиртом.

235. Почему органические перекиси являются сильными окислителями? Атомы каких элементов в молекуле перекиси проявляют окислительные свойства? Напишите уравнение реакции термического разложения дибензоилпероксида (перекиси бензоила).

236. Основная масса фенола в производственных условиях получается из гидроперекиси кумола, которая, в свою очередь, получается из изопропилбензола. Составить схему превращения изопропилбензола в фенол. Какое еще вещество получается вместе с фенолом?

237. Как изменяется прочность связи $-\text{O}-\text{O}-$ в перекисях с увеличением числа углеродных атомов в углеродном радикале $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$?

238. Какие из перечисленных ниже пар веществ способны к сополимеризации:

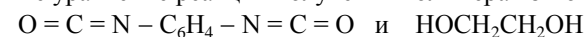


Для выбранных пар составьте схему реакций и назовите полученные продукты.

239. Какие из перечисленных ниже пар веществ способны вступать в реакцию поликонденсации: фенол – уксусный альдегид; этанол – уксусная кислота; этиленгликоль – адипиновая кислота; глицерин – уксусная кислота?

240. Какая существует взаимосвязь между термостойкостью и горючестью полимеров. Как влияют особенности химического строения полимеров (поливинилхлорида, полистирола, политетрафторэтилена, целлюлозы) на их термостойкость и горючесть?

241. Напишите уравнение реакции получения полимера из мономеров:



242. Напишите уравнение реакции получения огнезащитной целлюлозы с использованием антипирена триамида фосфорной кислоты. Как называется эта реакция?

243. Рассчитать количество воздуха, необходимого для горения 20 кг полимера, полученного из мономеров $C_6H_5 - CH = CH_2$ и $CH_2 = CH - CH = CH_2$. Определите состав и объем продуктов сгорания данного полимера. Назовите исходные вещества и конечные продукты реакций полученного полимера.

243. Рассчитать количество воздуха, необходимого для горения 40 кг полимера, полученного из мономера $HOOC - C_6H_4 - COOH$ и $HO - CH_2 - CH_2 - OH$. Определите состав и объем продуктов сгорания данного полимера. Назовите исходные мономеры и конечный продукт реакции поликонденсации.

244. Рассчитать количество воздуха, необходимого для горения 100 кг термопластичного полимера, полученного из мономеров фенола и формальдегида. Определите состав и объем продуктов сгорания полимера. Назовите отличительные признаки термопластичных и терморезистивных полимеров.

245. Рассчитать количество воздуха, необходимого для горения 80 кг полимера, полученного из мономера $CH_2 = CH - Cl$. Назовите исходные вещества и конечные продукты реакции получения полимера. Определите объем продуктов сгорания.

246. Определите, какое количество фосгена ($COCl_2$ - отравляющего вещества) образуется при разложении 10 кг CCl_4 . Напишите уравнение реакции гидролиза четыреххлористого углерода.

247. Одним из опасных факторов пожара являются токсичные продукты разложения и горения полимеров, среди которых наибольшую опасность представляют. Опишите физико-химические свойства токсикатов HCN , CO , HCl , SO_2 , NO_2 , какие из них представляют наибольшую опасность на пожаре и почему?

248. Какие продукты (по агрегатному состоянию) образуются при термическом разложении полимерных материалов? Сколько кубических метров хлористого водорода образуется при разложении 100 кг поливинилхлоридной смолы, если считать, что весь содержащийся хлор в смоле выделяется в виде хлористого водорода.

249. При термическом разложении полиметилметакрилата (органическое стекло) образуется в основном мономер метилметакрилат. Составьте схему реакции деструкции и вычислите количество метилметакрилата (кг), которое может получиться при разложении 10 кг органического стекла.

250. В капроне содержится 12 % массовых азота. Сколько цианистого водорода (кг) может получиться из 10 кг капрона при его термоокислительном разложении, если 2 % массовых имеющегося азота превратятся в цианистый водород?

251. Термораспад политетрафторэтилена (фторопласта-4) сопровождается в основном образованием тетрафторэтилена. Составьте схему реакции деструкции политетрафторэтилена и вычислите объем тетрафторэтилена, который может образоваться при разложении 10 кг политетрафторэтилена.

252. В эластичном пенополиуретане содержится 7 % массовых азота. Сколько цианистого водорода образуется при разложении 10 кг пенополиуретана, если из всего имеющегося азота 1 % превращается в цианистый водород?

253. Объясните механизм ощущения цвета человеческим глазом с применением π -электронных систем органических соединений. Приведите примеры слабых, сильных и сложных хромофорных группировок.

254. Укажите важнейшие π -электронные системы хромофоров и ауксохромофоров, широко применяемых в химии красителей и на практике. Приведите пример применяемого в промышленности азокрасителя - паракрасного, используемого для окраски хлопчатобумажных тканей.

255. Окрашенное вещество можно превратить в краситель. Какие необходимо ввести для этой цели группировки на основе π -электронных систем в окрашенное вещество и как они называются?

256. К классу каких красителей и в каких областях применяется фенолфталеин. Напишите структурную химическую формулу фенолфталеина. Приведите один из методов его синтеза. Определите процентное содержание углерода в данном соединении.

257. Напишите химические формулы природных красящих веществ и укажите, где они встречаются в природе и применяются на примере следующих красителей: ализарин, индиго, античный пурпур и красители из группы каротиноидов.

258. Сколько тринитротолуола (тола или тротила) взорвалось, если в результате взрыва образовалось (н.у.) 980 л оксида углерода (II)? Основные продукты реакции взрывного разложения тротила: CO_2 , CO , C , H_2 , N_2 , H_2O .

259. Сколько тринитротолуола (тола или тротила) взорвалось, если в результате взрыва образовалось 40 кг углерода?

260. Рассчитайте стандартную энтальпию образования тринитротолуола, если в результате взрыва 1 моля его выделилось 958,4 кДж тепла.

261. Напишите уравнение реакции получения тринитроглицерина и рассчитайте, сколько литров диоксида углерода выделилось при взрыве 1,5 кг тринитроглицерина?

262. При действии нитрующей смеси ($HNO_3 + H_2SO_4$) на диметиланилин получается сильно действующее бризантное вещество - тетрил (тетранитрометиланилин). Напишите уравнение реакции получения тетрила.

263. Какая масса четырехатомного спирта пентаэритрита должна вступить в реакцию взаимодействия с 0,15 л 0,7 М HNO_3 , в которой образуется взрывчатое вещество - тетранитропентаэритрит (ТЭН)? Сколько грамм ТЭН при этом образуется?

264. Удушающее отравляющее вещество фосген получают по следующей обратимой реакции



Какой объем (н.у.) хлора и какая масса CO необходима для получения 88 г COCl_2 ?

265. Рассчитайте объем выделившегося азота, образующегося при термическом разложении 300 г дихромата аммония (условия нормальные).

266. Двухатомный спирт этиленгликоль самовозгорается при контакте с концентрированной H_2O_2 . Рассчитайте энергию Гиббса этой реакции, а также объем углекислого газа, образующегося в результате сгорания 300 г этиленгликоля (условия нормальные).

267. Взаимодействие металлического калия с водой сопровождается взрывом гремучей смеси. Рассчитайте объем гремучей смеси, образующейся при взаимодействии 50 г металлического калия с водой (условия нормальные).

268. Рассчитайте объем выделившегося кислорода, образующегося при термическом разложении 200 г перманганата калия (условия нормальные).

Химия огнетушащих веществ

Наиболее доступным, дешевым и безвредным средством тушения пожаров является вода. Водой тушат более 80 % всех пожаров в стране.

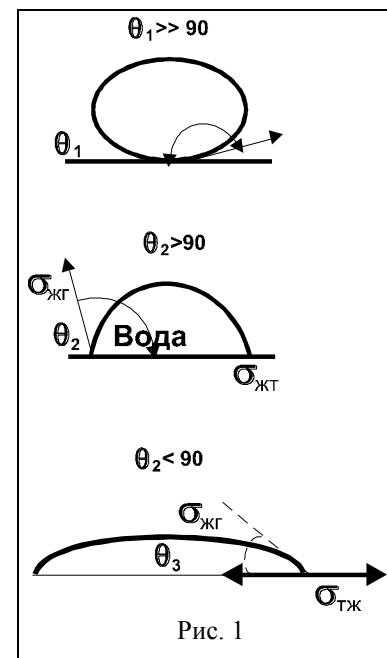
Пены используются, как правило, для тушения пожаров горючих жидкостей и подвальных помещений, их доля в общем балансе тушения достигает 7 - 10 %. Порошками тушится около 1 % всех пожаров. Газовыми составами тушится около 0,1...0,2 % пожаров – в основном это вычислительные центры и установки под напряжением. Другие огнетушащие составы, например газоаэрозольные, находятся на стадии освоения.

Несмотря на невысокий процент пожаров, потушенных газовыми и порошковыми средствами, их роль в пожаротушении незаменима, в силу их малой электропроводности, незначительного воздействия на защищаемый объект и возможности оперативного применения в условиях низких температур.

Вода и водные растворы смачивателей

Высокая огнетушащая эффективность воды и большие масштабы ее использования для тушения пожаров обусловлены комплексом особых физико-химических свойств воды и в первую очередь необычно высокой, в сравнении с другими жидкостями, энергоемкостью испарения и нагревания паров воды. Так, на испарение одного килограмма воды и нагревание паров до температуры 1000К необходимо затратить около 3100 кДж/кг, тогда как аналогичный процесс с органическими жидкостями требует не более 300 кДж/кг, т.е. энергоемкость фазового превращения воды и нагревания ее паров в 10 раз выше, чем в среднем для любой другой жидкости. При этом теплопроводность воды и ее паров почти на порядок выше, чем для других жидкостей.

Хорошо известно, что наибольшей эффективностью при тушении пожаров обладает распыленная, высокодисперсная вода.



достигается при добавлении к воде поверхностно-активных веществ – смачивателей.

Вода с добавками смачивателей становится более эффективной при тушении гидрофобных горючих материалов, таких как торф, уголь, резина, хлопок, ткани и др.

Закономерности смачивания горючих материалов водой и водными растворами смачивателей

Показателем смачивающего действия водного раствора является величина краевого угла смачивания раствором твердой поверхности. Чем меньше угол смачивания, тем больше площадь под каплей воды, тем тоньше ее слой на твердой поверхности. Угол смачивания измеряется в сторону смоченной поверхности.

Если горючая поверхность сплошная, непористая, например резина или синтетические материалы, то при краевом угле смачивания, близким к нулю, капля жидкости будет растекаться до некоторого минимального, с предельной толщиной, слоя. Силы, действующие по периметру смачивания капли, показаны на схеме (рис. 1).

Величина краевого угла смачивания определяется природой поверхности и составом водного раствора.

Вода без добавок не смачивает поверхности "гидрофобных" материалов, таких как резина, хлопок, торф, уголь и др., но хорошо смачивает хлопчатобумажную ткань, бумагу, дерево. При введении в водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) они концентрируются на границе раздела "вода – твердое тело", при этом природа поверхностного слоя воды становится гидрофобной,

поскольку молекулы ПАВ выстраиваются на поверхности частокломом, образуя плотный мономолекулярный слой, в котором молекулы ориентированы гидрофобными конусами к твердой поверхности. В результате такая жидкость хорошо смочит "родственную" и ей теперь твердую поверхность. Схема такого частоклола представлена на рисунке (рис. 2).

Возможность самопроизвольного растекания определяется величиной коэффициента растекания, который рассчитывается по формуле

$$f_{\sigma} = \sigma_{\text{тг}} - (\sigma_{\text{тж}} + \sigma_{\text{жг}}),$$

где $\sigma_{\text{тг}}$, $\sigma_{\text{тж}}$ – поверхностное и межфазное натяжение твердого тела.

Смачивание пористых материалов

При попадании жидкости на пористую поверхность, такую как ткани, хлопок, торф, древесина, процессу растекания будет предшествовать капиллярная пропитка водой вглубь материала. Для таких горючих материалов как торф или хлопок растекание в чистом виде проявится только на завершающей стадии тушения, поэтому определяющим здесь будет капиллярное смачивание.

Движущая сила смачивания – капиллярное давление. Жидкость под действием атмосферного давления будет впитываться в поры твердого материала, причем усилие будет тем выше, чем меньше размер пор.

Для несмачиваемой поверхности в капилляре формируется мениск жидкости выпуклой стороной, направленной вглубь канала. Поскольку давление воздуха над выпуклой поверхностью выше атмосферного, то жидкость в капилляр не проникает и внутренняя поверхность материала смачиваться не будет. Вода в виде ручейков будет стекать на землю, практически не участвуя в процессе тушения и не препятствуя его распространению пламени. Поверхность остается практически сухой несмотря на то, что по ней протекала вода. Добавление в раствор молекул поверхностно-активных веществ – смачивателей резко снижает краевой угол смачивания жидкостью твердой поверхности, поэтому мениск внутри капилляра формируется вогнутым в сторону канала, свободного от раствора. Давление воздуха над вогнутой поверхностью ниже атмосферного на величину

$$\Delta P = 2\sigma / R,$$

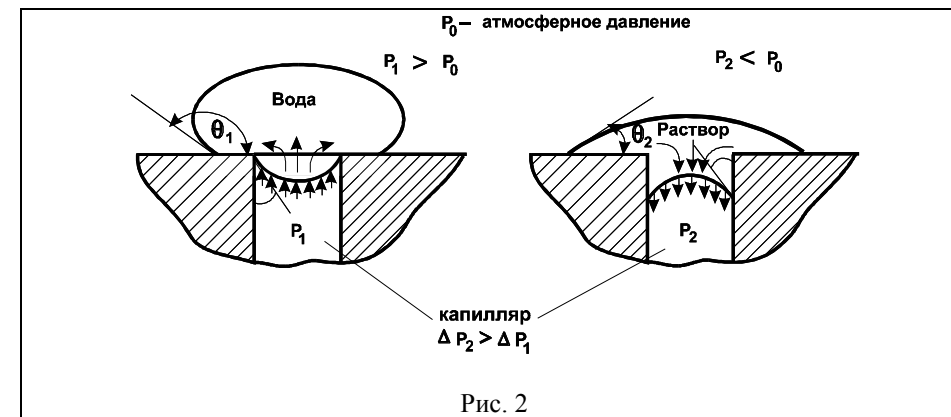
где σ – поверхностное натяжение раствора; R – радиус капилляра.

Под действием перепада давления ΔP раствор будет перемещаться в толщу пористой системы.

Определение минимальной концентрации смачивателя для тушения пожаров гидрофобных материалов

Без добавок смачивателей капля или слой раствора будет находиться на поверхности ткани, практически ее не смачивая. По мере увеличения концентрации ПАВ форма капли будет меняться, а угол смачивания постепенно будет снижаться от величин 180...150° до 90°. При достижении величины 90° и ниже про-

изойдет качественное изменение состояния капли – она постепенно начнет растекаться по поверхности ткани и одновременно впитываться, проникать в поры ткани. Время прохождения раствором слоя ткани толщиной 0,5 мм составит 100...300 с, т.е. скорость пропитки очень мала – примерно 0,0002 мм/с (0,2 мкм/с). При больших концентрациях смачивателя угол смачивания достигает



величины 50...60°, при этом скорость смачивания возрастает резко на 2...3 порядка, достигая величины 0,02...0,05 мм/с.

Таким образом, постепенное увеличение содержания ПАВ в растворе ведет к изменению характера смачивателя – приводит к инверсии смачивания, т.е. до концентрации ПАВ, меньшей концентрации инверсии смачивания (КИС), раствор выталкивается из пор гидрофобной ткани, а при концентрации ПАВ, большей КИС, жидкость самопроизвольно затекает в капилляры пористой системы. Поэтому величина КИС является минимальной предельной концентрацией смачивателя, при которой еще происходит смачивание ткани, но с очень низкой скоростью.

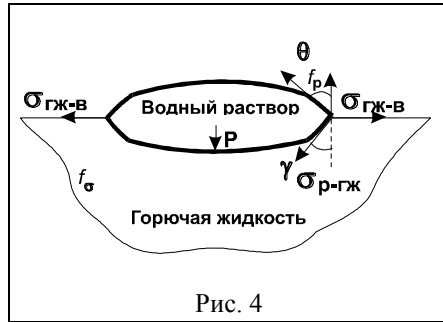


Рис. 4

Характерная зависимость величины капиллярного давления смачивания водного раствора от содержания ПАВ приведена рисунке (рис.3). Участок кривой до $C = C_k$ получен путем вдавливания раствора за счет создаваемого перепада давления, а участок, соответствующий $C > C_k$, получен путем компенсации внешним давлением капиллярного давления смачивания в порах ткани.

Абсолютное значение величины концентрации инверсии смачивания может быть использовано для определения оптимального содержания ПАВ в растворе смачивателя, используемого для пропитки горючих высокодисперсных систем (например, торфа, хлопка и тканых материалов).

Впитывание раствора в капилляры дисперсной системы будет продолжаться до тех пор, пока содержание ПАВ обеспечивает жидкости угол смачивания $\theta < 90^\circ$, что реализуется при $C > C_k$.

Чем выше дисперсность материала, тем больше его удельная поверхность. По мере пропитки раствор теряет молекулы ПАВ, которые адсорбируются на поверхности гидрофобной ткани, способствуя смачиванию и протеканию воды. Чем большую поверхность предстоит смочить, тем выше должна быть исходная концентрация смачивателя. Необходимое содержание ПАВ в смачивателе может быть определено по формуле

$$C = C_k + \Gamma_0 S$$

где C – минимальное содержание ПАВ в 1 л раствора смачивателя; Γ_0 – предельная величина адсорбции; S – суммарная поверхность дисперсной системы, подлежащая смачиванию (пропитке).

Закономерности растекания капель воды по поверхности углеводородов

Растекание капли воды по поверхности жидкости определяется величиной и знаком поверхностного давления, которое действует по периметру смачивания (константе) жидкости и раствора. Движущую силу растекания определяют величиной коэффициента растекания f_σ

$$f_\sigma = \sigma_{ГЖ} - (\sigma_{ВВ} + \sigma_{В-ГЖ})$$

Величины $\sigma_{ГЖ}$ составляют 20...30 мН/м; величина межфазного поверхностного натяжения $\sigma_{В-ГЖ} = 1...10$ мН/м. Поэтому, чтобы обеспечить растекание капли по углеводородам, которые имеют $\sigma_{ГЖ} \cong 22$ мН/м, необходимо иметь водный раствор с $\sigma_{ВВ} \cong 1$ мН/м. В этом случае $f_\sigma \cong 3...4$ мН/м.

Получить столь низкие значения поверхностного натяжения можно только с помощью фторсодержащих поверхностно-активных веществ. Особая структура этих молекул позволяет настолько ослабить взаимодействие молекул воды в

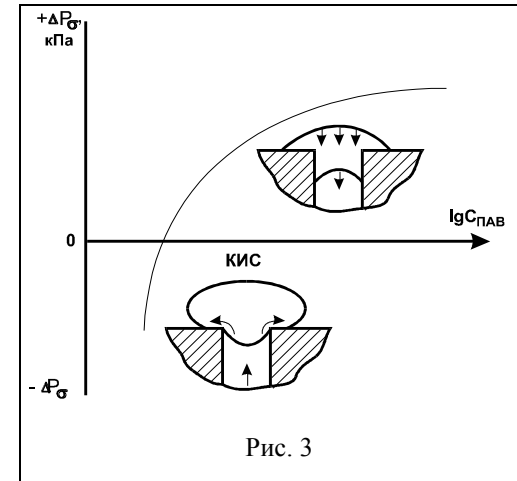


Рис. 3

поверхностном слое, что его величина снижается с 72 до 15...18 мН/м. Следует отметить, что поверхностное натяжение водных растворов обильных пенообразователей составляет 32...36 мН/м (рис.4).

Значение $\sigma_b = 17$ мН/м является предельным, выше которого снизится скорость растекания капли, поскольку движущей силой растекания является разность

$$\sigma_{ГЖ-В} - \sigma_{р-В} - \sigma_{р-ГЖ}$$

Оценим скорость расте-

кания U раствора по поверхности ГЖ по формуле

$$U = 2,1 [f_\sigma / \eta \rho r \ln(r/r_0)]^{1/2}$$

Величина f_σ , как правило, не превышает $2 \cdot 10^{-3}$ Н/м.

$$\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Пас}; \rho = 1000 \text{ кг/м}^3; r_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ м}; r = 1 \cdot 10^{-2} \text{ м}; f_{\sigma_0} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м.}$$

$$\text{Получим: } U = 80 \text{ мм/с}$$

Если исходная капля крупнее, например $r_0 = 1$ мм, то $U = 50$ мм/с. При мелком распыле размер капелек составляет 100...200 мкм, т.е. $r_0 \cong 0,1 \cdot 10^{-3}$ м. Время, необходимое для покрытия поверхности с радиусом 10 мм = $1 \cdot 10^{-2}$ м, при $U = 35$ мм/с. Время покрытия составляет 0,03 с. Чем крупнее капля, тем меньше скорость ее растекания.

Поверхностно-активные вещества – основа пенообразователей для тушения пожаров. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются основным компонентом пенообразователей и смачивателей для тушения пожаров. Отличительной особенностью поверхностно-активных веществ является их способность самопроизвольно концентрироваться на поверхности границы раздела фаз и в малых концентрациях резко снижать поверхностное натяжение воды.

Процесс самопроизвольного концентрирования молекул ПАВ на поверхности называется адсорбцией, при этом, молекулы на границе раздела образуют адсорбционный слой.

Склонность к адсорбции у молекул ПАВ объясняется их дифильным строением, т.е. в одной молекуле имеются две части, которые резко различаются по растворимости в воде: гидрофобная часть – это углеводородная цепочка; гидрофильная часть, представляющая собой солевой остаток кислоты. Такое химическое строение характерно для веществ, относящихся к группе анионных ПАВ. Другие виды ПАВ также содержат гидрофильную и гидрофобную части, но их химическое строение иное.

При растворении в воде молекулы ПАВ вытесняются из раствора на поверхность из-за плохой совместимости гидрофобной части молекул с водой. По мере увеличения концентрации и достижения некоторой предельной величины молекулы ПАВ образуют ассоциаты, называемые мицеллами, в которых гидрофильные части молекул обращены наружу, в гидрофобные - внутрь. Мицеллярные растворы являются термодинамически устойчивыми коллоидными системами. Концентрация ПАВ, при которой начинается образование мицелл, называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

В зависимости от знака заряда, который приобретает поверхность воды при адсорбции молекул ПАВ, все поверхностно-активные вещества разделяются на четыре группы:

анионные – придают поверхности отрицательный заряд;

катионные – заряжают поверхность положительно;

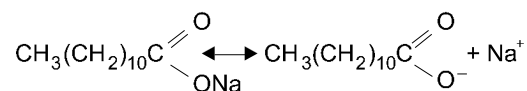
неионогенные – практически не влияют на заряд поверхности;

амфолитные – в зависимости от кислотности среды (рН) заряжают поверхность: в кислой среде – положительно, в щелочной среде – отрицательно.

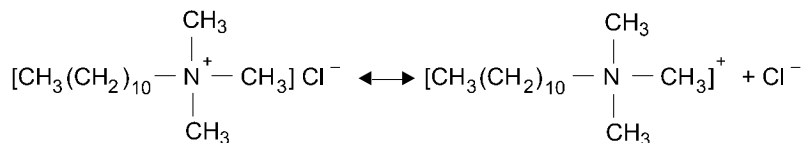
Такое поведение ПАВ зависит от их химического строения и характера диссоциации молекул. Так, анионные ПАВ диссоциируют с образованием поверхностно-активного аниона, а катионные образуют поверхностно-активный катион.

Примеры.

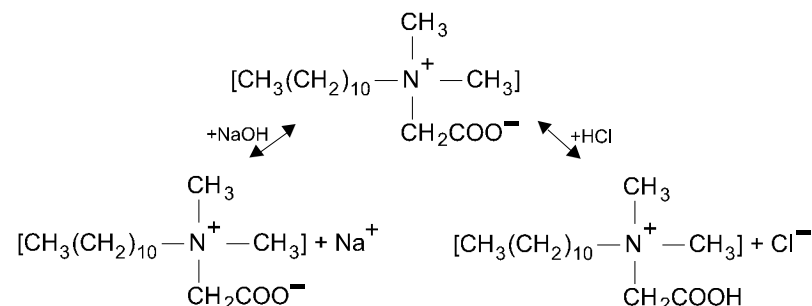
Анионные ПАВ: натриевая соль карбоновой кислоты



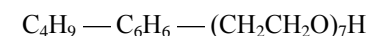
Катионное ПАВ: четвертичная аммонийная соль



Амфолитное ПАВ: карбоксибетаин



Неионогенное ПАВ: оксиэтилированный бутилфенол



Величина адсорбции молекул ПАВ на границе "раствор-воздух" устанавливается экспериментально на основании анализа изменения величины поверхностного натяжения водного раствора. Типичная зависимость поверхностного натяжения водного раствора от концентрации ПАВ представлена на рис. .

Расчет проводят по формуле Гиббса:

$$\Gamma_m = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d \ln C} \quad (1)$$

где Γ_m – адсорбция, $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-2}$; C – концентрация ПАВ; σ – поверхностное натяжение раствора, $\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,31 \cdot 10^3$ Дж·кмоль⁻¹·К⁻¹); T – абсолютная температура, К.

Графически дифференцированием кривой $\sigma = f(\ln C)$ находят наибольшую величину производной $d\sigma / d \ln C$, по которой рассчитывают максимальную адсорбцию молекул (Γ_m) на границе "раствор-воздух", т.е.

$$\Gamma_m = (1/R \cdot T) \cdot (d\sigma/d \ln C)_{\max} \quad (2)$$

Используя значения Γ_m и плотность ПАВ, можно определить структурные параметры адсорбционного слоя, схема которого показана на рис. .

По величине Γ_m рассчитывают площадь S , приходящуюся на одну молекулу в поверхностном слое

$$S_0 = 1/(\Gamma_m \cdot N_A) \quad (3)$$

где N_A – число Авогадро, $6,06 \cdot 10^{26}$ молекул в одном киломоле; S – площадь молекулы, м^2 .

При известной плотности и молекулярной массе ПАВ рассчитывается толщина адсорбционного слоя молекул δ :

$$\delta = \Gamma_m \cdot M / \rho \quad (4)$$

где ρ – плотность вещества, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$; M – молярная масса ПАВ, $\text{кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}$.

Из графика зависимости $\sigma = f(\ln C)$ определяют величину ККМ – C_k , которая соответствует точке, где наблюдается резкий излом кривой, после которого

поверхностное натяжение мало изменяется. Одновременно фиксируется величина σ_k , соответствующая концентрации C_k .

Показатель поверхностной активности G определяют по формуле

$$G = (\sigma_o - \sigma_k) / C_k \quad (5)$$

где σ_o , σ_k – поверхностное натяжение воды и раствора при концентрации ПАВ, равной C_k , Н·м⁻¹; G – показатель поверхностной активности ПАВ, Н·м⁻¹·кмоль⁻¹.

$$D = (4S_o/\pi)^{1/2}$$

По результатам расчета схематически представить габаритные размеры молекулы ПАВ в адсорбционном слое.

Кратность и устойчивость пен низкой кратности

Пена является основным средством тушения пожаров нефтепродуктов и полярных горючих жидкостей. Огнетушащая эффективность пен определяется природой пенообразователя и кратностью пены.

По величине кратности, пены разделяют на четыре группы:

- пеноэмульсия, $K < 3$;
- низкократные пены, $3 < K < 20$;
- пены средней кратности, $20 < K < 200$;
- пены высокой кратности, $K > 200$.

Пены получают различными способами и устройствами:

- пеноэмульсии – соударением свободных струй раствора;
- низкократные пены – пеногенераторами, в которых эжектируемый воздух перемешивается с раствором пенообразователя;
- пена средней кратности образуется на металлических сетках эжекционных пеногенераторов;
- высокократная пена получается в результате принудительного наддува воздуха на сетки пеногенератора от вентилятора или за счет интенсивной эжекции воздуха распыленным раствором в пеногенераторах специальной конструкции.

Пена – это структурированная дисперсная система, состоящая из деформированных пузырьков воздуха и жидкости, содержащейся в пленках и каналах. Структура пены определяется средней дисперсностью пенных пузырьков, толщиной пенных пленок и приведенным диаметром пенных каналов.

Отношение объема пены V_1 к объему жидкости в пене V_o называется кратностью K .

$$K = V_1 / V_o$$

Пена является неустойчивой дисперсной системой. С момента образования в пене начинается процесс диффузионного переноса воздуха из маленьких пузырьков в большие. В результате число пузырьков со временем уменьшается, а их средний размер увеличивается.

Жидкость из пленок через систему каналов постепенно выделяется из пены. Этот процесс традиционно называют синерезисом (по аналогии с термином, принятым для обозначения потери воды в студнях).

Пенные каналы обладают высокой кривизной поверхности, что объясняет существование в них пониженного давления (по отношению к атмосферному).

Устойчивость пен к обезвоживанию определяет их изолирующее действие, которое выражается в снижении скорости поступления паров горючего через слой пены в зону горения. Чем больше пена теряет жидкости, тем тоньше становятся пленки пены, тем меньше они препятствуют испарению горючего.

Скорость синерезиса определяется средним диаметром пенных каналов, высотой слоя пены и подвижностью поверхности пенных каналов. Если стенки каналов жесткие, то течение жидкости будет определяться вязкостью раствора, а при подвижных стенках происходит совместное движение раствора и канала, что заметно снижает устойчивость пены.

Подвижность стенок каналов определяется природой поверхностно-активных веществ, содержащихся в пенообразователе.

Предельное напряжение сдвига (прочность) адсорбированного слоя молекул вторичных алкилсульфатов натрия (пенообразователь ПО-3АИ "ИВА") очень низко, поэтому в процессе обезвоживания пены поверхность каналов движется вместе с раствором.

Для повышения устойчивости пен в состав пенообразователя вводят дополнительно жирные спирты, например тетрадециловый спирт. Образуется композиция, которая обеспечивает высокую прочность и неподвижность адсорбционного слоя на поверхности пенных пленок и каналов, что резко снижает скорость истечения жидкости и замедляет процесс синерезиса пены.

Пенообразователи представляют собой концентрированные водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), содержание которых обычно составляет 25 % масс.

Рабочие растворы, из которых непосредственно образуют пену в пеногенераторах, содержат 3...6 % об. пенообразователя, т.е. 1...2 % масс. поверхностно-активного вещества.

Минимальное содержание молекул ПАВ в пенообразующем рабочем растворе определяется необходимостью обеспечить, на вновь сформированной поверхности пенных пленок плотный монослой адсорбированных молекул пенообразователя. Поскольку образование плотного монослоя адсорбированных молекул ПАВ происходит при достижении в растворе критической концентрации мицеллообразования (ККМ) – C_k (когда в объеме раствора начинают образовываться ассоциаты, называемые мицеллами), то общее содержание ПАВ в растворе должно складываться из вещества в растворе, соответствующего C_k , и массы ПАВ, адсорбированной поверхностью пенных пленок.

Если суммарную поверхность пены, полученной из единичного объема раствора, обозначить S , а величину предельной адсорбции данного вида ПАВ через Γ_m , то масса адсорбированных молекул ПАВ m составит:

$$m_r = \Gamma_o \cdot S \quad [\text{кмоль}] \quad (2)$$

Удельная поверхность пены обратно пропорциональна среднему размеру пузырька, поэтому чем выше дисперсность пены (т.е. чем меньше пенные пузырьки), тем больше суммарная поверхность пленок в пене и тем большей должна быть концентрация ПАВ, необходимая для стабилизации пены.

Если выразить суммарную поверхность пены, полученной из единичного объема раствора, через средний радиус пузырьков r , а от концентрации, выраженной в кмольях, перейти к массовым процентрам, то получим формулу для определения концентрации раствора, необходимой для стабилизации пены заданной кратности и дисперсности. Эта же формула используется для определения максимальной кратности пены, которая может быть получена из раствора с заданной концентрацией ПАВ:

$$C = C_k + 3 \cdot 10^2 \cdot \Gamma_o \cdot M \cdot K_m / \rho \cdot r \quad [\%, \text{ масс.}] \quad (3)$$

$$K_m = 10^2 \cdot r \cdot \rho (C - C_k) \cdot \rho / 3 \cdot \Gamma_o \cdot M \quad (4)$$

где M – молекулярная масса, кмоль, ρ – плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$, r – средний радиус пузырьков пены, м, Γ_o – максимальная адсорбция, кмоль/ м^2 .

Устойчивость пены к обезвоживанию (синерезису) характеризуется периодом времени, в течение которого из пены выделится 50 % об. жидкости.

При сопоставлении результатов синерезиса пен, полученных с использованием одного и того же ПАВ следует ожидать повышения устойчивости пены с ростом ее кратности и с уменьшением среднего радиуса пенных пузырьков, поскольку синхронно уменьшается сечение пенных каналов, через которые жидкость вытекает из пены.

При постоянной высоте пенного столба и неизменной площади, скорость обезвоживания пен определяется суммарной площадью сечения пенных каналов, через которые происходит отток водного раствора.

В простейшем случае, можно принять, что течение раствора в пенных каналах можно описать формулой Пуазейля, а их сечение пенных каналов – выразить через средний радиус пенного пузырька и кратность пены. для оценки периода времени, в течение которого содержание жидкости в пене уменьшится в два раза получена приближенная формула:

$$t_{0,5} = b \cdot K / r^2$$

где b – коэффициент, имеющий размерность $\text{м}^2 \cdot \text{с}$.

Из экспериментальных измерений зависимости $\tau_{0,5}$ от K/r^2 можно определить коэффициент пропорциональности b , который в может использоваться для оценки устойчивости пен.

Для расчета максимальной кратности и устойчивости низкократных пен необходимо знать молекулярные характеристики: величину предельной адсорбции Γ_o , концентрацию мицеллообразования C_k , которые прилагаются в виде справочного материала.

Огнетушащие порошковые составы

В состав огнетушащих порошков входят:

- негорючая основа – неорганические соли;
- гидрофобизатор;
- депрессант;
- активаторы.

Химический состав негорючей неорганической основы:

– неорганические соли (карбонат натрия Na_2CO_3 , гидрокарбонат натрия NaHCO_3 ; дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; аммофос $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; хлориды щелочных металлов (NaCl – хлорид натрия, KCl – хлорид калия).

– гидрофобизаторы – добавки, предотвращающие высокую гигроскопичность порошков (поглощение влаги): аэросил (SiO_2) с добавками дихлордиметилсилана $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si}$; стеараты металлов Ca , Mg , Al : $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ca}$ – стеарат кальция; $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Mg}$ – стеарат магния; $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{Al}$ – стеарат алюминия; триалкилфосфаты R_3PO_4 , где R – углеводородный радикал (например, трибутилфосфат $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$).

– депрессанты – добавки, улучшающие текучесть порошков и предотвращающие их комкование и слеживаемость: нефелиновый концентрат $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; тальк $(3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$; слюда $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$; графит (углерод).

Основной состав отечественных порошков представлен в таблице.

№ п/п	Марки	Класс пожара	Основной компонент	Тушащая концентрация, $\text{кг}/\text{м}^2$	Изготовитель
1	ПСБ-3	В, С, Е	Бикарбонат натрия NaHCO_3	1,5 ± 2,0	СПО "Химпром", г.Славянск, РФ
2	ПФ	А, В, С, Е	Диаммоний-фосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1,5 ± 2,0	СПО "Химпром", г.Славянск, РФ
3	П-1А	А, В, С, Е	Аммофос $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2,5 ± 3,5	Химзавод г. Константиновка, РФ
4	СИ-2	В, С, Е	Силикагель и хладон 114В2 SiO_2 и $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	0,3	Заводы МХП и МРХП, РФ
5	ПС	Д	Карбонат натрия Na_2CO_3	До 20	СПО "Химпром", г.Славянск, РФ
6	ПХ	А, В, С, Д, Е	Хлорид калия KCl	0,9	РФ
7	ПГС	А, В, С, Д, Е	Минерал силиквит NaCl 57±78% KCl 20±40%	1,5	РФ
8	КС	В, С, Е	Сульфат калия	1,4 ± 2,0	РФ

			K ₂ SO ₄		
9	ПМ	В, С, Е	NH ₂ CONH ₂ и KHCO ₃	0,4	РФ

Газовые огнетушащие составы

Негорючие газы и химически активные ингибиторы – хладоны (фреоны), которые как газовые огнетушащие вещества по экологическим соображениям в настоящее время запрещены. В таблице представлены альтернативные средства, заменяющие хладоны.

Заменители хладонов	Химические формулы	Коэффициент азонарушающего действия
Перфторуглерод	C ₂ F ₆ , C ₃ F ₈	0
Фторуглероды, содержащие атомы водорода	а) CF ₃ CHF ₂ б) CHF ₂ Br в) CF ₃ Br (хладон 13В1)	0 0,3 10
Аэрозольные огнетушащие средства АОС	Продукты сгорания	0

Контрольное задание

269. Определить суммарную площадь поверхности частиц алюминия массой 5 г, если при его дроблении получают частицы: 1) кубической формы с длиной ребра 10⁻⁵ м; 2) шарообразной формы с радиусом 10⁻⁶ м. Плотность алюминия 2,7 г/см³.

270. Определить свободную поверхностную энергию гептана в резервуаре диаметром 100 м, если поверхностное натяжение гептана при 20 °С 21,1 мН/м.

271. Определить адсорбцию для водного раствора фторуглеродного ПАВ при температуре 295 К на основании следующих экспериментальных данных:

концентрация С, кмоль/м ³	1,14·10 ⁻²	1,10·10 ⁻⁵
поверхностное натяжение σ, мН/м	25,3	65,9

272. Определить способность к самопроизвольному растеканию по ацетону и краевой угол смачивания водного раствора четвертичной аммониевой соли перфторпеларгоновой кислоты, если поверхностное натяжение ацетона 24,0 мН/м, поверхностное натяжение раствора четвертичной аммониевой соли перфторпеларгоновой кислоты 20,1 мН/м, межфазное натяжение на границе раздела раствор ПАВ – ацетон 3,1 мН/м.

273. Определить суммарную площадь поверхности частиц кремния массой 3 г, если при его дроблении получают частицы: 1) кубической формы с длиной ребра 10⁻⁸ м; шарообразной формы с радиусом 10⁻⁷ м. Плотность кремния 2,4 г/см³.

274. Определить свободную поверхностную энергию ацетона в резервуаре диаметром 500 м, если поверхностное натяжение ацетона при 20 °С 24,0 мН/м.

275. Определить адсорбцию для водного раствора фторуглеродного ПАВ при 300 К на основании следующих экспериментальных данных:

концентрация С, кмоль/м ³	1,79·10 ⁻³	1,75·10 ⁻⁵
поверхностное натяжение σ, мН/м	16,6	41,7

276. Определить способность к растеканию и краевой угол смачивания водного раствора пенообразователя "Универсальный" по гептану, если поверхностное натяжение гептана 21,1 мН/м, поверхностное натяжение раствора пенообразователя "Универсальный" 18,0 мН/м, межфазное натяжение на границе раздела раствор ПАВ - гептан 1,9 мН/м.

277. Определить суммарную площадь поверхности частиц йода массой 2 г, если при его дроблении получают частицы: 1) шарообразной формы с радиусом 10⁻⁴ м; 2) конической формы с радиусом основания 10⁻⁸ м и высотой 10⁻⁵ м. Плотность йода 4,93 г/см³.

278. Определить свободную поверхностную энергию 2-пропанола в резервуаре диаметром 50 м, если поверхностное натяжение 2-пропанола при 20 °С равно 22,0 мН/м.

279. Определить адсорбцию для водного раствора фторуглеродного ПАВ при температуре 296 К на основании следующих экспериментальных данных:

концентрация С, кмоль/м ³	6,31·10 ⁻⁴	3,06·10 ⁻⁶
поверхностное натяжение σ, мН/м	25,3	50,6

280. Определить способность к растеканию и краевой угол смачивания водного раствора пенообразователя ПО-6К по бензолу, если поверхностное натяжение раствора ПО-6К 32,3 мН/м, межфазное натяжение на границе раздела раствор ПАВ - бензин 2,0 мН/м.

281. Активная площадь поверхности активированного угля равна 1000 м² (на 1·10⁻³ кг угля). Рассчитать, сколько килограммов фосгена СОСl₂ должно поглотиться 0,3 м² площади поверхности угля, если 1·10⁻³ кг угля адсорбирует 0,44·10⁻³ м³ фосгена?

282. Коробка противогаса содержит 40·10⁻³ кг активированного угля. Какое весовое количество хлора может быть поглощено противогасом, если 1·10⁻³ кг активированного угля адсорбирует 0,235·10⁻³ м³ хлора (при нормальных условиях)?

283. Вычислить теплоту адсорбции этиленбензола древесным углем, если теплота адсорбции водорода составляет 10,5 кДж/кмоль. Температура кипения водорода равна 20,4 К, температура кипения этилбензола 409,2 К.

284. Определить теплоту адсорбции азота, оксида углерода (II), метана, аммиака, ацетилена, бутадиена древесным углем, если теплота адсорбции водорода равна 10,46 кДж/кмоль. Температура кипения вышеперечисленных веществ

составляет (К): $\text{H}_2 - 20,4$; $\text{N}_2 - 77,3$; $\text{CH}_4 - 111,7$; $\text{CO}_2 - 194,6$; $\text{NH}_3 - 240$; бутадие-на $- 268,5$. Для решения задачи воспользуйтесь приближенной зависимостью:

$$\Delta H_{\text{адс}} / \sqrt{T_{\text{к}}} = \text{const}$$

285. Вычислить теплоту адсорбции оксида углерода (II) древесным углем, если теплота адсорбции оксида углерода (IV) древесным углем составляет 29,8 кДж/кмоль.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Стандартные энтальпии образования ($\Delta H_{f,298}^{\circ}$) энтропии (S_{298}°) и энергии Гиббса образования веществ ($\Delta G_{f,298}^{\circ}$)

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль
----------	--	----------------------------------	--

1	2	3	4
<u>Неорганические вещества</u>			
C	0	5,7	0
N_2	0	191,5	0
O_2	0	205,0	0
S	0	31,9	0
Cl_2 (г)	0	223,0	0
H_2 (г)	0	130,6	0
F_2 (г)	0	202,9	0
$\text{P}_{(\text{бел})}$	0	44,35	0
$\text{P}_{(\text{кр})}$	-10,41	22,8	0
$\text{Na}_{(\text{кр})}$	0	51,42	0
J_2 (кр)	0	116,73	0
J_2 (г)	62,24	260,58	19,39
B_2O_3 (кр)	1264,0	53,85	-119,29
$\text{CO}_{(\text{г})}$	-110,5	197,4	-137,15
CO_2 (г)	-393,51	213,6	-394,37
COCl_2 (г)	-223,0	289,2	-205,31
CrO_3 (кр)	-594,5	72	-513,44
Cr_2O_3 (кр)	-1141,0	81,1	-1058,97
$\text{HCl}_{(\text{г})}$	-92,3	186,7	-95,30
NH_3 (г)	-46,2	192,5	-16,71
HNO_3 (ж)	-173,0	156,16	-79,90
$\text{HF}_{(\text{г})}$	-268,61	173,51	-275,41
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}$	-241,84	186,74	-228,61
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	-285,84	69,96	-237,23
$\text{H}_2\text{S}_{(\text{г})}$	-20,1	205,64	-33,50
$\text{HJ}_{(\text{г})}$	25,9	200,00	1,58
H_2SO_4 (ж)	-811,3	156,90	-690,14
H_3PO_4 (ж)	-1271,9	200,83	-1134,00
H_3PO_4 (кр)	-1283,65	176,15	-1119,20
KClO_4 (кр)	-814,53	171,95	-300,58
KMnO_4 (кр)	-813,37	171,71	-729,14
KNO_3 (кр)	-492,7	132,93	-392,75
$\text{KOH}_{(\text{кр})}$	-425,9	59,41	-379,22
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (кр)	-2033,0	291,21	-1887,85
KNO_2 (кр)	-380,87	117,00	-281,6
$\text{K}_2\text{O}_{(\text{кр})}$	-361,17	94,1	-322,1
$\text{KCl}_{(\text{кр})}$	-435,89	82,68	-408,93
$\text{MnO}_{(\text{кр})}$	-384,93	60,25	-363,34
NH_4NO_3 (кр)	-365,10	150,60	-183,93

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{кр})$	-1798,6	-	-
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{кр})$	-1179,0	220,3	-901,53
$\text{NO}(\text{г})$	90,37	210,62	87,58
$\text{NO}_2(\text{г})$	33,89	240,45	52,29
$\text{N}_2\text{O}(\text{г})$	81,55	220,00	104,12
$\text{NaOH}(\text{кр})$	-426,60	64,18	-380,29
$\text{NaOH}(\text{ж})$	6,36	-	-
$\text{Na}_2\text{O}(\text{кр})$	-430,60	71,10	-379,26
$\text{Na}_2\text{O}_2(\text{кр})$	-510,90	93,30	-449,81
$\text{NaF}(\text{кр})$	-570,09	51,30	-543,46
$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{кр})$	-1129,00	136,00	-1048,20
$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{кр})$	-1380,00	149,40	-1269,50
$\text{MgO}(\text{кр})$	-601,24	26,94	-569,27
$\text{MgCl}_2(\text{кр})$	-641,80	89,50	-595,30
$\text{MgCO}_3(\text{кр})$	-1096,20	65,70	-1012,15
$\text{PJ}_3(\text{кр})$	-45,67	-	-
$\text{PbO}(\text{кр})$	-217,90	67,40	-188,20
$\text{PbS}(\text{кр})$	-94,30	91,30	-98,77
$\text{SO}_2(\text{г})$	-296,90	248,10	-318,35
$\text{SO}_3(\text{г})$	-395,20	256,23	-371,17
$\text{CaO}(\text{кр})$	-638,00	39,70	-603,46
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{кр})$	-989,00	83,40	-897,52
$\text{CaCO}_3(\text{кр})$	-1210,00	93,00	-1128,35
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{кр})$	-821,32	89,96	-740,34
$\text{FeS}_2(\text{кр})$	-177,40	53,14	-166,05
$\text{CaCl}_2(\text{кр})$	-799,00	118,80	-749,34
$\text{AlCl}_3(\text{кр})$	-698,00	167,00	-258,04
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{кр})$	-1669,80	50,92	-1582,27
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{кр})$	-3434,90	239,2	-3100,87
$\text{ZnO}(\text{кр})$	-349,00	43,50	-318,10
$\text{SrO}(\text{кр})$	-591,00	54,50	-562,10
$\text{SrCO}_3(\text{кр})$	-1220,00	97,20	-1137,6
$\text{BaO}(\text{кр})$	-556,6	70,40	-525,84
$\text{BaCO}_3(\text{кр})$	-1215,00	112,30	

Органические вещества

$\text{CH}_4(\text{г})$	-74,85	186,19	-50,85
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$	226,75	200,80	209,21
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{г})$	52,30	219,40	68,14
$\text{C}_3\text{H}_6(\text{г})$	-84,67	229,5	-23,53
$\text{C}_4\text{H}_6(\text{г})$	111,90	278,70	150,64
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$	49,04	173,20	124,38
$\text{CCl}_4(\text{ж})$	-139,30	214,40	-62,66

$\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{кр})$	73,07	166,51	201,08
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$	-272,60	160,70	-174,15
$\text{CH}_3\text{COH}(\text{г})$	-166,00	264,20	-132,55
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ж})$	-484,90	159,8	-389,36
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{ж})$	-454,90	179,50	-328,49
$\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{ж})$	-247,70	200,00	-155,42
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{ж})$	8,10	219,00	113,77
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(\text{ж})$	11,20	224,30	146,20
$\text{CCl}_2\text{F}_2(\text{г})$	-477,44	300,79	-438,50

Приложение 2

Энтальпии сгорания некоторых химических веществ ($\Delta\text{H}^\circ_{\text{с,298}}$)

Вещество	$\Delta\text{H}^\circ_{\text{с,298}}$, кДж/моль	Вещество	$\Delta\text{H}^\circ_{\text{с,298}}$, кДж/моль
$\text{H}_2(\text{г})$	-280,40	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{ж})$	-1366,90
$\text{CO}(\text{г})$	-283,41	$\text{CH}_3\text{COH}(\text{г})$	-1173,20
$\text{CH}_4(\text{г})$	-890,31	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{ж})$	-873,80
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{г})$	-1299,63	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2(\text{ж})$	-1192,86
$\text{C}_4\text{H}_6(\text{г})$	-2497,94	$\text{CH}_3\text{COCH}_3(\text{ж})$	-1789,80
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж})$	-3267,60	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2(\text{ж})$	-2396,20

Приложение 3

Стандартные электродные потенциалы металлов при 298 К

Электрод	Электродные реакции	Стандартный электродный потенциал, В
1	2	3
$\text{Mg} / \text{Mg}^{2+}$	$\text{Mg}^\circ = \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}$	-2,38
$\text{Al} / \text{Al}^{3+}$	$\text{Al}^\circ = \text{Al}^{3+} + 3\text{e}$	-1,66
$\text{Mn} / \text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^\circ = \text{Mn}^{2+} + 3\text{e}$	-1,05
$\text{Zn} / \text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}^\circ = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$	-0,76
$\text{Fe} / \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^\circ = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$	0,44

Ni / Ni ²⁺	Ni ⁰ = Ni ²⁺ + 2e	-0,23
Pb / Pb ²⁺	Pb ⁰ = Pb ²⁺ + 2e	-0,126
Co / Co ²⁺	Co ⁰ = Co ²⁺ + 2e	-0,277
H ₂ / 2H ⁺	H ₂ ⁰ = 2H ⁺ + 2e	±0
Cu / Cu ²⁺	Cu ⁰ = Cu ²⁺ + 2e	+0,34
Ag / Ag ⁺	Ag ⁰ = Ag ⁺ + e	+0,80
Hg / Hg ²⁺	Hg ⁰ = Hg ²⁺ + 2e	+0,85
Pt / Pt ²⁺	Pt ⁰ = Pt ²⁺ + 2e	+1,2
Au / Au ⁺	Au ⁰ = Au ⁺ + e	+1,7

<i>n</i> -Ксилол	C ₈ H ₁₀	106,16	6,99	1454,3	215,41	13ч 220
Метан	CH ₄	16,04	–	–	–	–
Метилловый спирт	CH ₃ O	32,042	8,22	1660,4	245,8	–1ч 90
<i>n</i> -Пропиловый спирт	C ₃ H ₈ O	60,096	8,318	1751,9	225,16	0ч 97
Уксусная кислота	C _{3,7} H _{7,4} O _{3,7}	111,09	7,796	1789,7	245,91	0ч 118
Этилен	C ₂ H ₄	28,054	–	–	–	–
Этиленгликоль	C ₂ H ₆ O ₂	62,062	9,011	2753,1	252,01	53ч 198
Этиловый спирт	C ₂ H ₆ O	46,069	8,665	1918,	252,1	–31ч 78

Приложение 4

Значения констант уравнения Антуана для индивидуальных веществ

Вещество	Химическая формула	Молярная масса М	Константы уравнения Антуана			Температурный интервал значений констант уравнения Антуана, °С
			A	B	C _A	
1	2	3	4	5	6	7
<i>n</i> -Амиловый спирт	C ₅ H ₁₂ O	88,149	7,182	1287,6	161,3	25ч 147
Аммиак	NH ₃	17,030	–	–	–	–
Ацетальдегид	C ₂ H ₄ O	44,053	7,191	1093,5	233,4	–80ч 20
Ацетилен	C ₂ H ₂	26,038	–	–	–	–
Ацетон	C ₃ H ₆ O	58,080	7,255	1281,1	237,0	–15ч 93
Бензол	C ₆ H ₆	78,113	6,488	902,2	178,0	–0ч 6
			6,984	1252,6	225,18	–7ч 80
<i>n</i> -Бутиловый спирт	C ₄ H ₁₀ O	74,122	9,59	2664,68	279,64	1ч 126
<i>n</i> -Гексиловый спирт	C ₆ H ₁₄ O	102,176	7,278	1420,3	165,47	56ч 157
Глицерин	C ₃ H ₈ O ₃	92,094	9,055	3074,0	214,71	141ч 263
Диэтиловый эфир	C ₄ H ₁₀ O	74,122	6,997	1098,9	232,37	–60ч 35
Изобутиловый спирт	C ₄ H ₁₀ O	74,122	8,705	2058,3	245,6	–9ч 116
Изопропиловый спирт	C ₃ H ₈ O	60,096	8,385	1733,0	232,38	–26ч 148
<i>m</i> -Ксилол	C ₈ H ₁₀	106,16	7,008	1461,9	215,07	–20ч 220
<i>o</i> -Ксилол	C ₈ H ₁₀	106,16	6,99	1474,7	213,69	–20ч 220

Приложение 5

Константы (К) электролитической диссоциации при 298 К

Название	Уравнение электролитической диссоциации	К
Кислоты:		
Азотистая	HNO ₂ ⇌ H ⁺ + NO ₂ [–]	4,0 · 10 ^{–4}
Борная	H ₃ BO ₃ ⇌ H ⁺ + H ₂ BO ₃ [–]	5,7 · 10 ^{–10}
Иодноватая	HIО ₃ ⇌ H ⁺ + IO ₃ [–]	1,9 · 10 ^{–1}
Иодноватистая	HIO ⇌ H ⁺ + IO [–]	2,0 · 10 ^{–11}
Перекись водорода	H ₂ O ₂ ⇌ H ⁺ + HO ₂ [–]	4,0 · 10 ^{–10}
Пирофосфорная	H ₄ P ₂ O ₇ ⇌ H ⁺ + H ₃ P ₂ O ₇ [–]	1,4 · 10 ^{–1}
Плавиковая	HF ⇌ H ⁺ + F [–]	7,4 · 10 ^{–4}
Серная	H ₂ SO ₄ ⇌ H ⁺ + SO ₄ [–]	1,2 · 10 ^{–2}
Сернистая	H ₂ SO ₃ ⇌ H ⁺ + HSO ₃ [–]	1,7 · 10 ^{–2}
Сероводородная	H ₂ S ⇌ H ⁺ + HS [–]	1,02 · 10 ^{–7}
Угольная	H ₂ CO ₃ ⇌ H ⁺ + HCO ₃ [–]	4,0 · 10 ^{–7}
Уксусная	CH ₃ COOH ⇌ H ⁺ + CH ₃ COO [–]	1,8 · 10 ^{–5}
Фосфористая	H ₃ PO ₃ ⇌ H ⁺ + H ₂ PO ₃ [–]	1,6 · 10 ^{–3}
Фосфорная	H ₃ PO ₄ ⇌ H ⁺ + H ₂ PO ₄ [–]	8,0 · 10 ^{–3}
"	H ₂ PO ₄ ⇌ H ⁺ + HPO ₄ [–]	7,5 · 10 ^{–8}

"	$\text{HPO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^-$	$5,0 \cdot 10^{-13}$
Хлорноватистая	$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	$3,2 \cdot 10^{-8}$
Цианистоводородная	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$7,2 \cdot 10^{-10}$
Амиака водный раствор	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,79 \cdot 10^{-5}$
Свинца гидроокись	$\text{Pb(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{PbOH}^+ + \text{OH}^-$	$9,6 \cdot 10^{-4}$
Серебра гидроокись	$\text{AgOH} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
В о д а	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$1,8 \cdot 10^{-18}$

Приложение 6

Таблица вариантов контрольных заданий

Номер варианта	Номер контрольной работы	Номера задач, относящихся к данному заданию
01	1	1, 21, 40, 59, 79, 102, 124, 142
	2	166, 182, 194, 217, 238, 246, 253, 268
02	1	2, 22, 41, 60, 80, 103, 125, 143
	2	167, 183, 195, 218, 239, 247, 254, 269
03	1	3, 23, 42, 61, 81, 104, 126, 144
	2	168, 184, 196, 219, 240, 248, 255, 270
04	1	4, 24, 43, 62, 82, 105, 127, 145
	2	169, 185, 197, 220, 241, 249, 256, 271
05	1	5, 25, 44, 63, 83, 106, 128, 146
	2	170, 186, 198, 221, 242, 250, 257, 272
06	1	6, 26, 45, 64, 84, 106, 129, 147
	2	171, 187, 199, 222, 243, 251, 258, 273
07	1	7, 27, 46, 65, 85, 107, 130, 148
	2	172, 188, 200, 223, 244, 252, 259, 277
08	1	8, 28, 47, 66, 86, 108, 131, 149
	2	173, 189, 201, 224, 245, 253, 260, 278
09	1	9, 29, 48, 67, 87, 109, 132, 150
	2	174, 190, 202, 225, 246, 254, 261, 270
10	1	10, 30, 49, 68, 88, 110, 133, 151
	2	175, 191, 203, 226, 247, 255, 262, 280
11	1	11, 31, 50, 69, 89, 111, 134, 152
	2	176, 192, 204, 227, 248, 256, 263, 281
12	1	12, 32, 54, 70, 90, 112, 135, 153
	2	177, 193, 205, 228, 249, 257, 264, 282
13	1	13, 33, 52, 71, 91, 113, 136, 154
	2	178, 194, 206, 229, 250, 258, 265, 283
14	1	14, 34, 53, 72, 92, 114, 137, 155
	2	179, 195, 207, 230, 251, 259, 266, 275
15	1	15, 35, 54, 73, 93, 115, 138, 156
	2	180, 196, 208, 231, 252, 260, 267, 276
16	1	16, 36, 55, 74, 94, 116, 139, 157
	2	181, 197, 209, 232, 253, 261, 268, 277
17	1	17, 37, 56, 75, 95, 117, 140, 158
	2	166, 198, 210, 233, 254, 262, 269, 278
18	1	18, 38, 57, 76, 96, 118, 141, 159
	2	167, 199, 211, 234, 256, 263, 270, 279
19	1	19, 39, 58, 77, 97, 119, 142, 160
	2	168, 200, 212, 235, 257, 264, 271, 280
20	1	20, 21, 40, 78, 98, 120, 143, 161

	2	169, 201, 213, 236, 258, 265, 272, 281
21	1	1, 22, 41, 59, 99, 121, 144, 162
	2	170, 202, 214, 237, 259, 266, 273, 282
22	1	2, 23, 42, 60, 100, 122, 145, 163
	2	171, 182, 203, 215, 260, 267, 274, 283
23	1	3, 24, 43, 61, 101, 123, 146, 164
	2	172, 183, 204, 216, 258, 261, 268, 284
24	1	4, 25, 44, 59, 62, 102, 147, 165
	2	173, 184, 205, 217, 259, 262, 269, 285
25	1	5, 26, 45, 63, 79, 102, 124, 142
	2	174, 206, 220, 238, 246, 253, 260, 276
26	1	6, 27, 46, 64, 80, 103, 125, 143
	2	175, 207, 221, 239, 247, 254, 261, 277
27	1	7, 27, 47, 65, 81, 104, 126, 144
	2	176, 208, 222, 240, 248, 288, 262, 278
28	1	8, 29, 48, 66, 82, 105, 127, 145
	2	177, 209, 223, 241, 249, 256, 263, 279
29	1	9, 30, 49, 67, 83, 106, 128, 146
	2	178, 210, 224, 242, 250, 257, 264, 280
30	1	10, 31, 50, 68, 84, 107, 129, 147
	2	179, 211, 225, 243, 251, 253, 265, 281
31	1	11, 32, 51, 69, 85, 108, 130, 148
	2	176, 209, 227, 244, 252, 254, 266, 282
32	1	12, 33, 52, 70, 86, 103, 131, 149
	2	180, 212, 226, 237, 246, 255, 267, 283
33	1	13, 34, 53, 71, 87, 110, 132, 150
	2	181, 213, 227, 238, 247, 256, 268, 284
34	1	14, 35, 54, 72, 88, 111, 133, 151
	2	166, 214, 228, 239, 248, 257, 269, 275
35	1	15, 36, 55, 73, 89, 112, 134, 152
	2	167, 215, 229, 240, 249, 253, 270, 285
36	1	16, 37, 56, 74, 90, 113, 135, 153
	2	168, 216, 230, 241, 250, 254, 271, 277
37	1	17, 38, 57, 75, 91, 114, 136, 154
	2	168, 217, 231, 242, 251, 255, 272, 278
38	1	18, 39, 58, 76, 92, 115, 137, 155
	2	170, 218, 232, 243, 252, 256, 273, 279
39	1	19, 21, 40, 77, 93, 116, 138, 156
	2	171, 219, 233, 244, 257, 270, 274, 280
40	1	20, 22, 41, 78, 94, 117, 139, 157
	2	172, 184, 220, 234, 245, 253, 258, 281
41	1	1, 23, 42, 59, 95, 118, 140, 158
	2	173, 182, 235, 238, 243, 254, 259, 282

42	1	2, 24, 43, 60, 96, 119, 141, 159
	2	174, 183, 236, 239, 244, 255, 260, 283
43	1	3, 25, 44, 61, 97, 120, 142, 160
	2	175, 184, 237, 240, 245, 256, 261, 284
44	1	4, 26, 45, 62, 98, 121, 124, 161
	2	176, 185, 220, 241, 243, 257, 262, 275
45	1	5, 27, 46, 63, 99, 122, 125, 162
	2	177, 186, 221, 242, 244, 253, 263, 276
46	1	6, 28, 47, 64, 100, 123, 126, 163
	2	178, 187, 222, 238, 243, 254, 264, 277
47	1	7, 29, 48, 65, 101, 102, 127, 164
	2	179, 188, 223, 244, 253, 255, 265, 278
48	1	8, 30, 49, 66, 79, 103, 128, 165
	2	180, 189, 224, 245, 253, 256, 267, 279
49	1	9, 31, 50, 67, 80, 104, 128, 142
	2	181, 190, 225, 238, 257, 265, 268, 280
50	1	10, 32, 51, 68, 81, 105, 130, 143
	2	166, 191, 226, 239, 258, 266, 274, 281
51	1	11, 33, 52, 69, 82, 106, 131, 144
	2	167, 192, 227, 240, 245, 253, 254, 282
52	1	12, 34, 53, 70, 83, 107, 132, 145
	2	168, 193, 228, 241, 246, 254, 255, 283
53	1	13, 35, 54, 71, 84, 110, 124, 142
	2	166, 182, 196, 238, 256, 258, 269, 275
54	1	14, 36, 55, 72, 85, 111, 125, 143
	2	167, 183, 197, 239, 257, 259, 270, 276
55	1	15, 37, 56, 73, 86, 112, 126, 144
	2	168, 184, 198, 240, 246, 260, 271, 277
56	1	16, 38, 57, 74, 87, 113, 127, 145
	2	169, 185, 199, 241, 247, 261, 272, 278
57	1	17, 39, 58, 75, 88, 114, 128, 146
	2	170, 186, 200, 242, 248, 262, 273, 279
58	1	18, 21, 40, 76, 89, 115, 129, 147
	2	171, 187, 201, 243, 249, 263, 274, 285
59	1	19, 22, 41, 77, 90, 116, 130, 148
	2	172, 188, 202, 244, 250, 264, 268, 281
60	1	20, 23, 42, 78, 91, 117, 131, 149
	2	173, 189, 203, 245, 251, 265, 269, 282
61	1	1, 24, 43, 59, 92, 118, 132, 150
	2	174, 190, 204, 238, 252, 266, 270, 283
62	1	2, 25, 44, 60, 93, 119, 133, 151

	2	175, 191, 205, 239, 253, 267, 271, 284
63	1	3, 26, 45, 61, 94, 120, 134, 152
	2	176, 192, 206, 240, 254, 268, 272, 275
64	1	4, 27, 46, 62, 95, 121, 135, 153
	2	177, 193, 207, 241, 256, 258, 273, 276
65	1	5, 28, 47, 63, 96, 122, 136, 154
	2	178, 194, 208, 242, 257, 259, 274, 278
66	1	6, 29, 48, 64, 97, 123, 137, 155
	2	179, 195, 209, 243, 246, 260, 269, 279
67	1	7, 30, 49, 65, 98, 102, 138, 156
	2	180, 182, 210, 244, 247, 261, 270, 280
68	1	8, 31, 50, 66, 99, 103, 139, 157
	2	181, 183, 211, 245, 248, 262, 271, 281
69	1	9, 32, 51, 67, 100, 104, 140, 158
	2	166, 184, 212, 238, 249, 263, 272, 282
70	1	10, 33, 52, 68, 101, 105, 141, 159
	2	167, 185, 213, 239, 250, 264, 273, 283
71	1	11, 34, 53, 69, 79, 106, 124, 160
	2	168, 186, 214, 240, 251, 265, 274, 284
72	1	12, 35, 54, 70, 107, 125, 161
	2	169, 187, 215, 241, 252, 266, 275, 285
73	1	13, 36, 55, 71, 108, 126, 162
	2	170, 188, 216, 242, 253, 267, 269, 276
74	1	14, 37, 56, 72, 82, 109, 127, 163
	2	171, 189, 217, 243, 254, 268, 270, 277
75	1	15, 38, 57, 73, 183, 110, 128, 164
	2	172, 190, 218, 244, 255, 258, 271, 285
76	1	16, 39, 58, 74, 84, 111, 129, 165
	2	173, 191, 219, 245, 256, 259, 272, 279
77	1	17, 21, 40, 75, 85, 108, 130, 143
	2	174, 192, 220, 238, 257, 260, 273, 280
78	1	18, 22, 41, 76, 86, 109, 131, 144
	2	175, 193, 221, 239, 246, 261, 274, 281
79	1	19, 23, 42, 77, 87, 110, 132, 145
	2	176, 194, 222, 240, 247, 262, 268, 282
80	1	20, 24, 43, 78, 88, 111, 133, 146
	2	177, 195, 223, 241, 248, 263, 269, 283
81	1	1, 25, 44, 59, 89, 112, 134, 147
	2	178, 182, 224, 242, 249, 264, 270, 284
82	1	2, 26, 45, 60, 90, 113, 135, 148
	2	179, 183, 225, 243, 250, 265, 271, 275

83	1	3, 27, 46, 61, 91, 114, 136, 149
	3	180, 184, 226, 244, 251, 266, 272, 276
84	1	4, 28, 47, 62, 92, 115, 137, 150
	2	181, 185, 227, 245, 252, 267, 273, 277
85	1	5, 29, 48, 63, 93, 116, 138, 151
	2	166, 186, 228, 238, 253, 268, 275, 278
86	1	6, 30, 49, 64, 94, 117, 139, 152
	2	167, 187, 229, 239, 254, 258, 269, 279
87	1	7, 31, 50, 65, 95, 118, 140, 153
	2	168, 188, 230, 240, 255, 259, 270, 280
88	1	8, 32, 51, 66, 96, 119, 141, 154
	2	169, 189, 231, 241, 256, 260, 271, 278
89	1	9, 33, 52, 67, 97, 120, 142, 155
	2	170, 190, 232, 242, 257, 261, 272, 282
90	1	10, 34, 53, 68, 98, 124, 143, 156
	2	171, 191, 233, 243, 246, 262, 273, 283
91	1	11, 35, 54, 69, 99, 122, 125, 157
	2	172, 192, 234, 244, 247, 263, 274, 284
92	1	12, 36, 55, 70, 100, 123, 126, 158
	2	173, 193, 235, 245, 248, 264, 269, 275
93	1	13, 37, 56, 71, 101, 102, 127, 159
	2	174, 194, 236, 238, 249, 265, 270, 276
94	1	14, 38, 57, 72, 79, 103, 128, 160
	2	175, 195, 237, 241, 250, 266, 271, 277
95	1	15, 39, 58, 73, 80, 104, 129, 161
	2	176, 182, 195, 239, 251, 267, 272, 285
96	1	16, 21, 40, 74, 81, 105, 130, 162
	2	177, 183, 196, 240, 252, 268, 273, 279
97	1	17, 22, 41, 75, 82, 106, 131, 163
	2	178, 184, 197, 241, 253, 258, 274, 280
98	1	18, 23, 42, 76, 83, 107, 132, 164
	2	179, 185, 198, 242, 254, 259, 269, 281
99	1	19, 24, 43, 47, 77, 84, 108, 133, 165
	2	180, 186, 199, 243, 255, 260, 270, 282
100	1	20, 25, 44, 78, 85, 109, 134, 143
	2	181, 187, 200, 244, 256, 261, 273, 285