

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

# **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

**Программа, методические указания и контрольные задания для студентов заочной формы обучения специализаций 1-25 01 07 24 «Экономика и управление на предприятии химической промышленности», 1-25 01 08 15 «Бухгалтерский учет, анализ и аудит в химической промышленности»**

Минск 2007

УДК 544(075.8)

ББК 24.5я73

Ф 50

Рассмотрены и рекомендованы к изданию редакционно-издательским советом университета

Составители: *Г. Г. Эмелло, Т. А. Шичкова,  
С. В. Шевченко*

Рецензент доцент, кандидат химических наук  
*И. Е. Малашонок*

По тематическому плану изданий учебно-методической литературы университета на 2007 год. Поз. 152.

Для студентов специализаций 1-25 01 07 24 «Экономика и управление на предприятии химической промышленности», 1-25 01 08 15 «Бухгалтерский учет, анализ и аудит в химической промышленности» заочной формы обучения.

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2007

# **ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Составители: **Эмелло** Галина Геннадьевна  
**Шичкова** Татьяна Александровна  
**Шевченко** Светлана Валерьевна

Редактор И. О. Гордейчик

Подписано в печать . Формат 60x84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 2,0. Уч.-изд. л. 2,0.  
Тираж 120 экз. Заказ .

Учреждение образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220050. Минск, Свердлова, 13а.  
ЛП 02330/0133255 от 30.04.2004.

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования  
«Белорусский государственный технологический университет».  
220050. Минск, Свердлова, 13.  
ЛП 02330/0056739 от 22.01.2004.

## ВВЕДЕНИЕ

Физическая химия является одной из фундаментальных основ любой химической технологии. Будущий специалист экономического профиля, работающий на предприятиях химической промышленности, должен иметь представление об основных физико-химических закономерностях протекания химических процессов, уметь применять теоретические знания для практических целей, выполнять физико-химические и аналитические расчеты с использованием справочной литературы и на научной основе организовывать свой труд.

При изучении курса «Физическая химия» студенты заочного факультета БГТУ со специализациями 1-25 01 07 24 «Экономика и управление на предприятии химической промышленности» и 1-25 01 08 15 «Бухгалтерский учет, анализ и аудит в химической промышленности» выполняют одну контрольную работу, в которой должны показать знание основных теоретических разделов при выполнении конкретных вычислений, умение использовать наборы экспериментальных данных для решения соответствующих задач.

В методических указаниях приведена программа курса, представлено решение типовых задач по изучаемым разделам курса и даны ссылки на основной теоретический материал, необходимый для выполнения контрольной работы.

Контрольная работа состоит из семи многовариантных задач. Номер варианта, который необходимо решать, выбирается по двум последним цифрам шифра студенческого билета (зачетной книжки) следующим образом. Если две последние цифры шифра меньше или равны числу вариантов данной задачи, то они сразу указывают нужный вариант. Например, если две последние цифры шифра 03, а задача имеет 21 вариант; решается 3-й вариант задачи. Если две последние цифры шифра больше числа вариантов задачи, решается тот вариант, который равен остатку от деления последних двух цифр шифра на число вариантов. Например, две последние цифры шифра 58, а число вариантов 19, выполняется 1-й вариант задачи. Если две последние цифры шифра делятся на число вариантов без остатка, студент решает самый последний вариант задачи. Например, две последние цифры шифра равны 48, а число вариантов – 24, тогда необходимо выполнять 24-й вариант задачи. Если же две последние цифры равны нулям, следует делить на число вариантов задачи цифру 100. Так, при числе

вариантов 19 студент с таким шифром зачетной книжки выполняет 5-й вариант задачи.

# 1. ПРОГРАММА

## Введение

Предмет и содержание курса физической химии. Значение физической химии для химической технологии.

**Раздел 1. Основы химической технологии [1, гл. II, §§ 1–8, 11–13, гл. III, §§ 3–5; 2, гл. VI, §§ 77–88, гл. VII, §§ 86–94, гл. XII, §§ 156; 3, гл. VI, VII, XVIII]**

Основные понятия химической термодинамики: термодинамическая система, параметры состояния термодинамической системы, термодинамический процесс. Функции состояния системы: внутренняя энергия и энтальпия. Функции процесса: работа и теплота. Первый закон термодинамики в дифференциальном и интегральном видах.

Термохимия. Понятие о тепловом эффекте различных физико-химических процессов. Тепловой эффект процессов при постоянном объеме и при постоянном давлении. Связь между ними. Закон Гесса.

Понятие простого вещества и стандартного состояния в термодинамике. Стандартные теплоты образования химических соединений из простых веществ. Стандартные теплоты сгорания органических соединений. Следствия из закона Гесса, их практическое применение.

Теплоемкость вещества: истинная и средняя, молярная и удельная, изобарическая и изохорическая. Стандартная молярная изобарическая теплоемкость. Зависимость теплового эффекта химической реакции от температуры. Закон Кирхгофа в дифференциальном и интегральном видах.

Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы. Термодинамически обратимые и необратимые процессы. Второй закон термодинамики для необратимых и обратимых процессов в дифференциальном и интегральном видах. Энтропия. Свойства энтропии. Постулат Планка. Третий закон термодинамики. Расчет изменения энтропии химической реакции при стандартной и любой другой температуре.

Стандартное изменение энергии Гиббса химической реакции и его расчет через стандартные термодинамические характеристики.

Химическое равновесие. Константа химического равновесия, способы ее выражения. Связь константы химического равновесия со стандартным изменением энергии Гиббса. Факторы, влияющие на смещение химического равновесия. Принцип Ле Шателье.

## **Раздел 2. Электрохимия [1, гл. VII, §§ 1–5; 2, гл. XIV, §§ 183–185, 191–194; 3, гл. XVIII]**

Понятие об электропроводности. Проводники и диэлектрики. Проводники первого и второго рода.

Электропроводность растворов электролитов. Электролитическая диссоциация. Степень диссоциации. Электролиты слабые и сильные. Константа диссоциации слабого электролита. Закон разведения Оствальда. Средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности. Расчет рН растворов сильных и слабых электролитов.

Удельная и эквивалентная электропроводности растворов, связь между ними. Единицы измерения удельной и эквивалентной электропроводностей. Предельная эквивалентная электропроводность. Закон Кольрауша. Зависимость эквивалентной электропроводности сильных электролитов от концентрации раствора. Связь электропроводности слабых электролитов со степенью диссоциации.

## **Раздел 3. Химическая кинетика [1, гл. VIII, §§ 3–6; 2, гл. XVI, §§ 224–229, 232–234; 3, гл. XXI, XXIII]**

Формальная химическая кинетика. Основной постулат химической кинетики. Скорость реакции, константа скорости реакции, порядок реакции.

Кинетические кривые. Истинная и средняя скорости химической реакции по веществу, их расчет по экспериментальным данным зависимости текущей концентрации вещества от времени.

Кинетически необратимые реакции нулевого, первого и второго порядков. Интегрально-кинетические уравнения для реакций указанных порядков. Период полураспада (полупревращения). Графические и аналитические методы определения константы скорости и порядка реакции.

Зависимость скорости и константы скорости химической реакции от температуры. Уравнение Аррениуса. Энергия активации.

Применение уравнения Аррениуса для вычисления энергии активации и константы скорости реакции по экспериментальным кинетическим данным.



## 2. РЕШЕНИЕ ТИПОВЫХ ЗАДАЧ

### 2.1. Химическая термодинамика. Химическое равновесие

#### Задача 1

Для обратимой химической реакции  $2(\text{CO}) \rightleftharpoons [\text{C}]_{\text{граф}} + (\text{CO}_2)$ , протекающей при заданной температуре  $T = 500 \text{ К}$  и постоянном давлении  $P = 1 \text{ атм}$  рассчитать следующие термодинамические характеристики:

1) тепловой эффект при стандартных условиях  $\Delta H^\circ_{298}$  и при заданной температуре  $\Delta H^\circ_T$ ;

2) изменение энтропии при стандартных условиях  $\Delta S^\circ_{298}$  и при заданной температуре  $\Delta S^\circ_T$ .

При вычислениях считать, что теплоемкость каждого вещества  $C_{p,i}^\circ$  не зависит от температуры и равна стандартной изобарической молярной теплоемкости  $C_{p,i}^\circ = C_{p,298,i}^\circ$ .

#### Решение

1. Тепловым эффектом химической реакции при стандартных условиях  $\Delta H^\circ_{298}$  называется количество теплоты, которое выделяется или поглощается при протекании реакции в этих условиях. Стандартными в термохимии считаются условия:  $T = 298 \text{ К}$  и  $P = 1 \text{ атм}$ .  $\Delta H^\circ_{298}$  можно рассчитать по следствию из закона Гесса, используя стандартные теплоты образования участников реакции  $\Delta H^\circ_{f,298}$ . Следствие из закона Гесса: тепловой эффект реакции при стандартных условиях  $\Delta H^\circ_{298}$  равен разности между суммой стандартных теплот образования продуктов реакции и суммой стандартных теплот образования исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta H^\circ_{298} = \sum_{\text{продукты}} \nu_i \Delta H^\circ_{f,298i} - \sum_{\text{исходные}} \nu_j \Delta H^\circ_{f,298j}, \quad (1)$$

где  $\nu_i$  и  $\nu_j$  – стехиометрические коэффициенты в уравнении реакции для продуктов и исходных веществ соответственно. В случае указанной реакции имеем:

$$\Delta H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{f,298[\text{C}]} + \Delta H^\circ_{f,298(\text{CO}_2)} - 2 \cdot \Delta H^\circ_{f,298(\text{CO})}.$$

Пользуясь данными табл. 1 приложения рассчитаем  $\Delta H^\circ_{298}$ :

$$\Delta H^\circ_{298} = 0 + (-393.51) - 2 \cdot (-110.53) = -172.45 \text{ (кДж)}.$$

Тепловой эффект химической реакции, протекающей при температуре  $T$  рассчитывают по уравнению Кирхгофа:

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta C_{p^\circ,298} (T - 298), \quad (2)$$

где  $\Delta C_{p^\circ,298}$  – изменение стандартной молярной изобарической теплоемкости в результате протекания химической реакции, которое рассчитывают по формуле:

$$\Delta C_{p^\circ,298} = \sum_{i \text{ продукты}} \nu_i C_{p^\circ,298 i} - \sum_{j \text{ реагенты}} \nu_j C_{p^\circ,298 j}. \quad (3)$$

Для нашей реакции имеем:

$$\Delta C_{p^\circ,298} = C_{p^\circ,298[C]} + C_{p^\circ,298[CO_2]} - 2 \cdot C_{p^\circ,298[CO]} = 8.54 + 37.11 - 2 \cdot 29.14 = -12.63 \text{ (Дж/К)}.$$

Тепловой эффект при температуре  $T = 500 \text{ К}$  равен:

$$\Delta H^\circ_{500} = -172.45 \cdot 10^3 - 12.63 \cdot (500 - 298) = -175.0 \text{ (кДж)}.$$

В термодинамике принято считать, что если  $\Delta H^\circ > 0$ , то процесс идет с поглощением теплоты и называется эндотермическим, а если  $\Delta H^\circ < 0$ , то процесс идет с выделением теплоты и называется экзотермическим. Так как для данной реакции  $\Delta H^\circ_{500} < 0$ , то реакция является экзотермической.

Уточним размерности всех величин:

$$[\Delta C_{p^\circ,298}] = \sum (\nu_i \cdot \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}) = \frac{\text{Дж}}{\text{моль}},$$

$$[\Delta H^\circ_{298}] = \sum (\nu_i \cdot \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}) = \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

$$[\Delta H^\circ_T] = \frac{\text{кДж}}{\text{моль}} + \frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot \text{К} = \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

$$1 \text{ кДж} = 10^3 \text{ Дж}.$$

2. Изменение энтропии химической реакции, протекающей при стандартных условиях  $\Delta S^\circ_{298}$ , рассчитывают как разность между суммой стандартных энтропий продуктов реакции и суммой стандартных энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta S^\circ_{298} = \sum_{i \text{ продукты}} \nu_i S^\circ_{298 i} - \sum_{j \text{ реагенты}} \nu_j S^\circ_{298 j}. \quad (4)$$

Для нашей реакции имеем:

$$\Delta S^\circ_{298} = S^\circ_{298[\text{C}]} + S^\circ_{298(\text{CO}_2)} - 2 \cdot S^\circ_{298(\text{CO})} = 5.74 + 213.66 - 2 \cdot 197.55 = -175.7 \text{ (Дж/К)}.$$

Уточним размерность:

$$[\Delta S^\circ_{298}] = \sum (\hat{S} \cdot \frac{\text{Äæ}}{\hat{E}}) = \frac{\text{Äæ}}{\hat{E}}.$$

Изменение энтропии химической реакции  $\Delta S^\circ_T$ , протекающей при температуре  $T$ , вычисляют по формуле:

$$\Delta S^\circ_T = \Delta S^\circ_{298} + \Delta C_{p^\circ,298} \ln (T/298), \quad (5)$$

в которой величина  $\Delta C_{p^\circ,298}$  рассчитана нами ранее и равна  $-12.63$  (Дж/К).

Изменение энтропии указанной реакции при  $T = 500$  К равно:

$$\Delta S^\circ_{500} = -175.7 - 12.63 \cdot \ln (500/298) = -182.24 \text{ (Дж/К)}.$$

Размерность:

$$[\Delta S^\circ_{500}] = \frac{\text{Äæ}}{\hat{E}} + \frac{\text{Äæ}}{\hat{E}} = \frac{\text{Äæ}}{\hat{E}}.$$

## Задача 2

Используя полученные в задаче 1 данные для реакции  $2(\text{CO}) \rightleftharpoons [\text{C}]_{\text{граф}} + (\text{CO}_2)$ , выполнить следующие задания:

1) указать тип реакции (гомогенная или гетерогенная). Записать в общем виде выражения для  $K_p$  и  $K_C$ ;

2) установить, в каком направлении будет протекать реакция при стандартных условиях (температуре 500 К и начальных давлениях газообразных веществ  $P_{o(\text{CO})} = 1$  атм,  $P_{i(\text{CO}_2)} = 1$  атм);

3) определить, в каком направлении будет протекать реакция при температуре 500 К и начальных давлениях  $P_{o(\text{CO})} = 0.8$  атм,  $P_{i(\text{CO}_2)} = 0.5$  атм;

4) объяснить, как влияет на выход продуктов реакции:

а) увеличение температуры (при  $P = \text{const}$ );

б) уменьшение общего давления в системе (при  $T = \text{const}$ ).

## Решение

1. Реакции, в которых принимают участие вещества в одном агрегатном состоянии, называются гомогенными. Реакции, в которых

участвуют вещества в различных агрегатных состояниях, называются гетерогенными.

В нашем случае углерод  $[C]_{\text{граф}}$  находится в твердом агрегатном состоянии, а оксиды углерода (CO) и (CO<sub>2</sub>) – в газообразном. Поэтому данная реакция является гетерогенной.

Константой химического равновесия называют отношение произведения равновесных параметров (давлений, концентраций и т.д.) продуктов реакции в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам, к аналогичному произведению для исходных веществ. В константу  $K_P$  подставляют равновесные давления участников  $P_i$ , а в  $K_C$  – равновесные концентрации  $C_i$ . Необходимо учитывать, что для гетерогенных реакций в  $K_P$  ( $K_C$ ) подставляют давление (или концентрации) только газообразных участников реакции.

Выразим в общем виде  $K_P$  и  $K_C$  для нашей реакции:

$$K_P = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2}; \quad K_C = \frac{C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CO}}^2}. \quad (6)$$

2. Стандартными условиями в термодинамике считаются условия, когда  $T = \text{const}$  и начальные давления каждого из участников реакции  $P_{oi} = 1$  атм. Для определения направления протекания реакции при стандартных условиях необходимо рассчитать стандартное изменение энергии Гиббса  $\Delta G^\circ_T$ . Если  $\Delta G^\circ_T < 0$ , то реакция будет самопроизвольно протекать в прямом направлении, если  $\Delta G^\circ_T > 0$  – в обратном направлении. При  $\Delta G^\circ_T = 0$  система находится в состоянии химического равновесия.

Изменение стандартной энергии Гиббса рассчитывают по формуле:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_T - T \cdot \Delta S^\circ_T. \quad (7)$$

Размерность:

$$[\Delta G^\circ_0] = \text{Äæ} - \text{K} \cdot \frac{\text{Äæ}}{\hat{\text{E}}} = \text{Äæ}.$$

Для нашей реакции:

$$\Delta G^\circ_{500} = -175.0 \cdot 10^3 - 500 \cdot (-182.24) = -83.88 \text{ (кДж)}.$$

Так как в нашем случае  $\Delta G^\circ_{500} < 0$ , реакция будет протекать самопроизвольно в прямом направлении.

3. Для того, чтобы установить, в каком направлении будет протекать реакция при условиях, отличающихся от стандартных

( $P_{oi} \neq 1$  атм), рассчитывают величину  $\Delta G_T$  по уравнению изотермы химической реакции:

$$\Delta G_T = \Delta G^\circ_{\text{D}} + RT \ln \frac{\prod_i P_{\hat{i}}^{v_i}}{\prod_j P_{\hat{j}}^{v_j}}, \quad (8)$$

где  $\Delta G_T$  – изменение энергии Гиббса реакции, Дж;

$R$  – универсальная газовая постоянная (в этом уравнении  $R = 8.314$  Дж/К);

$\prod P_{oi}^{v_i}$  – произведение начальных давлений продуктов реакции  $P_{oi}$ , взятых в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам  $v_i$ ;

$\prod P_{oj}^{v_j}$  – произведение начальных давлений исходных веществ  $P_{oj}$ , взятых в степенях, соответствующих их стехиометрическим коэффициентам  $v_j$ .

При проведении расчетов по уравнению (8) необходимо учитывать, что в выражения  $\prod P_{oi}^{v_i}$  и  $\prod P_{oj}^{v_j}$  подставляют начальные давления газообразных участников реакции.

Если рассчитанное по уравнению (8) значение  $\Delta G_T < 0$ , то реакция при заданных условиях будет протекать самопроизвольно в прямом направлении, если  $\Delta G_T > 0$  – в обратном направлении. При  $\Delta G_T = 0$  система находится в состоянии химического равновесия.

Рассчитаем изменение энергии Гиббса для реакции  $2(\text{CO}) \rightleftharpoons [\text{C}]_{\text{граф}} + (\text{CO}_2)$ , протекающей при заданных условиях:

$$\Delta G_{500} = -83.88 \cdot 10^3 + 8.314 \cdot 500 \cdot \ln \frac{0.5^1}{0.8^2} = -83880 - 1026 = -84906 \text{ (Дж)}.$$

Так как  $\Delta G_T < 0$ , реакция при заданных начальных давлениях и температуре 500 К будет протекать в прямом направлении.

4. Для увеличения выхода продуктов любой реакции надо сместить химическое равновесие в сторону их образования.

Для оценки влияния внешних факторов на смещение химического равновесия воспользуемся принципом Ле Шателье: если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие смещается в сторону того процесса, протекание которого ослабляет приложенное воздействие.

Это значит, что повышение температуры (при  $P = \text{const}$ ) будет облегчать протекание процесса, идущего с поглощением теплоты, а понижение ее облегчает протекание процесса, идущего с выделением теплоты. Увеличение общего давления (при  $T = \text{const}$ ) вызовет

смещение равновесия в сторону образования веществ, занимающих меньший объем (где содержится меньшее количество молей газообразных веществ), а уменьшение общего давления (при  $T = \text{const}$ ) приведет к смещению равновесия в сторону процесса, в результате которого образуется большее количество молей газообразных веществ.

Применим принцип Ле Шателье к реакции  $2(\text{CO}) \rightleftharpoons [\text{C}]_{\text{граф}} + (\text{CO}_2)$ .

а) Увеличение температуры (при  $P = \text{const}$ ) приводит к смещению химического равновесия в сторону эндотермической реакции. Рассматриваемая реакция является экзотермической (см. задачу 1), следовательно, равновесие сместится в сторону обратной (эндотермической) реакции, и выход продуктов реакции уменьшится.

б) Уменьшение общего давления в системе (при  $T = \text{const}$ ) приводит к смещению химического равновесия в сторону обратной реакции, так как в ней образуется большее количество молей газообразных веществ, чем в прямой. Выход продуктов реакции уменьшится.

## 2.2. Электрохимия

### Задача 3

1. Рассчитать рН водного раствора азотной кислоты с моляльной концентрацией  $m = 0.01$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$  ( $T = 298 \text{ K}$ ).

2. Рассчитать рН водного раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией  $C_0 = 0.07$  моль/л ( $T = 298 \text{ K}$ ).

### Решение

Электролитами являются вещества, которые в растворе диссоциируют на ионы и, благодаря их наличию, раствор электролита проводит электрический ток.

Степень диссоциации ( $\alpha$ ) – отношение числа молекул, распавшихся на ионы к их исходному числу в приготовленном растворе.

Если  $\alpha \approx 1$ , это значит, что молекулы электролита практически полностью распались на ионы. Такие электролиты называются

сильными. Реакция диссоциации сильного электролита (например, сульфата натрия) имеет вид:



Для слабых электролитов  $\alpha \ll 1$ . Реакция диссоциации слабого электролита (например, бензойной кислоты) имеет вид:



Константу химического равновесия реакции диссоциации слабого электролита называют константой диссоциации ( $K_d$ ). Она связана с молярной концентрацией ( $C_o$ ) и степенью диссоциации ( $\alpha$ ) следующим соотношением ( $T = \text{const}$ ):

$$K_{\ddot{A}} = \frac{C_o \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}. \quad (9)$$

При изменении концентрации раствора степень диссоциации изменяется, а константа диссоциации остается постоянной. Уравнение (9) называется законом разведения Оствальда.

Для водных растворов электролитов рН зависит от концентрации ионов  $\text{H}^+$  и определяется по формуле:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}, \quad (10)$$

где  $a_{\text{H}^+}$  – активность ионов  $\text{H}^+$  в растворе электролита.

В растворах сильных электролитов принимают, что:

$$a_+ = a_- = a_{\pm}, \quad (11)$$

где  $a_+$  – активность катиона;

$a_-$  – активность аниона;

$a_{\pm}$  – средняя ионная активность раствора электролита.

Учитывая (11), перепишем (10):

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg a_{\pm}. \quad (12)$$

Среднюю ионную активность электролита рассчитывают по формуле:

$$a_{\pm} = m \cdot \nu_{\pm} \cdot \gamma_{\pm}, \quad (13)$$

где  $m$  – моляльная концентрация раствора, моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ;

$\gamma_{\pm}$  – средний ионный коэффициент активности электролита, значение которого при заданной моляльной концентрации берут из таблицы;

$\nu_{\pm}$  – средний ионный стехиометрический коэффициент, который вычисляют по уравнению:

$$v_{\pm} = \left( v_{+}^{v_{+}} \cdot v_{-}^{v_{-}} \right)^{\frac{1}{v_{+}+v_{-}}}, \quad (14)$$

где  $v_{+}$  и  $v_{-}$  - стехиометрические коэффициенты при катионе и анионе (соответственно) в реакции диссоциации электролита.

Для растворов щелочи по значению  $a_{\text{OH}^{-}}$  рассчитывают сначала рОН раствора:

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^{-}}, \quad (15)$$

или, с учетом (11):

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^{-}} = -\lg a_{\pm}. \quad (16)$$

Затем вычисляют рН раствора:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH}. \quad (17)$$

Если электролит является слабым, то рН его раствора рассчитывают по формуле:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^{+}}. \quad (18)$$

С учетом степени диссоциации ( $\alpha$ ) имеем:

$$C_{\text{H}^{+}} = C_0 \cdot \alpha. \quad (19)$$

Следовательно:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{H}^{+}} = -\lg(C_0 \cdot \alpha), \quad (20)$$

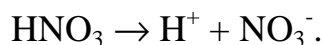
где  $C_0$  – молярная концентрация раствора электролита, моль/л.

Для слабого основания вычисляют сначала рОН раствора по формуле:

$$\text{pOH} = -\lg C_{\text{OH}^{-}} = -\lg(C_0 \cdot \alpha), \quad (21)$$

а затем рН раствора по формуле (17).

1. Азотная кислота является сильным электролитом. Запишем реакцию диссоциации:



Для вычисления  $a_{\pm}$  по формуле (13) рассчитаем значение  $v_{\pm}$ :

$$v_{\pm} = \left( 1^1 \cdot 1^1 \right)^{\frac{1}{2}} = 1,$$

так как из уравнения диссоциации данного электролита следует:  $v_{+} = 1$  и  $v_{-} = 1$ . Учитывая, что для  $m = 0.01$  моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$   $\gamma_{\pm} = 0.905$  (см. табл. 2 приложения), получим:

$$a_{\pm} = 0.01 \cdot 0.905 \cdot 1 = 0.00905.$$

Значение рН раствора вычислим по формуле (12):

$$\text{pH} = -\lg 0.00905 = 2.04.$$



2. Уксусная кислота является слабым электролитом. Запишем реакцию диссоциации:



Для вычисления  $C_{\text{H}^+}$  раствора по формуле (19), рассчитаем степень диссоциации  $\alpha$  при заданной молярной концентрации электролита  $C_0$ . Воспользуемся уравнением (9), которое преобразуем в квадратное уравнение относительно  $\alpha$  (значение  $K_d$  берем из табл. 3 приложения):

$$C_0 \cdot \alpha^2 + K_d \cdot \alpha - K_d = 0. \quad (22)$$

Полученное уравнение соответствует общему виду:

$$a \cdot x^2 + b \cdot x - c = 0, \quad (23)$$

где  $a = C_0$ ,  $b = K_d$ ,  $c = -K_d$ ,  $x = \alpha$ .

Дискриминант квадратного уравнения (22) рассчитывают по формуле:

$$D = K_d^2 + 4 \cdot C_0 \cdot K_d. \quad (24)$$

Корни квадратного уравнения (22) определяют из соотношения:

$$\alpha_{1,2} = \frac{-K_d \pm \sqrt{D}}{2 \cdot C_0}. \quad (25)$$

Рассчитаем степень диссоциации водного раствора уксусной кислоты с молярной концентрацией 0.07 моль/л.

$$0.07 \cdot \alpha^2 + 1.754 \cdot 10^{-5} \cdot \alpha - 1.754 \cdot 10^{-5} = 0.$$

$$D = (1.754 \cdot 10^{-5})^2 + 4 \cdot 0.07 \cdot 1.754 \cdot 10^{-5} = 3.08 \cdot 10^{-10} + 0.49 \cdot 10^{-5} = 4.9 \cdot 10^{-6}.$$

$$\alpha_1 = \frac{-1.754 \cdot 10^{-5} - \sqrt{4.9 \cdot 10^{-6}}}{2 \cdot 0.07} = -0.016,$$

$$\alpha_2 = \frac{-1.754 \cdot 10^{-5} + \sqrt{4.9 \cdot 10^{-6}}}{2 \cdot 0.07} = 0.014.$$

Поскольку степень диссоциации не может принимать отрицательное значение, из рассчитанных величин выбираем  $\alpha = 0.014$ .

Рассчитаем pH раствора уксусной кислоты:

$$\text{pH} = -\lg(0.07 \cdot 0.014) = 3.01.$$

#### Задача 4

Графическим методом определить предельную эквивалентную электропроводность ( $\lambda_{o, \text{граф.}}$ ) сильного электролита KCNS, используя экспериментальные данные значений удельного сопротивления ( $\rho$ ) его водных растворов с различной концентрацией ( $C$ ) при  $T = 298 \text{ K}$ .

$C$ , моль экв/л	0.010	0.006	0.002	0.001
$\rho$ , Ом · м	7.46	14.7	36.0	71.4

Рассчитать предельную эквивалентную электропроводность ( $\lambda_{o, \text{теор.}}$ ) электролита по закону Кольрауша. Сравнить полученные величины, вычислив абсолютную ( $\Delta_{\text{абс.}}$ ) и относительную ( $\delta_{\text{отн.}}$ ) погрешности.

### Решение

1. Удельная электрическая проводимость ( $\kappa$ ) – это электропроводность раствора, заключенного между двумя параллельными электродами площадью  $1 \text{ м}^2$  каждый, находящимися на расстоянии  $1 \text{ м}$  друг от друга. Она представляет собой величину, обратную удельному сопротивлению:

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (26)$$

$$[\kappa] = \text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = \text{См} \cdot \text{м}^{-1}.$$

Рассчитаем удельные электропроводности ( $\kappa_i$ ) водных растворов KCNS заданных концентраций ( $C_i$ ) по формуле (26):

$$\kappa_1 = \frac{1}{7.46} = 0.1340 \text{ (См} \cdot \text{м}^{-1}\text{)}; \kappa_2 = \frac{1}{14.7} = 0.0680 \text{ (См} \cdot \text{м}^{-1}\text{)};$$

$$\kappa_3 = \frac{1}{36.0} = 0.0278 \text{ (См} \cdot \text{м}^{-1}\text{)}; \kappa_4 = \frac{1}{71.4} = 0.0140 \text{ (См} \cdot \text{м}^{-1}\text{)}.$$

2. Эквивалентная электрическая проводимость ( $\lambda$ ) – это электропроводность раствора, содержащего  $1 \text{ моль экв}$  растворенного вещества и заключенного между двумя параллельными электродами, находящимися на расстоянии  $1 \text{ м}$  друг от друга.

Удельная и эквивалентная электропроводности связаны между собой следующим соотношением:

$$\lambda = \frac{\kappa}{C \cdot 1000}. \quad (27)$$

$$[\lambda] = \left( \frac{\tilde{N}_i \cdot i^{-1}}{(\tilde{\eta}_{\text{ëü}} \hat{y}_{\text{êâ}}/\text{ë}) \cdot (\text{ë}/\hat{i}^3)} = \frac{\tilde{N}_i \cdot i^2}{\tilde{\eta}_{\text{ëü}} \hat{y}_{\text{êâ}}} \right),$$

где  $C$  – нормальная концентрация раствора электролита, моль экв/л.

Рассчитаем эквивалентные электропроводности ( $\lambda_i$ ) водных растворов KCNS заданных концентраций ( $C_i$ ) по формуле (27):

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{0.1340}{0.01 \cdot 1000} = 0.01340 = 134 \cdot 10^{-4} \left( \frac{\tilde{N}_i \cdot i^2}{\tilde{\eta}_{\text{ëü}} \hat{y}_{\text{êâ}}} \right); \\ \lambda_2 &= \frac{0.068}{0.005 \cdot 1000} = 0.01360 = 136 \cdot 10^{-4} \left( \frac{\tilde{N}_i \cdot i^2}{\tilde{\eta}_{\text{ëü}} \hat{y}_{\text{êâ}}} \right); \\ \lambda_3 &= \frac{0.0278}{0.002 \cdot 1000} = 0.01390 = 139 \cdot 10^{-4} \left( \frac{\tilde{N}_i \cdot i^2}{\tilde{\eta}_{\text{ëü}} \hat{y}_{\text{êâ}}} \right); \\ \lambda_4 &= \frac{0.014}{0.001 \cdot 1000} = 0.01400 = 140 \cdot 10^{-4} \left( \frac{\tilde{N}_i \cdot i^2}{\tilde{\eta}_{\text{ëü}} \hat{y}_{\text{êâ}}} \right). \end{aligned}$$

3. Для сильных электролитов зависимость эквивалентной электропроводности растворов от их нормальной концентрации при постоянной температуре имеет вид:

$$\lambda = \lambda_0 - B \cdot \sqrt{\tilde{N}}, \quad (28)$$

где  $B$  – константа, зависящая от температуры, диэлектрической проницаемости и вязкости растворителя;

$\lambda_0$  – предельная эквивалентная электропроводность, то есть электропроводность такого объема бесконечно разбавленного раствора, который содержит 1 моль экв растворенного вещества.

Уравнение (28) представляет собой уравнение прямой линии вида:

$$y = a + b \cdot x, \quad (29)$$

где:  $y = \lambda$ ,  $a = \lambda_0$ ,  $b = -B$ ,  $x = \sqrt{C}$ .

Коэффициент “ $a$ ” может быть рассчитан графически как отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат.

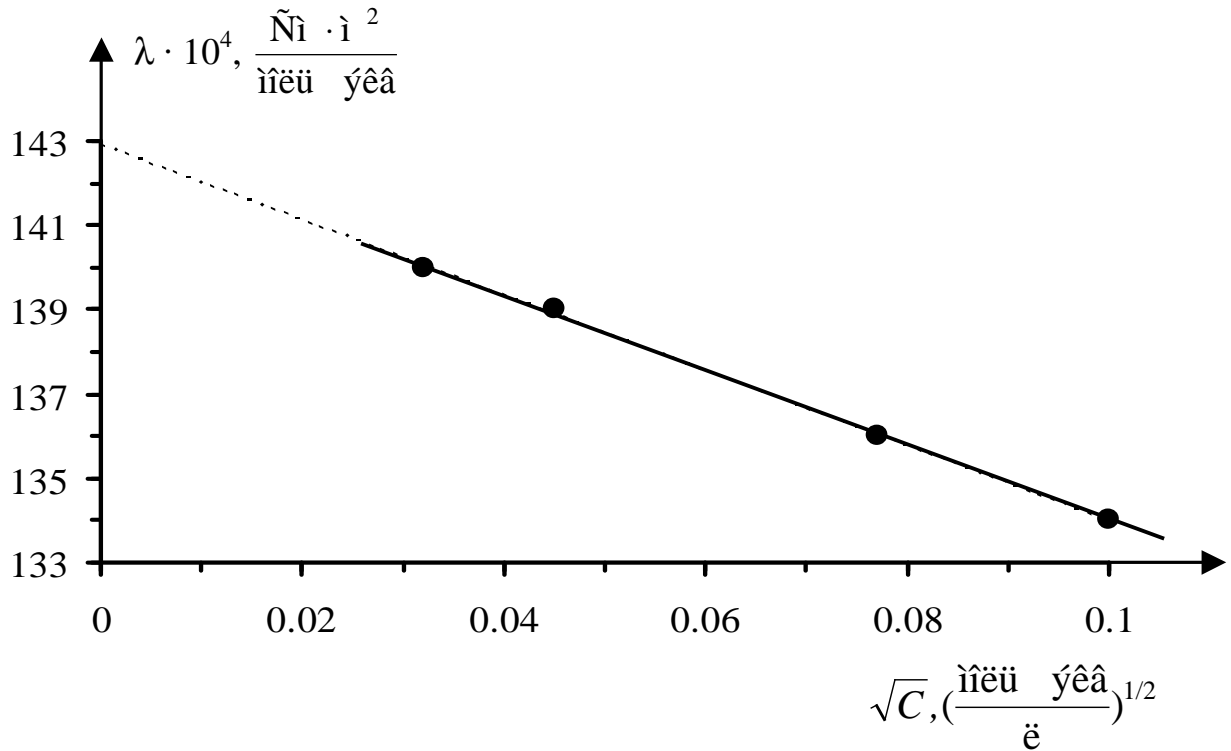
Рассчитаем значения  $\sqrt{C_i}$  и построим график  $\lambda_i = f(\sqrt{C_i})$ .

$$\sqrt{C_1} = \sqrt{0.01} = 0.100 \left( \frac{\tilde{\eta}_{\text{ëü}} \hat{y}_{\text{êâ}}}{\text{ë}} \right)^{1/2}; \quad \sqrt{C_2} = \sqrt{0.006} = 0.077 \left( \frac{\tilde{\eta}_{\text{ëü}} \hat{y}_{\text{êâ}}}{\text{ë}} \right)^{1/2};$$

$$\sqrt{C_3} = \sqrt{0.002} = 0.045 \left( \frac{\tilde{\eta}_{\text{ëü}} \hat{y}_{\text{êâ}}}{\text{ë}} \right)^{1/2}; \quad \sqrt{C_4} = \sqrt{0.001} = 0.032 \left( \frac{\tilde{\eta}_{\text{ëü}} \hat{y}_{\text{êâ}}}{\text{ë}} \right)^{1/2}.$$

Продолжим прямую до пересечения с осью  $y$  (при  $x = 0$ ) и получим:

$$\lambda_{o, \text{граф.}} = 142.9 \cdot 10^{-4} \frac{\tilde{N}i \cdot i^2}{\hat{\eta} \hat{\nu} \hat{\gamma}}$$



4. В соответствии с законом Кольрауша величина предельной эквивалентной электрической проводимости раствора электролита ( $\lambda_{o, \text{теор.}}$ ) представляет собой сумму предельных электрических проводимостей катиона и аниона:

$$\lambda_o = \lambda_{o+} + \lambda_{o-}. \quad (30)$$

Уравнение (30) справедливо как для сильных, так и для слабых электролитов.

Рассчитаем  $\lambda_{o, \text{теор.}}$  для электролита KCNS, воспользовавшись данными табл. 4 приложения:

$$\begin{aligned} \lambda_{o, \text{дãäð.}} &= \lambda_{o(\text{K}^+)} + \lambda_{o(\text{CNS}^-)} = (73.5 \cdot 10^{-4} + 66.5 \cdot 10^{-4}) = \\ &= 140.0 \cdot 10^{-4} \left( \frac{\tilde{N}i \cdot i^2}{\hat{\eta} \hat{\nu} \hat{\gamma}} \right). \end{aligned}$$

5. Вычислим абсолютную ( $\Delta_{\text{абс.}}$ ) и относительную ( $\delta_{\text{отн.}}$ ) погрешности графического вычисления предельной эквивалентной электропроводности:

$$\Delta_{\text{абс.}} = \left| \lambda_{o, \text{теор.}} - \lambda_{o, \text{граф.}} \right| = \left| (140.0 \cdot 10^{-4} - 142.9 \cdot 10^{-4}) \right| =$$

$$= 2.9 \cdot 10^{-4} \left( \frac{\tilde{N}_i \cdot i^2}{i \cdot \gamma_{\pm}} \right).$$

$$\delta_{\text{ііі}} = \frac{\Delta_{\text{абс.}}}{\lambda_{\text{о, ііі}}} \cdot 100\% = \frac{2.9 \cdot 10^{-4}}{140.0 \cdot 10^{-4}} \cdot 100\% = 2.1\% .$$

### Задача 5

Удельное сопротивление водного раствора ( $\rho$ ) муравьиной кислоты с концентрацией 0.05 моль экв/л равно 8.33 (Ом · м) ( $T = 298 \text{ K}$ ). Рассчитать константу диссоциации электролита ( $K_{\text{Д,эксп.}}$ ). Сравнить полученную величину с табличной ( $K_{\text{Д,табл.}}$ ), вычислив абсолютную ( $\Delta_{\text{абс.}}$ ) и относительную ( $\delta_{\text{отн.}}$ ) погрешности.

### Решение

1. Рассчитаем удельную электропроводность ( $\kappa$ ) раствора по формуле (26):

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{8.33} = 0.12 \text{ (См} \cdot \text{м}^{-1}\text{)}.$$

2. Рассчитаем эквивалентную электропроводность ( $\lambda$ ) по формуле (27):

$$\lambda = \frac{\kappa}{C \cdot 1000} = \frac{0.12}{0.05 \cdot 1000} = 24 \cdot 10^{-4} \left( \frac{\tilde{N}_i \cdot i^2}{i \cdot \gamma_{\pm}} \right).$$

3. Рассчитаем предельную эквивалентную электропроводность по закону Кольрауша (30), используя значения предельных эквивалентных электропроводностей катиона и аниона (см. приложение табл. 4).

$$\lambda_{\text{о, ііі}} = \lambda_{\text{о(Н}^+\text{)}} + \lambda_{\text{о(НСОО}^-\text{)}} = (349.8 \cdot 10^{-4} + 54.6 \cdot 10^{-4}) =$$

$$= 404.4 \cdot 10^{-4} \left( \frac{\tilde{N}_i \cdot i^2}{i \cdot \gamma_{\pm}} \right).$$

4. Используя значение предельной эквивалентной электропроводности ( $\lambda_{\text{о,теор.}}$ ) и эквивалентной электропроводности ( $\lambda$ ) при заданной концентрации  $C = 0.05$  моль экв/л рассчитаем степень диссоциации ( $\alpha$ ) муравьиной кислоты:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \frac{24 \cdot 10^{-4}}{404.4 \cdot 10^{-4}} = 0.059.$$

5. По уравнению (9) определяем константу диссоциации ( $K_{\text{Д,эксп.}}$ ), учитывая, что для одноосновной кислоты молярная и нормальная концентрации численно равны:

$$\hat{E}_{\text{А, уён.}} = \frac{C_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{0.05 \cdot 0.059^2}{1 - 0.059} = 1.80 \cdot 10^{-4}.$$

6. Выпишем табличное значение константы диссоциации (см. табл. 3 приложения) и вычислим абсолютную и относительную погрешности экспериментального определения этой величины.

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{абс.}} &= |K_{\text{Д,табл.}} - K_{\text{Д,эксп.}}| = |1.77 \cdot 10^{-4} - 1.80 \cdot 10^{-4}| = 0.03 \cdot 10^{-4}; \\ \delta_{\text{отн.}} &= \frac{0.03 \cdot 10^{-4}}{1.77 \cdot 10^{-4}} \cdot 100\% = 1.7\%. \end{aligned}$$

### 2.3. Химическая кинетика

#### Задача 6

Химическая реакция  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$  протекает при температуре 700 К. Определить константу скорости реакции ( $k$ ) и период полупревращения ( $\tau_{1/2}$ ), если исходная концентрация бромэтана  $C_0 = 1.5$  моль/л. Вычислить степень превращения бромэтана  $\beta$  (%) через 15 мин после начала реакции.

#### Решение

Кинетически необратимые реакции, в которых стехиометрические коэффициенты реагирующих веществ равны единице, а начальные концентрации реагирующих веществ одинаковы, описываются интегрально-кинетическими уравнениями, которые в зависимости от порядка реакции ( $n$ ) имеют вид:

$$n = 0; \quad k \cdot \tau = C_0 - C, \quad (31)$$

$$n = 1; \quad k \cdot \tau = \ln C_0 - \ln C, \quad (32)$$

$$n = 2; \quad k \cdot \tau = \frac{1}{\tilde{N}} - \frac{1}{\tilde{N}_0}, \quad (33)$$

$$n = 3; \quad k \cdot \tau = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{C^2} - \frac{1}{C_0^2} \right), \quad (34)$$

где:  $C_0$  – начальная концентрация реагирующего вещества, моль/л;  
 $C$  – текущая концентрация вещества, моль/л; т.е. концентрация вещества в данный момент времени  $\tau$ , мин;  
 $k$  – константа скорости химической реакции.

Из уравнений 31–34 видно, что размерность  $k$  зависит от порядка реакции. В общем виде:

$$[k] = \left( \frac{\text{моль}}{\text{л}} \right)^{1-n} \cdot \text{с}^{-1}. \quad (35)$$

Константа скорости реакции зависит от температуры. Эта зависимость описывается уравнением Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (36)$$

где:  $A$  – предэкспоненциальный множитель (имеет ту же размерность, что и константа скорости реакции);

$R$  – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/(моль · К);

$E_a$  – энергия активации, Дж/моль.

Энергия активации – это избыточная энергия реагирующих молекул по сравнению с их средней энергией (в расчете на 1 моль), которой они должны обладать, чтобы столкновения между ними привели к образованию продуктов химической реакции.

1. Рассчитаем константу скорости реакции  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HBr}$ , протекающей при температуре 700 К, пользуясь уравнением Аррениуса (36). Значения предэкспоненциального множителя ( $A$ ) и энергии активации ( $E_a$ ) берем в табл. 5 приложения.

$$k_{800} = 4.3 \cdot 10^{14} \cdot e^{\frac{-218000}{8.314 \cdot 700}} = 4.3 \cdot 10^{14} \cdot 5.4 \cdot 10^{-17} = 0.023 \text{ (мин}^{-1}\text{)}.$$

2. Период полупревращения ( $\tau_{1/2}$ ) – это время, за которое начальная концентрация реагирующих веществ уменьшится в 2 раза, т.е. когда  $C = 0.5 C_0$ . Для вычисления  $\tau_{1/2}$  используем соответствующие порядку реакции ( $n$ ) кинетическое уравнение. Поскольку заданная реакция имеет  $n = 1$  (см. табл. 5 приложения), то воспользуемся уравнением (32):

$$k\tau_{1/2} = \ln \frac{\tilde{N}_0}{\tilde{N}} = \ln \frac{C_0}{0.5 \cdot C_0} = \ln 2, \quad (37)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}. \quad (38)$$

Рассчитаем период полупревращения для реакции  $C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$ , протекающей при температуре  $T = 700 \text{ K}$ .

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{0.023} = 30 \text{ (мин}^{-1}\text{)}.$$

3. Определим текущую концентрацию  $C_2H_5Br$   $C$  (моль/л) через 15 мин после начала реакции:

$$\ln C = \ln C_0 - k \cdot \tau = \ln 1.5 - 0.023 \cdot 15 = 0.06,$$

$$C = e^{0.06} = 1.06 \text{ (моль/л)}.$$

4. Рассчитаем, сколько  $C_2H_5Br$  прореагировало к заданному моменту времени:

$$\Delta C = C_0 - C = 1.5 - 1.06 = 0.44 \text{ (моль/л)}$$

и вычислим степень превращения этого вещества:

$$\beta = \frac{\Delta \tilde{N}}{\tilde{N}_0} \cdot 100\% = \frac{0.44}{1.5} \cdot 100\% = 29.3\%.$$

### Задача 7

Химическая реакция  $2A + B = D$  имеет первый порядок. В таблице представлена зависимость константы скорости реакции от температуры.

$T, \text{ K}$	275	282	298	321
$k$	0.00184	0.00253	0.00465	0.01040

Записать размерность константы скорости реакции. Графическим методом определить энергию активации реакции ( $E_a$ ).

### Решение

1. Установим размерность константы скорости реакции первого порядка ( $n = 1$ ) в соответствии с (35):

$$[k] = (\text{моль/л})^{1-1} \cdot \text{мин}^{-1} = \text{мин}^{-1}.$$

2. Для определения энергии активации графическим методом прологарифмируем уравнение Аррениуса (36):



$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R \cdot T}. \quad (39)$$

Полученное уравнение (39) представляет собой уравнение прямой линии:

$$y = a + b \cdot x, \quad (40)$$

где:  $y = \ln k$ ,  $a = \ln A$ ,  $b = -E_a/R$ ,  $x = 1/T$ .

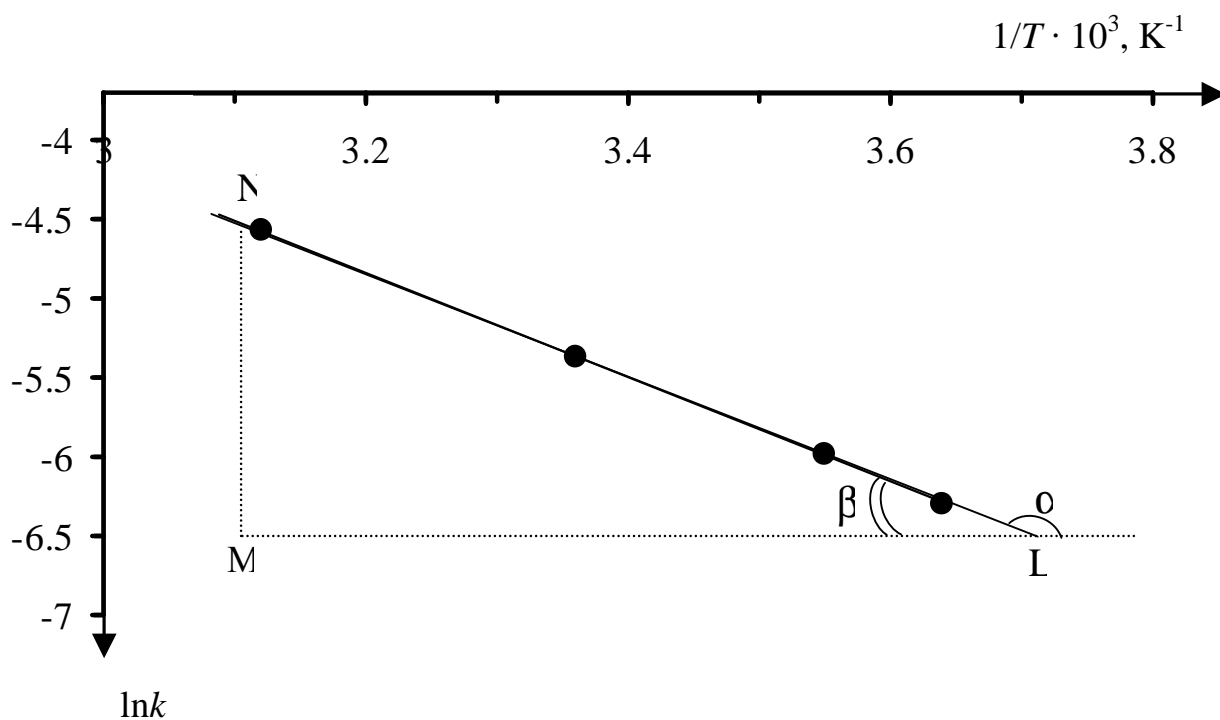
Коэффициент “ $b$ ” уравнения (40) может быть рассчитан графически как тангенс угла наклона прямой  $y = f(x)$  к положительному направлению оси абсцисс.

В нашем случае:

$$b = -E_a/R = \operatorname{tg} \alpha. \quad (41)$$

Рассчитаем значения  $\ln k$  и  $1/T$  и построим график  $\ln k = f(1/T)$ .

$1/T \cdot 10^3$	3.64	3.55	3.36	3.12
$\ln k$	-6.30	-5.98	-5.37	-4.57



Из графика видно, что  $\operatorname{tg} \alpha = -\operatorname{tg} \beta$  ( $\alpha$  и  $\beta$  – смежные углы).  
Рассчитаем  $\operatorname{tg} \beta$ :

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{|MN|}{|ML|} = \left| \frac{\Delta \ln k}{\Delta(1/T)} \right| = \left| \frac{-6.5 + 4.5}{(3.7 - 3.1) \cdot 10^{-3}} \right| = \frac{2.0}{0.0006} = 3333 \text{ (K)}.$$

Вычислим энергию активации реакции:

$$E_a = \operatorname{tg}\beta \cdot R = 3333 \cdot 8.314 = 277111 \text{ (Дж/моль)} = 27.7 \text{ (кДж/моль)}.$$

### 3. МНОГОВАРИАНТНЫЕ ЗАДАЧИ

#### Задача 1

Для обратимой реакции (см. табл. 1), протекающей при температуре  $T$  и давлении  $P = 1$  атм, выполнить следующие задания:

1) рассчитать тепловой эффект реакции при стандартных условиях и при заданной температуре  $\Delta H^\circ_T$ ;

2) вычислить изменение энтропии при стандартных условиях  $\Delta S^\circ_{298}$  и при заданной температуре  $\Delta S^\circ_T$ .

При вычислениях считать, что теплоемкость каждого вещества  $C_{p,i}^\circ$  не зависит от температуры и равна стандартной изобарической молярной теплоемкости  $C_{p,i}^\circ = C_{p,i}^\circ_{298}$ . Численные значения термодинамических характеристик, необходимых для вычислений, см. табл. 1 приложения.

Таблица 1

№ вар.	Уравнение реакции $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$	$T$ , К	Начальные давления, $P_{oi}$ , атм			
			$P_{oA}$	$P_{oB}$	$P_{oC}$	$P_{oD}$
1	$2 (Cl_2) + 2 (H_2O) \rightleftharpoons 4 (HCl) + (O_2)$	400	1.1	0.5	0.8	1.0
2	$2 (CO) + 2 (H_2) \rightleftharpoons (CH_3COOH)$	500	0.3	0.9	0.4	–
3	$[C]_{(граф.)} + 2 (H_2) \rightleftharpoons (CH_4)$	1000	–	0.2	0.9	–
4	$2 (SO_2) + (O_2) \rightleftharpoons 2 (SO_3)$	800	1.0	0.5	0.3	–
5	$3 (H_2S) + 2 [Sb] \rightleftharpoons [Sb_2S_3] + 3 (H_2)$	700	0.9	–	–	0.6
6	$2 [Fe] + 3 (CO_2) \rightleftharpoons 3 (CO) + [Fe_2O_3]$	900	–	0.4	0.8	–
7	$2 [AgCl] + (H_2S) \rightleftharpoons [Ag_2S] + 2 (HCl)$	600	–	0.7	–	1.0
8	$4 (H_2) + [Fe_3O_4] \rightleftharpoons 3 [Fe] + 4(H_2O)$	750	1.1	–	–	0.4
9	$2 (NO_2) \rightleftharpoons 2 (NO) + (O_2)$	850	0.5	–	0.9	1.0
10	$2 (CH_4) + (O_2) \rightleftharpoons 2 (CO) + 4 (H_2)$	1000	0.3	0.6	0.9	1.0
11	$[C]_{(граф.)} + (CO_2) \rightleftharpoons 2 (CO)$	650	–	0.4	0.7	–
12	$[MgCl_2] + (H_2O) \rightleftharpoons [MgO] + 2 (HCl)$	550	–	0.3	–	1.0
13	$2 (CH_4) \rightleftharpoons (C_2H_2) + 3 (H_2)$	1000	1.0	–	0.5	0.9
14	$3 (CO) + [Fe_2O_3] \rightleftharpoons 3 (CO_2) + 2 [Fe]$	900	1.1	–	0.8	–

## Задача 2

Для обратимой химической реакции, рассмотренной в задаче 1, выполнить следующие задания:

1) указать тип реакции, записать в общем виде выражение для  $K_p$  и  $K_C$ ;

2) установить, в каком направлении будет протекать реакция при стандартных начальных давлениях газообразных веществ  $P_{oi} = 1$  атм и температуре  $T$ ;

3) установить, в каком направлении будет протекать реакция при температуре  $T$  и начальных давлениях газообразных веществ  $P_{oi}$ ;

4) объяснить:

а) как надо изменить температуру (при  $P = \text{const}$ ), чтобы увеличить выход продуктов реакции;

б) как повлияет на выход продуктов реакции увеличение общего давления в системе (при  $T = \text{const}$ ).

Необходимые для решения задачи данные взять в табл. 1 и в задаче 1.

## Задача 3

Пользуясь данными табл. 2 рассчитать рН водных растворов электролитов  $A$  и  $B$  ( $T = 298$  К).

Таблица 2

№ вар.	Сильный электролит $A$		Слабый электролит $B$	
	Природа электролита $a$	Молярная концентрация раствора $m$ , моль/кг $H_2O$	Природа электролита	Молярная концентрация раствора $C_o$ , моль/л
1	2	3	4	5
1	HBr	0.02	$C_4H_9COOH$	0.095
2	$Ba(OH)_2$	0.20	HCOOH	0.050
3	HCl	0.01	$C_3H_7COOH$	0.075
4	$HNO_3$	0.10	$C_2H_5COOH$	0.082
5	NaOH	0.50	$CH_3COOH$	0.058
6	$H_2SO_4$	0.01	$CH_2ClCOOH$	0.011
7	KOH	0.20	$C_6H_5COOH$	0.026

1	2	3	4	5
8	HCl	0.05	NH <sub>4</sub> OH	0.080
9	HBr	0.50	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOH	0.071
10	Ba(OH) <sub>2</sub>	0.02	HCOOH	0.085
11	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.10	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	0.089
12	NaOH	0.02	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	0.097
13	KOH	0.05	CH <sub>3</sub> COOH	0.081
14	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.02	CH <sub>2</sub> ClCOOH	0.077
15	KOH	0.50	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	0.072

#### Задача 4

Пользуясь данными табл. 3 выполнить следующие задания:

- 1) рассчитать удельные электропроводности растворов  $\kappa$ ;
- 2) рассчитать эквивалентные электропроводности растворов  $\lambda_i$ ;
- 3) рассчитать предельную эквивалентную электропроводность  $\lambda_{o, \text{теор.}}$  по закону Кольрауша;
- 4) построить график зависимости  $\lambda = f(\sqrt{N})$  и определить  $\lambda_{o, \text{граф.}}$ ;
- 5) сравнить величины  $\lambda_{o, \text{теор.}}$  и  $\lambda_{o, \text{граф.}}$ , вычислив абсолютную  $\Delta_{\text{абс.}}$  и относительную  $\delta_{\text{отн.}}$  погрешности.

Таблица 3

№ вар.	Раствор электролита	Параметры	Значение параметров $C$ , моль экв/л; $\rho$ , Ом · м			
			4	5	6	7
1	HCl	$C$	0.0380	0.0225	0.0110	0.0030
		$\rho$	0.654	1.090	2.200	7.948
2	NaBrO <sub>3</sub>	$C$	0.0784	0.0529	0.0272	0.0100
		$\rho$	1.513	2.136	3.928	10.152
3	HI	$C$	0.0552	0.0306	0.0169	0.0064
		$\rho$	0.463	0.816	1.453	3.768
4	HIO <sub>3</sub>	$C$	0.0289	0.0156	0.0090	0.0016
		$\rho$	0.980	1.765	3.005	16.38

1	2	3	4	5	6	7
5	HClO <sub>4</sub>	C	0.0625	0.0361	0.0169	0.0072
		ρ	0.419	0.710	1.484	3.431
6	NaOH	C	0.0552	0.0306	0.0169	0.0081
		ρ	0.860	1.483	2.603	5.287
7	HBr	C	0.0420	0.0240	0.0100	0.0056
		ρ	0.590	1.017	2.404	4.262
8	KOH	C	0.0529	0.0361	0.0225	0.0064
		ρ	0.778	1.117	1.757	5.968
9	KBrO <sub>3</sub>	C	0.0529	0.0324	0.0169	0.0064
		ρ	1.715	2.700	4.981	12.714
10	HCl	C	0.0324	0.0182	0.0081	0.0016
		ρ	0.763	1.341	2.975	14.840
11	NaBrO <sub>3</sub>	C	0.0729	0.0361	0.0182	0.0049
		ρ	1.610	3.027	5.735	20.246
12	HI	C	0.0441	0.0272	0.0144	0.0025
		ρ	0.574	0.915	1.700	9.542
13	HIO <sub>3</sub>	C	0.0256	0.0121	0.0049	0.0009
		ρ	1.106	2.258	5.442	28.973
14	HClO <sub>4</sub>	C	0.0600	0.0441	0.0225	0.0090
		ρ	0.436	0.585	1.123	2.754
15	NaOH	C	0.0400	0.0256	0.0121	0.0049
		ρ	1.156	1.754	3.585	8.626
16	HBr	C	0.0361	0.0196	0.0110	0.0036
		ρ	0.688	1.245	2.193	6.603
17	KOH	C	0.0506	0.0256	0.0132	0.0081
		ρ	0.807	1.548	2.940	4.739
18	KBrO <sub>3</sub>	C	0.0441	0.0289	0.0144	0.0036
		ρ	2.028	3.014	5.811	22.258

### Задача 5

Используя экспериментальные данные табл. 4 выполнить следующие задания ( $T = 298 \text{ K}$ ):

- 1) рассчитать удельную  $\kappa$  и эквивалентную  $\lambda$  электропроводности раствора электролита заданной концентрации  $C$ ;
- 2) рассчитать предельную эквивалентную электропроводность  $\lambda_0$  по закону Кольрауша;
- 4) рассчитать степень диссоциации  $\alpha$ ;
- 5) рассчитать константу диссоциации  $K_{д,эксп.}$  и сравнить ее с табличным значением  $K_{д,табл.}$  (см. табл. 3 приложения).

Таблица 4

№ вар.	Электролит	Концентрация раствора, $C$ , моль экв/л	Удельное сопротивление раствора, $\rho$ , Ом · м
1	$C_2H_5COOH$	0.030	40.98
2	$NH_4OH$	0.050	39.22
3	$HCOOH$	0.010	20.05
4	$C_6H_5COOH$	0.100	10.64
5	$C_3H_7COOH$	0.010	69.37
6	$NH_4OH$	0.030	50.51
7	$C_4H_9COOH$	0.050	30.58
8	$CH_2ClCOOH$	0.030	4.45
9	$CH_3COOH$	0.100	19.42
10	$C_3H_7COOH$	0.030	38.76
11	$C_2H_5COOH$	0.100	22.68
12	$C_4H_9COOH$	0.010	71.45
13	$C_6H_5COOH$	0.030	18.90
14	$C_2H_5COOH$	0.050	31.64
15	$HCOOH$	0.005	29.32
16	$NH_4OH$	0.100	27.70

### Задача 6

Гомогенная химическая реакция (см. табл. 5) протекает при температуре  $T$ . Выполнить следующие задания:

- 1) рассчитать константу скорости реакции  $k$  и период полупревращения  $\tau_{1/2}$  при температуре  $T$ ;

2) определить степень превращения  $\beta$  исходного вещества через промежуток времени  $\tau$  после начала реакции, если начальная концентрация равна  $C_0$ .

Данные, необходимые для расчетов, представлены в табл. 5 приложения.

Таблица 5

№ вар.	Реакция	T, К	$C_0$ , моль/л	$\tau$ , мин
1	$CCl_4 \rightarrow CCl_3 + Cl$	1100	1.2	25
2	$H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$	650	0.8	3
3	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2 O_2$	350	0.5	1
4	$HI + CH_3I \rightarrow CH_4 + I_2$	500	1.4	30
5	$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	750	0.4	2
6	$C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$	1700	1.0	15
7	$CH_3COOC_2H_5 \rightarrow CH_3COOH + C_2H_4$	700	0.9	3
8	$2 NO_2 \rightarrow 2 NO + O_2$	500	0.7	2
9	$CH_3CHCl_2 \rightarrow CH_2 = CHCl + HCl$	780	0.6	0.5
10	$2 HI \rightarrow H_2 + I_2$	660	1.1	18
11	$CCl_3CH_3 \rightarrow CCl_2 = CH_2 + HCl$	620	1.6	400
12	$CH_3Cl \rightarrow CH_3 + Cl$	1150	0.2	10
13	$C_2H_4Cl_2 \rightarrow C_2H_3Cl + HCl$	680	0.8	50
14	$(CH_3CHO)_3 \rightarrow 3 CH_3CHO$	550	0.3	5
15	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2 O_2$	320	1.0	30
16	$C_6H_5Br \rightarrow C_6H_5 + Br$	1020	0.9	0.5
17	$HI + CH_3I \rightarrow CH_4 + I_2$	480	1.5	80
18	$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	700	0.6	25

### Задача 7

Используя экспериментальные данные, представленные в табл. 6, графическим методом определить энергию активации  $E_a$  реакции. Установить размерность константы скорости  $k$  химической реакции.



Таблица 6

№ вар.	Реакция (порядок)	Параметры	Значения констант скорости реакции ( $k$ ) при различных температурах $T$			
			4	5	6	7
1	2	3	4	5	6	7
1	$3 A \rightarrow D + 2 C$ ( $n = 2$ )	$T, K$ $k$	282 1.93	294 4.39	303 8.08	316 18.73
2	$A + B \rightarrow 2 C$ ( $n = 1$ )	$T, K$ $k$	297 0.00063	303 0.00089	311 0.00133	315 0.00171
3	$B + 2 C \rightarrow D$ ( $n = 3$ )	$T, K$ $k$	336 0.0008	357 0.00264	373 0.00611	400 0.02070
4	$2 C + D \rightarrow B$ ( $n = 3$ )	$T, K$ $k$	279 0.154	294 0.522	305 1.197	323 3.975
5	$A + B \rightarrow D + 2 C$ ( $n = 2$ )	$T, K$ $k$	284 1.08	294 2.77	313 13.07	321 24.53
6	$A \rightarrow 2 D + C$ ( $n = 2$ )	$T, K$ $k$	935 1.52	1000 12.43	1053 56.83	1120 357.81
7	$A + C \rightarrow D$ ( $n = 1$ )	$T, K$ $k$	1111 81	1190 376	1316 3011	1471 18958
8	$3 A \rightarrow D + 2 B$ ( $n = 3$ )	$T, K$ $k$	893 0.0005	935 0.0066	971 0.0539	1000 0.2470
9	$A \rightarrow B + C$ ( $n = 1$ )	$T, K$ $k$	667 0.02110	680 0.0498	690 0.0889	704 0.2080
10	$D + C \rightarrow 2 B$ ( $n = 2$ )	$T, K$ $k$	270 0.00150	278 0.00207	294 0.00405	313 0.00799
11	$A + B \rightarrow 2 D$ ( $n = 1$ )	$T, K$ $k$	279 1.49	299 5.93	307 10.28	325 30.27
12	$2 A \rightarrow 3 D + C$ ( $n = 3$ )	$T, K$ $k$	299 0.00073	306 0.00104	313 0.00156	319 0.00209
13	$2 B \rightarrow 2 C + A$ ( $n = 1$ )	$T, K$ $k$	340 0.00010	365 0.00040	385 0.00103	413 0.00355
14	$B \rightarrow C + D$ ( $n = 2$ )	$T, K$ $k$	286 0.26	301 0.89	313 2.01	327 5.31
15	$2 C + D \rightarrow A$ ( $n = 2$ )	$T, K$ $k$	286 1.28	296 3.32	307 8.33	325 33.45
16	$D + A \rightarrow B$ ( $n = 1$ )	$T, K$ $k$	952 2.77	1020 22.65	1080 76.70	1190 854.06

Продолжение табл. 6

1	2	3	4	5	6	7
17	$3 A \rightarrow D + 2 C$ ( $n = 3$ )	$T, K$ $k$	1136 137	1250 1086	1351 5167	1515 41357
18	$B + 2 D \rightarrow A$ ( $n = 2$ )	$T, K$ $k$	909 0.0013	962 0.0302	990 0.1423	1020 0.6703
19	$A + C \rightarrow D$ ( $n = 1$ )	$T, K$ $k$	671 0.0282	685 0.0659	694 0.1200	709 0.2837

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 1

### Термодинамические характеристики простых веществ и соединений

№ п/п	Вещество	$\Delta H_f^\circ, 298,$ кДж/моль	$S^\circ_{298},$ Дж/моль · К	$C_p^\circ, 298,$ Дж/моль · К
1	C <sub>(графит)</sub>	0	5.74	8.54
2	Cl <sub>2(газ)</sub>	0	222.98	33.93
3	Fe <sub>(кристал.)</sub>	0	27.15	24.98
4	H <sub>2(газ)</sub>	0	130.52	28.83
5	O <sub>2(газ)</sub>	0	205.04	29.37
6	S <sub>(ромб.)</sub>	0	31.92	22.68
7	Sb <sub>(кристал.)</sub>	0	45.69	25.23
8	AgCl <sub>(кристал.)</sub>	-126.78	96.23	50.79
9	Ag <sub>2</sub> S <sub>(кристал.)</sub>	-31.80	143.51	76.53
8	CO <sub>(газ)</sub>	-110.53	197.55	29.14
9	CO <sub>2(газ)</sub>	-393.51	213.66	37.11
10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3(кристал.)</sub>	-822.16	87.45	103.76
11	Fe <sub>3</sub> O <sub>4(кристал.)</sub>	-1117.13	146.19	150.79
12	HCl <sub>(газ)</sub>	-92.31	186.79	29.14
13	H <sub>2</sub> O <sub>(жид.)</sub>	-285.83	69.95	75.30
14	H <sub>2</sub> O <sub>(газ)</sub>	-241.81	188.72	33.61
15	H <sub>2</sub> S <sub>(газ)</sub>	-20.60	205.70	33.44
16	MgCl <sub>2(кристал.)</sub>	-644.80	89.54	71.25
17	MgO <sub>(кристал.)</sub>	-601.49	27.07	37.20
18	NO <sub>(газ)</sub>	91.26	210.64	29.86
19	NO <sub>2(газ)</sub>	34.19	240.06	36.66
20	PCl <sub>3(газ)</sub>	-287.02	311.71	71.84
21	PCl <sub>5(газ)</sub>	-374.89	364.47	112.97
22	SO <sub>2(газ)</sub>	-296.90	248.07	39.87
23	SO <sub>3(газ)</sub>	-395.85	256.69	50.09
24	Sb <sub>2</sub> S <sub>3(кристал.)</sub>	-157.74	181.59	123.22
25	CH <sub>4(газ)</sub>	-74.85	186.27	35.71
26	C <sub>2</sub> H <sub>2(газ)</sub>	226.75	200.82	43.93
27	CH <sub>3</sub> COOH <sub>(газ)</sub>	-434.84	282.50	66.50

Таблица 2

Средние ионные коэффициенты активности ( $\gamma_{\pm}$ ) сильных электролитов в водных растворах при 298 К

№ п/п	Электролит	Значения $\gamma_{\pm}$ при концентрации раствора, $m$ , моль/кг H <sub>2</sub> O					
		0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5
1	HBr	0.906	0.879	0.838	0.805	0.782	0.789
2	HCl	0.904	0.875	0.830	0.796	0.767	0.757
3	HNO <sub>3</sub>	0.902	0.871	0.823	0.791	0.754	0.720
4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.544	0.453	0.340	0.265	0.209	0.156
5	KOH	–	–	0.824	0.798	0.760	0.732
6	NaOH	0.905	0.871	0.818	0.766	0.727	0.690
7	Ba(OH) <sub>2</sub>	0.712	0.627	0.526	0.443	0.370	–

Таблица 3

Константы диссоциации кислот и оснований в водных растворах при 298 К

№ п/п	Название	Формула	$K_D$
1	Бензойная кислота	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	6.30·10 <sup>-5</sup>
2	Валериановая кислота	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COOH	1.44·10 <sup>-5</sup>
3	Масляная кислота	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	1.51·10 <sup>-5</sup>
4	Муравьиная кислота	HCOOH	1.77·10 <sup>-4</sup>
5	Пропионовая кислота	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	1.34·10 <sup>-5</sup>
6	Уксусная кислота	CH <sub>3</sub> COOH	1.75·10 <sup>-5</sup>
7	Хлоруксусная кислота	CH <sub>2</sub> ClCOOH	1.36·10 <sup>-3</sup>
8	Гидроксид аммония	NH <sub>4</sub> OH	1.77·10 <sup>-5</sup>
9	Акриловая кислота	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> COOH	5.56·10 <sup>-5</sup>
10	Изомасляная кислота	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	1.42·10 <sup>-5</sup>
11	Трихлоруксусная кислота	CCl <sub>3</sub> COOH	0.20
12	Нитроуксусная кислота	CH <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> COOH	5.50·10 <sup>-3</sup>
13	Фенилуксусная кислота	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> COOH	4.87·10 <sup>-5</sup>
14	Фторуксусная кислота	CH <sub>2</sub> FCOOH	2.61·10 <sup>-3</sup>
15	Каприловая кислота	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOH	1.28·10 <sup>-5</sup>

Таблица 4

## Пределная эквивалентная электрическая проводимость ионов в воде

№ п/п	Ион	Значения $\lambda_0 \cdot 10^4$ , См · м <sup>2</sup> /моль экв при температуре, °С		
		0	18	25
1	Ba <sup>2+</sup>	34.0	54.6	63.6
2	Ca <sup>2+</sup>	31.2	50.7	59.5
3	H <sup>+</sup>	225.0	315.0	349.8
4	K <sup>+</sup>	40.7	63.9	73.5
5	Na <sup>+</sup>	26.5	42.8	50.1
6	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	40.2	63.9	73.5
7	Zn <sup>2+</sup>	28.0	45.0	54.0
8	Ag <sup>+</sup>	33.1	53.5	61.9
9	Cu <sup>2+</sup>	28.0	45.3	56.6
10	Mg <sup>2+</sup>	28.9	44.9	53.0
11	Rb <sup>+</sup>	43.9	66.5	77.8
12	Ni <sup>2+</sup>	28.0	45.0	54.0
13	Br <sup>-</sup>	42.6	68.0	78.1
14	Cl <sup>-</sup>	41.0	66.0	76.4
15	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	36.0	60.5	69.3
16	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	40.0	62.3	71.5
17	OH <sup>-</sup>	105.0	171.0	198.3
18	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	41.0	68.4	80.0
19	HCOO <sup>-</sup>	–	47.0	54.6
20	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	20.3	34.0	40.9
21	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	–	–	35.8
22	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COO <sup>-</sup>	–	–	32.6
23	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COO <sup>-</sup>	–	–	28.8
24	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	17.0	–	32.3
25	CH <sub>2</sub> ClCOO <sup>-</sup>	–	–	39.8
26	I <sup>-</sup>	41.4	66.5	76.8
27	HS <sup>-</sup>	40.0	57.0	65.0
28	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	43.1	49.0	55.8
29	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	21.0	33.9	41.0
30	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	36.0	60.5	69.3
31	CNS <sup>-</sup>	41.7	56.6	66.5
32	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	36.9	58.8	67.3

Таблица 5

## Кинетические параметры гомогенных реакций

№ п/п	Реакция	Порядок реакции	A, (моль/л) <sup>1-п.</sup> мин <sup>-1</sup>	E <sub>a</sub> , кДж/ моль
1	$C_2H_5Cl \rightarrow C_2H_4 + HCl$	1	$2.4 \cdot 10^6$	247.5
2	$CH_3CHCl_2 \rightarrow CH_2 = CHCl + HCl$	1	$7.8 \cdot 10^{13}$	207.8
3	$CCl_3CH_3 \rightarrow CCl_2 = CH_2 + HCl$	1	$1.9 \cdot 10^{14}$	201.0
4	$CH_3COOC_2H_5 \rightarrow CH_3COOH + C_2H_4$	1	$1.9 \cdot 10^{14}$	200.5
5	$C_2H_5Br \rightarrow C_2H_4 + HBr$	1	$4.3 \cdot 10^{14}$	218.0
6	$N_2O_5 \rightarrow N_2O_4 + 1/2 O_2$	1	$2.8 \cdot 10^{15}$	103.5
7	$CCl_4 \rightarrow CCl_3 + Cl$	1	$1.2 \cdot 10^{15}$	356.2
8	$CH_3Cl \rightarrow CH_3 + Cl$	1	$1.2 \cdot 10^{15}$	356.2
9	$C_2H_4Cl_2 \rightarrow C_2H_3Cl + HCl$	1	$7.8 \cdot 10^{13}$	207.8
10	$(CH_3CHO)_3 \rightarrow 3 CH_3CHO$	1	$7.8 \cdot 10^{16}$	185.5
11	$C_6H_5Br \rightarrow C_6H_5 + Br$	1	$1.2 \cdot 10^{15}$	297.2
12	$H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_2H_6$	2	$2.4 \cdot 10^{12}$	180.5
13	$H_2 + I_2 \rightarrow 2 HI$	2	$9.6 \cdot 10^{12}$	165.5
14	$HI + CH_3I \rightarrow CH_4 + I_2$	2	$1.2 \cdot 10^{13}$	140.0
15	$2 NO_2 \rightarrow 2 NO + O_2$	2	$5.6 \cdot 10^{11}$	112.6
16	$2 HI \rightarrow H_2 + I_2$	2	$5.5 \cdot 10^{12}$	186.4
17	$CH_3 + C_6H_6 \rightarrow CH_4 + C_6H_5$	2	$8.4 \cdot 10^8$	38.5
18	$Br + CH_4 \rightarrow HBr + CH_3$	2	$3.0 \cdot 10^{12}$	76.6
19	$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	2	$8.4 \cdot 10^{12}$	41.8
20	$Cl + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3$	2	$1.5 \cdot 10^{12}$	16.3
21	$Cl + C_2H_6 \rightarrow HCl + C_2H_5$	2	$7.8 \cdot 10^{12}$	4.2
22	$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	2	$5.7 \cdot 10^{12}$	23.0
23	$H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$	2	$1.9 \cdot 10^9$	27.6
24	$H + C_2H_2 \rightarrow C_2H_3$	2	$1.2 \cdot 10^{10}$	75.4
25	$H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5$	2	$1.9 \cdot 10^{12}$	17.2
26	$Br + H_2 \rightarrow HBr + H$	2	$4.1 \cdot 10^{12}$	74.2
27	$H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$	2	$1.9 \cdot 10^{11}$	28.5

Примечание: данные, приведенные в таблицах приложения, взяты из [4].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Стромберг, А. Г., Семченко, Д. П. Физическая химия. – М. : Высшая школа, 1999.
2. Киреев, В. А. Курс физической химии. – М. : Химия, 1975.
3. Кудряшов, И. В., Каретников, Г. С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М. : Высшая школа, 1991.
4. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаровой. – Л. : Химия, 1983.

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1. Программа.....	4
2. Решение типовых задач.....	6
2.1. Химическая термодинамика. Химическое равновесие.....	6
2.2. Электрохимия.....	11
2.3. Химическая кинетика.....	19
3. Многовариантные задачи.....	24
Приложение.....	32
Литература.....	36