

В этой книге немного химических формул, зато в изобилии встречаются математические символы, уравнения и графики функций. Здесь можно найти множество физических понятий, например «квант», «фотон», «теплота», «работа». И все-таки на первом месте стоит химия. Все математические методы и физические теории только помогают нам описывать химические вещества и реакции между ними.

Книга имеет яркий физико-математический характер, но рассчитана все-таки на юных химиков — тех, кто будет определять лицо химической науки через пару десятилетий. Очень хочется, чтобы это были эрудированные и широко мыслящие люди, способные применить в химии все лучшее, что создано дружественными науками. Основная задача книги — показать, что химия неотделима от математики и физики.

ISBN 978-5-4439-1943-0



9 785443 919430 >

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. ЕРЕМИН

В. В. ЕРЕМИН

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ И МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ПОДГОТОВКА
К ХИМИЧЕСКИМ ОЛИМПИАДАМ

для
ШКОЛЬНИКОВ

В. В. Еремин

**Теоретическая
и математическая химия
для школьников**

Подготовка к химическим олимпиадам

Издание пятое, дополненное

**Москва
Издательство МЦНМО
2025**

УДК 542
ББК 74.200.58:24.1
Е70

*Издано при поддержке
Фонда развития теоретической
физики и математики «БАЗИС»*

Еремин В. В.

Е70 Теоретическая и математическая химия для школьников. Подготовка к химическим олимпиадам. — 5-е изд., доп. — М.: МЦНМО, 2025. — 704 с.

ISBN 978-5-4439-1943-0

На школьном уровне показаны межпредметные связи химии с другими науками. Рассмотрены основные области применения элементарной математики и теоретической физики к химическим явлениям. Каждый раздел книги содержит подробный теоретический материал, разобранные задачи и задачи для самостоятельного решения. Ко всем задачам даны ответы.

Книга предназначена для углублённого изучения химии в средней школе, а также для подготовки к химическим олимпиадам различного уровня — от школьных до международных. Она может быть полезна всем интересующимся химией и её многочисленными приложениями.

В новом издании существенно расширен список задач для самостоятельного решения, добавлены олимпиадные задачи последних лет.

Предыдущее издание книги вышло в 2021 году.

ББК 74.200.58:24.1

ISBN 978-5-4439-1943-0

© Еремин В. В., 2025.
© МЦНМО, 2025.

Оглавление

Предисловие

Глава 1. Элементарная математика в химии

§ 1. Роль математики в химии	6
§ 2. Расчёты и оценки	7
§ 3. Алгебра	14
§ 4. Геометрия	25
§ 5. Элементы математического анализа	33
§ 6. Элементы комбинаторики	41
§ 7. Средние значения	47
§ 8. Компьютерная математика в химии	59
Литература	62

Глава 2. Строение атомов и молекул

§ 1. Происхождение атомов и молекул	63
§ 2. Строение ядер атомов. Ядерные реакции	67
§ 3. Элементарные понятия квантовой механики	90
§ 4. Электронные конфигурации атомов	127
§ 5. Химическая связь и электронное строение молекул	164
§ 6. Колебания и вращения молекул	194
Литература	214

Глава 3. Химическая термодинамика

§ 1. Тепловые эффекты химических реакций	218
§ 2. Второй закон термодинамики	253
§ 3. Фазовое равновесие и фазовые переходы	285
§ 4. Химическое равновесие	308
§ 5. Ионные равновесия в растворах	374
§ 6. Распределения по энергии и скорости	396
§ 7. Электрохимические цепи	403
§ 8. Термодинамические свойства растворов	445
§ 9. Нанохимия	463
Литература	500

Глава 4. Химическая кинетика

§ 1. Закон действующих масс	503
§ 2. Зависимость скорости реакции от температуры	534
§ 3. Сложные реакции	557
§ 4. Катализ	620
§ 5. Фотохимия	662
Литература	703

Предисловие к пятому изданию

Перед вами необычная книга о химии. В ней довольно мало химических формул, зато в изобилии встречаются математические символы, уравнения и графики функций. Здесь можно найти множество физических понятий, например «квант», «фотон», «теплота». И всё-таки на первом месте в книге стоит химия. Математические методы и физические теории здесь играют только утилитарную роль: они помогают описывать химические вещества и реакции между ними.

Основная задача книги — показать, что химия неотделима от математики и физики. У химии нет своих собственных законов. Все законы химии, например периодический или закон сохранения массы, имеют физическую природу. Основные теории химии также родом из физики, это — квантовая механика, кинетика и термодинамика (последние две употребляются со словом «химическая»); все они на элементарном уровне рассмотрены в этой книге. И всё-таки химия — самостоятельная наука. Главное, что отличает её от других наук, — разнообразие изучаемых объектов: только индивидуальных веществ известно более 200 миллионов, не считая многочисленных смесей. Физика изучает то, что дала природа, а химия — то, что создаёт сама, т. е. новые вещества, которых в природе не существовало.

Современная химия самым тесным образом взаимодействует с другими областями естествознания. Самое интересное в науке сегодня происходит на междисциплинарном уровне, на границах между химией, физикой, математикой и биологией. Об этом наша книга.

Предназначена она для школьников, имеющих склонность к естественным наукам. В основе книги — олимпиадные задачи разного уровня, от школьного до международного. Многие задачи приведены с подробными решениями, ко всем расчётным задачам даны ответы. Каждый параграф начинается с теоретического материала, который может быть интересен и сам по себе, а не только в связи с решением задач. Книгу можно использовать для дополнительных занятий по химии, самостоятельной работы, подготовки к химическим олимпиадам. Она имеет яркий физико-математический характер, но рассчитана всё-таки на юных химиков — тех, кто будет определять лицо химической науки через пару десятилетий.

Очень хочется, чтобы это были эрудированные и широко мыслящие люди, способные применить в химии всё лучшее, что создано дружественными науками.

Книга такого размера не может быть написана без поддержки со стороны. В первую очередь я бы хотел поблагодарить инициаторов данного издания — И. В. Яценко и Ю. Н. Торхова, которые предложили автору эту идею, а потом настаивали на её реализации. Другая благодарность — авторам задач. Авторство — это деликатная тема. В химическом олимпиадном сообществе принято дарить друг другу задачи — именно так делают все авторы задач на Международных химических олимпиадах, материалы которых открыты для всех любителей химии. Большинство задач составлено автором книги, но не все, поэтому мне хотелось бы поблагодарить своих российских коллег и друзей, разрешивших использовать их задачи в данной книге, — преподавателей Московского университета А. С. Белова, И. О. Глебова, А. А. Дроздова, С. И. Каргова, М. В. Коробова, Н. Е. Кузьменко, И. В. Трушкова, И. А. Успенскую, Д. В. Хохлова, а также преподавателя Казанского университета И. А. Седова.

Вы держите в руках пятое издание книги, первое вышло в 2007 году. За время, прошедшее с момента выхода предыдущего издания, увеличилось количество олимпиад, а сами олимпиадные задания стали интереснее и разнообразнее. В связи с этим возникла необходимость освежить задачный материал, добавив в него задания последних лет (до 2025 года включительно) и убрав некоторые громоздкие устаревшие задачи. Это касается как примеров, так и задач для самостоятельного решения. Теоретический материал выдерживает испытание временем и пока не нуждается в переработке, он изменён очень незначительно.

Надеюсь, что все эти изменения сделают книгу лучше. Желаю вам приятного и полезного чтения и успехов в решении задач!

*Ваш,
В. Еремин*

Глава 1

Элементарная математика в химии

§ 1. Роль математики в химии

Математика — царица наук.

К. Гаусс (XIX век)

Математика — часть физики.

В. И. Арнольд (XXI век)

Приведённые в качестве эпитафии цитаты отражают две полярно противоположные точки зрения на отношения между математикой и естественными науками, принятые прежде всего в среде профессиональных математиков. Сторонников первой точки зрения можно назвать «чистыми математиками». Они убеждены, что математика так красива сама по себе, что любые практические приложения её только портят (Г. Харди). Английский физик и математик Роджер Пенроуз считает, что законы математики — не творение человеческого разума, а неотъемлемая часть природы. Они объективны и существуют сами по себе, независимо от нас. Именно поэтому законы природы, открытые человеком, и выражаются очень простыми и глубокими математическими соотношениями.

Другие, к числу которых принадлежал академик В. И. Арнольд, убеждены, что математика — экспериментальная наука, потому что очень многие математические открытия были сделаны благодаря наблюдениям явлений природы. Они считают и подтверждают это убедительными примерами, что многие математические понятия и теоремы неприменимы к реальной жизни. Например, понятие «бесконечно малой величины» с точки зрения физики лишено смысла, так как известно, что существует предел малости — в очень малых масштабах пространство-время имеет очень сложную, совсем не непрерывную структуру. Реальный практический смысл имеют лишь конечные изменения.

Химия — это тоже экспериментальная наука. Она исследует вещества, их свойства и превращения. Многие свойства веществ выражаются с помощью чисел, которые являются математическими объектами. Для описания химических реакций и определения строения веществ используются физические теории и методы — термодинамика, кинетика, спектроскопия. И если считать, что математика — часть физики, то надо признать, что химия немыслима без математики. Разумеется, это не означает, что все химики должны отлично знать математику: известно много хороших химиков, которые не в ладах с ней. Тем не менее математика для химиков — это в первую очередь полезный инструмент для решения многих химических задач: можно этим инструментом и не владеть, но тот, кто владеет, имеет больше возможностей для познания мира веществ. Именно с этой точки зрения мы и будем в данной книге рассматривать математические приёмы и методы.

Приложения математики в химии обширны и разнообразны. Трудно найти какой-либо раздел математики, который совсем не используется в химии. Но мы ограничимся лишь самыми элементарными приложениями, которые доступны учащимся нематематических школ. Они включают некоторые приёмы устного счёта и оценок, решение алгебраических уравнений, элементы планиметрии и стереометрии, простейшие понятия математического анализа — производную и интеграл, исследование функций и построение графиков, некоторые понятия комбинаторики и статистики.

§ 2. Расчёты и оценки

Химические задачи, связанные с использованием расчётов, можно разделить на два класса: те, которые имеют точный ответ, и те, для которых ответ приближённый. К первому классу относятся задачи, связанные с перечислением, например: «Сколько изомеров может иметь вещество состава $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$?» или «Сколько аминокислотных остатков входит в состав молекулы инсулина?». Приближённый ответ имеют все задачи, связанные с измерениями. Это связано с тем, что любые измерения, которые человек проводит в окружаю-

щем мире, имеют конечную точность, в большинстве обычных экспериментов весьма небольшую.

Задач с приближённым ответом в химии большинство. К ним относятся все стехиометрические вычисления, связанные с массой или объёмом вещества, термохимические расчёты тепловых эффектов, определение скорости реакции, расчёт энергий активации или условий проведения реакции.

Во многих случаях даже приближённый ответ нет необходимости получать с высокой точностью, достаточно иметь лишь некоторое представление о нём. В таких случаях говорят об «оценке». В математике есть понятия «оценка сверху» или «оценка снизу». В химии чаще употребляют выражение «оценка по порядку величины». Это означает, что если ответ представим в стандартном виде

$$a \cdot 10^b,$$

где $1 \leq a < 10$, то достаточно найти целое число b . Кстати, в подобных расчётах совершенно необязательно пользоваться калькулятором, ведь точное значение числа a нас не интересует, поэтому при оценках можно делать довольно грубые приближения (см. таблицу 1.1).

Таблица 1.1

Приближённые значения некоторых чисел, которые используются в оценках физико-химических величин

Число	π	e	$\sqrt{2}$	$\ln 2$	$\ln 3$	$\ln 10$	$\lg 2$
Приближённое значение	3,1	2,7	1,4	0,7	1,1	2,3	0,3

Из этой таблицы можно получить много приближённых соотношений, которые выполняются с разумной точностью, например,

$$2^{10} \approx e^7 \approx 10^3.$$

Наличие натуральных и десятичного логарифма в таблице объясняется тем, что если в ответе получается очень большое или очень маленькое число, то иногда проще искать его логарифм.

При расчёте оценочных значений надо очень хорошо представлять элементарные свойства функции 10^x :

$$\begin{array}{lll} 1) 10^x \cdot 10^y = 10^{x+y}; & 3) (10^a)^b = 10^{ab}; & 5) 10^{-x} = \frac{1}{10^x}; \\ 2) \frac{10^x}{10^y} = 10^{x-y}; & 4) 10^0 = 1 & \end{array}$$

и обратной ей функции — десятичного логарифма^{*)}, $\lg(x)$:

$$\begin{array}{lll} 1) \lg(xy) = \lg x + \lg y; & 3) \lg 1 = 0; & 5) \lg(10^x) = x; \\ 2) \lg \frac{x}{y} = \lg x - \lg y; & 4) \lg \frac{1}{x} = -\lg x; & 6) 10^{\lg x} = x. \end{array}$$

Для оценки числа a в представлении $a \cdot 10^b$ используют округление до ближайших круглых чисел. В произведении двух чисел одно из них округляют с увеличением, другое — с уменьшением, например,

$$284 \cdot 615 \approx 300 \cdot 600 = 1,8 \cdot 10^5.$$

В дроби оба числа округляют в одну сторону — с увеличением или уменьшением:

$$\begin{aligned} \frac{9285}{2,35} &\approx \frac{9\,200}{2,3} = 4000 = 4 \cdot 10^3, \\ \frac{4,77}{5\,857} &\approx \frac{5}{6000} = \frac{50}{6} \cdot 10^{-4} \approx 8 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Кроме приведённых выше приёмов для физико-химических оценок надо представлять себе по порядку величины, *обязательно вместе с размерностью*, основные физические константы — скорость света, число Авогадро, универсальную газовую постоянную, постоянную Планка (для квантовой химии).

Приведём некоторые примеры оценок, полученных в уме, без использования вычислительной техники.

Пример 1. Оцените общее число молекул в классной комнате размером $6 \text{ м} \times 10 \text{ м} \times 4 \text{ м}$ при обычных условиях — температуре 25°C и давлении 750 мм рт. ст.

^{*)} В иностранной литературе десятичный логарифм иногда обозначают $\log(x)$.

Решение. Применим уравнение идеального газа, предварительно выразив давление в системе СИ:

$$P = \frac{750}{760} \cdot 101\,300 \sim 10^5 \text{ Па},$$

$$\nu = \frac{PV}{RT} = \frac{10^5 \text{ Па} \cdot 240 \text{ м}^3}{8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 298 \text{ К}} \approx \frac{10^5 \cdot 240}{8 \cdot 300} = 10^4 \text{ моль},$$

$$N = \nu N_A \approx 10^4 \cdot 6 \cdot 10^{23} = 6 \cdot 10^{27}. \quad \square$$

Ответ. $6 \cdot 10^{27}$.

Пример 2. Оцените вероятность того, что в 1 мм^3 классной комнаты будет вакуум при условиях, указанных в примере 1.

Решение. Обозначим через p вероятность того, что одна молекула попадёт в объём $v = 1 \text{ мм}^3$. Поскольку все объёмы в комнате равноценны, эта вероятность равна

$$p = \frac{v}{V} = \frac{(10^{-3})^3}{240} \approx \frac{10^{-9}}{250} = 4 \cdot 10^{-12}.$$

Вероятность того, что одна частица не попадёт в этот объём, равна $1 - p$. Общая вероятность W того, что ни одна из N частиц не попадёт в объём v , равна

$$W = (1 - p)^N,$$

где $N = 6 \cdot 10^{27}$. Такое число в явном виде невозможно посчитать ни на одном калькуляторе или компьютере. Вместо этого довольно удобно найти натуральный логарифм искомой вероятности:

$$\ln W = N \ln(1 - p)$$

и воспользоваться тем, что p — очень маленькое число, поэтому $\ln(1 - p) \approx -p$:

$$\ln W \approx -Np = -6 \cdot 10^{27} \cdot 4 \cdot 10^{-12} = -2,4 \cdot 10^{16}.$$

Теперь можем найти само число W :

$$W = e^{-2,4 \cdot 10^{16}} \approx 10^{-10^{16}}$$

(мы учли, что $e^{-2,4} \approx e^{-2,3} \approx 10^{-1}$). Это невообразимо маленькое число! В нём после запятой идёт 10^{16} нулей и лишь затем 1. Поэтому вакуум даже в 1 мм^3 комнаты — совершенно невероятное событие. \square

Ответ. $10^{-10^{16}}$.

В примере 1 мы оценили число молекул воздуха в обычном школьном классе. А сколько всего атомов на Земле? Для оценки придётся использовать справочные данные и некоторые упрощающие предположения.

Пример 3. Оцените число атомов на Земле, считая, что она имеет форму шара. Радиус Земли — 6400 км, средняя плотность — 5,5 г/см³, средняя молярная масса атомов — 56 г/моль.

Решение. Формально задача очень простая. Надо найти массу Земли, потом число молей атомов и затем число атомов:

$$m = \rho V = \rho \frac{4}{3} \pi R^3, \quad N = \nu N_A = \frac{m}{M} N_A.$$

Подставим в эти формулы значения из условия задачи, выраженные в системе СИ:

$$\begin{aligned} N &= \frac{\frac{4}{3} \pi \cdot (6400 \cdot 10^3 \text{ м})^3 \cdot 5500 \text{ кг/м}^3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{0,056 \text{ кг/моль}} \approx \\ &\approx \frac{4 \cdot 6,4^3 \cdot 10^{18} \cdot 5,5 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot 10^{23}}{5,6 \cdot 10^{-2}} = \frac{4 \cdot 6,4^3 \cdot 5,5 \cdot 6}{5,6} \cdot 10^{46} \approx \\ &\approx 4 \cdot 40 \cdot 6,4 \cdot 6 \cdot 10^{46} = 960 \cdot 6,4 \cdot 10^{46} \approx 6 \cdot 10^{49} \approx 10^{50}. \quad \square \end{aligned}$$

Ответ. 10^{50} .

Рассмотрим пример, более близкий к реальной химии.

Пример 4. Оцените, во сколько раз увеличится при 25°C скорость реакции в присутствии катализатора, уменьшающего энергию активации на 20 кДж/моль.

Решение. Из уравнения Аррениуса для константы скорости (см. гл. 4, § 2) следует, что при уменьшении энергии активации на ΔE константа скорости увеличивается в

$$e^{\frac{\Delta E}{RT}} \text{ раз.}$$

Оценим это (безразмерное) число:

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{\Delta E}{RT}} = e^{\frac{20\,000}{8,31 \cdot 298}} \approx e^{\frac{20\,000}{8,31 \cdot 300}} \approx e^{\frac{20\,000}{2\,500}} = e^8.$$

Если вспомнить, что $e^7 = 1000$, то получим следующую оценку:

$$\frac{k_2}{k_1} = e \cdot e^7 \approx 2,7 \cdot 1000 \approx 3000.$$

Более точный расчёт на калькуляторе даёт число 3205. □

Ответ. В 3000 раз.

Теперь применим методы оценок к энергетическим проблемам. Сравним энергию ядерных и химических реакций.

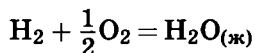
Пример 5. Среди всех видов топлива водород H_2 обладает наибольшей удельной теплотой сгорания. Оцените, во сколько раз теплота сгорания 1 г молекулярного водорода меньше энергии, выделяющейся в результате превращения 1 г ядер водорода в ядра гелия. Необходимая информация:

- 1) теплота образования жидкой воды равна 286 кДж/моль;
- 2) дефект массы в ядерной реакции



составляет 0,0063 а. е. м. в расчёте на одно ядро Н.

Решение. Найдём теплоту сгорания водорода. Из 1 моль (2 г) водорода в результате реакции



образуется 1 моль $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ и выделяется 286 кДж. Удельная теплота сгорания H_2 составляет 143 кДж/г.

Оценим энергию ядерной реакции. Из условия следует, что дефект массы в расчёте на 1 г ядер Н составляет 0,0063 г. Для расчёта энергии, соответствующей этой массе, используем формулу Эйнштейна $E = mc^2$. Все величины представим в системе СИ:

$$\begin{aligned} E &= 0,0063 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot (3 \cdot 10^8 \text{ м/с})^2 = \\ &= 6,3 \cdot 10^{-6} \cdot 9 \cdot 10^{16} \approx 60 \cdot 10^{10} = 6 \cdot 10^{11} \text{ Дж} = \\ &= 6 \cdot 10^8 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Эта энергия больше удельной энергии сгорания молекулярного водорода в

$$\frac{6 \cdot 10^8}{143} = \frac{600}{143} \cdot 10^6 \approx \frac{600}{150} \cdot 10^6 = 4 \cdot 10^6 \text{ раз}.$$

Более точный расчёт см. в задаче 29 из § 2 гл. 2.

На основе этих расчётов можно предположить, что энергии ядерных и химических реакций отличаются на 6 порядков. \square

Ответ. В 4 млн раз.

Задачи для самостоятельного решения

1. Оцените (в уме) по порядку величины следующие выражения:

- а) $\ln(150\,000)$; б) $\lg(50\,000)$; в) 2^{12} ; г) 2^{2006} ; д) e^{22} ;
 е) $e^{\frac{40\,000}{8,31 \cdot 300}}$; ж) $0,00234 \cdot 10^{-3} \cdot (3 \cdot 10^8)^2$; з) $\frac{8,314 \cdot 273}{101,3}$;
 и) $\left(9 \cdot \frac{2}{58,5}\right) \cdot 8,314 \cdot 298$; к) $\frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{550 \cdot 10^{-9}} \cdot 6 \cdot 10^{23}$.

Сравните вашу оценку с результатом численного расчёта.

- Ответы. а) 11,9; б) 4,7; в) $4 \cdot 10^3$; г) 10^{602} ; д) $3 \cdot 10^9$;
 е) $9 \cdot 10^6$; ж) $2 \cdot 10^{11}$; з) 24; и) $7 \cdot 10^2$; к) $7 \cdot 10^6$.

2. Получите, не используя калькулятора, оценки ответов в следующих примерах и задачах:

- а) гл. 1, § 4, задачи 9, 10;
 б) гл. 2, § 1, задачи 1–3;
 в) гл. 2, § 2, пример 3;
 г) гл. 2, § 3, примеры 3, 7;
 д) гл. 2, § 4, задачи 25–27, 35;
 е) гл. 2, § 6, задачи 7, 9;
 ж) гл. 3, § 2, примеры 1, 2;
 з) гл. 3, § 3, пример 2;
 и) гл. 3, § 4, задачи 43, 48, 81;
 к) гл. 3, § 5, пример 1, задачи 10, 16;
 л) гл. 3, § 6, пример 1, задачи 2–4, 6;
 м) гл. 3, § 7, задачи 8, 29, 49, 62;
 н) гл. 3, § 8, задачи 10, 12, 19, 20, 26;
 о) гл. 3, § 9, задачи 4, 8, 23, 26;
 п) гл. 4, § 2, примеры 1, 8, задачи 5, 15, 18;
 р) гл. 4, § 3, пример 5;
 с) гл. 4, § 4, пример 1, задачи 4–7;
 т) гл. 4, § 5, пример 1, задачи 4, 13.

3. Оцените следующие величины (самостоятельно найдите нужные справочные данные и сделайте необходимые упрощающие предположения):

- а) число молекул воды на поверхности в стакане диаметром 7 см;
 б) число атомов водорода в земной коре;

в) общее число молекул воздуха в земной атмосфере (по атмосферному давлению);

г) среднее расстояние между молекулами: 1) идеального газа при нормальных условиях; 2) воды;

д) среднюю скорость молекул азота в воздухе при комнатной температуре;

е) долю урана-238, распавшегося за время существования Земли.

Ответы. а) 10^{17} ; б) 10^{47} ; в) 10^{44} ;

г) 1) 3 нм; 2) 0,3 нм; д) 500 м/с; е) 40 %.

§ 3. Алгебра

Основные алгебраические действия, используемые в химии, — решение уравнений вида $f(x) = 0$, исследование поведения функций, зависящих от нескольких параметров, и построение графиков. Мы рассмотрим свойства трёх наиболее часто встречающихся функций.

1. *Экспоненциальная функция e^x .* Это частный случай показательной функции, число $e = 2,718...$ представляет собой основание натуральных логарифмов. Эту функцию называют

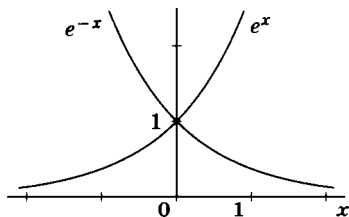


Рис. 1.1. Графики функций e^x и e^{-x}

просто экспонентой и часто обозначают $\exp\{x\}$. Она используется в термодинамике для описания зависимости констант равновесия от температуры, в квантовой механике с её помощью выражают волновые функции, а в кинетике — зависимость концентраций от времени.

Экспонента — функция монотонная (рис. 1.1), она всегда положительна и никогда не обращается в 0, хотя и бесконечно близко подходит к нему при больших по модулю отрицательных значениях аргумента.

Она обладает обычными для показательной функции свойствами:

- 1) $e^{x+y} = e^x \cdot e^y$; 3) $(e^a)^b = e^{ab}$; 5) $e^{-x} = \frac{1}{e^x}$;
 2) $e^{x-y} = \frac{e^x}{e^y}$; 4) $e^0 = 1$; 6) $e^x = 10^{x \lg e} = 10^{0,4343x}$.

Уникальное свойство экспоненты, благодаря которому она так широко используется в теоретической химии, состоит в том, что её производная равна самой функции:

$$(e^x)' = e^x.$$

Ещё одно важное свойство экспоненты — она очень быстро растёт (или убывает, в зависимости от знака аргумента). Например, при больших значениях аргумента она всегда больше любой степенной функции. Отношение экспоненты к степенной функции всегда стремится к ∞ :

$$\frac{e^{ax}}{x^n} \rightarrow \infty,$$

а обратная величина — к нулю: $x^n e^{-ax} \rightarrow 0$ при очень больших значениях x , независимо от значений a ($a > 0$) и n .

2. *Натуральный логарифм* $\ln x$ — функция, обратная экспоненте. Это означает, что

$$e^{\ln x} = \ln(e^x) = x.$$

Так как экспонента всегда больше 0, логарифм определён лишь для положительных значений аргумента. Логарифм — монотонно возрастающая функция, он изменяется от $-\infty$ до $+\infty$. Его график легко получить из графика экспоненциальной функции, если поменять местами оси x и y (рис. 1.2).

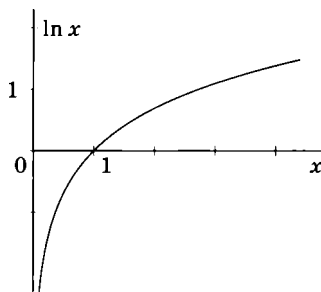


Рис. 1.2. График функции $\ln x$

Логарифм удобен тем, что это медленная функция: при увеличении аргумента в $e = 2,7183 \dots$ раз сам логарифм изменяется лишь на единицу:

$$\ln(x \cdot e) = \ln x + 1$$

Натуральный логарифм заменяет умножение сложением, деление — вычитанием, а возведение в степень — умножением:

$$\ln(xy) = \ln x + \ln y, \quad \ln \frac{x}{y} = \ln x - \ln y, \quad \ln(x^y) = y \ln x.$$

Другие свойства логарифма:

$$\begin{array}{ll} 1) \ln 1 = 0; & 3) \ln x = \ln 10 \cdot \lg x = 2,303 \cdot \lg x; \\ 2) \ln \frac{1}{x} = -\ln x; & 4) \text{ производная: } (\ln x)' = \frac{1}{x}. \end{array}$$

Натуральный логарифм неотделим от экспоненты: он применяется в тех же областях, что и она. Например, уравнение

$$c(t) = c_0 e^{-kt},$$

описывающее зависимость концентрации от времени в реакции первого порядка, можно представить в логарифмическом виде:

$$\ln \frac{c(t)}{c_0} = -kt.$$

3. *Дробно-рациональная функция* вида

$$f(x) = \frac{x}{a+x}, \quad a > 0,$$

применяется реже, чем экспонента или логарифм, но всё же в химии довольно известна: она описывает зависимость адсорбции от давления или скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата.

На примере этой функции рассмотрим способы качественного исследования функций и построения графиков. Изучим свойства дробно-рациональной функции $f(x)$ на полуоси $[0; +\infty)$. Ограничимся случаем $a > 0$. Первым делом найдём граничные значения функции в исследуемом диапазоне:

$$f(0) = 0, \quad f(\infty) = 1.$$

При больших значениях аргумента функция стремится к предельному значению, которое равно 1 и не зависит от параметра a .

Докажем, что $f(x)$ — монотонно возрастающая функция. Для этого не надо находить производную, а достаточно представить $f(x)$ в виде

$$f(x) = \frac{x}{x+a} = 1 - \frac{a}{a+x}$$

и заметить, что дробь, стоящая после знака « $-$ », убывает при увеличении x .

Таким образом, на положительной полуоси $f(x)$ монотонно возрастает от 0 до 1. Такому поведению могут соответствовать два типа графиков — с перегибом (рис. 1.3, а) и без (рис. 1.3, б).

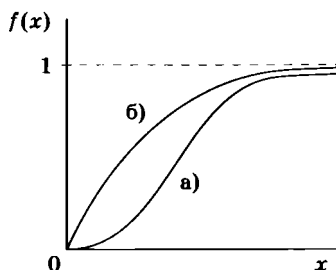


Рис. 1.3. Графики функций, монотонно возрастающих от 0 до 1.

а) График имеет перегиб; б) перегиба нет

Осталось рассмотреть вопрос о перегибах. Для этого надо найти производную:

$$f'(x) = \left(1 - \frac{a}{a+x}\right)' = \frac{a}{(a+x)^2}.$$

Производная всюду положительна и убывает с ростом x . Это означает отсутствие перегибов — график 1.3, б.

Определим по графику значение параметра a . Найдём $f(a)$:

$$f(a) = \frac{a}{a+a} = \frac{1}{2}.$$

При $x = a$ функция $f(x)$ принимает значение, равное половине предельного (рис. 1.4).

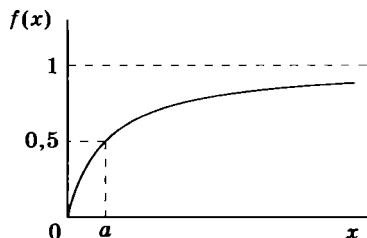


Рис. 1.4. Определение параметра a функции $f(x) = \frac{x}{a+x}$

4. *Мнимые числа.* В отдельных областях химии, например в квантовой химии, используются функции мнимого аргумента. *Мнимые (комплексные) числа* имеют вид

$$z = x + iy,$$

где x и y — обычные действительные числа, а i — специальный знак, «мнимая единица», который обладает следующим свойством:

$$i^2 = -1.$$

Фактически мнимое число можно рассматривать как множество из двух чисел, одно из которых выражает действительную часть и обозначается $\operatorname{Re}(z) = x$, а другое — мнимую: $\operatorname{Im}(z) = y$. Действительные числа — это подмножество множества мнимых чисел, в котором мнимая часть равна 0.

Любое действительное число можно изобразить точкой на числовой прямой. Для представления мнимого числа требуется числовая плоскость. Число $z = x + iy$ изображается точкой с координатами (x, y) . Расстояние от этой точки до начала координат называют абсолютным значением или модулем числа z :

$$|z| = \sqrt{x^2 + y^2}.$$

Арифметические действия с комплексными числами выполняют по обычным правилам с учётом определения мнимой единицы, например,

$$\begin{aligned}(x_1 + iy_1)(x_2 + iy_2) &= x_1x_2 + i(y_1x_2 + x_1y_2) + y_1y_2i^2 = \\ &= (x_1x_2 - y_1y_2) + i(y_1x_2 + x_1y_2).\end{aligned}$$

Комплексно-сопряжённым для числа z называют число z^* , которое имеет такую же действительную, но противоположную мнимую часть:

$$z^* = x - iy.$$

Произведение мнимого числа на комплексно-сопряжённое равно квадрату модуля числа:

$$zz^* = (x + iy)(x - iy) = x^2 + y^2 = |z|^2.$$

Это тождество широко применяется в квантовой механике.

При делении комплексных чисел используется умножение числителя и знаменателя на число, сопряжённое к знаменателю.

Пример.
$$\frac{1+i}{1-i} = \frac{(1+i)^2}{(1-i)(1+i)} = \frac{1+2i+i^2}{1-(-1)} = i.$$

Среди всех соотношений с участием комплексных чисел одно из самых известных связано с показательной функцией:

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x.$$

Эта формула (её называют формулой Эйлера) часто используется в химической кинетике при решении дифференциальных уравнений. Если подставить в неё $x = \pi$, получится одно из самых красивых математических соотношений, связывающее пять знаменитых чисел — e , π , i , 0 , 1 :

$$e^{\pi i} + 1 = 0.$$

При действиях с мнимыми числами нарушаются многие привычные правила, которые справедливы для действительных чисел. Например, оказывается, что квадратные уравнения всегда имеют два корня, даже если дискриминант отрицателен; в последнем случае эти корни — комплексные числа, сопряжённые друг другу^{*)}. Это частный случай основной теоремы алгебры, согласно которой уравнение n -й степени всегда имеет ровно n корней.

Пример 1. Решите уравнение $x^n + 1 = 0$ для любого натурального n .

Решение. Очевидно, что для чётных n уравнение не имеет решений среди действительных чисел, поэтому обратимся к мнимым числам. Введём новую действительную переменную φ :

$$x = e^{i\varphi}$$

и подставим это определение в уравнение:

$$e^{in\varphi} + 1 = 0.$$

Используем формулу Эйлера:

$$\cos(n\varphi) + 1 + i \sin(n\varphi) = 0.$$

^{*)} Это справедливо, если коэффициенты уравнения — действительные числа.

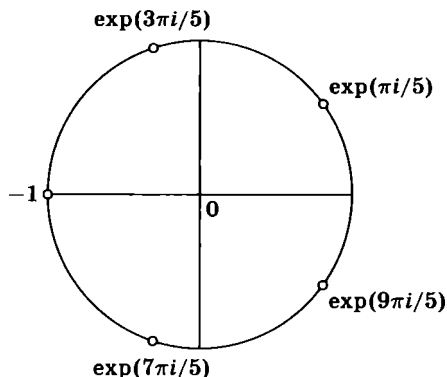


Рис. 1.5. Геометрическое представление корней уравнения $x^5 + 1 = 0$

Для того чтобы это уравнение выполнялось, и действительная, и мнимая части выражения в левой части должны быть равны 0:

$$\begin{cases} \cos(n\varphi) = -1, \\ \sin(n\varphi) = 0. \end{cases}$$

Отсюда

$$n\varphi = \pi(2k + 1), \quad \varphi = \frac{2k+1}{n}\pi, \quad k \in \mathbb{Z}.$$

Казалось бы, данное уравнение имеет бесконечно много корней. Но разные значения φ могут соответствовать одним и тем же значениям x , так как синус и косинус — периодические функции. Имеется ровно n различных корней, соответствующих $k = 0, 1, \dots, n-1$:

$$x_k = e^{i\frac{2k+1}{n}\pi}, \quad k = 0, 1, \dots, n-1.$$

При нечётных n среди этих корней есть ровно один действительный: $x = -1$; при чётных n действительных корней нет.

Если вспомнить геометрическое представление мнимых чисел, то корни данного уравнения окажутся равномерно распределёнными по окружности единичного радиуса (рис. 1.5). \square

Ответ. $x_k = e^{i\frac{2k+1}{n}\pi}$, $k = 0, 1, \dots, n-1$.

Для представления комплексных чисел часто используют показательную форму:

$$z = \rho e^{i\varphi},$$

где ρ — абсолютное значение комплексного числа: $\rho = |z|$ (иногда эту величину называют амплитудой), $0 \leq \varphi < 2\pi$. Угловую координату φ в физике и химии принято называть фазой. Для нахождения фазы и представления комплексного числа в показательной форме используют формулу Эйлера.

Пример 2. Представьте комплексное число $z = \sqrt{3} + i$ в показательной форме.

Решение. Сначала найдём амплитуду:

$$\rho = |z| = \sqrt{(\sqrt{3})^2 + 1^2} = 2.$$

Теперь определим фазу:

$$e^{i\varphi} = \frac{\sqrt{3}}{2} + \frac{1}{2}i = \cos \varphi + i \sin \varphi.$$

Решением системы

$$\begin{cases} \cos \varphi = \frac{\sqrt{3}}{2}, \\ \sin \varphi = \frac{1}{2} \end{cases}$$

в полуинтервале $[0, 2\pi)$ служит $\varphi = \frac{\pi}{6}$. Таким образом, $\sqrt{3} + i = 2e^{i\pi/6}$. \square

Задачи для самостоятельного решения

1. Исследуйте следующие функции на монотонность и постройте их графики (везде параметр a положителен):

- а) $f(x) = \exp\{-ax^2\}$, $-\infty < x < +\infty$;
- б) $f(x) = x \exp\{-ax^2\}$, $-\infty < x < +\infty$;
- в) $f(v) = v^2 \exp\{-av^2\}$, $-\infty < v < +\infty$;
- г) $f(r) = r^n e^{-ar}$, $0 \leq r < +\infty$, $n \in \mathbb{N}$;
- д) $f(T) = \exp\left\{-\frac{a}{T}\right\}$, $0 < T < +\infty$;
- е) $f(x) = \sin \frac{\pi nx}{a}$, $0 \leq x \leq a$, $n \in \mathbb{N}$;
- ж) $f(t) = e^{-t} - e^{-2t}$, $0 \leq t < +\infty$;
- з) $f(t) = \left(\frac{1}{2}\right)^{t/a}$, $0 \leq t < +\infty$;
- и) $f(t) = a(1 - e^{-kt})$, $0 \leq t < +\infty$;

$$\text{к) } f(t) = 1 + ae^{-kt}, \quad 0 \leq t < +\infty;$$

$$\text{л) } f(x) = \frac{2x}{3+5x}, \quad 0 \leq x < +\infty;$$

$$\text{м) } f(x) = \frac{1-x}{1+x}, \quad 0 \leq x < +\infty;$$

$$\text{н) } f(n) = -\frac{a}{n^2}, \quad 1 \leq n < +\infty;$$

$$\text{о) } f(x) = (1-x) \ln(1-x) + x \ln x, \quad 0 < x < 1;$$

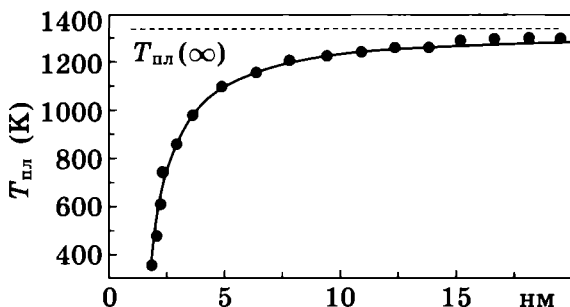
$$\text{п) } f(r) = r^2 \left(2 - \frac{r}{a}\right)^2 e^{-\frac{r}{a}}, \quad 0 \leq r < +\infty;$$

$$\text{р) } f(r) = (1 - e^{-ar})^2;$$

$$\text{с) } f(T) = \frac{1}{1 + 3e^{-a/T}}, \quad 0 < T < +\infty;$$

$$\text{т) } f(\theta) = 15,3 \sin^2 \theta + 0,8 \cos^2 \frac{\theta}{2}, \quad 0 \leq \theta \leq \pi.$$

2. Зависимость температуры плавления наночастиц золота от размера частиц имеет следующий вид.



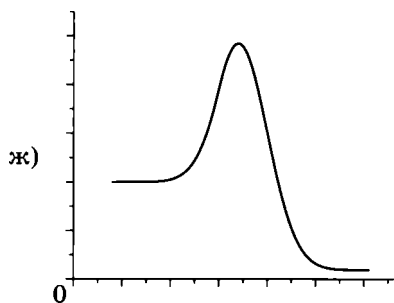
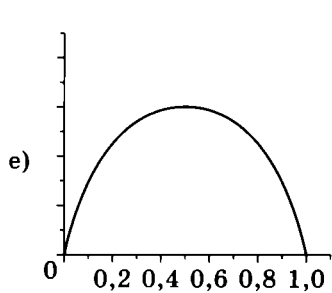
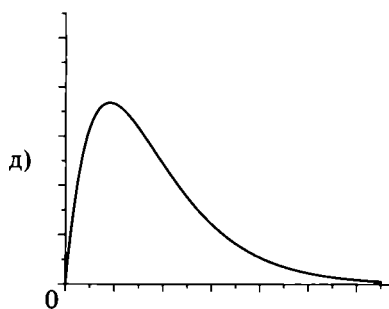
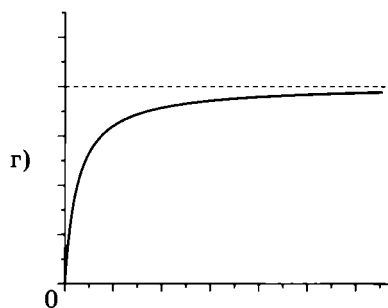
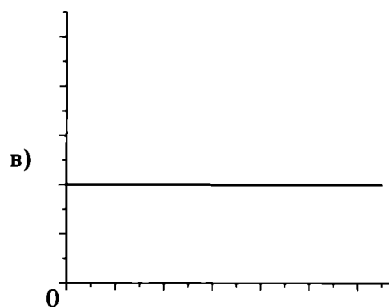
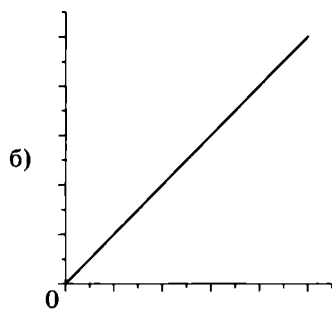
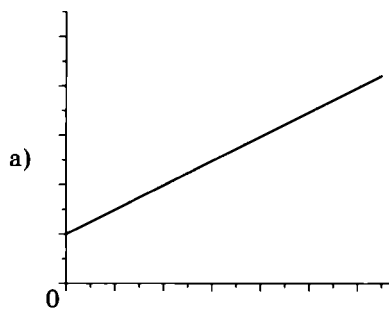
Точками обозначены экспериментальные данные, гладкая кривая рассчитана по теоретическому уравнению. Какое это уравнение ($T_{\text{пл}}(\infty)$ — температура плавления объёмной фазы, C — положительная константа, $C \neq 1$)?

$$\text{а) } T_{\text{пл}}(r) = T_{\text{пл}}(\infty) \left(1 - \frac{C}{r}\right); \quad \text{в) } T_{\text{пл}}(r) = T_{\text{пл}}(\infty) (1 + Cr);$$

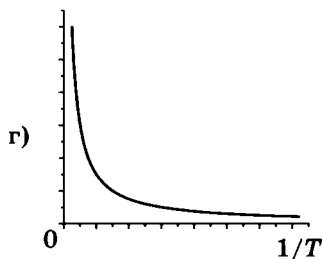
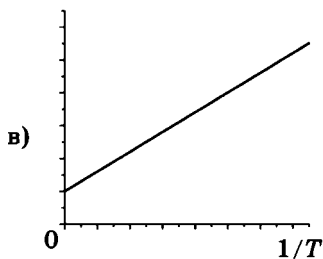
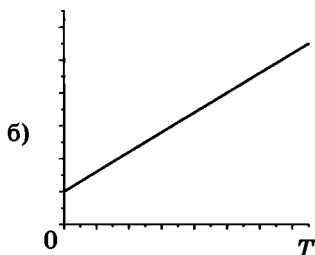
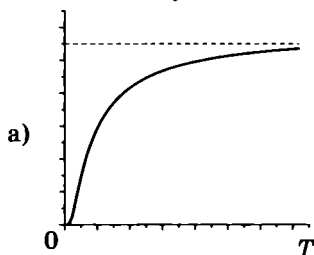
$$\text{б) } T_{\text{пл}}(r) = T_{\text{пл}}(\infty) \left(1 + \frac{C}{r}\right); \quad \text{г) } T_{\text{пл}}(r) = T_{\text{пл}}(\infty) (C - e^{-r}).$$

Отв. а).

3. Даны 7 графиков, характеризующих зависимость физико-химических свойств веществ или реакций от физико-химических параметров. На графиках не подписаны оси. Для каждого графика определите, что зависит от чего, обозначьте оси, запишите соответствующее выражение для функции и объясните его физический смысл.

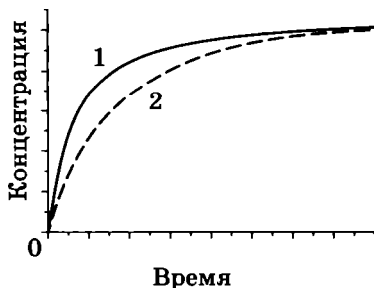


4. Важнейший параметр в физической химии — температура. Даны 4 графика, в которых по оси абсцисс откладывается температура или обратная температура. А какая величина указана на оси ординат? Напишите соответствующее уравнение для каждого случая.



Отв еты. а) Уравнение Аррениуса; б) уравнение Кирхгофа; в) уравнение изобары Вант-Гоффа; г) уравнение Клапейрона—Менделеева.

5. На одном графике приведены две кинетические кривые, которые характеризуют зависимость концентрации от времени для продукта одной и той же реакции 1-го порядка при двух разных температурах. В каком из этих случаев температура выше? Объясните.



Отв ет. В первом.

6. Предложите физико-химическую величину, которая имеет минимум хотя бы по одной из своих переменных. Изобразите соответствующий график.

7. Найдите значения чисел $e^{2\pi i}$, $e^{\pi i/2}$.

8. Решите в комплексных числах уравнения:

а) $x^2 = -9$; б) $x^2 + x + 1 = 0$.

9. Докажите тождества: а) $|e^{i\varphi}| = 1$; б) $e^{i(\varphi+2\pi)} = e^{i\varphi}$.

10. Решите уравнение $x^n = 1$ для любых натуральных n .

11. Представьте в показательной форме следующие числа:

а) $z = 1 + i$; б) $z = 6i$.

§ 4. Геометрия

Геометрические идеи используются в химии при анализе расположения атомов в молекулах или отдельных частиц (молекул, атомов и ионов) в более крупных агрегатах — кристаллах, кластерах, мицеллах, наночастицах. Как правило, в подобных задачах требуется умение решать плоские фигуры — треугольники и многоугольники — и знание выражений для объёмов различных тел — шаров, кубов, цилиндров, представляющих модели химических частиц.

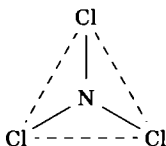
Мы не будем перечислять все геометрические формулы, используемые в химии, а рассмотрим несколько конкретных примеров.

Пример 1. Для определения структуры молекул в газовой фазе используют метод электронографии, который позволяет найти межъядерные расстояния в молекуле по интенсивности упругого рассеяния электронов. По данным одного из экспериментов межъядерные расстояния в молекуле NCl_3 оказались следующими:

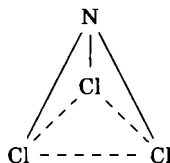
$$r(\text{N}-\text{Cl}) = 0,176 \text{ нм}, \quad r(\text{Cl}-\text{Cl}) = 0,283 \text{ нм}.$$

Установите, какую геометрическую фигуру образуют ядра атомов в этой молекуле. Какой тип гибридизации центрального атома позволяет описать данное строение молекулы?

Решение. Все три связи $\text{N}-\text{Cl}$ в молекуле NCl_3 одинаковы. Молекула может иметь форму правильного треугольника, если атом азота находится в плоскости, образованной тремя атомами хлора:

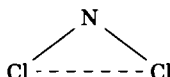


Если атом азота лежит вне этой плоскости, то молекула имеет форму треугольной пирамиды:



В первом случае угол между связями равен $\angle \text{Cl}-\text{N}-\text{Cl}=120^\circ$, во втором случае $\angle \text{Cl}-\text{N}-\text{Cl} \neq 120^\circ$.

Для нахождения этого угла рассмотрим равнобедренный треугольник $\triangle \text{Cl}-\text{N}-\text{Cl}$:



По теореме косинусов

$$r(\text{Cl}-\text{Cl})^2 = r(\text{N}-\text{Cl})^2 + r(\text{N}-\text{Cl})^2 - 2r(\text{N}-\text{Cl})^2 \cos \angle \text{Cl}-\text{N}-\text{Cl},$$

откуда получаем

$$\cos \angle \text{Cl}-\text{N}-\text{Cl} = 1 - \frac{0,283^2}{2 \cdot 0,176^2} = -0,293, \quad \angle \text{Cl}-\text{N}-\text{Cl} = 107^\circ.$$

Это означает, что молекула представляет собой треугольную пирамиду. Центральный атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации. □

О т в е т. Треугольная пирамида; sp^3 -гибридизация.

Пример 2 (МХО ^{*}), 2005, Тайвань). Наночастицы золота. Наночастицы золота — очень перспективный объект для исследований. Во-первых, их свойства сильно отличаются от свойств объёмных образцов металла: так, если обычное золото является диамагнетиком, т. е. совсем не проявляет магнитных свойств, то наночастицы золота ведут себя как ферромагнитные частицы. Во-вторых, оказалось, что наночастицы золота можно использовать для диагностики рака, так как они во много раз легче связываются с больными клетками, чем со

^{*}) Международная химическая олимпиада.

здоровыми. Связанные наночастицы хорошо рассеивают и отражают свет, поэтому место локализации опухолевых клеток легко увидеть с помощью обычного микроскопа.

1. Оцените число атомов в наночастице золота диаметром 3 нм. Радиус атома Au составляет 0,144 нм. Свободным объёмом между атомами можно пренебречь.

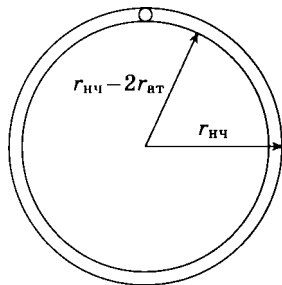
2. Оцените, какая доля (в %) атомов золота находится на поверхности наночастицы Au.

Решение. 1. Предлагается дать оценку числа атомов по порядку величины. Общее число атомов равно отношению объёма наночастицы к объёму атома. По условию предполагается, что обе частицы имеют форму шара:

$$N = \frac{V_{\text{нч}}}{V_{\text{ат}}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_{\text{нч}}^3}{\frac{4}{3}\pi r_{\text{ат}}^3} = \left(\frac{r_{\text{нч}}}{r_{\text{ат}}}\right)^3 = \left(\frac{1,5}{0,144}\right)^3 \sim 10^3.$$

2. Для оценки доли атомов в поверхностном слое найдём объём поверхностного слоя $V_{\text{пов}}$ и разделим его на объём наночастицы $V_{\text{нч}}$:

$$\begin{aligned} \frac{V_{\text{пов}}}{V_{\text{нч}}} &= \frac{\frac{4}{3}\pi r_{\text{нч}}^3 - \frac{4}{3}\pi (r_{\text{нч}} - 2r_{\text{ат}})^3}{\frac{4}{3}\pi r_{\text{нч}}^3} = \\ &= \frac{r_{\text{нч}}^3 - (r_{\text{нч}} - 2r_{\text{ат}})^3}{r_{\text{нч}}^3} = \frac{1,5^3 - (1,5 - 2 \cdot 0,144)^3}{1,5^3} = 0,47 = 47\%. \quad \square \end{aligned}$$



Ответы. 1. 10^3 . 2. 47 %.

Пример 3. Удельная поверхность открытых одностенных углеродных нанотрубок равна $1000 \text{ м}^2/\text{г}$, а плотность составляет $1,3 \text{ г}/\text{см}^3$. Считая, что у всего материала отношение объёма к поверхности такое же, как и у одной трубки, оцените диаметр нанотрубки.

Решение. Будем считать, что нанотрубки представляют собой открытые цилиндры. Возьмём 1 г нанотрубок, их общая поверхность равна 1000 м^2 . Отношение объёма к поверхности составляет

$$\frac{V}{S} = \frac{(1/1,3) \text{ см}^3}{1000 \text{ м}^2} = 7,7 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

У открытого цилиндра учитываем площадь только боковой поверхности. Для цилиндра диаметром d и длиной l отношение объёма к площади равно

$$\frac{V}{S} = \frac{(\pi d^2/4)l}{\pi dl} = \frac{d}{4}.$$

Отсюда $d = 4 \cdot 7,7 \cdot 10^{-10} = 3,1 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 3 \text{ нм}$.

На самом деле у материала отношение V/S больше, чем у одной трубки, так как трубки не могут плотно заполнить весь объём и между ними существует свободное пространство. Поэтому реальный диаметр таких нанотрубок меньше чем 3 нм. \square

Отв. 3 нм.

Пример 4. В гетерогенных катализаторах реакция происходит на поверхности частиц. Пусть частица состоит из атомов металла радиусом r . Определите долю атомов на поверхности катализатора, если его частицы имеют форму:

а) шара радиусом R ; б) куба со стороной L .

В каком случае — шара или куба — доля атомов на поверхности больше, если куб и шар имеют одинаковый объём?

Решение. а) Используем модель, рассмотренную в примере 2. Доля частиц на поверхности равна отношению объёмов поверхностного слоя и частицы катализатора:

$$\chi = \frac{V_{\text{пов}}}{V_{\text{кат}}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{4}{3}\pi (R-2r)^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = 1 - \left(1 - \frac{2r}{R}\right)^3 \approx \frac{6r}{R}$$

при условии, что $r \ll R$.

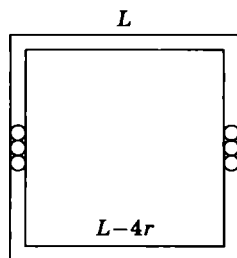
б) Объём поверхностного слоя в кубической частице равен разности объёмов внешнего куба и внутреннего куба со стороной $L - 4r$:

$$\chi = \frac{V_{\text{пов}}}{V_{\text{кат}}} = \frac{L^3 - (L-4r)^3}{L^3} = 1 - \left(1 - \frac{4r}{L}\right)^3 \approx \frac{12r}{L}$$

при условии, что $r \ll L$.

Если шар и куб имеют одинаковый объём, то

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = L^3, \quad R\left(\frac{4}{3}\pi\right)^{1/3} = L.$$



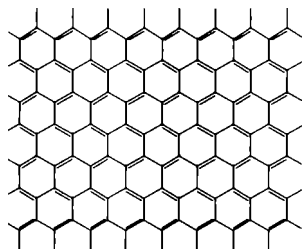
Отношение долей атомов на поверхности для шара и куба составляет

$$\frac{\chi_{\text{шар}}}{\chi_{\text{куб}}} = \frac{6r/R}{12r/L} = \frac{L}{2R} = \frac{\left(\frac{4}{3}\pi\right)^{1/3}}{2} = 0,81 < 1.$$

У куба при равном объёме с шаром доля атомов на поверхности больше. Разумеется, этот результат справедлив только в предположении, что свободным объёмом между атомами металла можно пренебречь. \square

Ответы. а) $\frac{6r}{R}$; б) $\frac{12r}{L}$.

Пример 5. Графен — это двумерная решётка, состоящая из атомов углерода, соединённых в правильные шестиугольники. Рассмотрим квадратный лист графена со стороной 25 нм. Фрагмент листа приведён ниже.



Длина связи С—С в графене равна 0,142 нм. Рассчитайте общее число π -электронов в листе графена. Числом электронов на краях листа можно пренебречь.

Решение. Площадь правильного шестиугольника со стороной d равна $S = \frac{3\sqrt{3}}{2}d^2$.

Определим, сколько шестиугольников входят в состав графенового листа. Для этого будем пренебрегать краевыми эффектами и поделим площадь листа на площадь шестиугольника:

$$N(\text{шестиуг.}) = \frac{S_{\text{(графена)}}}{S_{\text{(шестиуг.)}}} = \frac{25 \text{ нм} \cdot 25 \text{ нм}}{\frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot (0,142 \text{ нм})^2} = 11\,900.$$

Из структурной формулы фрагмента графенового листа видно, что в среднем каждый шестиугольник содержит одну двойную связь, т.е. два π -электрона, поэтому $N(e) = 2N(\text{шестиуг.}) = 23\,800$. \square

Ответ. 23 800.

Задачи для самостоятельного решения

Уровень 1

1. По данным электронографического эксперимента межъядерные расстояния в молекуле BI_3 равны

$$r(\text{B}-\text{I}) = 0,210 \text{ нм}, \quad r(\text{I}-\text{I}) = 0,364 \text{ нм}.$$

Определите, какую геометрическую фигуру образуют ядра атомов в этой молекуле. Установите тип гибридизации центрального атома.

О т в е т. Правильный треугольник; sp^2 .

2. Наночастица, содержащая 55 атомов золота, имеет диаметр 1,4 нм. Оцените радиус атома золота, считая, что атомы в наночастице занимают 70 % её объёма.

О т в е т. 0,16 нм.

3. Имеются два наноматериала одного и того же химического состава, состоящие из частиц сферической формы. Средний радиус частиц первого материала — 200 нм, а второго — 40 нм. У какого из двух материалов удельная поверхность больше и во сколько раз?

О т в е т. У второго — в 5 раз.

Уровень 2

4. Сколько атомов углерода входит в состав наноалмаза диаметром 5,0 нм? Какой процент от общего объёма алмаза занимают атомы углерода? Необходимая информация: ковалентный радиус атома углерода составляет 0,077 нм (половина длины связи $\text{C}-\text{C}$). Плотность алмаза равна $3,52 \text{ г/см}^3$.

О т в е т. 12 000; 35 %.

5. Оцените толщину плёнки наноалмаза, полученной методом CVD (химическое осаждение из газовой фазы) из метана на поверхности подложки размером $10 \text{ см} \times 10 \text{ см}$ в камере объёмом 3 л при температуре 1000 К, если исходное давление метана составляло 18 ммрт.ст. Плотность алмаза равна $3,52 \text{ г/см}^3$.

О т в е т. 295 нм.

6. Определите удельную поверхность графена (учтите, что он имеет две стороны). Строение графена — см. пример 5.

О т в е т. $2600 \text{ м}^2/\text{г}$.

Уровень 3

7. Гетерогенными катализаторами реакции синтеза аммиака служат железо и рутений. Катализатор ускоряет реакцию диссоциации азота.

1. Определите долю атомов на поверхности рутениевого катализатора, если он состоит из шариков радиусом $R = 10^{-6}$ м. Ионный радиус рутения $r = 0,72 \text{ \AA}$.

2. Определите долю атомов на поверхности железного катализатора, если он состоит из кубиков со стороной $L = 10^{-5}$ м. Ионный радиус железа $r = 0,53 \text{ \AA}$.

Ответы. 1. $4,3 \cdot 10^{-4}$. 2. $6,4 \cdot 10^{-5}$.

8 (МХО, 2006, Корея). При гетерогенном катализе реакция происходит на поверхности катализатора и её скорость зависит от площади поверхности. Рассчитайте число молей азота, адсорбированного 1 кг высокодисперсного железа, считая его состоящим из кубиков с ребром 1 мкм, способных адсорбировать всей поверхностью. Плотность железа равна $7,86 \text{ г/см}^3$, а площадь, занимаемая молекулой азота, — $0,16 \text{ нм}^2$.

Ответ. $7,92 \cdot 10^{-3}$ моль.

9 (МХО, 2002, Голландия). Миоглобин (Mb) — белок, который участвует в хранении кислорода. Молекула Mb имеет размеры $4,5 \text{ нм} \times 3,5 \text{ нм} \times 2,5 \text{ нм}$ (считается, что Mb вписывается в параллелепипед с такими размерами). Поскольку молекула имеет форму, близкую к эллиптической, она занимает примерно половину объёма параллелепипеда. Плотность белков равна примерно 1400 кг/м^3 . Оцените молярную массу Mb.

Ответ. $M = 16,6 \text{ кг/моль}$.

10 (МХО, 2006, тренировочные сборы). Гемоглобин (Hgb) локализуется в эритроцитах. В крови человека содержится 160 г Hgb на 1 л крови. На 1 мл крови приходится $5,0 \cdot 10^9$ эритроцитов. Хотя эритроциты имеют форму двояковогнутого диска, в расчётах будем рассматривать их как цилиндры высотой 1,8 мкм и диаметром 8,0 мкм.

1. Рассчитайте, какая масса Hgb содержится в одном эритроците.

2. Сколько молекул гемоглобина содержится в одном эритроците? (Молекулярная масса Hgb равна 64 500 Да.)

3. Каков объём одного эритроцита?

4. Если считать, что Hgb — сферический белок диаметром 6,7 нм, какую долю объёма эритроцита занимают все молекулы Hgb?

5. Отношение общего объёма Hgb к общему объёму эритроцитов не даёт точного представления об упаковке Hgb в эритроцитах. Более точную оценку можно сделать исходя из предположения, что Hgb в эритроците упакован в виде кубической решётки (ребро куба равно 6,7 нм). Рассчитайте общий объём решётки, занятой молекулами Hgb в одном эритроците, и объёмную долю Hgb в эритроците.

Отв е т ы. 1. $m(\text{Hgb}) = 3,2 \cdot 10^{-11}$ г. 2. $N(\text{Hgb}) = 3,0 \cdot 10^8$.

3. $V(\text{эр.}) = 90,5 \text{ мкм}^3 = 9,05 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3$. 4. $\chi(\text{Hgb}) = 0,52$.

5. $V(\text{Hgb}) = 9,02 \cdot 10^{-17} \text{ м}^3$, $\chi(\text{Hgb}) = 0,997$.

11 (МХО, 2004, Германия). Микроэмульсии. Сферические полимерные частицы размером от 10 до 200 нм можно синтезировать методом микроэмульсионной полимеризации. Микроэмульсия состоит из диспергированных в воде маленьких капелек масла, поверхность которых покрыта слоем ПАВ. В качестве масла можно использовать мономер. Процесс полимеризации мономера, происходящий в фазе масла, приводит к образованию маленьких частиц полимера внутри капелек. Размер капелек определяется соотношением ПАВ/масло.

Малые сферические частицы полистирола можно синтезировать, используя смесь стирола (винилбензола) и *n*-дивинилбензола (массовое отношение 10 : 1) в качестве мономера и це-

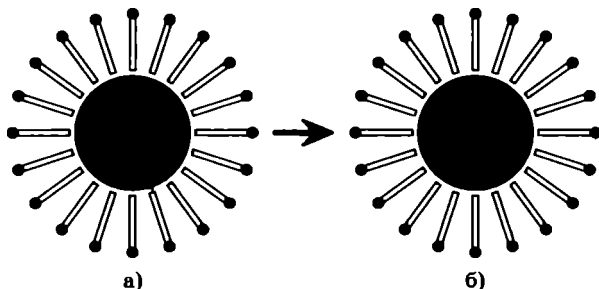


Рис. 1.6. а) Капелька микроэмульсии с жидким мономером внутри; б) микроэмульсия после полимеризации: частица полимера, покрытая ПАВ

тилтриметиламмонийбромид в качестве ПАВ. Для того чтобы радикальная полимеризация происходила внутри капелек, используют гидрофобный инициатор. Плотности мономера, полимера и ПАВ равны 1 г/см^3 , длина ПАВ $b = 2 \text{ нм}$. Считаем, что ПАВ представляет собой плотный слой на поверхности масла, причём углеводородные хвосты не проникают в фазу масла.

1. Рассчитайте, какое массовое отношение ПАВ/мономер необходимо для получения частиц полимера с размерами $d = 20 \text{ нм}$, $d = 40 \text{ нм}$ и $d = 120 \text{ нм}$ (d — диаметр частицы без ПАВ).

2. Рассчитайте общую плотность поверхности 1 г частиц полистирола (после удаления ПАВ) для трёх образцов.

О т в е т ы. 1. ПАВ/мономер = $0,73$; $0,33$; $0,10$.

2. $300 \text{ м}^2/\text{г}$; $150 \text{ м}^2/\text{г}$; $50 \text{ м}^2/\text{г}$.

§ 5. Элементы математического анализа

Название «математический анализ» происходит от старого названия «анализ бесконечно малых», которое подразумевало исследование функций с помощью бесконечно малых приращений. Главные объекты исследования в анализе — функции. Функции описывают очень многие химические явления, поэтому математический анализ — один из главных инструментов химиков, использующих математику в своей работе.

Основные понятия математического анализа — предел, непрерывность, производная и интеграл. Мы рассмотрим только два последних понятия, так как именно они наиболее широко используются в физической химии.

Производная. Производная — величина, которая характеризует скорость изменения функции. Если при изменении аргумента на Δx функция изменяется на $\Delta f = f(x + \Delta x) - f(x)$, то средняя скорость изменения функции на отрезке $[x, x + \Delta x]$ составит $\frac{\Delta f}{\Delta x}$. Там, где функция меняется быстро, эта скорость велика, где медленно — мала (рис. 1.7).

Если на графике функции соединить прямой линией две точки, соответствующие концам исследуемого отрезка $[x, x + \Delta x]$, и построить на её основе прямоугольный треугольник, то катетами будут приращение функции Δf и приращение аргу-

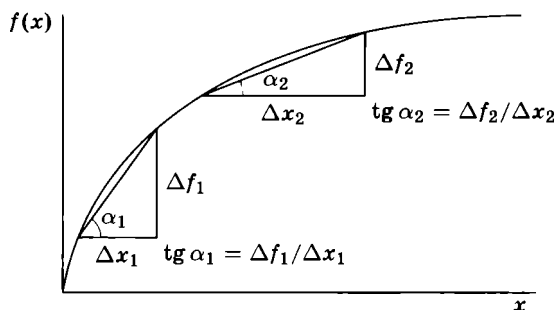


Рис. 1.7. Средняя скорость изменения функции на разных отрезках

мента Δx , а скорость изменения функции будет равна тангенсу угла при катете Δx .

При уменьшении длины отрезка Δx отношение $\frac{\Delta f}{\Delta x}$ изменяется и в пределе при $\Delta x \rightarrow 0$ стремится к некоторому значению, которое называют производной функции $f(x)$ в точке x и обозначают штрихом:

$$f'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x}.$$

Производную в физике и химии часто записывают по-другому: если конечные изменения обозначают буквой Δ , то бесконечно малые — буквой d :

$$f'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta f(x)}{\Delta x} = \frac{df}{dx}.$$

Далее мы будем параллельно использовать эти два обозначения. Операцию взятия производной называют дифференцированием функции.

Производной можно придать геометрический смысл: $f'(x) = \operatorname{tg} \alpha$, где α — угол наклона касательной к графику функции $f(x)$ в точке x к оси абсцисс.

Производная любой функции — это тоже функция: она может быть положительной, отрицательной или равной 0. Знание производной помогает исследовать поведение функций. Основную роль здесь играет знак производной (таблица 1.2).

Приращение аргумента dx всегда считают положительным, поэтому если $f'(x_0) < 0$, т. е. производная имеет отрица-

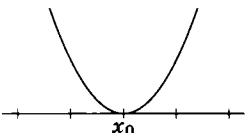
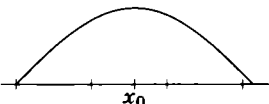
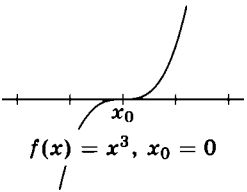
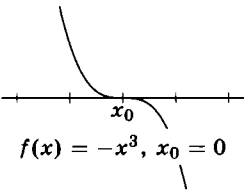
Таблица 1.2

Исследование функций с помощью знака производной

Знак $f'(x_0)$	Поведение функции в точке x_0
+	возрастает
-	убывает
0	имеет максимум, минимум или точку перегиба

Таблица 1.3

Свойства функции при нулевом значении производной $f'(x_0) = 0$

Поведение производной вблизи нулевого значения	Свойства функции в точке x_0	Пример
$\begin{array}{c} - & 0 & + \\ & \bullet & \\ & x_0 & \end{array}$	точка минимума	 $f(x) = x^2, x_0 = 0$
$\begin{array}{c} + & 0 & - \\ & \bullet & \\ & x_0 & \end{array}$	точка максимума	 $f(x) = \sin x, x_0 = \pi/2$
$\begin{array}{c} + & 0 & + \\ & \bullet & \\ & x_0 & \end{array}$ или $\begin{array}{c} - & 0 & - \\ & \bullet & \\ & x_0 & \end{array}$	точка перегиба	 $f(x) = x^3, x_0 = 0$ или  $f(x) = -x^3, x_0 = 0$

тельный знак, то $df < 0$ и функция в окрестности точки x_0 убывает. Аналогично если производная положительна, то функция в окрестности данной точки возрастает. Нулевому значению производной соответствуют максимум, минимум или точка перегиба функции. Для того чтобы понять, какой из этих случаев имеет место, надо исследовать знак производной слева и справа от данной точки (таблица 1.3).

1. В случае минимума функция сначала убывает, затем возрастает, т. е. производная меняет знак с отрицательного на положительный.

2. Вблизи точки максимума функция, наоборот, сначала возрастает, а потом убывает. Производная меняет знак с положительного на отрицательный.

3. При переходе через точку перегиба производная не меняет знак — она остаётся положительной или отрицательной, т. е. нулевое значение производной — это её минимум или максимум.

Из определения производной следует, что у постоянной функции производная везде равна 0:

$$\frac{d}{dx} \text{const} = 0, \quad (\text{const})' = 0.$$

Напомним производные некоторых других элементарных функций:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} x^n &= nx^{n-1}, & (x^n)' &= nx^{n-1}; \\ \frac{d}{dx} e^x &= e^x, & (e^x)' &= e^x; \\ \frac{d}{dx} \ln x &= \frac{1}{x}, & (\ln x)' &= \frac{1}{x}; \\ \frac{d}{dx} \sin x &= \cos x, & (\sin x)' &= \cos x; \\ \frac{d}{dx} \cos x &= -\sin x, & (\cos x)' &= -\sin x. \end{aligned}$$

Для расчёта производных в более сложных случаях используют следующие правила.

1. Производная суммы равна сумме производных:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} [f(x) + g(x)] &= \frac{d}{dx} f(x) + \frac{d}{dx} g(x), \\ [f(x) + g(x)]' &= f'(x) + g'(x). \end{aligned}$$

2. При умножении функции на некоторое число производную также умножают на это число (постоянную величину можно вынести за знак производной):

$$\frac{d}{dx}[af(x)] = a \frac{d}{dx}f(x), \quad [af(x)]' = af'(x).$$

3. Производную произведения находят следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx}[f(x) \cdot g(x)] &= f(x) \frac{d}{dx}g(x) + g(x) \frac{d}{dx}f(x), \\ [f(x) \cdot g(x)]' &= f(x)g'(x) + f'(x)g(x). \end{aligned}$$

4. Для расчёта производной сложной функции сначала дифференцируют саму функцию, а затем — аргумент:

$$\frac{d}{dx}[f(y(x))] = \frac{d}{dy}f(y) \cdot \frac{d}{dx}y(x), \quad [f(y(x))]' = f'(y) \cdot y'(x).$$

В качестве примера найдём производную отношения двух функций: $\frac{f(x)}{g(x)}$. Это отношение можно представить как произведение функций $f(x)$ и $\frac{1}{g(x)}$. Используем правило 3:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx}\left[f(x) \cdot \frac{1}{g(x)}\right] &= f(x) \frac{d}{dx}\left[\frac{1}{g(x)}\right] + \frac{1}{g(x)} \frac{d}{dx}f(x), \\ \left[f(x) \cdot \frac{1}{g(x)}\right]' &= f(x) \left[\frac{1}{g(x)}\right]' + \frac{f'(x)}{g(x)}. \end{aligned}$$

Найдём производную функции $\frac{1}{g(x)}$. Это сложная функция $\frac{1}{g}(x)$:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx}\left[\frac{1}{g(x)}\right] &= \frac{d}{dg}\left[\frac{1}{g}\right] \cdot \frac{d}{dx}g(x) = -\frac{\frac{d}{dg}g(x)}{[g(x)]^2}, \\ \left[\frac{1}{g(x)}\right]' &= \left[\frac{1}{g}\right]' \cdot g'(x) = -\frac{g'(x)}{[g(x)]^2}. \end{aligned}$$

Подставляя эту производную в полученное ранее выражение, находим производную частного:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx}\left[\frac{f(x)}{g(x)}\right] &= \frac{g(x) \frac{d}{dx}f(x) - f(x) \frac{d}{dx}g(x)}{[g(x)]^2}, \\ \left[\frac{f(x)}{g(x)}\right]' &= \frac{f'(x)g(x) - f(x)g'(x)}{[g(x)]^2}. \end{aligned}$$

Производные очень широко используются в прикладных химических расчётах. Производная концентрации по време-

ни — это скорость реакции, главное понятие химической кинетики. Основа математического аппарата химической термодинамики — производные функций нескольких переменных. Наконец, основное уравнение квантовой механики — уравнение Шрёдингера — содержит производные волновой функции по координатам.

Интеграл. С производной тесно связано понятие интеграла. Мы не будем рассматривать строгое определение, а только объясним, что это такое и как его можно рассчитать. В химии интегрирование используется в первую очередь для решения дифференциальных уравнений кинетики и термодинамики. Задача ставится таким образом: пусть известна производная некоторой функции, надо найти саму функцию. Решением этой задачи и служит интеграл.

Для расчёта интеграла от функции $f(x)$ надо найти такую функцию $F(x)$ (её называют первообразной), производная от которой равна $f(x)$: $F'(x) = f(x)$. Первообразная определена с точностью до постоянной величины, так как прибавление любого числа к функции не меняет её производной:

$$\frac{d}{dx}[F(x) + C] = \frac{d}{dx}F(x) = f(x), \quad [F(x) + C]' = F'(x) = f(x).$$

Неопределённый интеграл от функции $f(x)$ по переменной x — это множество всех первообразных:

$$\int f(x) dx = F(x) + C,$$

где C — постоянная интегрирования (любое число). Неопределённым он называется потому, что постоянная C может быть произвольной. Постоянную можно исключить, если известны какие-то дополнительные условия, например, если интеграл рассчитывается в двух точках (определённый интеграл).

Как следует из определения интеграла, интегрирование и дифференцирование — взаимно обратные операции: интеграл от производной функции равен самой функции (с точностью до постоянной):

$$\int \frac{dg(x)}{dx} dx = g(x) + C, \quad \int g'(x) dx = g(x) + C,$$

а производная неопределённого интеграла от функции также равна самой этой функции:

$$\frac{d}{dx} \left[\int f(x) dx \right] = f(x), \quad \left[\int f(x) dx \right]' = f(x).$$

Так же как и дифференцирование, интегрирование — линейная операция:

$$\int [af(x) + bg(x)] dx = a \int f(x) dx + b \int g(x) dx,$$

где a и b — константы.

Перечислим некоторые простейшие неопределённые интегралы:

$$\int x^n dx = \frac{x^{n+1}}{n+1} + C \quad (n \neq -1);$$

$$\int \frac{dx}{x+a} dx = \ln |x+a| + C;$$

$$\int e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a} + C;$$

$$\int \sin(ax) dx = -\frac{\cos(ax)}{a} + C;$$

$$\int \cos(ax) dx = \frac{\sin(ax)}{a} + C;$$

$$\int \ln x dx = x \ln x - x + C$$

(легко проверить, что производная правой части даёт подынтегральное выражение).

Определённым интегралом от функции $f(x)$ с пределами a и b называют разность значений первообразной функции в этих точках:

$$\int_a^b f(x) dx = F(b) - F(a).$$

В отличие от неопределённого интеграла, определённый интеграл — это не функция, а число (которое, правда, зависит от пределов интегрирования). В роли пределов может фигурировать бесконечность: $\pm\infty$.

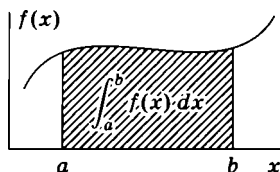


Рис. 1.8. Определённый интеграл равен площади под кривой

Определённый интеграл имеет простой геометрический смысл: он равен площади криволинейной трапеции, ограниченной осью x , кривой $f(x)$ ($f(x) \geq 0$) и прямыми $x = a$ и $x = b$ (рис. 1.8). Проще говоря, он равен площади под кривой $f(x)$ на отрезке $[a, b]$.

Свойства определённого интеграла

1. При перестановке пределов интегрирования интеграл меняет знак:

$$\int_a^b f(x) dx = - \int_b^a f(x) dx.$$

2. Расчёт определённого интеграла — линейная операция: интеграл от суммы равен сумме интегралов, а постоянный множитель можно выносить за знак интеграла:

$$\int_a^b [cf(x) + dg(x)] dx = c \int_a^b f(x) dx + d \int_a^b g(x) dx \quad (c, d = \text{const}).$$

3. Область интегрирования можно разбивать на несколько частей:

$$\int_a^b f(x) dx = \int_a^c f(x) dx + \int_c^b f(x) dx.$$

Перечислим некоторые наиболее распространённые в химии определённые интегралы (везде $a > 0$):

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx &= \sqrt{\frac{\pi}{a}}; & \int_0^{\infty} e^{-ax} dx &= \frac{1}{a}; \\ \int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx &= \frac{n!}{a^{n+1}} \quad (n \geq 0). \end{aligned}$$

Кроме решения кинетических уравнений, операцию интегрирования в химии используют для расчёта изменений термодинамических функций, например теплового эффекта при нагревании, и расчёта средних значений физических величин в квантовой химии.

Задачи для самостоятельного решения

1. Найдите производные следующих функций:

- а) $f(x) = x^3(2x + 1)$; ж) $f(x) = \sin(kx)$;
 б) $f(x) = \frac{1+x}{1-x}$; з) $f(x) = xe^{-x}$;
 в) $f(x) = x \sin x$; и) $f(x) = e^{-x^2}$;
 г) $f(x) = x \ln x$; к) $f(T) = a - \frac{b}{T}$ (a, b — константы);
 д) $f(x) = e^{ikx}$ ($i = \sqrt{-1}$); л) $f(T) = \ln(1 + e^{-1/T})$.
 е) $f(x) = 2^x$;

2. Найдите производные функций, приведённых в задаче 1 из § 3, и, используя их, определите точки максимумов и минимумов.

3. Найдите неопределённые интегралы (a, b — константы):

- а) $\int 2f'(x) dx$; в) $\int (a + bT) dT$; д) $\int \frac{a}{T^2} dT$.
 б) $\int f(x)f'(x) dx$; г) $\int \frac{a}{T} dT$;

4. Найдите определённые интегралы:

- а) $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$; б) $\int_0^1 \sin^2(\pi nx) dx$, $n \in \mathbb{N}$;
 в) $\int_0^{\infty} r^2 e^{-ar} dr$ ($a > 0$);
 г) $\int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2) dT$ (a, b, c — константы); д) $\int_{T_1}^{T_2} \frac{a}{T^2} dT$.

§ 6. Элементы комбинаторики

Комбинаторика, точнее комбинаторный анализ, — это раздел математики, в котором рассматриваются задачи, связанные с выбором элементов множества по некоторым правилам. В химии комбинаторика используется для оценки вероятности той или иной конфигурации частиц, подсчёта числа изомеров, определения числа микросостояний по формуле Больцмана. Мы рассмотрим только элементарные понятия этого раздела математики — перестановки, сочетания, размещения. Для этого нам надо познакомиться с факториалом и биномиальными коэффициентами.

Факториал. Факториалом числа n называют произведение всех натуральных чисел от 1 до n :

$$n! = 1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot n.$$

По определению считают, что $0! = 1$. Это следует также из свойства

$$n! = \frac{(n+1)!}{n+1}.$$

Для оценки факториалов очень больших чисел используют приближённую формулу (формулу Стирлинга)

$$\ln n! \approx n \ln n - n.$$

Точность этой формулы увеличивается с ростом n .

Биномиальные коэффициенты. Биномиальными коэффициентами называют коэффициенты перед степенями x в разложении бинома Ньютона $(1+x)^n$. Коэффициент C_n^k определяют следующим образом:

$$(1+x)^n = 1 + C_n^1 x + \dots + C_n^{n-1} x^{n-1} + x^n.$$

Иногда применяют и другое обозначение:

$$C_n^k \equiv \binom{n}{k}.$$

Общее выражение для биномиальных коэффициентов легко находится по индукции:

$$C_n^k = \frac{n!}{k!(n-k)!}.$$

Для них справедливы следующие тождества:

$$C_n^0 = C_n^n = 1, \quad C_n^k = C_n^{n-k},$$

$$C_{n-1}^{k-1} + C_{n-1}^k = C_n^k.$$

Биномиальные коэффициенты, расположенные построчно и выровненные по центру, составляют треугольник Паскаля:

$$\begin{array}{ccccccc}
 & & & & 1 & & & & \\
 & & & & & 1 & & 1 & \\
 & & & & & & 1 & & 2 & & 1 \\
 & & & & & & & 1 & & 3 & & 3 & & 1 \\
 & & & & & & & & 1 & & 4 & & 6 & & 4 & & 1 \\
 & & & & & & & & & 1 & & 5 & & 10 & & 10 & & 5 & & 1
 \end{array}$$

Каждое число в треугольнике равно сумме двух соседних к нему чисел, расположенных в предыдущей строке. Кроме этого, в нём скрыто много красивых математических тождеств. Например, сумма всех членов $(n + 1)$ -го горизонтального ряда равна 2^n :

$$\sum_{k=0}^n C_n^k = 2^n \quad (\text{докажите!}).$$

Перестановки. Рассмотрим такую задачу. Имеются три стула. Сколькими способами можно рассадить на них трёх человек?

Обозначим людей буквами A, B, C , а число способов — P_3 . Каждое расположение людей на стуле называется перестановкой. Всего для трёх человек возможно шесть перестановок:

ABC; ACB; BAC; BCA; CAB; CBA.

Таким образом, $P_3 = 6$. В общем случае число перестановок в множестве из n элементов равно $n!$:

$$P_n = n!.$$

Сочетания. Сочетанием из n элементов по k ($n \geq k$) называется группа, состоящая из k элементов, взятых в любом порядке. Например, из трёх элементов A, B, C можно составить следующие сочетания по два: AB; AC; BC, всего — 3 сочетания. Обратите внимание на то, что порядок расположения элементов здесь роли не играет: сочетание AB — это то же самое, что BA. Кроме того, каждый элемент входит в сочетание не больше одного раза, т. е. AA — это не сочетание.

Можно доказать, например по индукции, что число сочетаний из n по k равно биномиальному коэффициенту C_n^k .

Пример 1. Сколько существует различных галогенопроизводных метана вида CH_2XY , где X и Y — атомы галогенов?

Решение. Порядок расположения галогенов в этом случае роли не играет, так как у молекул этого вида нет изомеров. Число различных веществ даётся сочетанием из четырёх галогенов*) по двум положениям в молекуле, т. е. $C_4^2 = \frac{4!}{2!2!} = 6$. \square

Отв. 6 веществ.

*) Радиоактивный астат мы здесь не рассматриваем.

Размещения. Если в задаче о сочетаниях из n элементов по k фиксировать положение каждого элемента в группе, то получатся размещения. Размещение из n по k — это группа из k элементов, расположенных в определённом порядке. Например, из трёх элементов можно составить 6 размещений по два:

AB; BA; AC; CA; BC; CB.

Число размещений из n по k обозначают символом A_n^k . Нетрудно доказать, что

$$A_n^k = n(n-1) \dots (n-k+1) = \frac{n!}{(n-k)!}.$$

Заметим, что число размещений из n по k равно в $k!$ раз больше числа сочетаний: $A_n^k = k! C_n^k$. В самом деле, для каждого фиксированного сочетания из k элементов возможно ровно $k!$ перестановок, каждая из которых даёт новое размещение.

Пример 2. Сколько трипептидов, содержащих три различных аминокислотных остатка, можно составить из 20 аминокислот?

Решение. Пептиды — несимметричные молекулы, для них важен порядок расположения аминокислот. Поэтому число трипептидов равно числу размещений 20 аминокислот по трём позициям в трипептиде:

$$A_{20}^3 = \frac{20!}{(20-3)!} = 20 \cdot 19 \cdot 18 = 6840. \quad \square$$

Ответ. 6840 трипептидов.

Вероятность. Полученные выражения для числа перестановок, сочетаний и размещений используют для расчёта или оценки вероятности различных событий. В основе таких расчётов лежит постулат равных вероятностей: если имеется n равновероятных возможностей и интересующее нас событие наступит в m случаях, то вероятность p данного события равна $p = \frac{m}{n}$.

Пример 3. Шесть одинаковых молекул распределены по двум ячейкам. Какова вероятность того, что все 6 молекул окажутся в одной ячейке (всё равно какой)?

Решение. Пусть в первой ячейке оказалось k молекул из 6, а во второй — $(6-k)$, где $0 \leq k \leq 6$. Такое распределение можно реализовать числом способов, которое равно числу со-

четаний из 6 по k :

$$C_6^k = \frac{6!}{k!(6-k)!}.$$

Общее число всех возможных распределений шести молекул по двум ячейкам равно

$$n = \sum_{k=0}^6 C_6^k = 1 + 6 + 15 + 20 + 15 + 6 + 1 = 64$$

(см. свойства биномиальных коэффициентов). Этот же результат можно получить и по-другому. У каждой частицы есть две возможности: одна ячейка или другая. Частицы независимы друг от друга, поэтому общее число всех распределений для 6 частиц равно произведению числа распределений для каждой частицы: $n = 2^6 = 64$. Из этих 64 случаев условию задачи удовлетворяют только два: когда все шесть частиц находятся в одной ячейке или в другой. Таким образом, вероятность искомого разбиения: $p = \frac{2}{64} = \frac{1}{32}$. \square

Отв. $\frac{1}{32}$.

Примеры использования понятия «вероятность» в термодинамике для расчёта энтропии и информации приведены в начале § 2 гл. 3.

Задачи для самостоятельного решения

1. Напишите разложения $(1 + 2x)^4$, $(a + x)^6$.

2. Сколько тетрапептидов, в которых все аминокислотные остатки разные, может быть составлено из 4 аминокислот?

Отв. 24.

3. Сколько всего тетрапептидов может быть составлено из n аминокислот?

Отв. n^4 .

4. Водород и углерод имеют по два устойчивых изотопа: H и D, ^{12}C и ^{13}C . Сколько устойчивых изотопомеров метана CH_4 существует?

Отв. 10.

5. Водород имеет два устойчивых изотопа: H и D, а кислород — три: ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O . Сколько устойчивых изотопомеров пероксида водорода H_2O_2 существует?

Отв. 21.

6. Сколько разных молекулярных формул соответствует галогенпроизводным бензола вида

а) C_6H_5X ; б) C_6H_4XY ; в) C_6H_3XYZ ?

Ответы. а) 4; б) 6; в) 4.

7. Семь одинаковых молекул распределены по трём ячейкам. Какова вероятность того, что все молекулы окажутся в одной ячейке (всё равно какой)?

Ответ. $\frac{1}{729}$.

8. Какова вероятность того, что 8 одинаковых молекул будут распределены по двум ячейкам поровну?

Ответ. 0,27.

9. Молекула ДНК состоит из двух полинуклеотидных цепей. Каждый из нуклеотидов в ней содержит остаток одного из четырёх азотистых оснований: аденина, гуанина, тимина или цитозина. Какова вероятность того, что участок из 5 идущих подряд нуклеотидов в одной из цепей содержит остатки только тимина?

Ответ. $\frac{1}{1024}$.

10. Имеется участок ДНК, состоящий из 4 нуклеотидов. Какова вероятность того, что все 4 основания будут присутствовать в нём по одному разу?

Ответ. $\frac{24}{4^4} = \frac{3}{32}$.

11. Природный хлор состоит из двух изотопов: ^{35}Cl (75 ат. %) и ^{37}Cl (25 ат. %). Сколько существует природных молекул Cl_2 и каковы их мольные доли?

Ответ. $^{35}\text{Cl}_2$ — 56,25 %, $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ — 37,5 %, $^{37}\text{Cl}_2$ — 6,25 %.

12. Мольная доля ^{13}C в природном углероде равна 1,07 %. Чему равны мольные доли $^{12}\text{C}_{60}$ и $^{12}\text{C}_{58}^{13}\text{C}_2$ в равновесном природном фуллерене C_{60} ?

Ответ. 52,44 % и 10,86 %.

13. Природный состав водорода: $1,5576 \cdot 10^{-4} \text{ D}$, остальное — H. Природный состав кислорода: ^{16}O — 99,757 %, ^{17}O — 0,038 %, ^{18}O — 0,205 %. Какой изотополог воды самый распространённый после H_2^{16}O ? Сколько граммов этого изотополога содержится в 1 кг воды? А сколько микрограммов самой тяжёлой воды?

Ответы. H_2^{18}O . 2 г. 0,06 мкг D_2^{18}O .

14. Природное содержание D в водороде равно $1,5576 \cdot 10^{-4}$. Рассчитайте равновесные мольные доли H_2 , D_2 и HD в газообразном водороде при высокой температуре.

Ответ. 99,969 % H_2 ; 0,031 % HD; $2,4 \cdot 10^{-6}$ % D_2 .

§ 7. Средние значения

Окружающий нас мир состоит преимущественно не из чистых веществ, а из смесей — в качестве примеров можно привести воздух, морскую воду, кровь, сплавы, полимерные материалы. Как и чистые вещества, смеси обладают определёнными свойствами — массой, плотностью, теплоёмкостью, химическим составом и пр. Все эти свойства можно разделить на два класса: 1) *абсолютные*, или экстенсивные, — те, которые прямо пропорциональны количеству смеси (примеры — масса, объём, количество вещества), и 2) *относительные*, или интенсивные, — они не зависят от общего количества смеси, а определяются только соотношением компонентов по массе или по молям. Относительными являются все мольные (молярные) или удельные величины, например молярная масса, теплоёмкость, теплота сгорания, а также величины, характеризующие состав смеси, — массовая доля, мольная доля, молярная концентрация.

Многие (но не все!) абсолютные свойства смеси складываются из свойств отдельных компонентов, тогда как относительные величины можно определить как средние значения с учётом состава смеси.

Рассмотрим некоторое абсолютное свойство F и определим молярную величину, т. е. свойство одного моля:

$$F_m = \frac{F}{\nu},$$

где ν — количество вещества. Это определение применимо как к чистым веществам, так и к смесям. Найдём величину F_m для смеси, содержащей n компонентов:

$$F_m = \frac{F_1 + F_2 + \dots + F_n}{\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_n} = \frac{\sum_{i=1}^n F_i}{\sum_{i=1}^n \nu_i}.$$

Каждую индивидуальную величину F_i можно выразить через соответствующую молярную величину, подставив $F_i = \nu_i F_{i,m}$, получим

$$F_m = \frac{\sum_{i=1}^n \nu_i F_{i,m}}{\sum_{i=1}^n \nu_i}.$$

Это выражение можно представить в более компактной форме, используя *мольные доли* компонентов:

$$x_i = \frac{\nu_i}{\sum_{i=1}^n \nu_i}, \quad F_m = \sum_{i=1}^n x_i F_{i,m}. \quad (1.1)$$

Последнее выражение означает, что *молярное свойство смеси можно представить как среднее значение молярных свойств всех её компонентов с учётом их содержания в смеси*. Средние значения вида (1.1) называют *взвешенными*, а в качестве весов выступают мольные доли компонентов. Если все вещества содержатся в смеси в равных количествах (такую смесь называют эквимольарной), то среднее свойство равно среднему арифметическому. Например, для эквимольарной смеси двух веществ

$$F_m = \frac{1}{2} (F_{1,m} + F_{2,m}).$$

Если рассматривать удельные свойства смеси, то можно получить выражение, аналогичное (1.1), но весами в этом случае будут не мольные, а массовые доли. Удельные величины чаще используются физиками, а химики предпочитают величины молярные (мольные).

Характерным примером молярной величины служит *молярная масса*. Для смеси она определяется следующим образом:

$$M(\text{смеси}) = \frac{m(\text{смеси})}{\nu(\text{смеси})} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n \nu_i} = \frac{\sum_{i=1}^n \nu_i M_i}{\sum_{i=1}^n \nu_i} = \sum_{i=1}^n x_i M_i. \quad (1.2)$$

Например, сухой воздух содержит 78 % N_2 , 21 % O_2 и 1 % Ar по объёму. Для газов объёмные доли равны мольным долям

(следствие закона Авогадро), следовательно, молярная масса воздуха равна

$$M_{\text{возд}} = x_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2} + x_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} + x_{\text{Ar}} M_{\text{Ar}} = \\ = 0,78 \cdot 28 + 0,21 \cdot 32 + 0,01 \cdot 40 = 28,96 \approx 29 \text{ г/моль.}$$

Формулу (1.2) используют для расчёта атомных масс элементов с учётом их распространённости в земной коре. Значения атомных масс, приведённые в периодической таблице, получены с помощью этой формулы.

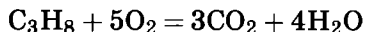
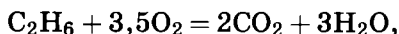
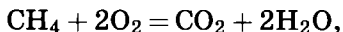
Интересно, что индексы в химических формулах тоже можно рассматривать как молярные величины. Например, формула H_2O означает, что в одном моле воды содержится 2 моль атомов водорода и 1 моль атомов кислорода. Таким образом, 2 и 1 — это молярные величины, обозначающие элементный состав одного моля воды. Используя эту идею, можно определить *среднюю формулу* смеси. Рассмотрим в качестве примера природный газ, содержащий 75 % метана, 15 % этана и 10 % пропана по объёму (или, что то же самое, по молям). Возьмём 1 моль газа и найдём общее число молей атомов углерода и водорода в нём:

$$\begin{aligned} \nu(\text{CH}_4) &= 0,75 \text{ моль,} & \nu(\text{C}_2\text{H}_6) &= 0,15 \text{ моль,} \\ \nu(\text{C}_3\text{H}_8) &= 0,1 \text{ моль;} \\ \nu(\text{C}) &= 0,75 \cdot 1 + 0,15 \cdot 2 + 0,1 \cdot 3 = 1,35 \text{ моль,} \\ \nu(\text{H}) &= 0,75 \cdot 4 + 0,15 \cdot 6 + 0,1 \cdot 8 = 4,7 \text{ моль.} \end{aligned}$$

Последние две строчки по форме совпадают с формулой (1.1) и тем самым отражают среднее число молей атомов углерода и водорода в моле смеси, или среднее число атомов в молекуле. Таким образом, химическая формула данного природного газа — $\text{C}_{1,35}\text{H}_{4,7}$. Это *средняя формула* смеси. Мы видим, что, в отличие от числа атомов в молекуле чистого вещества, среднее число атомов в молекуле смеси может быть нецелым. Разумеется, использовать среднюю формулу смеси имеет смысл только тогда, когда вещества в ней имеют схожий состав (бензин, нефть, природный газ).

Похожим образом можно ввести и *средние коэффициенты* в уравнении реакции. Сожжём, например, 1 моль указанного

выше природного газа. Запишем уравнения сгорания отдельных углеводородов:



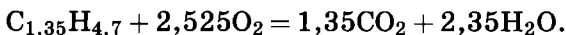
и рассчитаем общие количества кислорода, углекислого газа и воды при сгорании 0,75 моль CH_4 , 0,15 моль C_2H_6 и 0,1 моль C_3H_8 :

$$\nu(\text{O}_2) = 0,75 \cdot 2 + 0,15 \cdot 3,5 + 0,1 \cdot 5 = 2,525 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{CO}_2) = 0,75 \cdot 1 + 0,15 \cdot 2 + 0,1 \cdot 3 = 1,35 \text{ моль},$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 0,75 \cdot 2 + 0,15 \cdot 3 + 0,1 \cdot 4 = 2,35 \text{ моль}.$$

Эти количества рассчитаны по формулам типа (1.1) и по сути представляют собой средние коэффициенты в общем уравнении сгорания данной смеси, которое имеет вид



Это средневзвешенное уравнение сгорания углеводородов в природном газе конкретного состава. При другом соотношении компонентов коэффициенты в среднем уравнении будут другими. В этом отличие смесей от индивидуальных веществ: смеси имеют переменный состав и характеризуются переменными уравнениями, а индивидуальные вещества имеют постоянный состав и постоянные уравнения реакций.

Таким образом, молярную массу, химическую формулу и уравнения реакций можно определять не только для чистых веществ, но и для смесей, используя общую формулу (1.1).

Из формулы (1.1) и естественного ограничения на молярные доли, $0 < x_i < 1$, следуют общие свойства средних значений для смеси.

1. Среднее молярное свойство не может быть меньше минимального свойства и больше максимального свойства среди компонентов в смеси:

$$F_{\min} \leq F(\text{смеси}) \leq F_{\max}. \quad (1.3)$$

Например, при любом соотношении азота и кислорода средняя молярная масса смеси больше 28 г/моль и меньше 32 г/моль.

Частный случай этого неравенства: если какое-то свойство одинаково для всех веществ в смеси, то и свойство смеси будет таким же. Так, смесь азота и угарного газа в любом соотношении имеет среднюю молярную массу 28 г/моль.

2. Чем больше вещества в смеси, тем ближе молярное свойство смеси к свойству данного вещества. Например, молярная масса воздуха ближе к молярной массе азота, чем к молярным массам кислорода или аргона, так как азот — основной компонент воздуха.

Для смеси двух веществ последнее свойство средних значений хорошо иллюстрируется *правилом рычага*. Это правило позволяет определить мольные доли обоих компонентов по среднему свойству смеси. Запишем уравнение (1.1) для этого случая. Опустим для краткости индекс «м» и предположим для определённости, что $F_1 < F_2$. Имеем

$$F(\text{смеси}) = x_1 F_1 + x_2 F_2, \quad (1.4)$$

при этом

$$x_1 + x_2 = 1. \quad (1.5)$$

Из системы уравнений (1.4) и (1.5) найдём неизвестные мольные доли по известным F_1 , F_2 и $F(\text{смеси})$:

$$x_1 = \frac{F_2 - F(\text{смеси})}{F_2 - F_1}, \quad (1.6)$$

$$x_2 = \frac{F(\text{смеси}) - F_1}{F_2 - F_1}. \quad (1.7)$$

Эти формулы можно наглядно представить так: если на числовой оси взять отрезок $[F_1, F_2]$ и разделить его на два отрезка значением $F(\text{смеси})$, то мольная доля каждого вещества равна отношению противолежащего отрезка к длине полного отрезка (рис. 1.9). Это и есть правило рычага.

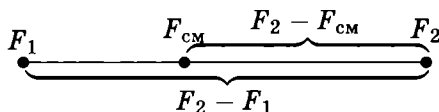


Рис. 1.9. Иллюстрация правила рычага

Зная среднее молярное свойство смеси двух веществ, можно найти не только их доли, но и молярное отношение. Из соотношений (1.6) и (1.7) следует, что

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{x_1}{x_2} = \frac{F_2 - F(\text{смеси})}{F(\text{смеси}) - F_1}. \quad (1.8)$$

Для этой формулы также можно сформулировать правило рычага: отношение количеств двух веществ в смеси равно отношению противолежащих отрезков, отсекаемых средним значением на отрезке $[F_1, F_2]$.

Обратим внимание на очевидный факт: молярная доля и молярное отношение — это родственные, но не тождественные величины. Зная одну, можно найти другую, и наоборот, например:

$$\frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{x_1}{1 - x_1}, \quad x_1 = \frac{\nu_1/\nu_2}{1 + \nu_1/\nu_2}.$$

Эти соотношения справедливы только для смесей из двух компонентов.

С другими свойствами и способами расчёта средних значений вы встретитесь в § 8 гл. 3.

Пример 1 («Начала химии», № 123). При каком молярном соотношении оксидов углерода получается смесь, которая в 2 раза тяжелее неона?

Решение. Найдём среднюю молярную массу смеси:

$$M(\text{смеси}) = D_{\text{Ne}}(\text{см}) \cdot M(\text{Ne}) = 2 \cdot 20 = 40 \text{ г/моль}.$$

Применим правило рычага в форме (1.8):

$$\frac{\nu_{\text{CO}}}{\nu_{\text{CO}_2}} = \frac{M_{\text{CO}_2} - M(\text{смеси})}{M(\text{смеси}) - M_{\text{CO}}} = \frac{44 - 40}{40 - 28} = \frac{1}{3}.$$

Молярная масса смеси ближе к молярной массе углекислого газа, чем угарного газа, поэтому очевидно, что первого в смеси значительно больше. \square

Ответ. 1 : 3.

Пример 2 («Начала химии», № 143). Какой из оксидов углерода находится в смеси с кислородом, если известно, что при нормальном атмосферном давлении и 50°C плотность смеси равна $1,129 \text{ г/л}$?

Решение. Найдём среднюю молярную массу смеси. Из уравнения идеального газа (уравнения Клапейрона—Менделе-

ева) следует, что

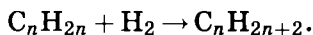
$$M(\text{смеси}) = \rho V_m = \rho \frac{RT}{P} = 1,129 \cdot \frac{8,314 \cdot 323}{101,3} = 29,9 \text{ г/моль.}$$

Кислород тяжелее смеси^{*)}, так как $M(\text{O}_2) = 32 \text{ г/моль} > M(\text{смеси})$, следовательно, второй газ легче смеси: $M < 29,9 \text{ г/моль}$. Из оксидов углерода таким свойством обладает только CO (28 г/моль). \square

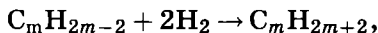
Отв.т. CO.

Пример 3 (Московская олимпиада, 2012). Один литр газобразной смеси двух непредельных углеводородов при полном гидрировании может присоединить 1,8 литра водорода. При сгорании одного литра исходной смеси образуется 2,2 литра углекислого газа. Определите качественный и количественный состав смеси. Все объёмы измерены при одинаковых условиях. Рассчитайте плотность исходной смеси по водороду.

Решение. Прежде всего применим закон Авогадро и от объёмных отношений перейдём к молярным: 1 моль смеси может присоединить 1,8 моль водорода. Следовательно, 1,8 — это средний коэффициент перед H_2 в реакциях присоединения водорода данными углеводородами. Из неравенства (1.3) можно сделать вывод, что один из коэффициентов меньше среднего, т. е. равен 1, тогда соответствующий углеводород — алкен:



Про второй углеводород пока ничего не известно. Предположим самое простое: пусть он присоединяет двойное количество водорода, т. е.



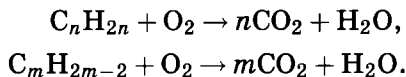
тогда из правила рычага (1.8) следует молярное соотношение для углеводородов:

$$\frac{\nu_{\text{C}_n\text{H}_{2n}}}{\nu_{\text{C}_m\text{H}_{2m-2}}} = \frac{2 - 1,8}{1,8 - 1} = \frac{1}{4}.$$

Обратимся к уравнениям сгорания, которые запишем в сокращённой форме, без коэффициентов у кислорода и воды (они

^{*)} Из предшествующей формулы очевидно, что для идеальных газов плотность прямо пропорциональна молярной массе.

просто не нужны):



По условию средний коэффициент перед CO_2 равен 2,2. Из неравенства (1.3) находим, что один из коэффициентов — n или m — меньше среднего, т. е. равен 2. Один из углеводородов содержит два атома углерода. Про второй углеводород неравенство (1.3) информации не даёт. Предположим самое простое: пусть число атомов углерода равно 3. Тогда из правила рычага (1.8) можно найти мольное соотношение (углеводороды обозначим C_2 и C_3):

$$\frac{\nu_{C_2}}{\nu_{C_3}} = \frac{3 - 2,2}{2,2 - 2} = \frac{4}{1}.$$

Сравнивая с предыдущим мольным отношением, полученным из реакций с водородом, находим, что два атома углеводорода содержат алкин C_mH_{2m-2} (его в 4 раза больше), а три атома углерода — алкен C_nH_{2n} .

Состав смеси: 4 части (0,8 л) ацетилена C_2H_2 , одна часть (0,2 л) пропена C_3H_6 . Плотность смеси по водороду равна

$$D_{H_2}(\text{см}) = \frac{1}{2}M(\text{смеси}) = \frac{1}{2}(0,8 \cdot 26 + 0,2 \cdot 42) = 14,6. \quad \square$$

О т в е т ы. 80 % C_2H_2 ; 20 % C_3H_6 .

Плотность по водороду — 14,6.

Пример 4. Плотность природного газа, состоящего из метана CH_4 , этана C_2H_6 , пропана C_3H_8 и бутана C_4H_{10} , равна 1,00 г/л при 280 К и нормальном атмосферном давлении. Определите содержание углерода в газе в % по массе.

Решение. Можно решить задачу стандартно — путём составления уравнения с четырьмя неизвестными, которые потом при расчёте массовой доли сократятся. А можно воспользоваться понятием «средней формулы». Все алканы характеризуются единой общей формулой C_nH_{2n+2} , следовательно, средняя формула смеси имеет такой же вид — C_xH_{2x+2} (x не обязательно целое).

Средняя молярная масса смеси составляет

$$M(\text{смеси}) = \rho V_m = \frac{\rho RT}{P} = \frac{1,00 \cdot 8,314 \cdot 280}{101,3} = 23 \text{ г/моль} = 14x + 2,$$

$x = 1,5$. Средняя формула — $C_{1,5}H_5$. Массовая доля углерода составляет $\omega(C) = 12 \cdot 1,5 / 23 = 0,783 = 78,3 \%$. \square

Ответ. 78,3 %.

Задачи для самостоятельного решения

Уровень 1

1. Смесь гелия с неизвестным газом имеет среднюю молярную массу 3 г/моль. Определите этот газ и найдите его объёмную долю в смеси.

Ответ. H_2 , 50 %.

2. Эквимольная смесь двух газообразных простых веществ немного легче метана. Установите формулы веществ.

Ответ. H_2 , N_2 .

3. В каком соотношении по массе надо смешать 5 %-й и 20 %-й растворы вещества, чтобы получить 10 %-й раствор?

Ответ. 2 : 1.

4. Смесь обычного водорода и тяжёлого водорода легче углекислого газа в 20 раз. Сколько молекул H_2 приходится на одну молекулу D_2 в такой смеси?

Ответ. 9.

5. Чему равна плотность по водороду газовой смеси, полученной при разложении нитрата меди (II)?

Ответ. 21,6.

6. Может ли смесь азота с кислородом иметь такую же плотность, как смесь азота с аммиаком при одних и тех же условиях? Если да, то какой может быть объёмная доля кислорода в первой смеси?

Ответ. Нет.

7. Смесь метана с этаном и смесь ацетилена с этиленом имеют при одинаковых условиях равную плотность. Вычислите область допустимых значений для объёмной доли метана в первой смеси.

Ответ. От 1/7 до 2/7.

8. В одной смеси метана и этана 20 % по объёму занимает более лёгкий газ, а в другой — более тяжёлый. Чему равна плотность более тяжёлой смеси по более лёгкой?

Ответ. 1,45.

9. Смесь газов, имеющую плотность 1,96 г/л при н.у., пропустили через раствор щёлочи, при этом объём смеси уменьшился в 4 раза, а плотность не изменилась. Установите возможный качественный и количественный состав исходной смеси.

Отв. 75 % CO_2 ; 25 % C_3H_8 .

10. Для полного сжигания 100 л смеси углеводородов потребовалось 190 л кислорода. Какой углеводород точно содержался в исходной смеси?

Отв. Метан.

11. Для полного сжигания одного объёма смеси непредельных углеводородов потребовалось 2,8 объёмов кислорода. Какой углеводород точно содержался в исходной смеси?

Отв. Ацетилен.

12. Смесь природных аминокислот общей массой 7,9 г способна присоединить 2,24 л хлороводорода (н.у.). Какая аминокислота наверняка присутствовала в смеси?

Отв. Глицин.

13 (МХО, 2001, Индия). Известны молярные объёмы воды в двух фазах при некоторых температуре и давлении на кривой «жидкость-пар»:

$$V_{\text{ж}} = 3,15 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}, \quad V_{\text{г}} = 15,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3/\text{моль}.$$

Рассчитайте объёмные доли жидкости и пара в сосуде объёмом 0,100 л, содержащем 1,00 моль воды.

Отв. 14,4 % жидкости, 85,6 % пара.

14. Уксусную кислоту массой 9,60 г поместили в сосуд объёмом 8,70 л и нагрели до температуры 230 °С. Давление паров при этом составило 46,1 кПа. Сколько молекул димера уксусной кислоты $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ приходится на одну молекулу мономера CH_3COOH в газовой фазе?

Отв. 2.

15 («Ломоносов», 2017). Для полной этерификации 25,6 г смеси двух одноосновных карбоновых кислот, являющихся ближайшими гомологами, потребовалось 18,4 г этанола. Определите формулы кислот и их мольные доли в смеси.

Отв. CH_3COOH ($\frac{5}{7}$) и $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ ($\frac{2}{7}$).

Уровень 2

16. При выдерживании фуллерена C_{60} в потоке газообразного фтора в течение четырёх часов было получено твёрдое вещество, которое по данным элементного анализа содержало 55,516 % фтора по массе, а в масс-спектре проявляло два пика, соответствующих молярным массам 1594,6 и 1632,6. Установите формулы соединений, содержащихся в полученной смеси, и определите их мольные доли. Считайте, что атомные массы следующие: $C - 12,01$, $F - 19,00$.

Ответ. $C_{60}F_{46}$ (1/3), $C_{60}F_{48}$ (2/3).

17. Смесь метана, этана и пропана имеет плотность по воздуху 1,0. Сколько литров кислорода потребуется для полного сжигания одного литра смеси?

Ответ. 3,39 л.

18. В сложном веществе массовая доля одного из элементов равна его мольной доле. Предложите формулы нескольких таких веществ и укажите, для какого элемента выполняется это свойство.

Ответ. Один из примеров — HPO_3 .

19. Смесь аммиака, силана и паров гидразина (N_2H_4) имеет плотность 0,749 г/л при температуре $150^\circ C$ и давлении 1 атм.

а) Вычислите массовую долю водорода в этой смеси.

б) В каких пределах может изменяться массовая доля азота в этой смеси?

Ответы. а) 13,8 %; б) от 21,5 % до 86,2 %.

20. Имеется смесь паров бензола и водорода, которая на 10 % легче неона. После пропускания смеси над нагретым до $300^\circ C$ катализатором образовался циклогексан, в результате чего плотность смеси стала больше плотности неона при тех же условиях. Рассчитайте область допустимых значений для выхода реакции.

Ответ. Выход больше 15,8 %.

Уровень 3

21 (ВсОШ, 2015, заключительный этап, тур по выбору). Природный газ, состоящий из четырёх низших алканов, имеет

плотность 0,940 г/л при нормальном атмосферном давлении и температуре 25 °С.

1. Какие из перечисленных ниже величин можно определить для этого газа однозначно? Рассчитайте эти величины:

- а) средняя молярная масса;
- б) плотность при нормальных условиях;
- в) плотность сжиженного газа;
- г) мольные доли алканов;
- д) массовая доля углерода в смеси;
- е) объём кислорода, необходимый для полного сжигания 1 л смеси;
- ж) теплота образования 1 моль смеси из графита и водорода;
- з) теплота сгорания 1 моль смеси.

Объясните кратко, почему нельзя найти остальные величины.

2. Определите минимально возможное и максимально возможное содержание метана в данном природном газе (в мольных процентах).

Справочные данные, которые могут понадобиться.
Теплота испарения графита:

$$Q_{\text{исп}} = -705 \text{ кДж/моль.}$$

Средние энергии связей:

$$E(\text{H}-\text{H}) = 436 \text{ кДж/моль, } E(\text{C}-\text{C}) = 334 \text{ кДж/моль,}$$

$$E(\text{C}-\text{H}) = 412 \text{ кДж/моль.}$$

Теплоты образования:

$$Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) = 394 \text{ кДж/моль, } Q_{\text{обр}}(\text{H}_2\text{O}) = 242 \text{ кДж/моль.}$$

О т в е т ы. 1. а) $M(\text{смеси}) = 23 \text{ г/моль}$; б) $\rho = 1,03 \text{ г/л}$;

- в) однозначно определить нельзя;
- г) однозначно определить нельзя;
- д) $\omega(\text{C}) = 78,3 \%$; е) $V(\text{O}_2) = 2,75 \text{ л}$;
- ж) $Q_{\text{обр}}(\text{смеси}) = 79,5 \text{ кДж/моль}$;
- з) $Q_{\text{сгор}}(\text{смеси}) = 1116,5 \text{ кДж/моль}$;

2. Содержание метана — от 50 до 83,3 мольных процентов.

22. Попробуйте придумать аналог «правила рычага» для смеси из трёх веществ. Возможно ли обобщение на смесь n веществ?

§ 8. Компьютерная математика в химии

Современная химия совершенно немыслима без компьютерных приложений. С помощью компьютеров химики проводят теоретические расчёты молекул, обрабатывают и анализируют экспериментальные данные (спектры молекул, кинетические кривые), оценивают вероятность протекания химических реакций. Полученная информация используется для создания баз данных по свойствам веществ и химических реакций.

Благодаря огромному количеству накопленной информации современная химия всё больше и больше приобретает «бумажный», точнее «экранный» характер. Сидя в кабинете, где нет ни одной колбы или пробирки, а список веществ ограничивается кофе, сахаром и, может быть, этанолом, химик по сети может получить полную информацию о любом веществе, его составе, спектрах, реакционной способности, термодинамических и кинетических данных, электронном строении и геометрии молекулы^{*)}.

Решения математических задач, возникающих в химии, бывают двух типов — точные и численные. Точные решения основаны на вычислениях, которые делаются без всяких приближений: такие решения называют аналитическими, а вычисления — символьными. Например, неопределённый интеграл $\int x^2 dx$ может быть точно выражен через элементарные функции:

$$\int x^2 dx = \frac{x^3}{3} + C$$

— это и есть аналитическое решение. Другой пример: уравнение $x^2 - 5 = 0$ имеет два точных решения: $x_{1,2} = \pm\sqrt{5}$. Если же мы хотим получить решение этого уравнения в виде десятичной дроби, то ответ будет численным и приближённым, например $x_{1,2} = \pm 2,2$ или $x_{1,2} = \pm 2,236068$, в зависимости от заданной точности.

^{*)} Всё это очень облегчает жизнь научных работников, однако наибольшую ценность имеет всё-таки собственный опыт. Компьютеры не могут передать нюансы, связанные с веществом, — такие как цвет, запах, летучесть и др., а именно из таких нюансов складывается «чувство вещества», которым отличаются хорошие химики-практики.

Уже существуют десятки мощных компьютерных программ, которые позволяют делать символьные вычисления. Среди наиболее популярных назовём три программы: Mathematica, MathCAD и Maple. Они умеют вычислять интегралы и находить производные, решать нелинейные уравнения, разлагать сложные выражения на множители и приводить подобные члены, а также многое-многое другое. Например, для расчёта определённого интеграла в задаче 4 а) из § 5 достаточно в программе Maple набрать

```
> int(exp(-x^2), x=-infinity..infinity);
```

Точный ответ будет получен моментально.

В случае, если точный ответ в виде числа или функции принципиально невозможен, с помощью этих программ можно найти приближённый ответ с любой заданной точностью. В них заложены алгоритмы численного анализа, которые позволяют решать системы нелинейных и дифференциальных уравнений, проводить операции с векторами и матрицами, рассчитывать интегралы, разлагать функции в ряд и строить графики неявно заданных функций. Разумеется, эти же операции можно осуществлять и посредством языков программирования, например Фортрана или C++. Однако в этих языках есть одно неудобство — они не любят очень большие или очень маленькие числа. Например, в Фортране при попытке работать с числами больше чем 10^{99} возникает программное переполнение. Лучшие математические программы свободны от этих ограничений: они могут оперировать с *любыми* числами, как бы велики или малы они ни были. Например, с помощью программы Mathematica можно легко найти число перестановок в множестве из 1000 элементов: $P_{1000} = 1000!$. Точный расчёт с помощью команды 1000! даёт число, содержащее 2568 цифр.

Приближённую оценку с тремя значащими цифрами можно получить, применяя функцию $N[1000!, 3]$. Программа вы даёт результат: $4,02 \cdot 10^{2567}$.

Аналогичные расчёты в программе Maple осуществляются командами

```
eval(1000!);
```

(точный расчёт)

или

`evalf[3](1000!);` (оценка с тремя значащими цифрами).

Таким образом, используя очень простые операторы и команды, с помощью математических программ можно осуществлять довольно сложные вычисления. В частности, можно решить все задачи из предшествовавших параграфов. Умение пользоваться хотя бы одной из программ символьных вычислений не менее важно для химиков, чем владение языками программирования.

Изложенный в этой главе материал имеет очень выборочный характер. Однако его оказывается вполне достаточно для решения очень многих прикладных химических задач. Более подробно с применениями математики в химии вы познакомитесь в вузе.

Задачи для самостоятельного решения

С помощью математических программ решите следующие задачи.

1. Разложите число $2^{200} - 1$ на множители.
2. Представьте число 2006 в двоичном виде.
3. Найдите наибольший биномиальный коэффициент в разложении $(1+x)^{1000}$: а) точно; б) с тремя значащими цифрами.
Ответ. б) $2,70 \cdot 10^{299}$.

4. Определите первую тысячу знаков в десятичном разложении чисел π и e .

5. Найдите три корня уравнения $x^3 - 2x - 2 = 0$.
6. Постройте график функции $\sin(e^x)$ на отрезке $0 \leq x \leq 4$.
7. Постройте поверхность функции двух переменных

$$z(x, y) = \cos(x + \sin(y))$$

над квадратом $0 \leq x \leq 4\pi$, $0 \leq y \leq 4\pi$.

8. Найдите неопределённый интеграл

$$\int \frac{dx}{x^4 - a^4} dx.$$

9. Рассчитайте определённый интеграл

$$\int_0^1 \sqrt{2 - x^2 - x^6} dx.$$

10. Изобразите:

- | | | |
|----------------|--------------|--------------|
| а) квадрат; | в) эллипс; | д) октаэдр; |
| б) окружность; | г) тетраэдр; | е) икосаэдр. |

Литература**К § 1**

Арнольд В.И. Экспериментальная математика. — М.: Фазис, 2005.

Пенроуз Р. Новый ум короля. — М.: УРСС, 2003. Гл. 3.

К § 3, 5

Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лукин В.В. Основы физической химии: В 2 т. — М.: Бином, 2021. Т. 2. Приложение IV.

Никольский С.М. Элементы математического анализа. — М.: Наука, 1981.

Шубин М.А. Математический анализ для решения физических задач. — М.: МЦНМО, 2003.

К § 4

Симметрия глазами химика. — М.: Мир, 1989.

К § 6

Никольский С.М. Элементы математического анализа. — М.: Наука, 1981.

Виленкин Н.Я., Виленкин А.Н., Виленкин П.А. Комбинаторика. — М.: МЦНМО, 2006.

К § 7

Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. Начала химии. 21-е изд. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2024.

К § 8

Джонсон К. Численные методы в химии. — М.: Мир, 1983.

Говорухин В.Н., Цибулин В.Г. Введение в Maple. Математический пакет для всех. — М.: Мир, 1997.

Гурский Д., Турбина Е. Mathcad для студентов и школьников. — СПб: Питер, 2005.

Тарасевич Ю.Ю. Использование пакетов Maple, Mathcad и LATEX 2 при решении математических задач и подготовке математических и естественно-научных тестов. — М.: Либроком, 2012.

Глава 2

Строение атомов и молекул

§ 1. Происхождение атомов и молекул

Как вы хорошо знаете, основные понятия химии — атом и молекула. Многие вещества состоят из молекул (вещества немолекулярного строения — из ионов или атомов), а молекулы состоят из атомов. Каждый вид атомов, характеризующийся определённым зарядом ядра, называют химическим элементом. К 2025 г. достоверно известны 118 элементов, из которых около 90 существуют в природе, а остальные получены с помощью искусственных ядерных реакций.

Все химические элементы имеют свою биографию: в процессе эволюции Вселенной они рождаются, живут и распадаются, превращаясь в другие элементы в результате ядерных реакций. Самые лёгкие из элементов — «долгожители», их возраст отличается от возраста Вселенной всего на несколько минут. Более тяжёлые элементы «моложе», они появились во Вселенной в результате слияния лёгких атомов.

Задача 1 (МХО, 2006, Корея). «Краткая история» жизни Вселенной. Согласно широко распространённой модели, Вселенная образовалась около 15 млрд лет назад в результате Большого взрыва и продолжает расширяться до сих пор. История Вселенной может быть представлена как серия процессов слияния простых частиц в более сложные по мере понижения температуры. Жизнь можно рассматривать как особое явление, происходящее на Земле при умеренной температуре.

Лёгкие элементы, в основном водород и гелий, образовались в первые минуты после Большого взрыва, когда молодая Вселенная быстро расширялась и, следовательно, быстро охлаждалась. Звёзды — особые объекты во Вселенной, так как при их формировании температура не падает, а повышается. Тяжёлые химические элементы, необходимые для жизни, об-

разуются в недрах звёзд при температурах в десятки миллионов градусов.

Температуру расширяющейся Вселенной T можно оценить по формуле

$$T = \frac{10^{10}}{t^{1/2}},$$

где t — время (возраст Вселенной) в секундах.

1. Оцените температуру Вселенной через 1 секунду после Большого взрыва, когда Вселенная была ещё слишком горяча для того, чтобы протоны и нейтроны могли объединиться в ядра гелия.

2. Оцените температуру Вселенной через 3 мин, когда термоядерный синтез гелия был почти завершён.

3. Оцените возраст Вселенной, когда температура снизилась примерно до 3000 К и началось образование первых атомов водорода и гелия из ядер и электронов.

4. Первые стабильные молекулы появились, когда Вселенная охладилась до 1000 К — температуры, при которой не происходит разрыв химических связей. Оцените возраст Вселенной в это время.

5. Оцените среднюю температуру Вселенной через 300 миллионов лет после Большого взрыва, когда появились первые звёзды и галактики.

6. Оцените среднюю температуру Вселенной в наше время и сравните её с температурой микроволнового реликтового излучения (3 К).

7. Расположите ключевые процессы в логическом порядке, учитывая, что 99 % атомов во Вселенной — это атомы водорода и гелия:

(а) $\rightarrow () \rightarrow () \rightarrow () \rightarrow () \rightarrow () \rightarrow () \rightarrow () \rightarrow ()$;

(а) кварки \rightarrow протоны, нейтроны;

(б) 10^{14} клеток \rightarrow человек;

(в) H, C, N, O \rightarrow H₂, CO, CH₄, NH₃, H₂O (в межзвёздном пространстве);

(г) протоны, ядра гелия + электроны \rightarrow нейтральные атомы H и He;

(д) белки, нуклеиновые кислоты, биологические мембраны \rightarrow клетки;

- (е) протоны, нейтроны → ядра гелия;
- (ж) H_2 , He, CH_4 , NH_3 , H_2O , космическая пыль → Солнечная система;
- (з) атомы H и He → звёзды и галактики;
- (и) протоны, ядра гелия (лёгкие элементы) → тяжёлые элементы: C, N, O, P, S, Fe, U; взрыв сверхновой;
- (к) H_2 , CH_4 , NH_3 , H_2O и др. → аминокислоты, сахара, азотистые основания, фосфолипиды на Земле.

Ответы. 1. 10^{10} К. 2. $7 \cdot 10^8$ К. 3. 300 000 лет.

4. 3 млн лет. 5. 100 К. 6. 10 К.

7. (а) → (е) → (г) → (з) → (и) → (в) → (ж) → (к) → (д) → (б).

Первые химические реакции в истории Вселенной происходили в глубоком космосе с участием лёгких элементов. Вероятность таких процессов можно оценить с помощью теории столкновений.

Задача 2 (МХО, 2006, Корея). Водород в открытом космосе. Водород — самый распространённый элемент во Вселенной: 75 % массы Вселенной приходится на водород, остальное — на гелий, с очень небольшой долей других элементов. Однако водород — это не только самый распространённый элемент, но и исходное вещество для термоядерного синтеза всех остальных элементов.

Водород составляет основу многих звёзд, и, следовательно, Млечный путь, содержащий более 100 миллиардов звёзд, чрезвычайно богат водородом. Среднее расстояние между звёздами — несколько световых лет. Межзвёздное пространство также в основном заполнено водородом. Всего во Вселенной насчитывается около 10^{11} миллиардов галактик, находящихся на большом расстоянии друг от друга. Например, расстояние между Млечным путём и его ближайшим соседом, туманностью Андромеды, составляет 2 миллиона световых лет. Основной компонент межгалактического пространства также водород, хотя плотность вещества очень мала даже по сравнению с межзвёздной: она составляет 1 атом/ м^3 при температуре 2,7 К.

1. Рассчитайте среднюю скорость $\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ атома водорода в межгалактическом пространстве.

2. Рассчитайте объём цилиндра столкновения атома водорода за 1 секунду, равный произведению сечения столкновений πd^2 на скорость атома, где d — диаметр атома водорода ($1 \cdot 10^{-8}$ см). Частицы, центры которых попадут внутрь цилиндра, столкнутся с атомом водорода.

3. Рассчитайте число столкновений в секунду для атома водорода, умножив объём цилиндра на плотность числа частиц. Сколько лет пройдёт, пока атом водорода встретит другой атом в межгалактическом пространстве?

4. Рассчитайте среднюю длину свободного пробега λ атома водорода в межгалактическом пространстве; λ — средняя длина пути частицы между столкновениями.

В межзвёздном пространстве средняя плотность вещества составляет 1 атом/см³, а средняя температура — около 40 К.

5. Рассчитайте среднюю скорость атома водорода в межзвёздном пространстве.

6. Рассчитайте длину свободного пробега λ атома водорода в межзвёздном пространстве.

7. Какой вывод о вероятности химической реакции в космосе можно сделать на основании этих данных?

Ответы. 1. 240 м/с. 2. $7,5 \cdot 10^{-18}$ м³/с.

3. $7,5 \cdot 10^{-18}$ с⁻¹; 4,2 млрд лет. 4. $3,1 \cdot 10^{19}$ м = 3300 св. лет.

5. 920 м/с. 6. $3,2 \cdot 10^{13}$ м = 1,2 св. сут.

Звёзды — это гигантские «фабрики» химических элементов. Ближайшая к нам звезда — Солнце — довольно маленькая по космическим меркам, её температуры хватает только на термоядерный синтез гелия из водорода. Именно эта реакция и служит источником энергии Солнца, благодаря ей появилась и жизнь на Земле.

Задача 3 (МХО, 2006, Корея). Уравнение идеального газа и ядро Солнца. Ядро Солнца на 36 % по массе состоит из водорода (¹H) и на 64 % из гелия (⁴He). В ядре Солнца при высоких температуре и давлении атомы теряют электроны, что позволяет ядрам сближаться на расстояния, меньшие радиуса атома. Такое ионизированное состояние называют плазмой. В ядре Солнца плотность вещества равна 158 г/см³, а давление равно $2,5 \cdot 10^{11}$ атм.

1. Рассчитайте общее число молей протонов, ядер гелия и электронов в 1 см^3 солнечного ядра.

2. Рассчитайте долю пространства, занятого частицами вещества:

а) в газообразном водороде при 300 К и 1 атм.;

б) в жидком водороде;

в) в плазме ядра Солнца.

Плотность жидкого водорода равна $0,09 \text{ г/см}^3$. Радиус ядра с массовым числом A можно оценить по формуле

$$r = 1,4 \cdot 10^{-13} \cdot A^{1/3} \text{ см.}$$

Считайте, что объём молекулы водорода в два раза превышает объём атома, который является сферой радиусом $0,53 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ (боровский радиус).

3. Используя уравнение идеального газа, оцените температуру в ядре Солнца и сравните с температурой, необходимой для термоядерного синтеза гелия из водорода ($1,5 \cdot 10^7 \text{ К}$).

Ответы. 1. 189 моль/см^3 .

2. а) $0,003 \%$; б) 3% ; в) $1 \cdot 10^{-10} \%$. 3. $1,6 \cdot 10^7 \text{ К}$.

§ 2. Строение ядер атомов. Ядерные реакции

Напомним коротко элементарные сведения о строении атомных ядер. Ядро — положительно заряженная центральная часть атома, в которой сосредоточена основная часть его массы. Радиус ядра примерно равен 10^{-13} см . Ядро состоит из элементарных частиц двух типов: *протонов* (их число обозначается Z) и *нейтронов* (их число обозначается N). Общее число протонов и нейтронов в ядре называют массовым числом A :

$$A = Z + N.$$

Заряд ядра равен числу протонов Z и совпадает с атомным (порядковым) номером элемента в периодической таблице (закон Г. Мозли, 1913 г.).

Различные виды атомов имеют общее название — *нуклиды*. В обозначении нуклидов порядковый номер элемента пишут слева внизу от символа нуклида, а массовое число ядра — слева сверху: ${}^A_Z\text{X}$ (например, ${}^{16}_8\text{O}$). Нуклиды с одинаковым

Таблица 2.1

Свойства элементарных частиц, образующих атом

Частица	Обозначение	Открытие	Заряд		Масса	
			в Кл	в усл. ед.	в г	в а.е.м.
Электрон	e^-	Дж. Дж. Томсон, 1897	$-1,6 \cdot 10^{-19}$	-1	$9,11 \cdot 10^{-28}$	0,00055
Протон	p	Э. Резерфорд, 1920	$+1,6 \cdot 10^{-19}$	+1	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00728
Нейтрон	n	Дж. Чедвик, 1932	0	0	$1,67 \cdot 10^{-24}$	1,00866

числом Z , но различными A и N называют изотопами. Химические свойства изотопов идентичны, некоторые физические свойства незначительно различаются.

Масса ядра всегда меньше суммы масс протонов и нейтронов, его образующих. Разницу между этими величинами называют *дефектом массы*:

$$\Delta m = Z \cdot m(p) + N \cdot m(n) - m(\text{ядра}).$$

При образовании ядра из протонов и нейтронов часть массы превращается в энергию, которую называют *энергией связи ядра*. Эта энергия связана с дефектом массы соотношением Эйнштейна

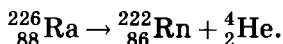
$$E = \Delta m \cdot c^2,$$

где $c = 3 \cdot 10^8$ м/с — скорость света.

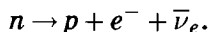
В обычных химических реакциях ядра атомов не изменяются. Превращения одних ядер в другие называют ядерными реакциями. Эти реакции бывают двух типов: самопроизвольные (радиоактивный распад) и несамопроизвольные (искусственные).

Неустойчивых радиоактивных нуклидов к 2025 году известно более 3000 (80 % из них — короткоживущие, с периодом полураспада меньше 1 ч). Существует несколько видов радиоактивного распада, из которых простейшие — α - и β -. При α -распаде ядро испускает α -частицу (ядро атома гелия

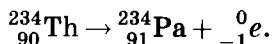
^4He), массовое число уменьшается на 4, а заряд ядра — на 2, например,



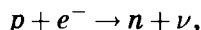
В результате β -распада нейтрон в ядре превращается в протон, ядро испускает электрон (β -частицу) и антинейтрино:



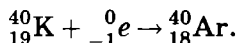
При β -распаде массовое число изотопа не изменяется, а заряд ядра увеличивается на 1, например,



Реакцией, противоположной β -распаду, является электронный захват, или β -захват. Ядро атома захватывает электрон с одного из внутренних электронных уровней, при этом протон превращается в нейтрон:

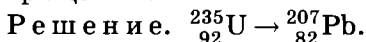


а заряд ядра уменьшается на единицу, например,



Электронный захват обычно сопровождается испусканием рентгеновского излучения, которое происходит при переходе одного из внешних электронов на освободившуюся вакансию во внутренней оболочке.

Пример 1 (МГУ, 2004). В результате серии последовательных радиоактивных распадов уран-235 превращается в свинец-207. Сколько α - и β -распадов включает эта серия ядерных превращений?



Пусть x — количество α -распадов, а y — количество β -распадов в данной серии. Массовое число меняется только за счёт α -распадов:

$$235 - 4x = 207; \quad x = 7.$$

Заряд ядра меняется как за счёт α -, так и за счёт β -распадов:

$$92 - 2x + y = 82; \quad y = 4. \quad \square$$

Ответ. 7 α -распадов; 4 β -распада.

Скорости распада радиоактивных ядер сильно различаются у разных изотопов и не зависят от внешних условий, таких,

например, как температура. Все реакции радиоактивного распада имеют первый порядок: это означает, что скорость прямо пропорциональна массе распадающегося вещества. Для таких реакций зависимость массы вещества от времени $m(t)$ имеет вид (рис. 2.1)

$$m(t) = m(0)e^{-kt},$$

где $m(0)$ — масса в начальный момент времени, $e = 2,72$ — основание натуральных логарифмов, k — постоянная распада, которая характеризует его скорость: чем больше k , тем быстрее распадается вещество (рис. 2.1).

В реакциях радиоактивного распада за равные промежутки времени разлагаются равные доли вещества. Время, за которое самопроизвольно распадается половина от исходного количества, называют периодом полураспада $T_{1/2}$ (рис. 2.2). Он связан с постоянной k соотношением

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

С помощью периода полураспада зависимость массы радиоактивного вещества от времени можно представить в виде

$$m(t) = m(0)\left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T_{1/2}}}.$$

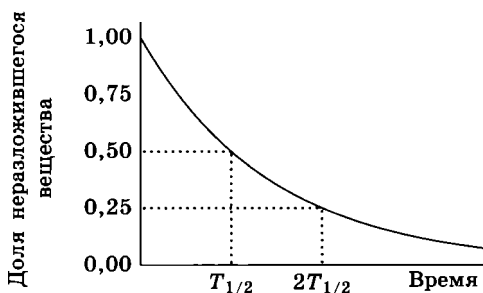


Рис. 2.2. Зависимость массы радиоактивного вещества от времени. За время $T_{1/2}$ распадается половина от исходного количества вещества, за время $2T_{1/2}$ — три четверти (половина + половина от оставшейся половины) и т. д.

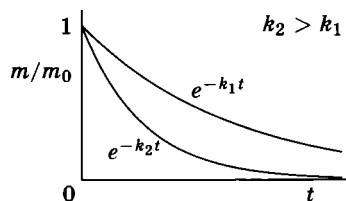


Рис. 2.1. Кривые радиоактивного распада двух нуклидов

Зная массу распадающегося вещества $m(t)$ и начальную массу $m(0)$, по этому уравнению можно найти время t , прошедшее с начала распада. Для этого необходимо взять натуральный логарифм от обеих частей уравнения:

$$\ln m(t) = \ln m(0) + \frac{t}{T_{1/2}} \ln \frac{1}{2}, \quad t = T_{1/2} \frac{\ln \frac{m(0)}{m(t)}}{\ln 2}.$$

Пример 2. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{137}Cs , который попал в атмосферу в результате Чернобыльской аварии, — 29,7 лет. Через какое время количество этого изотопа составит менее 1 % от исходного?

Решение. Необходимо найти время, за которое масса радиоактивного цезия уменьшится в 100 раз:

$$\frac{m(0)}{m(t)} = 100.$$

Подставляя это значение в последнее уравнение, находим

$$t = T_{1/2} \frac{\ln 100}{\ln 2} = 29,7 \cdot 6,64 = 197 \text{ лет.} \quad \square$$

Ответ. 197 лет.

Период полураспада любого неустойчивого нуклида остаётся постоянным в процессе распада — он не зависит ни от массы, ни от температуры. Период полураспада зависит только от природы ядра атома: для разных нуклидов он может изменяться от 10^{-10} с до 10^{19} лет (^{209}Bi). Так, для урана-238 период полураспада составляет $4,5 \cdot 10^9$ лет, этот изотоп распадается медленно. Для радия-226 полураспада составляет 1600 лет, поэтому активность радия больше, чем урана. Чем меньше $T_{1/2}$, тем быстрее протекает радиоактивный распад.

Интересно, что на период полураспада нельзя повлиять с помощью химических реакций, так как последние затрагивают лишь внешний электронный уровень атома и не изменяют свойства ядра. Так, например, период полураспада урана один и тот же и в простом веществе, и в любых соединениях урана — оксидах, фторидах, солях.

Пример 3. Природный уран представляет собой смесь изотопов ^{238}U (99,3 %, $T_{1/2} = 4,47 \cdot 10^9$ лет) и ^{235}U (0,7 %, $T_{1/2} = 7,04 \cdot 10^8$ лет). Считая, что при первичном нуклеосинтезе число атомов обоих изотопов урана было одинаковым

($^{235}\text{U} : ^{238}\text{U} = 1 : 1$), оцените возраст Земли, т. е. время, прошедшее после нуклеосинтеза.

Решение. Пусть t — возраст Земли, m_0 — исходная масса обоих изотопов урана. Обозначим уран-238 цифрой 1, уран-235 — цифрой 2 и запишем уравнения радиоактивного распада:

$$m_1(t) = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{t/T_1}, \quad m_2(t) = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{t/T_2}.$$

Найдём современное отношение масс изотопов:

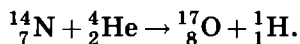
$$\frac{m_1(t)}{m_2(t)} = \frac{993}{7} = \left(\frac{1}{2}\right)^{t/T_1 - t/T_2}.$$

Возьмём натуральный логарифм от обеих частей этого равенства:

$$\begin{aligned} \ln \frac{993}{7} &= \ln 2 \cdot \left(\frac{t}{T_2} - \frac{t}{T_1} \right), \\ t &= \frac{\ln \frac{993}{7} \cdot T_1 \cdot T_2}{\ln 2 \cdot (T_1 - T_2)} = \frac{\ln \frac{993}{7} \cdot 4,47 \cdot 10^9 \cdot 7,04 \cdot 10^8}{\ln 2 \cdot (4,47 \cdot 10^9 - 7,04 \cdot 10^8)} = \\ &= 5,97 \cdot 10^9 \approx 6 \text{ млрд лет.} \quad \square \end{aligned}$$

Ответ. 6 млрд лет.

Превращения ядер могут происходить не только самопроизвольно, но и при их бомбардировке другими ядрами или элементарными частицами. Первая искусственная ядерная реакция была осуществлена Э. Резерфордом в 1919 г. при бомбардировке ядер азота α -частицами:



В любых ядерных реакциях сумма массовых чисел (сумма индексов слева вверху) реагентов и продуктов всегда одинакова. То же самое относится и к зарядам ядер (индексы слева внизу, которые часто не указывают).

С помощью ядерных реакций были синтезированы неизвестные ранее элементы: технеций, франций, астат, а также все элементы с порядковыми номерами выше 93.

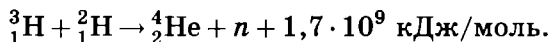
Выделяют два основных типа ядерных реакций: деление и синтез. При делении тяжёлые ядра расщепляются на более лёгкие под действием нейтронов. Например, при облучении

медленными нейтронами ядра урана-235 распадаются на ядра криптона и бария:



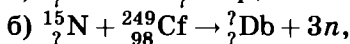
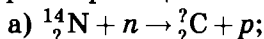
При этом выделяются несколько нейтронов, которые, в свою очередь, вызывают деление других ядер и т. д. В результате число нейтронов после каждого акта деления увеличивается в несколько раз и начинается цепная реакция, которая приводит к выделению большого количества энергии. На реакциях деления ядер работают все атомные электростанции.

Ядерный синтез — реакция слияния лёгких ядер в более тяжёлые, сопровождающаяся выделением огромного количества энергии, например,



Ядерный синтез — основной источник энергии Солнца и других звёзд.

Пример 4. Составьте полные уравнения искусственных ядерных реакций:

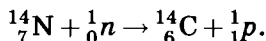


заменив знаки вопроса необходимыми числами.

Решение. В уравнениях ядерных реакций сумма массовых чисел (верхних индексов) и сумма зарядов (нижних индексов) одинакова в левой и правой частях.

а) Массовое число нейтрона — 1 (${}_0^1n$), протона — 1 (${}_1^1p$), азота — 14, углерода — x : $14 + 1 = x + 1$, $x = 14$. В реакции образуется изотоп углерода ${}_6^{14}\text{C}$.

Элемент азот имеет порядковый номер 7 и заряд ядра +7, элемент углерод — порядковый номер 6 и заряд ядра +6. Сумма зарядов в ядерной реакции сохраняется: $7 + 0 = 6 + 1$. Полное уравнение ядерной реакции имеет вид

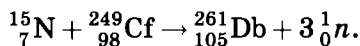


б) Массовое число азота — 15, калифорния — 249, нейтрона — 1, дубния — y :

$$15 + 249 = y + 3 \cdot 1,$$

$y = 261$. В реакции образуется изотоп дубния ${}_{105}^{261}\text{Db}$.

Элемент азот имеет порядковый номер 7 и заряд ядра +7, элемент дубний — порядковый номер 105 и заряд ядра +105. Сумма зарядов в ядерной реакции сохраняется: $7 + 98 = 105 + 3 \cdot 0$. Полное уравнение ядерной реакции имеет вид



С помощью этой реакции впервые были получены ядра 105-го элемента, позднее названного в честь подмосковного города Дубна, где находится Институт ядерных исследований. \square

Пример 5. Ядерный заряд, хранящийся в боевой ракете, содержит два куска ${}^{239}\text{Pu}$ массой 8,0 и 7,5 кг. Период полураспада этого нуклида — 24 100 лет, критическая масса — 11 кг.

1. Какое время должно пройти, чтобы запуск ракеты не привёл к ядерному взрыву?

2. Плутоний-239 накапливают в ядерных реакторах при длительном облучении нейтронами природного урана, содержащего в основном нуклид ${}^{238}\text{U}$. Напишите уравнения происходящих при этом ядерных реакций.

Решение. 1. Для того чтобы при запуске ракеты не произошёл ядерный взрыв, суммарная масса кусков плутония-239 должна быть меньше критической массы. Зависимость массы плутония-239 от времени даётся уравнением радиоактивного распада:

$$m(t) = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T_{1/2}}},$$

где $m(t) = 11$ кг, $m_0 = 15,5$ кг, $T_{1/2} = 24\,100$ лет, t — искомое время. Это уравнение легко решить без логарифмирования, если заметить, что

$$\frac{15,5}{11} \approx 1,41 \approx \sqrt{2},$$

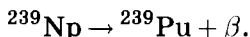
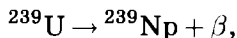
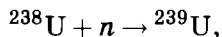
откуда

$$t = 0,5 T_{1/2} = 12\,000 \text{ лет.}$$

Разумеется, в этом решении мы не учитываем чисто технологические проблемы, связанные с хранением ядерных зарядов.

2. При облучении нейтронами уран-238 превращается в уран-239, который подвергается β -распаду с образованием

нептуния, а затем плутония:



□

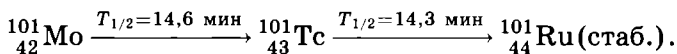
Пример 6 (МХО, 2001, Индия). Индийский минерал. Минерал монацит, который в больших количествах входит в состав пляжного песка в индийском штате Керала, богат торием. Типичный образец монацита содержит около 9 % ThO_2 и 0,35 % U_3O_8 . Изотопы свинца ^{208}Pb и ^{206}Pb — стабильные конечные продукты серий радиоактивного распада, которые начинаются с ^{232}Th и ^{238}U соответственно. Весь свинец (Pb), входящий в состав монацита, имеет радиогенную природу.

Соотношение атомов изотопов $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ в образце монацита, измеренное масс-спектрометрически, равно 0,104. Периоды полураспада ^{232}Th и ^{238}U равны $1,41 \cdot 10^{10}$ лет и $4,47 \cdot 10^9$ лет соответственно. Считайте, что всё время с момента образования минерала атомы ^{208}Pb , ^{206}Pb , ^{232}Th и ^{238}U не выделялись из образца монацита.

1. Рассчитайте возраст образца монацита (с момента его образования).

2. Рассчитайте соотношение атомов изотопов $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ в образце монацита.

3. Торий-232 — важный материал для ядерной энергетики. При облучении тепловыми нейтронами каждый атом тория поглощает один нейтрон, и затем образующийся изотоп через последовательность β^- -распадов превращается в ^{233}U . Напишите уравнения ядерных реакций, протекающих при превращении ^{232}Th в ^{233}U . При ядерном делении ^{233}U образуется сложная смесь радиоактивных продуктов. Один из продуктов — ^{101}Mo — претерпевает радиоактивный распад в соответствии со следующей схемой:



4. Свежеприготовленный радиохимически чистый образец ^{101}Mo содержит 50 000 атомов ^{101}Mo в начальный момент времени. Сколько атомов изотопов ^{101}Mo , ^{101}Tc , ^{101}Ru будет находиться в данном образце через 14,6 мин?

Решение.

1. Пусть N_0 — исходное число атомов тория-232, N — их число в настоящий момент, тогда образовалось $N_0 - N$ атомов свинца-208:

$$N = N_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T_{1/2}}}, \quad \frac{N_0 - N}{N} = 0,104, \quad t = 2,01 \cdot 10^9 \text{ лет.}$$

2. Пусть N_0 — исходное число атомов урана-238, N — их число в настоящий момент, тогда образовалось $N_0 - N$ атомов свинца-206:

$$N = N_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T_{1/2}}}, \quad \frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{238}\text{U}} = \frac{N_0 - N}{N} = 2^{\frac{t}{T_{1/2}}} - 1 = 2^{\frac{2,01 \cdot 10^9}{4,47 \cdot 10^9}} - 1 = 0,366.$$

3. ${}^{232}\text{Th} \xrightarrow{\alpha} {}^{228}\text{Th} \xrightarrow{\beta} {}^{228}\text{Pa} \xrightarrow{\beta} {}^{228}\text{U}.$

4. 14,6 мин — период полураспада ${}^{101}\text{Mo}$, поэтому число атомов ${}^{101}\text{Mo}$ равно

$$N_1 = \frac{N_0}{2} = 25\,000.$$

В системе последовательных реакций первого порядка число атомов промежуточного вещества ${}^{101}\text{Tc}$ даётся выражением*)

$$N_2 = \frac{k_1 N_0}{k_2 - k_1} [\exp\{-k_1 t\} - \exp\{-k_2 t\}],$$

где $k_1 = \frac{\ln 2}{14,6} \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = \frac{\ln 2}{14,3} \text{ мин}^{-1}$. При $t = 14,6$ мин получаем $N_2 = 17\,100$. Число атомов ${}^{101}\text{Ru}$ при $t = 14,6$ мин равно $N_3 = N_0 - N_1 - N_2 = 7900$. \square

Ответы. 1. $2,01 \cdot 10^9$ лет. 2. 0,366.

3. 25 000, 17 100, 7900.

Пример 7 («Ломоносов», 2024). Радиоактивный изотоп металла испытывает β^- -распад с периодом полураспада 4,20 мин. За одну секунду в одном грамме металла происходит $8,04 \cdot 10^{18}$ распадов. Установите массовое число изотопа и напишите уравнение распада, если известно, что при этом образуется устойчивый изотоп элемента IVA (14-й группы).

Решение. Воспользуемся формулой для активности — числа распадов в единицу времени (A — активность, $T_{1/2}$ — период полураспада, N — число атомов радиоактивного изотопа):

$$A = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot N,$$

*) См. гл. 4, § 3 («Сложные реакции»).

откуда находим

$$N = \frac{A \cdot T_{1/2}}{\ln 2} = \frac{8,04 \cdot 10^{18} \cdot 4,20 \cdot 60}{\ln 2} = 2,92 \cdot 10^{21}.$$

Молярная масса изотопа равна

$$M = \frac{m \cdot N_A}{N} = \frac{1,00 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{2,92 \cdot 10^{21}} = 206 \text{ г/моль}.$$

Массовое число изотопа — 206. При β^- -распаде образуется изотоп элемента 14-й группы, следовательно, исходный элемент принадлежал 13-й группе, это таллий. Уравнение распада имеет вид



О т в е т. ^{206}Tl .

Пример 8 («Сириус», 2023). Возраст породы. Образец горной породы содержит 508 мг тория-232 и 100 мг свинца-208 (устойчивый изотоп), который образовался из тория в результате цепочки последовательных радиоактивных распадов. Возраст породы оценивается в 4,0 млрд лет.

1. Сколько процентов тория, изначально содержащегося в породе, распалось?

2. Сколько миллилитров гелия (н. у.) при этом образовалось?

3. Чему равен период полураспада тория? Считайте, что изначально порода не содержала свинца-208.

4. Какова активность данного образца породы (расп/с)?

Р е ш е н и е. 1. Цепочка распадов тория-232 заканчивается устойчивым нуклидом свинец-208: $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$. Далее,

$$n(^{208}\text{Pb}) = \frac{100}{208} = 0,481 \text{ ммоль},$$

$$n_{\text{расп}}(^{232}\text{Th}) = n(^{208}\text{Pb}) = 0,481 \text{ ммоль},$$

$$m_{\text{расп}}(^{232}\text{Th}) = 0,481 \cdot 232 = 111,5 \text{ мг}.$$

Изначально в породе содержалось $508 + 111,5 = 619,5$ мг тория-232.

Процент распавшегося тория: $111,5/619,5 = 0,182 = 18,2\%$.

2. Цепочка распадов включает α - и β -распады. Массовое число меняется только при α -распаде. Число α -распадов равно

$$(232 - 208)/4 = 6:$$

$$n(\text{He}) = 6 \cdot 0,481 = 2,88 \text{ ммоль},$$

$$V(\text{He}) = 2,88 \cdot 22,4 = 64,6 \text{ мл}.$$

3. Решим уравнение радиоактивного распада для тория:

$$m(t) = m(0) \cdot e^{-kt}, \quad 508 = 619,5 \cdot e^{-k \cdot 4,0},$$

$$k = 0,0496 \text{ (млрд лет)}^{-1}, \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0,0496} = 14,0 \text{ млрд лет}.$$

4. В ряду превращений шесть α -распадов и четыре β -распада, всего 10 реакций. При вековом равновесии, которое наверняка установилось в породе за 4 млрд лет, активность всего радиоактивного ряда в 10 раз больше активности родоначальника ряда — тория:

$$A(^{232}\text{Th}) = kN = \frac{\ln(2)}{14,0 \cdot 10^9 \cdot 365,25 \cdot 24 \cdot 3600} \cdot \frac{0,508}{232} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2070 \text{ расп/с}.$$

Общая активность породы: $2070 \cdot 10 = 20\,700 \text{ расп/с}$. □

Ответы. 1. 18,2 %. 2. 14,6 мл. 3. 14,0 млрд лет.

4. 20 700 расп/с.

Задачи для самостоятельного решения

Уровень 1

1. Приведите по одному примеру нуклидов, в которых:

- протонов больше, чем нейтронов;
- число протонов и нейтронов одинаково;
- протонов в 1,5 раза меньше, чем нейтронов.

Ответы. а) ^3He ; б) ^2H ; в) ^{200}Hg .

2. Ядро некоторого нуклида содержит протонов больше, чем нейтронов, а при бомбардировке нейтронами превращается в тритий и протий. Определите нуклид.

Ответ. ^3He .

3. Молекула «тяжёлого» углекислого газа в 2,4 раза тяжелее молекулы «тяжёлой» воды. В состав обеих молекул входит один и тот же изотоп кислорода. Определите этот изотоп и напишите формулы обоих веществ.

Ответ. ^{18}O .

4. Многие радиоактивные элементы появляются на Земле в результате самопроизвольного распада долгоживущих природных нуклидов. Каждый из таких нуклидов даёт начало цепочке α - и β -распада — так называемому радиоактивному ряду. Всего известны 4 таких ряда, родоначальниками которых служат торий-232, уран-238, уран-235 и нептуний-237. К какому ряду принадлежит радиоактивный нуклид ^{214}Po (период полураспада 164 мкс)? Укажите нуклид-родоначальник ряда.

Ответ. ^{238}U .

5. К какому из рядов, указанных в предыдущей задаче, принадлежит радиоактивный нуклид ^{219}At (период полураспада 56 с)?

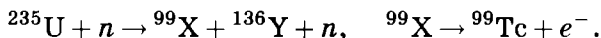
Ответ. ^{235}U .

6. Какой из указанных изотопов встречается в радиоактивном ряду радия (этот ряд начинается с ^{238}U)?

а) ^{217}At ; б) ^{208}Pb ; в) ^{214}Bi ; г) ^{207}Tl .

Ответ. в).

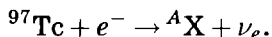
7. Радиоактивный элемент технеций ($Z = 43$) был предсказан на основании периодического закона Д. И. Менделеевым, который назвал его экамарганцем. В природе технеций отсутствует, так как все его изотопы неустойчивы и быстро распадаются. Изотоп технеций-99 образуется в результате деления урана-235 под действием медленных нейтронов:



Определите элементы X и Y.

Ответ. X—Mo, Y—Sn.

8. Самый долгоживущий изотоп технеция — ^{97}Tc — распадается путём электронного захвата: ядро поглощает электрон с внутренней оболочки, в результате образуется новое ядро и испускается нейтрино ν_e :

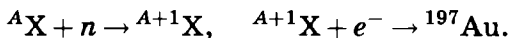


Определите элемент X и массовое число A.

Ответ. X—Mo, A=97.

9. Золото можно получить из менее благородного металла путём действия медленных нейтронов с последующим элек-

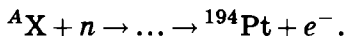
тронным захватом по следующей схеме:



Определите элемент X и массовое число A.

Отв. $X = \text{Hg}$, $A = 196$.

10. Платину можно получить из менее благородного металла путём действия медленных нейтронов с последующим β -распадом образовавшегося нуклида по следующей схеме:



Определите элемент X и массовое число A.

Отв. $X = \text{Ir}$, $A = 193$.

11. Некоторый нуклид, входящий в радиоактивный ряд радия, в результате трёх последовательных β -распадов превратился в полоний-210. Напишите формулу исходного нуклида с указанием заряда и массового числа.

Отв. ${}_{81}^{210}\text{Tl}$.

12. Некоторый нуклид, входящий в радиоактивный ряд радия, в результате трёх последовательных α -распадов превратился в полоний-218. Напишите формулу исходного нуклида с указанием заряда и массового числа.

Отв. ${}_{90}^{230}\text{Th}$.

13. Радон-220, входящий в радиоактивный ряд тория, испытывает один за другим два α -распада. Какой нуклид в результате получается? Напишите его формулу с указанием заряда и массового числа.

Отв. ${}_{82}^{212}\text{Pb}$.

14 («Ломоносов», 2024). Некоторый природный радиоактивный нуклид распадается одновременно по двум направлениям — с образованием инертного газа и щелочноземельного металла. Оба продукта распада имеют одинаковое массовое число и являются наиболее распространёнными изотопами для своих элементов. Установите формулу радиоактивного нуклида и напишите уравнения реакций его радиоактивного распада.

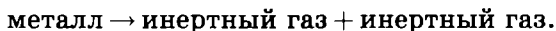
Отв. ${}^{40}\text{K}$.

15. В ядерных реакторах золото превращается в свинец путём последовательного захвата (присоединения) медленных ней-

тронов и последующих β -распадов. Сколько захватов нейтронов и β -распадов включает серия превращений $^{197}_{79}\text{Au}$ в $^{204}_{82}\text{Pb}$?

Ответ. 7 и 3.

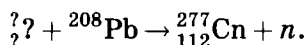
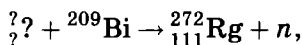
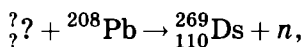
16 («Ломоносов», 2017). Ядерная реакция происходит по схеме



Все ядра имеются в земной коре. Определите исходный изотоп и его массовое число, напишите уравнение ядерной реакции.

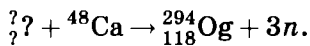
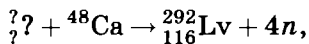
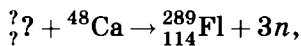
Ответ. ^{226}Ra .

17. Элементы с порядковыми номерами 110–112 были открыты в 1994–1996 гг. на ускорителе тяжёлых ионов в городе Дармштадте (Германия) в количестве одного, трёх и одного атомов соответственно. Новые элементы образовались при бомбардировке ионами свинцовой и висмутовой мишеней в результате следующих реакций:



Составьте полные уравнения ядерных реакций, заменив знаки вопроса соответствующими числами или символами химических элементов.

18. Элементы с порядковыми номерами 114, 116 и 118 были открыты в 1999–2002 гг. в Объединённом институте ядерных исследований (город Дубна, Московская область) при сотрудничестве с Ливерморской национальной лабораторией (США). Пучок тяжёлых ионов в течение нескольких месяцев бомбардировал мишень, покрытую слоем трансуранового элемента. В результате происходили следующие реакции:



Элемент 114 был назван «флеровием» (символ Fl) по имени Г. Н. Флёрова — российского физика, основателя ОИЯИ, 116-й элемент получил название «ливерморий» (символ Lv) в честь

города, в котором находится знаменитая научная лаборатория, а 118-й элемент назван «оганесон» в честь российского физика Ю. Ц. Оганесяна, руководившего научной группой, открывшей эти элементы.

Составьте полные уравнения этих реакций, заменив знаки вопроса соответствующими числами или символами химических элементов.

19. Нуклид ^{14}C испытывает β -распад с периодом полураспада 5760 лет. Напишите уравнение распада. За какое время распадается 75 % от исходной массы углерода-14?

Отв. $t = 11\,520$ лет.

20. Калий-42 при радиоактивном распаде превращается в кальций и имеет период полураспада 12,4 ч. Напишите уравнение распада. Через какое время число образовавшихся атомов кальция превысит число нераспавшихся атомов калия в 15 раз?

Отв. 49,6 ч.

21. Тритий при радиоактивном распаде превращается в гелий-3 с периодом полураспада 12,3 лет. Если вначале в системе присутствовал чистый тритий, через какое время число атомов гелия будет в 7 раз больше числа атомов трития?

Отв. 36,9 лет.

22. Изотоп ^{137}Cs имеет период полураспада 29,7 лет. 1,00 г этого изотопа прореагировал со взрывом с избытком воды. Каков период полураспада цезия в образовавшемся соединении? Ответ обоснуйте.

Отв. $T_{1/2} = 29,7$ лет.

Уровень 2

23. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{14}C — 5760 лет. При археологических раскопках было найдено дерево, содержание ^{14}C в котором составляет 72 % от нормального. Каков возраст дерева?

Отв. 2730 лет.

24. В начале 1960-х годов проходили переговоры о запрещении ядерных испытаний в атмосфере. Во время переговоров один из экспертов заявил, что на полигоне в пустыне Невада (США) радиоактивные изотопы распадаются быстрее, чем на

Новой Земле (СССР), из-за того что в пустыне более высокая температура. Советский эксперт возразил, что периоды полураспада радиоактивных веществ не зависят от температуры. Кто из экспертов был прав? Зависят ли периоды полураспада от температуры?

Отв е т. Практически не зависят.

25. В реакции радиоактивного распада 50 % ядер распадаются за 20 мин. За какое время распадается 25 % ядер?

Отв е т. 8,3 мин.

26. Изотоп иод-131, который применяют для лечения некоторых опухолей, имеет период полураспада 8,1 сут. Какое время должно пройти, чтобы количество радиоактивного иода в организме больного уменьшилось в 100 раз?

Отв е т. 53,8 сут.

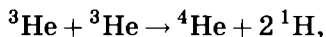
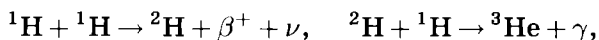
27. Хлорид натрия-24 используют для изучения натриевого баланса живых организмов. Образец содержит 0,050 мг натрия-24. Через 24,9 ч содержание натрия-24 уменьшилось до 0,016 мг. Рассчитайте период полураспада натрия-24.

Отв е т. $T_{1/2} = 15,1$ ч.

28. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{90}Sr , который попадает в атмосферу при ядерных испытаниях, — 28,1 лет. Предположим, что организм новорождённого ребёнка поглотил 1,00 мг этого изотопа. Сколько стронция останется в организме через: а) 18 лет; б) 70 лет, если считать, что он не выводится из организма?

Отв е т ы. а) 0,641 мг; б) 0,178 мг.

29. Источником солнечной энергии служит следующая последовательность реакций ядерного синтеза:



где β^+ — позитрон (антиэлектрон), ν — нейтрино, γ — гамма-излучение. Напишите суммарное уравнение процесса «горения» водорода на Солнце. Рассчитайте, какая масса (в а.е.м.) теряется при образовании одного ядра атома гелия в этом процессе. Используя формулу Эйнштейна $E = mc^2$, найдите, сколько энергии выделяется в данном процессе ядерного синтеза из 1,000 г водорода. Во сколько раз эта энергия больше,

чем энергия, выделяющаяся при сгорании 1,000 г водорода в атмосфере кислорода? При расчётах используйте следующие данные:

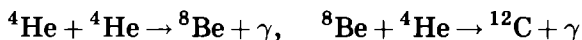
$$m(^1\text{H}) = 1,00727, \quad m(\beta^+) = 0,0005486, \quad m(^4\text{He}) = 4,00273$$

(массы выражены в а. е. м.), теплота образования жидкой воды равна 286 кДж/моль.

О т в е т ы. $\Delta m = 0,02525$ а. е. м.; $E = 5,640 \cdot 10^{11}$ Дж.

В $3,94 \cdot 10^6$ раз.

30. Примерно через 5 млрд лет на Солнце закончится водород, который в результате реакции ядерного синтеза полностью перейдёт в гелий. Под действием гравитационных сил звезда сожмётся, температура возрастёт, и начнётся реакция «горения» гелия, которая описывается следующей схемой:



(γ — электромагнитное излучение).

1. Напишите суммарное уравнение процесса «горения» гелия на Солнце.

2. Рассчитайте, какая масса (в а. е. м.) теряется при образовании одного ядра атома углерода в этом процессе.

3. Сколько энергии выделяется при образовании 1,000 г углерода из гелия? При расчётах используйте значение

$$m(^4\text{He}) = 4,00273 \text{ а. е. м.}$$

О т в е т ы. 2. $\Delta m = 8,19 \cdot 10^{-3}$ а. е. м. 3. $E = 6,14 \cdot 10^{10}$ Дж.

31 («Ломоносов», 2024). Горная порода содержит 200 г урана-238 и 64 г свинца-206, который образовался из урана в результате цепочки радиоактивных распадов. Сколько процентов урана, изначально содержавшегося в породе, распалось? Сколько литров гелия (н. у.) при этом образовалось?

О т в е т ы. 27,0 % урана-238. 55,7 л He.

32 («Ломоносов», 2024). Горная порода содержит 50 г урана-235, период полураспада которого составляет 700 млн лет. Сколько граммов урана-235 останется в породе через 1,4 млрд лет? Сколько литров гелия (н. у.) при этом образуется, если цепочка радиоактивных распадов, начинающаяся с урана-235, заканчивается свинцом-207?

О т в е т ы. 12,5 г ^{235}U . 25,0 л He.

33 («Ломоносов», 2024). Образец минерала клевеита, по данным химического анализа, содержит 15,0 г урана-238 и 0,672 г гелия, который образовался из урана в результате цепочки радиоактивных распадов, заканчивающейся свинцом-206. Сколько процентов урана-238, изначально содержавшегося в породе, распалось? Сколько граммов свинца-206 содержится в образце? Считайте, что гелий из минерала не улетучивался, а свинец образовался только при распаде урана.

Ответы. 25,0 % урана-238. 4,33 г ^{206}Pb .

34 («Ломоносов», 2024). Радиоактивный изотоп металла испытывает β^+ -распад с периодом полураспада 12,2 сут. За одну секунду в одном грамме металла происходит $1,96 \cdot 10^{15}$ распадов. Установите массовое число изотопа и напишите уравнение распада, если известно, что при этом образуется устойчивый изотоп элемента IIВ (12-й) группы.

Ответ. ^{202}Tl .

Уровень 3

35 (МХО, 2009, Англия). Во время миссии корабля «Аполлон-16» на Луну астронавты собрали образцы лунной породы. Затем в минералах А и В, найденных в породе, определили соотношения нуклидов $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$.

Минерал	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
А	0,004	0,699
В	0,180	0,709

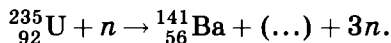
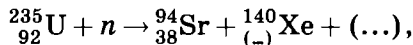
Нуклид ^{87}Rb испускает β^- -частицы. Период полураспада равен $4,8 \cdot 10^{10}$ лет. Рассчитайте возраст лунной породы, если известно, что начальный изотопный состав $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ минералов А и В один и тот же, а нуклиды ^{87}Sr и ^{86}Sr являются устойчивыми.

Ответ. 3,8 млрд лет.

36. При радиоактивном распаде нуклида X за первые 15 мин разложилось $2,00 \cdot 10^{20}$ ядер, а за следующие 15 мин — $1,96 \cdot 10^{20}$ ядер. Сколько ядер X было в начальный момент времени?

Ответ. $1,00 \cdot 10^{22}$.

37 (МХО, 2001, Индия). 1. При действии медленных нейтронов на ^{235}U происходят реакции деления:



Вставьте пропущенные частицы и числа.

2. Рассмотрим первую из указанных реакций. Неустойчивые продукты деления подвергаются серии β -распадов, давая Zr и Ce. Напишите суммарную ядерную реакцию и рассчитайте выделившуюся энергию (в МэВ). Используйте следующие значения атомных масс:

$$m(^{235}\text{U}) = 235,0493 \text{ а. е. м.}; \quad m(^{94}\text{Zr}) = 93,9063 \text{ а. е. м.};$$

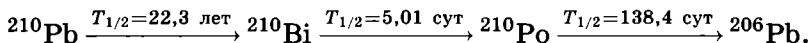
$$m(^{140}\text{Ce}) = 139,9054 \text{ а. е. м.}; \quad m(n) = 1,00866 \text{ а. е. м.};$$

$$1 \text{ а. е. м.} \cdot c^2 = 931,5 \text{ МэВ}.$$

3. Один килограмм природного урана поместили в исследовательский ядерный реактор. Когда количество выделившейся энергии достигло 1 МВт · сут, образец вынули из реактора. Чему равно содержание ^{235}U в полученном образце, если в природном уране оно равно 0,72 %? Результат, полученный в п. 2, можно рассматривать как среднюю энергию на один акт деления. Считайте, что вся энергия выделяется только при делении ^{235}U .

Ответы. 2. $E = 213,3 \text{ МэВ}$. 3. 0,62 % ^{235}U .

38 (МХО, 2001, Индия). Радиоактивный изотоп ^{210}Bi , являющийся продуктом распада ^{210}Pb , в результате β -распада превращается в радиоактивный изотоп ^{210}Po , который испускает α -частицы и превращается в стабильный ^{206}Pb :



Образец радиохимически чистого ^{210}Bi был выделен из ^{210}Pb и оставлен для накопления ^{210}Po . Радиоактивность свежеочищенного ^{210}Bi составила 100 мкКюри (1 Кюри = $3,7 \cdot 10^{10}$ распадов в секунду).

1. Чему равна исходная масса образца ^{210}Bi ?

2. Рассчитайте время, через которое количество ^{210}Po в образце достигнет максимального значения. Чему равно это значение?

3. Определите скорость α -распада ^{210}Po и β -распада ^{210}Bi в это время.

Ответы. 1. $m(^{210}\text{Bi}) = 8,06 \cdot 10^{-10}$ г.

2. $t = 24,9$ сут; $m(^{210}\text{Po}) = 7,11 \cdot 10^{-10}$ г.

3. Для обоих изотопов — $1,18 \cdot 10^5$ распадов в секунду.

39 (МХО, 2011, Турция). У фосфора известны 23 изотопа — от ^{24}P до ^{46}P , — но только один из них — ^{31}P — устойчив и встречается в природе. Два радиоактивных изотопа фосфора имеют большие периоды полураспада, благодаря чему они нашли применение в научных экспериментах: ^{32}P — 14,3 сут, ^{33}P — 25,3 сут. Оба изотопа испускают бета-излучение.

1. Рассчитайте энергию β -частиц, испускаемых при распаде ^{32}P и ^{33}P .

Нуклид	Масса изотопа (а. е. м.)
^{32}P	31,97390727
^{33}P	32,9717255
^{32}S	31,97207100
^{33}S	32,97145876

2. Найдите массу изотопа ^{32}P , если его активность равна 0,10 Кюри (1 Кюри = $3,7 \cdot 10^{10}$ распадов/с).

3. Образец, содержащий радиоизотопы ^{32}P и ^{33}P , имел начальную активность 9136,2 Кюри. Через 14,3 сут активность снизилась до 4569,7 Кюри. Рассчитайте отношение $^{32}\text{P}/^{33}\text{P}$ в исходном образце.

Ответы. 1. Для ^{32}P — 1,711 МэВ, для ^{33}P — 0,248 МэВ.

2. $3,50 \cdot 10^{-7}$ г. 3. 563.

40 (МХО, 2012, США). В воде, взятой из озера, скорость радиоактивного распада растворённого ^{222}Rn (с периодом полураспада $t_{1/2} = 3,8$ сут) составила $4,2 \text{ атом} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot (100 \text{ л})^{-1}$. Весь этот ^{222}Rn образуется при распаде растворённого ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1600$ лет), который имел активность $6,7 \text{ атом} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot (100 \text{ л})^{-1}$. Эти активности не меняются с течением времени. Поскольку каждый распавшийся атом ^{226}Ra даёт атом ^{222}Rn , недостаток ^{222}Rn предполагает, что он каким-то образом теряется из озера.

1. Рассчитайте концентрацию ^{222}Rn в озере в единицах: атом $\cdot (100 \text{ л})^{-1}$ и моль $\cdot \text{л}^{-1}$.

2. Предполагая, что неизвестный процесс потери радона имеет кинетический первый порядок, рассчитайте соответствующую константу скорости в мин^{-1} .

3. Основываясь на периодических свойствах элементов, предположите, какую природу — биологическую, химическую или физическую — имеет этот процесс.

Ответы. 1. $3,2 \cdot 10^4$ атомов/100 л или $5,5 \cdot 10^{-22}$ моль/л.

2. $0,79 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

3. Физическую — диффузия через поверхность в атмосферу.

41 (Менделеевская олимпиада, 2007). Определение возраста по аргону. Один из способов измерения возраста геологических объектов основан на радиоактивном распаде калия-40. Этот изотоп превращается параллельно в кальций-40 и аргон-40 с периодами полураспада $T_1 = 1,47 \cdot 10^9$ лет и $T_2 = 1,19 \cdot 10^{10}$ лет соответственно.

1. Напишите уравнения обеих ядерных реакций.

Для определения возраста горной породы её плавят в вакууме и измеряют объём выделившегося аргона. При распаде вещества по параллельным направлениям зависимость его массы от времени описывается уравнением

$$m(t) = m(0) \cdot e^{-(k_1 + k_2)t},$$

где k_1 и k_2 — константы скорости распада по соответствующим направлениям.

2. Рассчитайте общий период полураспада калия-40 по обеим реакциям.

3. В параллельных реакциях доля вещества, распавшегося в определённом направлении, обратно пропорциональна соответствующему периоду полураспада. Сколько из каждых 100 распавшихся атомов калия-40 превращается в аргон?

4. Считая, что возраст Земли равен 5 млрд лет, определите объём аргона (н. у.), образовавшегося из калия за всё время существования Земли. Сравните его с объёмом аргона в атмосфере.

5. В 1959 году в ущелье Олдувай Гордж (Танзания) были найдены человеческие останки. Считается, что они принадлежат самому древнему нашему предку.

Образец породы, в которой были найдены останки, расплавили. Из 1000 г породы, содержащей 3,24 % калия по массе, выделилось $5,9 \cdot 10^{15}$ атомов аргона. Определите возраст останков.



Справочная информация.

Современная доля радиоактивного калия-40 составляет 0,0119 ат. % от общего количества калия. Массовая доля калия в земной коре составляет 1,5 %, общая масса земной коры — $5 \cdot 10^{22}$ кг. Общий объём атмосферы Земли — 40 млрд км³.

Ответы. 2. 1,31 млрд лет. 3. 11.

4. Образовалось $7,2 \cdot 10^{16}$ м³ Ar, в атмосфере — $4 \cdot 10^{17}$ м³ Ar.

5. 1,7 млн лет.

42. Основной вклад во внутреннюю радиацию организма дают калий и углерод. Сколько всего радиоактивных распадов ежесекундно происходит в человеческом организме массой 70 кг? Каковы вклады калия и углерода (в %)?

Справочная информация.

Массовое содержание калия и углерода в организме — 0,2 % и 20 % соответственно. Калий содержит 0,0119 % радиоактивного ⁴⁰K (общий период полураспада $1,31 \cdot 10^9$ лет), углерод — $1,3 \cdot 10^{-10}$ % радиоактивного ¹⁴C ($t_{1/2} = 5730$ лет).

Ответ. 7800, из них — 3500 (45 %) за счёт ¹⁴C.

43. Очень давно в местности, которую потом назовут Африкой (Габон), работал природный ядерный реактор. Сейчас естественное содержание изотопа ²³⁵U слишком мало для его работы. Сколько лет назад прекратилось цепное деление урана ²³⁵U, если оно имеет место только при содержании этого изотопа выше 3 ат. %?

Изотоп	Современное природное содержание	Период полураспада
²³⁵ U	0,72 ат. %	700 млн лет
²³⁸ U	99,28 ат. %	4,5 млрд лет

Ответ. 1,73 млрд лет назад.

44 (МХО, 2023, тренировочные сборы). Самарий-неодимовое датирование. Природный самарий состоит из 7 изотопов, два из которых радиоактивны: ^{147}Sm (14,99 ат. %) и ^{148}Sm (11,24 ат. %, период полураспада — $6,3 \cdot 10^{15}$ лет). Естественная удельная радиоактивность самария составляет 124,4 Бк/г.

1. Рассчитайте период полураспада ^{147}Sm .

2. Самарий-неодимовое датирование основано на точном измерении атомных соотношений изотопов неодима и самария. В таблице приведены данные для двух минералов из золото-вольфрамовых руд Енисейского края (оба изотопа неодима устойчивы).

Минерал	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
Вольфрамит	0,48316	0,51410
Шеелит	0,13711	0,51201

Считая, что начальное отношение $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и возраст одинаковы для обоих минералов, найдите их возраст.

Ответы. 1. $1,06 \cdot 10^{11}$ лет. 2. $9,21 \cdot 10^8$ лет.

§ 3. Элементарные понятия квантовой механики

Квантовую механику не понимает никто.

Р. Фейнман

Если у человека при первом знакомстве с квантовой механикой голова не идёт кругом, то он не понимает в ней ничего.

Н. Бор

3.1. Основные отличия квантовой механики от классической

Химические и физические свойства веществ зависят от их строения. Современная теория строения атомов и молекул основывается на *квантовой механике*, которая специально предназначена для описания свойств микроскопических объектов. Можно сказать, что квантовая механика — основная теория химии.

Слово «квант» обозначает скачок. Одно из отличий квантовой механики от классической (описывающей движение мак-

роскопических объектов) состоит в том, что некоторые физические величины, например энергия, в квантовой механике изменяются не непрерывно, а могут принимать лишь дискретные значения.

Микроскопические объекты, изучаемые квантовой механикой, такие как электрон, имеют двойственную — корпускулярно-волновую — природу. В зависимости от того, какие эксперименты проводятся с ними, они могут вести себя и как частица, и как волна. Например, как частица электрон обладает определённой массой и зарядом; в то же время движущийся электрон проявляет волновые свойства и характеризуется способностью к дифракции.

Наглядно представить двойственную природу электрона можно с помощью картинок с двойным изображением. Рассмотрим, например, картинку, изображённую на рис. 2.3.

В зависимости от того, как мы на неё посмотрим, на картинке видны либо прекрасная незнакомка, либо старая ведьма. Но на самом деле это просто рисунок. Точно так же электрон — это просто микрообъект; он может проявлять свойства частицы или волны в зависимости от того, как «мы на него посмотрим», т. е. какие эксперименты с ним проведём.

Между корпускулярными и волновыми свойствами электрона существует связь, которую выражает соотношение де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{p},$$

где λ — длина волны электрона, p — его импульс, т. е. произведение массы на скорость, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с — постоянная Планка.

Другое важное свойство электрона связано с его микроскопичностью. Представим себе, что мы хотим определить положение электрона. Для этого необходимо чем-то на него подействовать, так как любое измерение требует взаимодействия с измеряемым объектом. Например, для измерения глубины



Рис. 2.3. Картинка с двойным изображением

океана надо послать в сторону дна ультразвуковой сигнал и измерить время, через которое сигнал отразится от дна и вернётся обратно. Точно так же для определения положения электрона надо послать в его сторону какой-то сигнал и посмотреть, как изменится этот сигнал после действия на электрон.

Принципиальная разница между электроном и морским дном состоит в том, что положение морского дна не изменяется от того, что мы на него подействовали, т. е. измерение является «невозмущающим». В то же время электрон — микроробъект, он очень маленький, а экспериментатор — «большой», и невозможно так измерить скорость или положение электрона, чтобы тот не изменился. Чем точнее мы производим измерение, связанное с электроном, тем сильнее наше воздействие на него и тем сильнее свойства электрона меняются после измерения.

Это важное свойство справедливо для всех микрочастиц и выражается принципом неопределённости Гейзенберга: у квантовых объектов невозможно одновременно точно измерить координату и импульс. Чем точнее мы измеряем импульс, тем больше неопределённость в координате, и наоборот. Математическим выражением этого принципа служит соотношение Гейзенберга

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \frac{\hbar}{2},$$

где Δx — погрешность измерения координаты, Δp — погрешность измерения импульса,

$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка с чертой.

Пример 1 (МХО, 2007, Москва). Квантовая неопределённость. 1. Не проводя вычисления, расположите следующие частицы в порядке увеличения минимальной неопределённости их скорости ΔV_{\min} :

- (а) электрон в молекуле H_2 ;
- (б) атом водорода в молекуле H_2 ;
- (в) протон в ядре атома углерода;
- (г) молекула H_2 в нанотрубке;
- (д) молекула O_2 в комнате шириной 5 м.

2. Для первой и последней частиц рассчитайте ΔV_{\min} . Найдите недостающие данные в справочниках или интернете.

Решение. 1. Из соотношения неопределённостей следует, что

$$\Delta V_{\min} = \frac{\hbar}{2m\Delta x}.$$

Из перечисленных частиц наибольшей массой и Δx характеризуется молекула O_2 в комнате, случай (д). Далее — в трёх случаях частицы имеют сравнимые массы — протон (б, в) и молекула H_2 (г), поэтому неопределённость в скорости будет определяться областью локализации Δx . Она максимальна для нанотрубки (около 1 нм), на порядок меньше в молекуле H_2 и ничтожно мала для ядра атома С, поэтому ΔV_{\min} увеличивается в ряду (г) < (б) < (в).

Рассмотрим теперь локализацию электрона в молекуле H_2 . Масса электрона примерно в 2000 раз меньше массы протона, поэтому ΔV_{\min} для него будет больше, чем в случаях (б) и (г). Но размер ядра атома С примерно в 100 тысяч раз меньше размера молекулы H_2 , поэтому ΔV_{\min} для протона в ядре будет больше, чем для электрона в молекуле.

Итоговый ряд: (д) < (г) < (б) < (а) < (в).

2. Для молекулы O_2 в комнате шириной 5 м имеем

$$\Delta V_{\min} = \frac{1,05 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot \frac{0,032}{6 \cdot 10^{23}} \cdot 5} = 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ м/с} = 2,0 \text{ Å/с}.$$

В ядре атома углерода область локализации протона равна диаметру ядра — около $4 \cdot 10^{-15}$ м, и

$$\Delta V_{\min} = \frac{1,05 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot \frac{0,001}{6 \cdot 10^{23}} \cdot 4 \cdot 10^{-15}} = 7,9 \cdot 10^6 \text{ м/с} \approx 8000 \text{ км/с}. \quad \square$$

Невозможность точно измерить и координату, и скорость означает, что движение квантовых частиц нельзя описывать с помощью траекторий, ведь траектория позволяет определить точное положение частицы и её скорость в любой момент времени. Но если очень точно измерить координату электрона в некоторый момент, то после этого измерения в следующий момент он может оказаться где угодно.

Что же предлагает квантовая механика взамен траекторий, на которых базируется классическое описание движения? Самое большее из того, что позволяет квантовая механика, —

это рассчитать вероятность того или иного события, например обнаружения частицы в некоторой области. Квантово-механическое описание всегда имеет вероятностный характер.

Рассмотрим такую ситуацию. Пусть квантовая механика говорит о том, что вероятность нахождения электрона вблизи ядра атома равна 90 %. Возьмём 1000 совершенно одинаковых атомов и попробуем измерить положение электрона в них. Примерно в 900 атомах мы обнаружим электрон вблизи ядра, а в 100 атомах его там не будет, хотя все атомы неотличимы друг от друга. Это основное отличие квантовой механики от классической.

3.2. Математический аппарат квантовой механики

Когда человек не понимает проблему, он пишет много формул, а когда наконец поймёт, в чём дело, остаётся в лучшем случае две формулы.

А. Пуанкаре

Математический аппарат квантовой механики очень красив, но сложен, поэтому мы ограничимся только самыми первоначальными сведениями о нём.

Состояние любой квантово-механической системы (далее будем говорить о частице) описывается волновой функцией $\Psi(x)$, где x обозначает координаты системы. Квадрат модуля этой функции $|\Psi(x)|^2$ представляет собой плотность вероятности. Эта функция позволяет рассчитать вероятность нахождения частицы в любой области (x_1, x_2) :

$$p(x_1 \leq x \leq x_2) = \int_{x_1}^{x_2} |\Psi(x)|^2 dx.$$

Вероятность того, что частица хоть где-нибудь находится, равна 1, поэтому интеграл по всем возможным значениям x тоже равен 1:

$$\int_{\substack{\text{вся} \\ \text{область}}} |\Psi(x)|^2 dx = 1.$$

Говорят, что волновые функции «нормированы на единицу»^{*)}.

Некоторые волновые функции могут принимать мнимые значения, но квадрат их модуля в любом случае неотрицателен, поэтому вероятностное описание применимо и в этом случае.

Физическим величинам в квантовой механике соответствуют «операторы». Оператор — это математический объект, который действует на функции. Например, оператор $\frac{d}{dx}$ при действии на любую функцию превращает её в производную:

$$\frac{d}{dx} \cdot f(x) = f'(x),$$

а действие оператора координаты \hat{x} сводится к умножению функции на x :

$$\hat{x} \cdot f(x) = x f(x).$$

Мы рассмотрим только три физические величины — координату x , импульс p и энергию E . Оператор координаты мы уже представили, оператор импульса имеет вид

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}, \quad \text{т. е.} \quad \hat{p}\Psi(x) = -i\hbar \frac{d\Psi}{dx} = -i\hbar \Psi'(x),$$

где $i = \sqrt{-1}$ — мнимая единица. Энергия частицы складывается из кинетической $\left(\frac{mV^2}{2} = \frac{p^2}{2m}\right)$ и потенциальной ($V(x)$) энергии:

$$E = \frac{p^2}{2m} + V(x).$$

Оператор энергии называют оператором Гамильтона или гамильтонианом. Для одномерного движения он имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(\hat{x}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x).$$

Он играет основную роль в квантовой механике.

С помощью операторов физических величин и волновых функций, описывающих состояния квантовых систем, можно выразить экспериментально наблюдаемые величины. Это делается следующим образом. Если система находится в состоянии $\Psi(x)$ и в этом состоянии измеряется физическая величина A , то в результате большого числа измерений будет

^{*)} Некоторые волновые функции, например при свободном движении частиц, не удовлетворяют этому правилу. Их нормировка более сложная.

получено среднее значение \bar{A} , которое равно

$$\bar{A} = \int \Psi^*(x) \hat{A} \Psi(x) dx,$$

где звёздочка обозначает комплексно-сопряжённую волновую функцию (см. гл. 1), а оператор \hat{A} соответствует величине A . Это выражение называют «средним значением оператора \hat{A} в состоянии $\Psi(x)$ ». При его расчёте на волновую функцию $\Psi(x)$ действуют оператором \hat{A} , полученное выражение умножают на комплексно-сопряжённую функцию $\Psi^*(x)$ и интегрируют по всей области изменения переменной x . Это общий рецепт нахождения наблюдаемых значений любых физических величин.

При записи подобных выражений очень удобно использовать специальные обозначения, которые придумал английский физик П. Дирак. Он предложил обозначать волновые функции полуугловыми скобками: вместо $\Psi(x)$ писать $|\Psi\rangle$, комплексно-сопряжённую функцию $\Psi^*(x)$ обозначать $\langle\Psi|$, а при записи интегралов соединять эти знаки и вставлять между ними символ оператора. Запись среднего значения оператора тогда имеет вид

$$\bar{A} = \langle\Psi|\hat{A}|\Psi\rangle,$$

а условие нормировки волновой функции выглядит так:

$$\langle\Psi|\Psi\rangle = 1.$$

Для каждого квантово-механического оператора существуют особые — так называемые «собственные функции». Действие оператора на его собственные функции сводится к умножению на число, которое называют «собственным значением»:

$$\hat{A}|\Psi\rangle = a|\Psi\rangle,$$

или, в обычных обозначениях,

$$\hat{A}\Psi(x) = a\Psi(x).$$

Обычно каждому оператору соответствует бесконечно много собственных функций и собственных значений, поэтому их нумеруют натуральными или действительными числами: a_1 , a_2 , ...; $\Psi_1(x)$, $\Psi_2(x)$, ...:

$$\hat{A}|\Psi_n\rangle = a_n|\Psi_n\rangle.$$

В собственном состоянии среднее значение оператора всегда равно его собственному значению:

$$\bar{A} = \langle \Psi_n | \hat{A} | \Psi_n \rangle = \langle \Psi_n | a_n | \Psi_n \rangle = a_n \langle \Psi_n | \Psi_n \rangle = a_n.$$

Один из основных законов квантовой механики утверждает, что все стационарные состояния любой квантово-механической системы описываются собственными функциями оператора энергии:

$$\hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n|\Psi_n\rangle.$$

Подставляя сюда выражение для оператора энергии, получаем основное уравнение квантовой механики — *уравнение Шрёдингера*^{*)}:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi_n(x)}{dx^2} + V(x) \Psi(x) = E_n \Psi_n(x).$$

Решая это уравнение, можно найти волновые функции, описывающие собственные состояния данной квантовой системы, и соответствующие им значения энергии.

Наряду с собственными состояниями возможны так называемые «смешанные» состояния, в которых неизвестны точные характеристики системы. Одна и та же величина, например энергия смешанных состояний, при измерениях может принимать разные значения. Волновые функции смешанных состояний представляют собой суммы или разности функций чистых состояний, умноженные на некоторые числа. Так, если перемешаны всего два состояния — $|\Psi_1\rangle$ и $|\Psi_2\rangle$, то волновая функция смешанного состояния имеет вид

$$|\Psi\rangle = c_1|\Psi_1\rangle + c_2|\Psi_2\rangle,$$

где весовые коэффициенты c_1 и c_2 связаны условием нормировки: $|c_1|^2 + |c_2|^2 = 1$. Вероятность того, что при измерении такая система окажется в состоянии 1, равна $|c_1|^2$, а в состоянии 2 — $|c_2|^2$. Среднее значение энергии смешанного состояния также выражается через весовые коэффициенты:

$$\bar{E} = |c_1|^2 E_1 + |c_2|^2 E_2.$$

^{*)} Здесь оно записано для простейшего — одномерного — случая.

3.3. Простейшие модели квантовой механики

Применим изложенные выше принципы и соотношения квантовой механики к некоторым простым моделям, используемым в химии. Основное внимание в этих моделях надо обратить на уровни энергии, так как их можно определить экспериментально. По закону сохранения энергии при переходе с одного уровня на другой возможно поглощение или испускание светового излучения (рис. 2.4), если энергия кванта света равна разности между этими уровнями:

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1,$$

где h — постоянная Планка, ν — частота света.

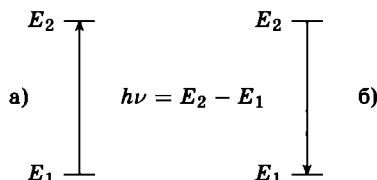


Рис. 2.4. а) Поглощение, б) испускание света при переходах между уровнями энергии

При переходе с более низкого на более высокий уровень свет поглощается, при обратном переходе — испускается. Если энергия уровней дана в расчёте на моль молекул, то и квантов света тоже должен быть один моль:

$$N_A h\nu = \Delta E = E_2 - E_1$$

($N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — постоянная Авогадро). Длина волны света λ связана с его частотой: $\lambda = \frac{c}{\nu}$, где $c = 3,00 \cdot 10^8$ м/с — скорость света. При переходе с одного уровня энергии на другой испускается или поглощается свет длиной волны

$$\lambda = \frac{hcN_A}{\Delta E}.$$

Измеряя длины волн различных переходов, можно определить уровни энергии в изучаемой системе. На этом основаны все спектроскопические методы.

3.3.1. Одномерное свободное движение. При свободном движении на частицу не действуют никакие силы, поэтому потенциальная энергия равна 0. Энергетический спектр непрерывный: энергия может принимать любые положительные значения. Уравнение Шрёдингера, соответствующее энергии E ,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi_E(x)}{dx^2} = E \Psi_E(x),$$

имеет (ненормированные) решения

$$\Psi_E(x) = e^{\pm \frac{i}{\hbar} p x},$$

где $p = \sqrt{2mE}$ — импульс частицы. Знаки «+» и «-» соответствуют движению в противоположные стороны. Волновые функции $\Psi_E(x)$ являются собственными для оператора импульса (проверьте это и найдите собственное значение).

3.3.2. Частица в одномерном ящике. Для описания локализованных в пространстве частиц в химии и физике часто используют модель ящика с бесконечно высокими стенками. Пусть масса частицы равна m , а ширина ящика — L . Частица движется свободно внутри ящика. Уравнение Шрёдингера имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} = E \Psi(x).$$

Это уравнение выглядит точно так же, как и для неограниченного свободного движения, но есть одно важное отличие. Благодаря тому что стенки ящика бесконечно высокие, частица не может проникнуть за них, поэтому волновая функция должна быть равна 0 на границах:

$$\Psi_n(0) = \Psi_n(L) = 0.$$

Эти граничные условия могут быть выполнены не при любых значениях энергии, а только при некоторых. Это означает, что энергетический спектр дискретный. Он имеет вид

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8mL^2},$$

где $\hbar = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $n = 1, 2, \dots, \infty$ — номер энергетического уровня (квантовое число). Состояние частицы с наимень-

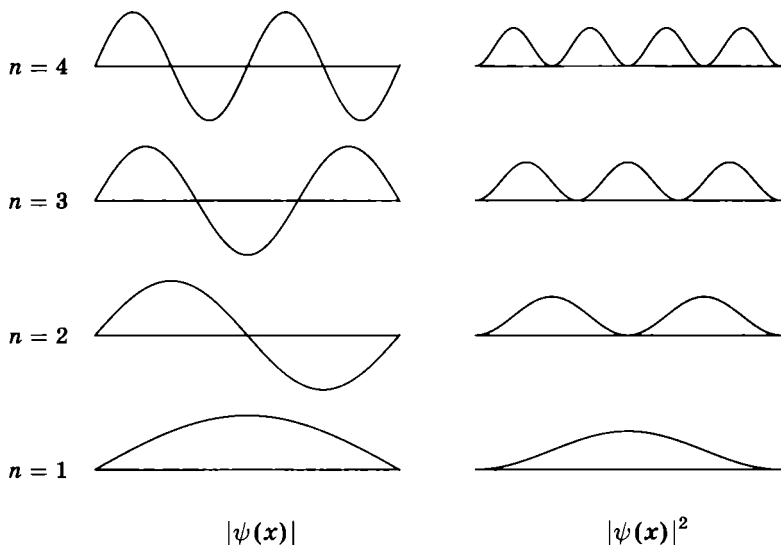


Рис. 2.5. Волновые функции и плотности вероятности для частицы в ящике

шей энергией, в данном случае с $n = 1$, называется основным состоянием. Все остальные состояния являются возбуждёнными: значение $n = 2$ отвечает первому возбуждённому состоянию, $n = 3$ — второму возбуждённому и т. д. Каждому уровню соответствует волновая функция, имеющая вид стоячей волны (рис. 2.5):

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi n x}{L}\right).$$

Эту модель можно применять к таким разным объектам, как нуклоны в ядре атома, ядра в молекуле водорода, π -электроны в молекулах бутадиена и органических красителей.

Выражение для энергии частицы в одномерном ящике можно вывести с помощью соотношения де Бройля между длиной волны и импульсом. Для этого наложим на длины волн де Бройля квантовое условие о том, что в ящике на всей его ширине l должно укладываться целое или полуцелое число длин волн:

$$l = \frac{n}{2} \lambda = \frac{n}{2} \frac{h}{p} \quad (n = 1, 2, \dots),$$

откуда получаем квантованные значения для импульса частицы:

$$p = n \frac{h}{2l}.$$

Частица в ящике движется свободно и обладает только кинетической энергией, которая тоже оказывается квантованной:

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}.$$

Пример 2. Молекула водорода как ящик. Используя модель одномерного ящика, оцените следующие величины:

- 1) размер области движения электрона в молекуле H_2 ;
- 2) амплитуду колебаний атомов водорода в молекуле H_2 .

Сравните полученные результаты с межъядерным расстоянием $r(H-H) = 0,0741$ нм и объясните отличия.

Необходимые данные.

Разность энергий между первым возбуждённым и основным электронным состоянием молекулы H_2 составляет

$$\Delta E = 1\,080 \text{ кДж/моль};$$

частота колебаний атомов водорода в молекуле H_2 равна

$$\nu = 1,32 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}.$$

Решение. 1. Разность в энергиях двух электронных состояний молекулы водорода дана в расчёте на один моль, поэтому

$$\Delta E = N_A (E_2 - E_1) = \frac{3N_A h^2}{8mL^2},$$

откуда следует, что

$$\begin{aligned} L &= \sqrt{\frac{3N_A h^2}{8m\Delta E}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (6,63 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 1,08 \cdot 10^6}} = \\ &= 3,2 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,32 \text{ нм}. \end{aligned}$$

Размер области движения электронов в молекуле H_2 более чем в 4 раза превышает межъядерное расстояние $r(H-H)$. Это свидетельствует о том, что некоторая часть электронной плотности находится в пространстве за ядрами.

2. Энергию колебаний атомов в H_2 в расчёте на одну молекулу находим по частоте:

$$E = h\nu = E_1 = \frac{h^2}{8mL^2},$$

где $m = 1,008$ а. е. м. — масса атома водорода. Из этой формулы можно найти размер области колебаний атома водорода:

$$L = \sqrt{\frac{h}{8m\nu}} = \sqrt{\frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{8 \cdot \frac{1,008 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 1,32 \cdot 10^{14}}} = 1,9 \cdot 10^{-11} \text{ м} = 0,019 \text{ нм}.$$

Амплитуда колебаний составляет половину этой величины, т.е. около 0,01 нм. Это означает, что каждый атом водорода отклоняется от равновесного положения примерно на 13 % межъядерного расстояния, которое равно 0,074 нм. \square

Ответы. 1. 0,32 нм. 2. 0,019 нм.

Пример 3. Молекула бутадиена как ящик с электронами. Модель одномерного ящика можно использовать для описания π -электронов в молекуле бутадиена-1,3.

1. Изобразите распределение π -электронов по энергетическим уровням в молекуле бутадиена. Какое значение квантового числа n имеет высший заполненный уровень в основном электронном состоянии C_4H_6 ? Сколько неспаренных электронов должна иметь молекула C_4H_6 в соответствии с этой моделью?

2. Рассчитайте размер области движения π -электронов в молекуле C_4H_6 , если известно, что при переходе одного электрона с высшего заполненного на низший свободный уровень молекула поглощает свет с длиной волны 210 нм. Сравните полученное значение с размерами молекулы (сумма длин связей углерод—углерод в бутадиене равна 0,420 нм) и объясните различие.

3. Энергия сопряжения в молекуле бутадиена составляет около 5 % от энергии π -электронной системы. Это означает, что энергия π -электронов в гипотетической молекуле с изолированными двойными связями на 5 % больше, чем в сопряжённой системе связей бутадиена. Предположим, что все двойные связи описываются одинаковыми ящиками ширины W . Найдите W .

Решение. 1. Электронные уровни энергии молекулы бутадиена имеют вид

$$\Delta E = hc/\lambda \begin{cases} - E_3 \\ \uparrow\downarrow E_2 \\ \uparrow\downarrow E_1 \end{cases}$$

Четыре электрона занимают два низших уровня энергии. На каждом уровне по принципу Паули может находиться два электрона. Высший заполненный уровень в основном состоянии имеет квантовое число $n = 2$, неспаренных электронов в этом состоянии нет.

2. Низший свободный уровень имеет квантовое число $n = 3$. Разница в энергии между этим уровнем и высшим заполненным равна энергии кванта света:

$$\Delta E = E_3 - E_2 = \frac{h^2}{8mL^2} (3^2 - 2^2) = \frac{hc}{\lambda},$$

откуда следует, что

$$L = \sqrt{\frac{5h\lambda}{8mc}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 210 \cdot 10^{-9}}{8 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 3,00 \cdot 10^8}} = 5,64 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,564 \text{ нм}.$$

Полученное значение на одну треть превышает сумму длин углерод-углеродных связей в бутадиене:

$$0,136 + 0,148 + 0,136 = 0,420 \text{ нм}.$$

Это можно объяснить тем, что некоторая часть π -электронной плотности находится в пространстве за ядрами, т. е. за пределами углеродного скелета.

3. В молекуле бутадиена два электрона находятся на первом уровне, а два электрона — на втором. Общая энергия π -электронной системы:

$$E_\pi = 2E_1 + 2E_2 = 2 \frac{h^2}{8mL^2} (1^2 + 2^2) = 10 \frac{h^2}{8mL^2}.$$

В гипотетической молекуле с изолированными двойными связями 4 электрона находятся в двух одинаковых ящиках, причём все они — на первом энергетическом уровне:

$$E_{\text{изол}} = 4E_1 = 4 \frac{h^2 \cdot 1^2}{8mW^2}.$$

По условию $E_{\text{изол}} = 1,05 \cdot E_{\pi}$, откуда следует, что

$$W = L \cdot \sqrt{\frac{4}{1,05 \cdot 10}} = 0,348 \text{ нм.}$$

□

Ответы. 2. 0,564 нм. 3. 0,348 нм.

3.3.3. Частица в двумерном ящике. Задача о свободном движении в двумерном прямоугольном ящике с размерами $L_x \times L_y$ решается точно так же, как и в одномерном случае. Уравнение Шрёдингера теперь содержит две координаты:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y)}{\partial y^2} \right) = E \Psi(x, y).$$

Граничные условия приводят к квантованию уровней энергии, которые характеризуются уже не одним, а двумя квантовыми числами — по одному на каждую координату:

$$E_{n_x, n_y} = E_{n_x} + E_{n_y} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right).$$

Если $L_x = L_y$, ящик становится квадратным. В такой системе разные уровни могут иметь одно и то же значение энергии, например $E_{2,1} = E_{1,2}$. Такие уровни называют вырожденными.

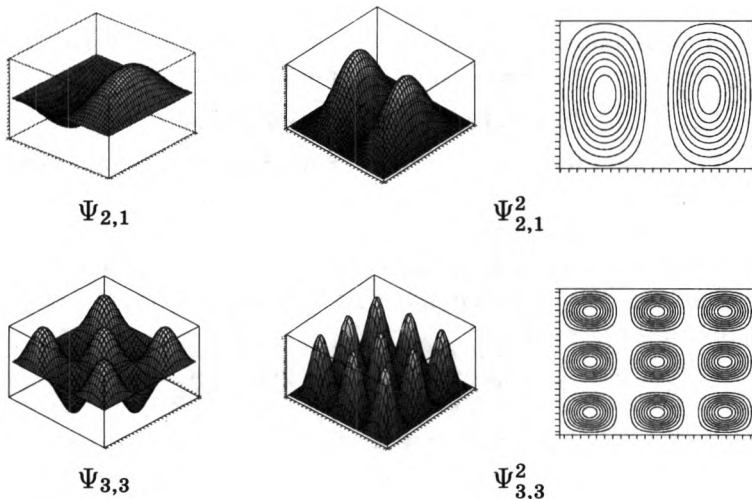


Рис. 2.6. Волновые функции и плотности вероятности для частицы в двумерном ящике

Волновые функции частицы в двумерном ящике также характеризуются двумя квантовыми числами и представляют собой произведение одномерных волновых функций (рис. 2.6):

$$\Psi_{n_x, n_y}(x, y) = \Psi_{n_x}(x) \cdot \Psi_{n_y}(y) = \sqrt{\frac{2}{L_x}} \sqrt{\frac{2}{L_y}} \sin \frac{\pi n_x x}{L_x} \sin \frac{\pi n_y y}{L_y}.$$

Таким образом, движение по каждой координате происходит независимо от другой.

Модель электрона в двумерной потенциальной яме может быть применена для описания объёмных простетических групп различных белков. Например, гем молекулы гемоглобина в первом приближении может быть представлен как квадратная потенциальная яма, которая ограничивает π -электроны.

Пример 4 (МХО, 2005, тренировочные сборы). Двумерный ящик. Молекула вещества X содержит десять π -электронов. Для описания её электронных свойств можно использовать модель двумерного ящика с размерами 0,8 нм · 0,4 нм.

1. Изобразите диаграмму заполненных энергетических уровней с указанием квантовых чисел n_x , n_y .

2. В основном электронном состоянии молекула X

- а) парамагнитна; б) диамагнитна.

Обведите правильное утверждение.

3. Рассчитайте максимальную длину волны света (нм), который может привести к переходу X из основного электронного состояния в первое возбуждённое.

4. Сколько максимумов имеет плотность вероятности в высшей(-их) заполненной(-ых) орбитали(-ях)?

Введём координаты следующим образом:

$$0 \leq x \leq 0,8 \text{ нм}, \quad 0 \leq y \leq 0,4 \text{ нм}.$$

5. Что представляют собой узлы волновой(-ых) функции(-й) высшего(-их) заполненного(-ых) уровня(-ей)? Опишите их форму и приведите соответствующие уравнения.

6. Изобразите (качественно) сечения волновой функции низшего вакантного уровня вдоль линий:

- а) $y = 0,1 \text{ нм}$; б) $y = 0,2 \text{ нм}$.

7. Рассчитайте дисперсии скорости электрона ($v = p/m$) по координатам x и y на низшем энергетическом уровне.

Решение. 1.

$$\uparrow 4, 1 \quad \uparrow 2, 2$$

$$\uparrow\downarrow 1, 2$$

$$\uparrow\downarrow 3, 1$$

$$\uparrow\downarrow 2, 1$$

$$\uparrow\downarrow 1, 1$$

2. Молекула парамагнитна, так как содержит два неспаренных электрона (правило Хунда).

3. Низший свободный уровень энергии характеризуется квантовыми числами (3, 2). Энергия перехода равна

$$\Delta E = E_{3,2} - E_{2,2} = \frac{h^2}{8ml_x^2} (3^2 - 2^2) = \frac{(6,63 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 5}{8 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot (0,8 \cdot 10^{-9})^2} = 4,71 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

Длина волны перехода равна

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{4,71 \cdot 10^{-19}} = 4,22 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 422 \text{ нм.}$$

4. Имеются два высших заполненных уровня: (4, 1), (2, 2). Им соответствуют следующие плотности вероятности.



$$|\Psi_{4,1}|^2 - 4 \text{ максимума} \quad |\Psi_{2,2}|^2 - 4 \text{ максимума}$$

5. Узлы — это области, в которых волновая функция равна 0.

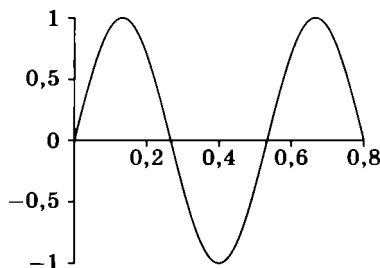
Волновая функция $\Psi_{4,1}(x, y)$ — 3 линии: $x = 0,2$, $x = 0,4$, $x = 0,6$.

Волновая функция $\Psi_{2,2}(x, y)$ — 2 линии: $x = 0,4$, $y = 0,2$.

6. Низший вакантный уровень — (3, 2):

$$\Psi_{3,2}(x, y) \sim \sin \frac{3\pi x}{0,8} \sin \frac{2\pi y}{0,4};$$

$$\Psi_{3,2}(x, y = 0,1) \sim \sin \frac{3\pi x}{0,8} \sin \frac{\pi}{2} = \sin \frac{3\pi x}{0,8};$$



$$\Psi_{3,2}(x, y = 0,2) \sim \sin \frac{3\pi x}{0,8} \sin \pi = 0 \text{ — это узел.}$$

Волновая функция тождественно равна 0.

7. Найдём среднее значение скорости:

$$\langle v_x \rangle = -\frac{i\hbar}{m} \int_0^{l_x} \Psi(x) \Psi'(x) dx = -\frac{i\hbar}{2m} \Psi^2(x) \Big|_0^{l_x} = 0.$$

Вклад каждой координаты в полную энергию равен кинетической энергии по данной координате:

$$E_{n_x} = \frac{\hbar^2 n_x^2}{8ml_x^2} = \frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2},$$

откуда следует, что $\langle v_x^2 \rangle = \frac{\hbar^2 n_x^2}{4m^2 l_x^2}$:

$$\Delta v_x = (\langle v_x^2 \rangle - \langle v_x \rangle^2)^{1/2} = \frac{\hbar n_x}{2ml_x}.$$

Для низшего энергетического уровня $n_x = 1$ имеем

$$\Delta v_x = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 1}{2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 0,8 \cdot 10^{-9}} = 4,55 \cdot 10^5 \text{ м/с} = 455 \text{ км/с.}$$

Аналогично для $n_y = 1$ получаем

$$\Delta v_y = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 1}{2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 0,4 \cdot 10^{-9}} = 9,10 \cdot 10^5 \text{ м/с} = 910 \text{ км/с.} \quad \square$$

Ответы. 3. 422 нм. 4. 4 максимума.

7. 455 км/с и 910 км/с.

Пример 5. Трёхмерный ящик. Молекула азота движется в комнате размером $5 \text{ м} \times 5 \text{ м} \times 5 \text{ м}$. Чему равно число квантовых состояний, у которых энергия меньше средней при температуре 298 К?

Решение. Средняя энергия поступательного движения молекулы идеального газа в трёх измерениях равна $\frac{3}{2}kT$. Квантовые числа n_x, n_y, n_z в модели кубического трёхмерного ящика с ребром a удовлетворяют неравенству

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) &\leq \frac{3}{2}kT, \\ n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 &\leq \frac{12kTma^2}{\hbar^2} = \\ &= \frac{12 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298 \cdot \frac{0,028}{6,02 \cdot 10^{23}} \cdot 5^2}{(6,63 \cdot 10^{-34})^2} = 1,3 \cdot 10^{23}. \end{aligned}$$

Это неравенство в пространстве (n_x, n_y, n_z) описывает шар с радиусом $(1,3 \cdot 10^{23})^{1/2}$. Поскольку квантовые числа могут принимать только неотрицательные значения, число состояний, удовлетворяющих неравенству, равно $\frac{1}{8}$ от объёма шара:

$$N = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot (1,3 \cdot 10^{23})^{3/2} = 2,5 \cdot 10^{34}. \quad \square$$

Ответ. $2,5 \cdot 10^{34}$.

3.3.4. Частица на окружности радиусом r . При свободном движении (вращении) по окружности постоянного радиуса r координатой является угол поворота φ . Энергия, как и в ящике, квантована. Это происходит из-за того, что все волновые функции должны быть непрерывными: при вращении на угол 360° они не изменяют своего значения, т. е.

$$\Psi_n(\varphi + 2\pi) = \Psi_n(\varphi).$$

Мы не будем записывать угловое уравнение Шрёдингера, а сразу приведём результат его решения. Уровни энергии имеют вид

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2mr^2},$$

где $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$ — вращательное квантовое число. Им соответствуют волновые функции

$$\Psi_n(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\{\pm in\varphi\}.$$

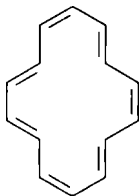
Все уровни энергии, кроме нулевого, двукратно вырождены: одному и тому же значению энергии соответствуют два уровня (на одном из них движение — по часовой стрелке, а на другом — против). Основной уровень энергии невырожден, он единственный.

Пример 6 (Менделеевская олимпиада, 2003). Квантовые окружности. Для описания π -электронных состояний молекулы бензола можно использовать модель свободных электронов, движущихся по окружности радиусом r .

1. Изобразите распределение π -электронов по энергетическим уровням в молекуле бензола (используйте те же принципы, что и при заполнении атомных орбиталей). Какое значение квантового числа n имеет высший заполненный уровень в основном электронном состоянии C_6H_6 ? Сколько неспаренных электронов должна иметь молекула C_6H_6 в соответствии с этой моделью?

2. Рассчитайте радиус движения π -электронов в молекуле C_6H_6 , если известно, что разница в энергии между высшим заполненным уровнем и низшим свободным уровнем составляет 600 кДж/моль. Определите длину связи $C \equiv C$, если предположить, что σ -скелет бензола вписан в окружность, по которой движутся электроны.

3. [14] Аннулен — циклическое соединение с сопряжённой системой связей, которое имеет следующую плоскую структуру:



Определите молекулярную формулу этого соединения и число π -электронов в сопряжённой системе связей. Можно ли считать это соединение ароматическим?

К π -электронной системе [14]аннулена можно применить модель движения по окружности, если считать, что длина окружности равна сумме длин связей $C \equiv C$. Используя длину связи $C \equiv C$, рассчитанную в п. 2, определите разницу в энергии (в кДж/моль) между высшим заполненным и низшим свободным уровнями [14]аннулена.

Решение. 1. В соответствии с моделью квантовой окружности электронные уровни энергии молекулы бензола имеют вид

$$600 \text{ кДж/моль} \begin{cases} - & - & E_2 \\ \uparrow\downarrow & \uparrow\downarrow & E_1 \\ & \uparrow\downarrow & E_0 \end{cases}$$

Шесть электронов бензола занимают три низших уровня энергии. На каждом уровне по принципу Паули может находиться два электрона. Высший заполненный уровень в основном состоянии имеет квантовое число $n = 1$, неспаренных электронов в этом состоянии нет.

2. Низший свободный уровень имеет квантовое число $n = 2$. Разница в энергии между этим уровнем и высшим заполненным равна (в расчёте на 1 моль)

$$\Delta E = N_A(E_2 - E_1) = \frac{N_A \hbar^2}{2mr^2} (2^2 - 1^2) = 600 \text{ кДж/моль},$$

откуда следует, что

$$r = \sqrt{\frac{3N_A \hbar^2}{2m\Delta E}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot (1,05 \cdot 10^{-34})^2}{2 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 600\,000}} = 1,35 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,135 \text{ нм}.$$

Если правильный шестиугольник вписан в окружность, то его сторона равна радиусу этой окружности, т.е. длина связи $C \div C$ равна 0,135 нм (истинное значение — 0,139 нм).

3. Формула [14]аннулена — $C_{14}H_{14}$. Сопряжённая система связей содержит 14π -электронов. Молекула ароматическая. Радиус окружности равен

$$r = 14 \cdot \frac{0,135}{2\pi} = 0,301 \text{ нм}.$$

Четырнадцать π -электронов занимают уровни с нулевого по третий. Разница в энергии между высшим заполненным и низшим свободным уровнями равна

$$\Delta E = N_A(E_4 - E_3) = \frac{N_A \hbar^2}{2mr^2} (4^2 - 3^2) = 281 \text{ кДж/моль.} \quad \square$$

Ответы. 2. 0,135 нм. 3. 281 кДж/моль.

Пример 7 (МХО, 1996, Москва). Квантовая сфера. Молекула фуллерена C_{60} представляет собой геометрическую фигуру, называемую икосаэдром. В каждой вершине икосаэдра находится атом углерода, связанный с тремя другими атомами с помощью σ -связей:



Для описания π -электронных состояний этой молекулы используют модель свободных электронов, движущихся по сфере радиусом r . В рамках этой модели уровни энергии описываются выражением

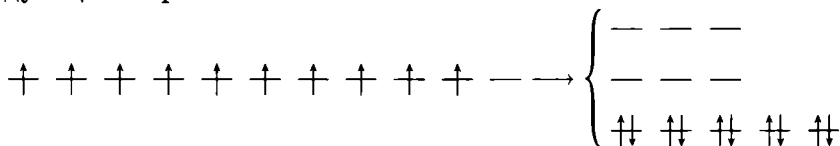
$$E_L = \frac{\hbar^2}{2mr^2} L(L+1),$$

где $m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг — масса электрона, L — орбитальное квантовое число ($L = 0, 1, 2, \dots$). Для каждого L существуют $2L + 1$ уровней с одинаковой энергией.

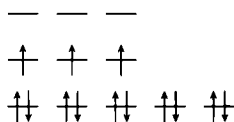
1. Сколько π -электронов имеет молекула C_{60} ?
2. Какое значение квантового числа L имеет высший заполненный уровень в основном состоянии C_{60} ?
3. Сколько неспаренных электронов должна иметь молекула C_{60} в соответствии с этой моделью?
4. Рассчитайте радиус молекулы C_{60} , если известно, что разница в энергии между двумя высшими заполненными уровнями составляет 296 кДж/моль.

5. Известно, что в основном состоянии C_{60} не имеет неспаренных электронов. Для того чтобы объяснить этот факт, необходимо учесть, что молекула является не сферой, а икосаэдром. В икосаэдре уровни энергии с квантовым числом $L > 2$

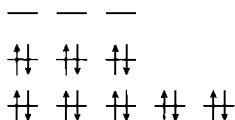
образом, расщепление уровня с $L = 5$ можно представить следующим образом:



6. Три атома калия в молекуле K_3C_{60} добавляют три электрона в систему π -электронов. По правилу Хунда эти три электрона неспаренные:



Шесть атомов калия в молекуле K_6C_{60} добавляют шесть электронов в систему π -электронов. В этой молекуле нет неспаренных электронов:



□

Ответы. 1. 60. 2. $L = 5$. 3. 10. 4. 0,351 нм. 6. 3; 0.

Пример 8 (МХО, 2005, тренировочные сборы). Найдите произведение неопределённостей для частицы массой m , находящейся в n -м собственном состоянии в бесконечно глубокой потенциальной яме шириной l .

Решение. Нормированная волновая функция имеет вид

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{l}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{\pi nx}{l}\right).$$

В силу симметрии волновых функций относительно центра ямы

$$\langle x \rangle = \int_0^l x \Psi^2(x) dx = \frac{2}{l} \int_0^l x \sin^2\left(\frac{\pi nx}{l}\right) dx = \frac{l}{2} \quad \text{для любых } n.$$

Среднее значение квадрата координаты уже зависит от номера уровня:

$$\langle x^2 \rangle = \int_0^l x^2 \Psi^2(x) dx = \frac{2}{l} \int_0^l x^2 \sin^2\left(\frac{\pi nx}{l}\right) dx = \frac{l^2}{3} - \frac{l^2}{2\pi^2 n^2}.$$

Из-за того что функция $\Psi_n(x)$ действительна, среднее значение импульса равно 0:

$$\langle p \rangle = -i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) \Psi'(x) dx = -\frac{1}{2} i\hbar \Psi^2(x) \Big|_0^l = 0.$$

Полная энергия частицы равна её кинетической энергии:

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{8ml^2} = \frac{\langle p^2 \rangle}{2m},$$

следовательно,

$$\langle p^2 \rangle = \frac{\hbar^2 n^2}{4l^2}, \quad \Delta x = (\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2)^{1/2} = l \left(\frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2 n^2} \right)^{1/2},$$

$$\Delta p = (\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2)^{1/2} = \frac{\hbar n}{2l},$$

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{n^2}{12} - \frac{1}{2\pi^2} \right)^{1/2} = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{\pi^2 n^2}{3} - 2 \right)^{1/2}.$$

Минимальное произведение неопределённостей имеет основное состояние:

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{\hbar}{2} \left(\frac{\pi^2}{3} - 2 \right)^{1/2} = \frac{\hbar}{2} \cdot 1,136.$$

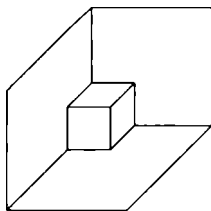
□

Задачи для самостоятельного решения

Уровень 1

1. Какие три формулы из этого параграфа кажутся вам наиболее важными?

2. Сколько разных изображений вы видите на следующем рисунке?



3. Оцените минимально возможную неопределённость скорости электрона в молекуле H_2 (длина связи — 74 пм).

Ответ. 1500 км/с.

4. В одномерном потенциальном ящике ненормированная волновая функция 5-го уровня имеет вид $\Psi_5(x) = \sin x$.

а) Чему равна ширина ящика?

б) Чему равна энергия 5-го уровня?

О т в е т ы. а) $L = 5\pi$; б) $E_5 = \hbar^2/(2m)$.

5. В одномерном потенциальном ящике в основном состоянии вероятность найти частицу в первой четверти, между 0 и $L/4$, равна 9,09 %. Чему равна вероятность найти частицу во второй четверти, между $L/4$ и $L/2$?

О т в е т. 40,91 %.

6. Частица движется в бесконечно высоком одномерном потенциальном ящике.

а) В какой точке вероятность обнаружить частицу в ящике равна 0?

б) В какой области пространства вероятность обнаружить частицу равна 0?

О т в е т ы. а) В любой точке; б) за пределами ящика.

Уровень 2

7. Соотношение де Бройля между длиной волны и импульсом можно применить к модели Бора атома водорода: на n -й орбите уместается ровно n длин волн.

а) Используя соотношение де Бройля, рассчитайте скорость электрона при движении по первой боровской орбите (радиус 0,0529 нм).

б) При каком минимальном значении главного квантового числа n де-бройлевская длина волны электрона в атоме водорода превысит 400 нм? (Радиус n -й боровской орбиты — $r_n = a_0 n^2$.)

О т в е т ы. а) 2190 км/с; б) 1200.

8. Этилен поглощает при 162 нм. Рассчитайте размер области движения π -электронов.

О т в е т. 0,384 нм.

9. Винилхлорид поглощает при 185 нм. Рассчитайте размер области движения π -электронов.

О т в е т. 0,529 нм.

10. Стирол поглощает при 281 нм. Можно ли применить к нему модель «частица в одномерном ящике»?

О т в е т. Да, размер области движения электронов составляет 0,875 нм.

11. *Транс*-стильбен (1,2-дифенилэтилен) поглощает при 294 нм. Можно ли применить к нему модель «частица в одномерном ящике»?

Ответ. Да, размер области движения электронов составляет 1,16 нм.

12. Максимум поглощения озона наблюдается при 255 нм. Используя модель одномерного ящика, оцените размер области движения π -электронов в озоне.

Ответ. 0,62 нм.

13. Используя модель одномерного ящика, оцените длину волны поглощения и размер области движения электрона в атоме водорода, если разность энергий между первым и вторым уровнями составляет 10,2 эВ.

Ответ. 122 нм; 0,333 нм.

14. Можно ли к атому водорода применить модель «частица на окружности»? Рассчитайте радиус орбиты электрона в этой модели, если энергия перехода из основного состояния в первое возбуждённое равна 10,2 эВ.

Ответы. $r = 0,061$ нм. Модель применить можно, но только для данного перехода.

15. Молекула H_2 поглощает УФ свет. Максимальная длина волны поглощения составляет 110 нм. Оцените размер молекулы, считая, что электроны в ней движутся как в ящике.

Ответ. 0,316 нм.

16. Бутадиен поглощает при 217 нм, а сопряжённый гексатриен — при 260 нм. Определите длину сопряжённой цепи в обеих молекулах. Считая, что при увеличении числа сопряжённых связей в полиене на единицу ширина ящика увеличивается на одну и ту же величину, определите, в каком диапазоне n полиен, содержащий $2n$ атомов углерода, будет окрашен ($390 \text{ нм} < \lambda < 700 \text{ нм}$).

Ответ. Бутадиен — 0,572 нм, гексатриен — 0,743 нм.

$n_{\min} = 6$, $n_{\max} = 12$.

17. Не используя интегралы, найдите средние значения координаты и скорости частицы, находящейся на n -м энергетическом уровне в одномерном ящике с бесконечно высокими стенками.

Ответ. $\langle x \rangle = l/2$, $\langle v \rangle = 0$.

18. Опишите электронную структуру полиина $C_{10}H_{22}$, используя модель одномерного ящика. Рассчитайте геометрический параметр модели, если максимум в спектре поглощения приходится на 251 нм.

Ответ. Ширина ящика — 1,26 нм.

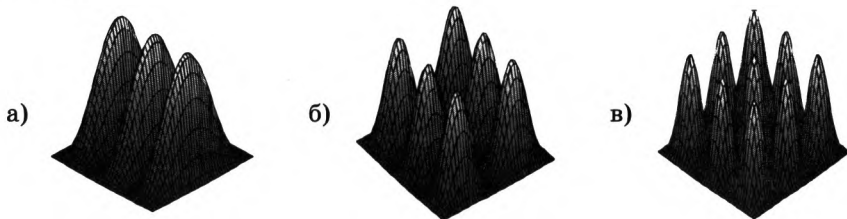
19. Длинноцепочечные полиины (полиацетилены) представляют интерес как перспективные полупроводники. Ширина запрещённой зоны для полиинов определяется расстоянием между высшим заполненным и низшим свободным энергетическими уровнями. У узкозонных полупроводников ширина запрещённой зоны составляет менее 0,3 эВ (1 эВ = $1,60 \cdot 10^{-19}$ Дж). Оцените минимальную длину цепи, при которой полиацетилены будут проявлять свойства узкозонных полупроводников. Примите длину фрагмента $C \equiv C$ — равной 0,274 нм.

Ответ. 136 атомов С (68 тройных связей).

20. Для частицы в квадратном ящике найдите первый уровень, вырожденный: а) двукратно; б) трёхкратно.

Ответы. а) $E_{1,2} = E_{2,1}$; б) $E_{1,7} = E_{7,1} = E_{5,5}$.

21. Дан вид плотности вероятности для частицы в двумерном ящике. Для каждого случая укажите квантовые числа n_x, n_y .



Ответы. а) 0, 2; б) 1, 2; в) 2, 2.

22. Частица свободно движется в квадратном ящике со стороной 1. Опишите узлы волновой функции в состоянии $n_x = 2, n_y = 4$.

23. Молекула хлорофилла поглощает свет длиной волны 680 нм. Используя для этой молекулы модель «частица в квадратном ящике», оцените размер π -электронной системы хлорофилла. Сопряжённая π -система содержит 26 электронов.

Ответ. 1,02 нм.

24. Бензол поглощает при 205 нм. Используя модель квадратного ящика, оцените размер области движения π -электронов. Сравните это значение со стороной минимального квадрата, в который можно вписать правильный шестиугольник со стороной 0,140 нм.

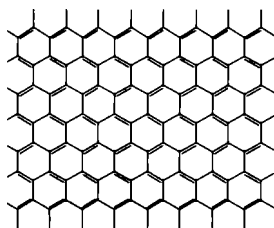
Ответ. 0,43 нм.

Уровень 3

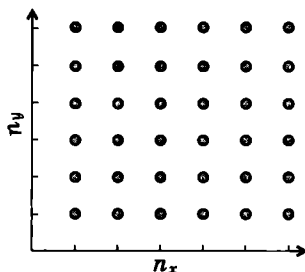
25. Рассмотрим линейные конденсированные ароматические углеводороды как одномерные ящики. Бензол поглощает при 205 нм, нафталин — при 275 нм. Считая, что при увеличении числа конденсированных циклов на единицу ширина ящика увеличивается на одну и ту же величину, определите, при каком минимальном числе циклов углеводород будет окрашен. Рассчитайте длину волны поглощения гексацена.

Ответ. $n = 4$; 693 нм.

26 (МХО, 2012, США). Графен как ящик. Графен — это двумерная решётка, состоящая из атомов углерода, соединённых в шестиугольники. Фрагмент решётки приведён ниже.



Можно описать π -электроны в графене, используя модель «частица в двумерном ящике». В системах с большим числом электронов трудно указать единственный высший заполнен-



кантную орбиталь. Получите общее выражение для λ_{\max} при заданном x .

3. Определите среднюю длину связи в сопряжённых системах и значение поправочного параметра γ , если для первых двух молекул данного ряда $\lambda_{\max} = 592,2$ нм и $706,0$ нм.

4. Определите формулу красителя, для которого одна из линий в видимой части спектра соответствует длине волны $\lambda = 440,9$ нм.

О т в е т ы. 1. $(2x + 10)$ электронов; $b = 2x + 8$; $N = x + 5$.

$$2. \lambda_{\max} = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{8mc[(2x + 8) \cdot l + \gamma]^2}{h \cdot (2x + 11)}.$$

3. $l = 0,1313$ нм, $\gamma = 0,3540$ нм. 4. $x = 3$.

29 (МХО, 2005, Тайвань). Для описания π -электронов гема в молекуле гемоглобина можно использовать модель свободных электронов, движущихся в двумерном квадратном ящике.

1. Изобразите диаграмму первых 17 энергетических уровней.

2. Считая, что молекула содержит 26 π -электронов, определите, сколько электронов будет находиться на высших заполненных орбиталях в основном электронном состоянии.

3. Применив правило Хунда, определите, является ли данная система парамагнитной.

4. Свет поглощается молекулой, если его длина волны удовлетворяет соотношению $h\nu = \Delta E$. Найдите наибольшую длину волны света (в нм), который может привести к электронному возбуждению системы, если ширина ящика L составляет 1 нм.

О т в е т ы. 2. 4. 3. Нет. 4. $\lambda = 660$ нм.

30 («Сириус», 2024). Четыре простых вопроса про двумерный ящик.

1. В двумерном потенциальном ящике ненормированная волновая функция основного состояния имеет вид

$$\Psi_{1,1}(x, y) = \sin(x) \sin(2y).$$

Какую форму имеет ящик? Изобразите его сечение на плоскости (x, y) . Отметьте координаты стенок.

2. В ящике, который изначально был квадратным, длину увеличили в несколько раз, а ширину уменьшили во столько же раз. Как изменилась энергия основного состояния —

увеличилась, уменьшилась или не изменилась? Подтвердите расчётом.

3. В двумерном прямоугольном ящике первые три энергетических уровня эквидистантны. Найдите соотношение между сторонами ящика L_x и L_y .

4. Энергия перехода $1s \rightarrow 2s$ в атоме водорода равна 10,2 эВ. Если бы атом водорода был квадратным ящиком, чему был бы равен его размер?

Отв е т ы. 1. Прямоугольник со сторонами $L_x = \pi$, $L_y = \pi/2$.

2. Увеличилась. 3. $L_x = L_y$ или $L_x = \sqrt{2}L_y$.

4. $L_x = L_y = 3,3 \text{ \AA}$.

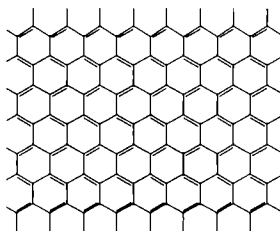
31 («Сириус», 2022). Подобие в физической химии. Подобие в геометрии — это одинаковая форма, но разные размеры. Подобие в физике и химии — это одинаковые модели, но разные параметры. Подобие помогает сравнить две системы, зная только отношение их параметров.

1. Две частицы находятся в одномерных ящиках. Вторая частица в 2000 раз тяжелее, чем первая, а её ящик — в 10^5 раз меньше. У какой частицы больше первый уровень энергии и во сколько раз?

2. В одной π -системе 2 электрона, а в другой — 4. Длина второй π -системы в 2 раза больше. Найдите отношение длин волн λ_2 и λ_1 , соответствующих переходу с высшей заполненной (ВЗМО) на низшую вакантную (НВМО) молекулярную орбиталь в этих системах.

3. В одном квадратном ящике 6 электронов. Длину ящика увеличили в 2 раза, ширину не изменили и добавили 4 электрона. Как и во сколько раз изменилась длина волны перехода ВЗМО \rightarrow НВМО?

4. Лист графена имеет размер $L \text{ нм} \times L \text{ нм}$ ($L \gg 1$).



Как зависит от L :

а) число π -электронов в листе $N(L)$;

б) высший занятый уровень энергии электронов $E_F(L)$?

В ответе на п. б) используйте модель «частица в квадратном ящике».

Оба ответа запишите в виде $f(L) = \text{const} \cdot L^\alpha$ с указанием α .

О т в е т ы. 1. У второй, в $5 \cdot 10^6$ раз. 2. $\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = 2,4$.

3. Увеличилась в 2,4 раза.

4. а) $N(L) = \text{const} \cdot L^2$; б) E_F не зависит от L .

32. Частица, свободно движущаяся по окружности радиусом r , находится в состоянии с квантовым числом n . Чему равен импульс частицы? Используя выражение для энергии частицы, определите, сколько длин волн де Бройля уместится на всей длине окружности?

О т в е т. $p = \frac{n\hbar}{r}$; n длин волн.

33. Электронные состояния [18]аннулена описываются моделью «частица на окружности». Средняя длина связи «углерод—углерод» равна 0,140 нм. Для электрона, находящегося на высшей заполненной орбитали:

а) напишите выражения для нормированной волновой функции $\Psi(\varphi)$ и плотности вероятности $|\Psi(\varphi)|^2$;

б) определите среднее значение скорости движения по окружности;

в) найдите среднее значение угловой координаты $\langle \varphi \rangle$;

г) рассчитайте наибольшую длину волны в электронном спектре.

О т в е т ы. а) $\Psi(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\{\pm 4i\varphi\}$, $|\Psi(\varphi)|^2 = \frac{1}{2\pi}$;

б) $\langle v \rangle = 0$; в) $\langle \varphi \rangle = \pi$; г) $\lambda_{\max} = 582$ нм.

34. Электронное строение циклических полиинов можно описать с помощью модели «частица на окружности». Наименьшая устойчивая молекула такого типа содержит 10 атомов. Рассчитайте длину волны поглощения при переходе с высшего заполненного на низший свободный уровень. Радиус оцените из периметра молекулы. У к а з а н и е: учтите, что в сопряжении участвует только половина π -электронов.

О т в е т. 313 нм.

35. Частица находится на n -м энергетическом уровне в одномерном ящике со стороны 1. Рассчитайте дисперсию импульса частицы. Существует ли состояние с минимальной дисперсией?

Ответ. $\Delta p = \frac{\hbar n}{2l}$.

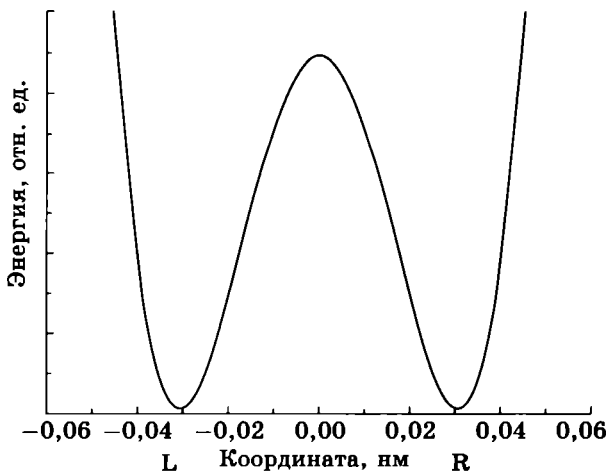
36. Используя соотношение неопределённостей, оцените минимально возможную энергию частицы в одномерном ящике. Указание: $\Delta x \sim l$, $\Delta p \sim p$.

Ответ. $E = \frac{p^2}{2m} > \frac{\hbar^2}{8ml^2}$.

37 (МХО, 2007, Москва). Туннелирование протона. Туннелирование протона сквозь энергетические барьеры — важный эффект, наблюдаемый во многих сложных соединениях, содержащих водородные связи (ДНК, белки и т.д.). Пропандиаль (малоновый альдегид) является одной из самых простых молекул, в которых может происходить внутримолекулярный перенос протона.

1. Изобразите структуру пропандиала и двух его изомеров, которые могут находиться в равновесии с ним.

На рисунке приведён энергетический профиль внутримолекулярного переноса протона (зависимость энергии от координаты переносимого протона, в нм). График зависимости имеет симметричную форму с двумя минимумами.

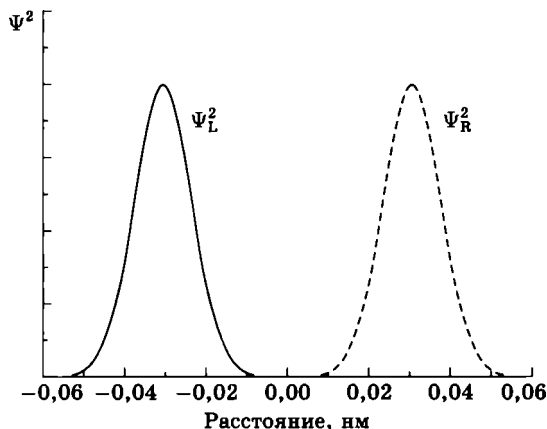


2. Нарисуйте структурные формулы, соответствующие минимумам на графике.

Протон делокализован между двумя атомами и колеблется между двумя минимумами L и R с угловой частотой $\omega = 6,48 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Зависимость плотности вероятности нахождения протона от времени выглядит так:

$$\Psi^2(x, t) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + (\Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)) \cos(\omega t)],$$

где волновые функции $\Psi_L(x)$ и $\Psi_R(x)$ соответствуют протону, локализованному в левом и правом минимуме соответственно.



3. Напишите выражение для плотности вероятности при:

а) $t = 0$; б) $t = \frac{\pi}{2\omega}$; в) $t = \frac{\pi}{\omega}$.

Нарисуйте графики этих трёх функций.

4. Не используя расчётов, определите вероятность нахождения протона в левом минимуме при $t = \frac{\pi}{2\omega}$.

5. Сколько времени требуется протону для перехода из одного минимума в другой? Какова при этом его средняя скорость?

6. Из графика, приведённого выше, оцените неопределённость положения протона. Рассчитайте минимально возможную неопределённость его скорости. Сравните полученное значение с ответом на вопрос 5 и сделайте вывод о туннелировании протона.

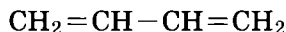
Ответы. 3. а) $\Psi^2(x, 0) = \Psi_L^2(x)$;

б) $\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2}[\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x)]$; в) $\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \Psi_R^2(x)$.

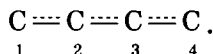
4. 1/2. 5. $4,85 \cdot 10^{-12}$ с; 12 м/с.

6. 1000 м/с. Туннелирование протона — чисто квантовый эффект, который не может быть объяснён с помощью классических понятий.

38 (МХО, 2019, Париж). Потенциальный ящик и бутади-ен. Формулу 1,3-бутадиена часто записывают как

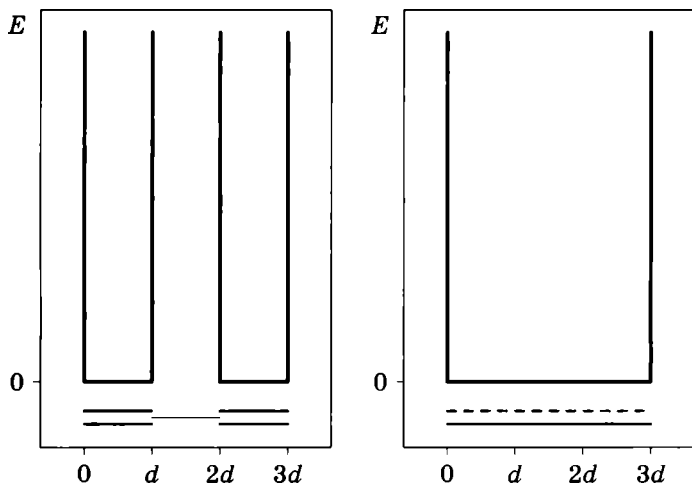


с чередующимися одинарными и двойными связями. Однако его химические свойства не согласуются с такой формулой и показывают, что π -электроны лучше описывать как распределённые по трём связям:



Эту систему можно рассматривать как одномерный потенциальный ящик с бесконечно высокими стенками, в котором электроны движутся свободно.

Рассмотрим две модели, представленные ниже. Слева модель изолированных двойных связей, справа — полностью де-локализованной π -системы.



1. Выразите энергию сопряжения в бутадиене через параметр d .

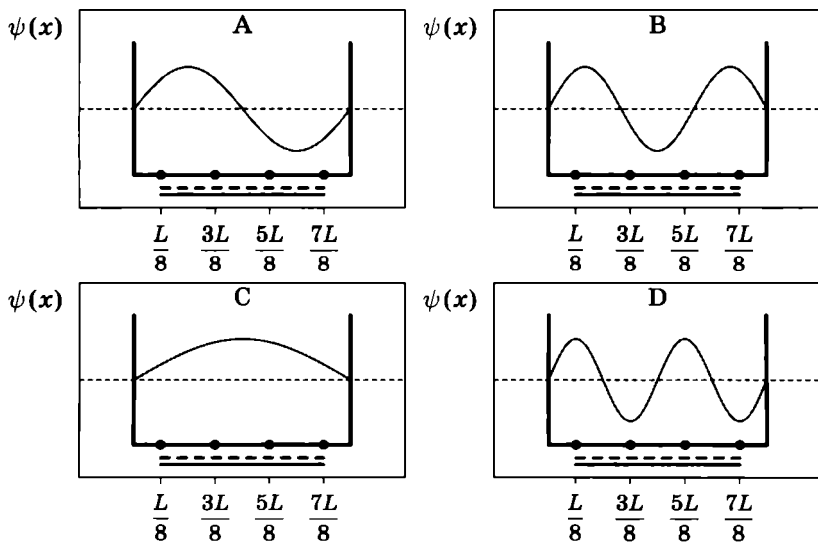
Модели 1 и 2 слишком просты. Построим модель, учитывающую распространение электронной плотности за ядра атомов. Пусть ширина ящика равна L ($x \in [0, L]$), а координаты атомов углерода: $L/8$, $3L/8$, $5L/8$ и $7L/8$. Для уровня n волновая функция π -электрона имеет вид

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right),$$

а полная π -электронная плотность для системы, содержащей N π -электронов, равна

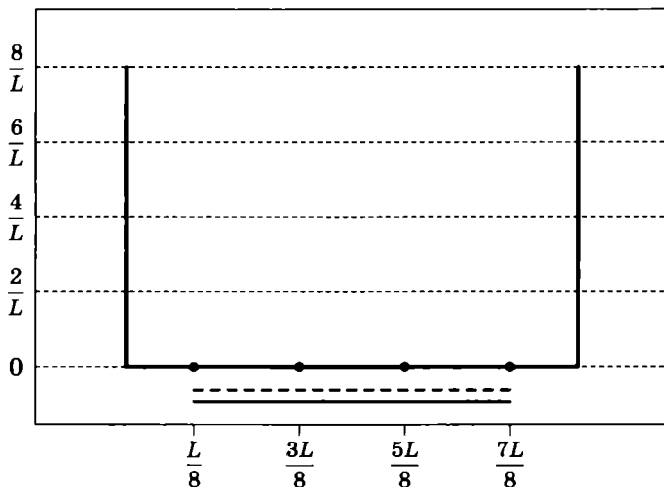
$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2.$$

Ниже приведены четыре волновые функции, соответствующие молекулярным орбиталям π -системы бутадиена.



2. Расположите в ряд по возрастанию уровни энергии E_A , E_B , E_C и E_D , соответствующие этим волновым функциям.

3. Нарисуйте график зависимости π -электронной плотности в бутадиене от координаты на отрезке от 0 до L .



4. Расположите указанные углерод-углеродные (СС) связи (B1, B2, ..., B5) в порядке увеличения длины, используя символы « \Rightarrow » или « $<$ »:

B1: C1C2 в молекуле бутадиена;

B2: C2C3 в молекуле бутадиена;

B3: C3C4 в молекуле бутадиена;

B4: СС в молекуле этана;

B5: СС в молекуле этилена.

Отвeты. 1. $\frac{13h^2}{36md^2}$. 2. $E_C < E_A < E_B < E_D$.

4. $B5 < B1 = B3 < B2 < B4$.

§ 4. Электронные конфигурации атомов

Простейший из атомов — атом водорода. На его примере мы рассмотрим модели электронного строения атомов и покажем с помощью квантовой механики, как устроены уровни энергии и атомные орбитали и какие принципы используются для определения электронных конфигураций атомов.

4.1. Теория Бора атома водорода

Первая в истории науки квантовая модель — модель атома водорода — была предложена датским учёным Н. Бором в 1913 г., ещё до открытия основных уравнений квантовой механики. Бор считал, что электрон равномерно вращается со скоростью V вокруг ядра атома с зарядом $+1$ (в единицах заряда электрона) по окружности радиусом r (рис. 2.7). Мы будем считать, что заряд ядра равен $+Z$, включив тем самым в рассмотрение не только атом водорода, но и водородоподобные ионы He^+ , Li^{2+} и т. д. Это поможет нам понять, как меняются энергии атомных орбиталей при увеличении заряда ядра вдоль периода Периодической системы.

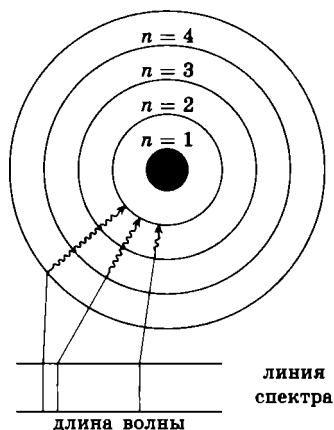


Рис. 2.7. Модель Бора атома водорода. Переход с одной орбиты на другую возможен только с поглощением или испусканием света

Скорость электрона V и радиус орбиты r связаны законом Ньютона, согласно которому сила притяжения электрона к ядру равна центростремительной силе:

$$\frac{mV^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2}$$

(m — масса электрона, e — его заряд)^{*)}. Кроме этого соотношения Бор ввёл дополнительное, квантовое условие, согласно

^{*)} Для удобства это уравнение записано в электростатической системе единиц, а не в системе СИ, поэтому в выражении для кулоновской силы притяжения множитель $4\pi\epsilon_0$ отсутствует.

которому момент импульса электрона, равный произведению импульса на радиус орбиты, может принимать только дискретные значения:

$$mVr = n\hbar$$

(\hbar — постоянная Планка, $n = 1, 2, \dots, \infty$ — главное квантовое число).

Решая систему из двух уравнений, находим зависимость радиуса орбиты электрона и его скорости от квантового числа:

$$r_n = \frac{n^2 \hbar^2}{mZe^2} = r_1 \frac{n^2}{Z}, \quad V_n = \frac{Ze^2}{n\hbar} = V_1 \frac{Z}{n},$$

где $r_1 = 0,0529$ нм — радиус орбиты на первом энергетическом уровне (так называемый «боровский радиус») атома водорода, $V_1 = 2190$ км/с — скорость электрона на первой орбите этого атома. Энергия электрона складывается из кинетической и потенциальной энергий:

$$E = \frac{mV^2}{2} - \frac{Ze^2}{r}.$$

Подставляя сюда выражения для скорости и радиуса, находим энергетический спектр водородоподобных атомов и ионов (рис. 2.8):

$$E_n = -\frac{me^4}{2\hbar^2} \frac{Z^2}{n^2} = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \text{ эВ} = -1312 \frac{Z^2}{n^2} \text{ кДж/моль},$$

где $13,6$ эВ = 1312 кДж/моль — энергия ионизации атома водорода. Энергии всех уровней отрицательные: при $E > 0$ электрон теряет связь с ядром и атом ионизируется.

Согласно Бору, переход с одной орбиты на другую возможен только при испускании или поглощении света с длиной волны

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{E_n - E_m}{hc} = R_H Z^2 \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

где $R_H = 109\,678 \text{ см}^{-1}$ — постоянная Ридберга. Эта формула описывает все линии в спектре излучения и поглощения атома водорода (рис. 2.9, 2.10). Рассчитанные по ней значения блестяще совпали с экспериментальными данными, что послужило подтверждением гипотезы Бора о квантовании момента импульса.

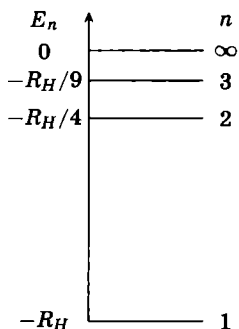


Рис. 2.8. Энергетический спектр атома водорода

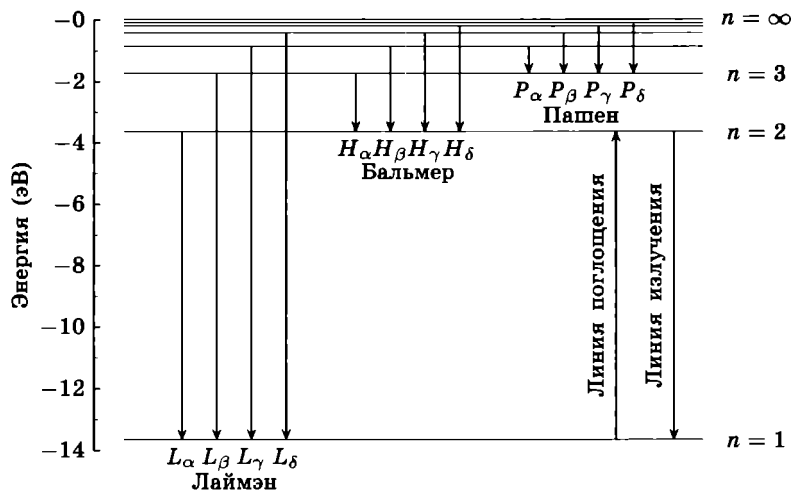


Рис. 2.9. Переходы между энергетическими уровнями атома водорода. Фамилии обозначают серии линий в спектре излучения (см. пример 1)

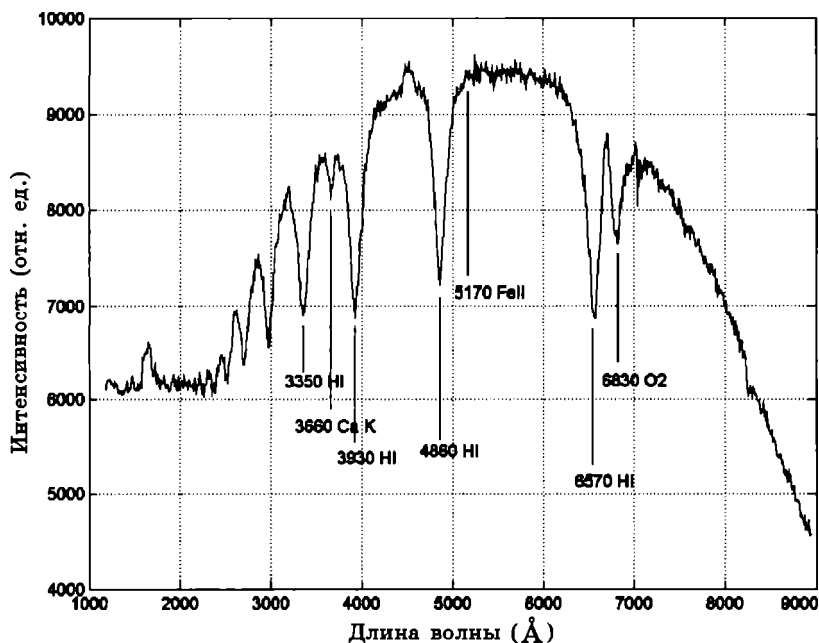


Рис. 2.10. Спектр излучения голубой звезды. На спектре видны линии атома водорода

Пример 1 (ВсОШ, 2014, автор задачи и решения — И. А. Седов). Электроны в атомах могут переходить с более высокого энергетического уровня на более низкий, испуская свет. Для атома водорода длина волны испускаемого света λ может быть найдена по формуле Ридберга:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

где $R = 1,0974 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ — постоянная Ридберга, n_1 — номер уровня, на который осуществлён переход, n_2 — номер уровня, с которого осуществлён переход.

1. При переходе электрона в атоме водорода на первый уровень был испущен свет с длиной волны 94,9 нм. С какого уровня перешёл электрон?

Спектральными сериями называются наборы длин волн, соответствующие переходам с различных уровней n_2 на один и тот же уровень n_1 . Например, переходы на самый нижний уровень ($n_1 = 1$) со всех других уровней составляют серию Лаймана. У каждой серии есть нижняя и верхняя границы, которые соответствуют наименьшей и наибольшей возможной длине волны перехода в этой серии.

2. Найдите значения верхней и нижней границ для серии Лаймана.

В таблице приведена информация о некоторых спектральных сериях атома водорода.

Название	Дополнительная информация
Серия Пфунда	Длина волны одного из переходов — 3749 нм
Серия Хансена—Стронга	Нижняя граница серии — 4466 нм
Серия Бальмера	Часть переходов лежит в области видимого излучения
Серия Пашена	Верхняя граница серии — $1,6 \cdot 10^{14}$ Гц
Серия Хэмпфри	Длина волны верхней границы в 3,77 раз больше, чем нижней
Серия Брэкетта	Верхняя граница серии — 4050 нм

3. Для каждой из указанных в таблице серий при помощи расчётов найдите значение n_1 . Учтите, что серии не расположены в порядке возрастания n_1 .

4. Как вы думаете, какая из серий исторически была открыта первой? Почему?

5. В настоящее время в спектре водорода с помощью чувствительных приборов зарегистрированы серии переходов с большими значениями n_1 , вероятность которых очень мала. При каком значении n_1 верхняя граница серии составляет 0,84777 нм?

Решение. 1.

$$n_2^2 = \frac{1}{\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{\lambda R}} = \frac{1}{1 - \frac{1}{94,9 \cdot 10^{-9} \cdot 1,0974 \cdot 10^7}} \approx 25, \quad n_2 = 5.$$

С пятого уровня.

2. Наибольшая длина волны (верхняя граница) в любой серии соответствует переходу электрона с уровня на один выше того, на который осуществляется переход, $n_2 = n_1 + 1$,

$$\frac{1}{\lambda_{\max}} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{(n_1 + 1)^2} \right).$$

Поэтому для серии Лаймана

$$\frac{1}{\lambda_{\max}} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right), \quad \lambda_{\max} = 121,5 \text{ нм.}$$

Наименьшая длина волны (нижняя граница) соответствует переходу электрона с уровня с очень большим n_2 . Если $n_2 \rightarrow \infty$, то

$$\frac{1}{n_2^2} \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{1}{\lambda_{\min}} = \frac{R}{n_1^2}.$$

Отсюда при $n_1 = 1$ имеем

$$\frac{1}{\lambda_{\min}} = R, \quad \lambda_{\min} = 91,1 \text{ нм.}$$

3. Сначала рассчитаем значения n_1 для тех серий, где известны границы.

Серия Хансена—Стронга:

$$n_1^2 = \lambda_{\min} R = 49, \quad n_1 = 7.$$

Серия Хэмпфри:

$$\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} = \frac{1}{n_1^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{(n_1+1)^2} \right)};$$

$$\frac{1}{n_1} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\lambda_{\min}}{\lambda_{\max}}}} - 1 = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{3,77}}} - 1 = 0,167; \quad n_1 = 6.$$

Серия Пашена:

$$\lambda_{\max} = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8}{1,6 \cdot 10^{14}} \cdot 10^9 = 1875 \text{ нм.}$$

Серия Брэккета: $\lambda_{\max} = 4052 \text{ нм.}$

Эти значения ниже нижней и тем более верхней границы серии Хансена—Стронга, поэтому $n_1 < 7$, причём значения $n_1 = 1$ и 6 уже отнесены к другим сериям. Можно вычислить значения λ_{\max} для $n_1 = 2, 3, 4$: 656, 1875 и 4050 нм соответственно. Итак, для серии Пашена $n_1 = 3$, для серии Брэккета $n_1 = 4$. В области видимого излучения (400–750 нм) лежат линии серии Бальмера с $n_1 = 2$.

Серия Пфунда с длиной волны одного из переходов 3749 нм тоже должна иметь $n_1 < 7$, иначе бы даже её нижняя граница была выше, чем у серии Хансена—Стронга (4466 нм). Поэтому следует предположить, что она имеет оставшееся значение $n_1 = 5$. Можно убедиться, что эта длина волны соответствует переходу с 8-го уровня:

$$\frac{1}{5^2} - \frac{1}{3749 \cdot 10^{-9} \cdot 1,0974 \cdot 10^7} = 8^2.$$

n_1	Название
1	Серия Лаймана
2	Серия Бальмера
3	Серия Пашена
4	Серия Брэккета
5	Серия Пфунда
6	Серия Хэмпфри
7	Серия Хансена—Стронга

4. Первой была открыта серия Бальмера, линии которой лежат в видимой области спектра и легко наблюдаемы.

5. Поскольку n_1 достаточно велико, можно оценить n_1 с помощью следующего приближения:

$$\frac{1}{\lambda R} = \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{(n_1 + 1)^2} = \frac{2n_1 + 1}{n_1^2(n_1 + 1)^2} \approx \frac{2n_1}{n_1^4} = \frac{2}{n_1^3}; \quad n_1 \approx \sqrt[3]{2\lambda R} = 26,5.$$

Подставляя $n_1 = 26$ в выражение для верхней границы, получаем точно соответствующую условию длину волны. \square

4.2. Квантовая механика атома водорода

В квантовой механике состояние электрона в атоме водорода описывается не траекторией, а волновой функцией, которую называют орбиталью. Для того чтобы найти орбитали и соответствующие им энергии, надо решить уравнение Шрёдингера. Волновая функция зависит от трёх пространственных координат. Оператор Гамильтона включает операторы кинетической энергии и энергии притяжения электрона к ядру с зарядом $+1$:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}.$$

Уравнение Шрёдингера для функции $\Psi(x, y, z)$ с этим оператором имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi(x, y, z)}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z).$$

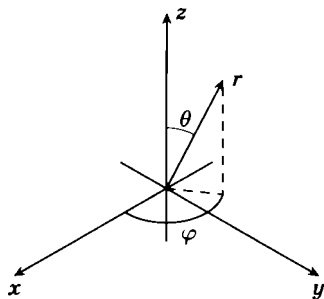


Рис. 2.11. Сферические координаты r, θ, φ

В декартовых координатах (x, y, z) решать данное уравнение неудобно, поэтому вместо них используют сферические координаты: расстояние до ядра r и два угла — θ, φ (рис. 2.11).

В сферических координатах это уравнение решается наиболее просто и приводит к следующим результатам. Каждая волновая функция (орбиталь) характеризуется тремя кван-

товыми числами — n (главным), l (орбитальным) и m (магнитным), которые подчиняются следующим правилам.

1. Главное квантовое число n определяет общую энергию электрона на данной орбитали (номер энергетического уровня). Оно может принимать любые целые значения, начиная с единицы:

$$n = 1, 2, 3, \dots, \infty.$$

Главное квантовое число ∞ означает, что электрон удаляется из атома и атом превращается в ион.

Совокупность всех орбиталей с одним и тем же значением n называют *энергетическим уровнем*, или *оболочкой*, или *слоем*. Уровни с номерами $n = 1, 2, 3 \dots$ называют К, L, М и далее по алфавиту. Уровень с номером n содержит n^2 орбиталей (максимальное число электронов — $2n^2$).

2. *Орбитальное квантовое число* l характеризует форму орбитали. При заданном главном квантовом числе n орбитальное квантовое число может принимать любые целые значения от 0 до $n - 1$:

$$l = 0, 1, \dots, n - 1,$$

всего n разных значений.

Орбитали с $l = 0$ называют s -орбиталями, с $l = 1$ — p -орбиталями, с $l = 2$ — d -орбиталями, с $l = 3$ — f -орбиталями. Орбитали с более высокими значениями l обозначают в алфавитном порядке: g ($l = 4$), h ($l = 5$) и т. д.

Совокупность всех орбиталей с одинаковыми значениями n и l называют *подуровнем*, например $3s$ -подуровень, $4p$ -подуровень и т. д. Подуровень с квантовым числом l содержит $2l + 1$ орбиталей (максимальное число электронов $4l + 2$).

Магнитное квантовое число m характеризует ориентацию орбитали в пространстве. При заданном числе l оно может принимать любые целые значения $-l$ до $+l$, включая 0:

$$m_l = -l, -l + 1, \dots, 0, \dots, l - 1, l,$$

всего $2l + 1$ значение.

Все волновые функции представляют собой произведение двух частей — радиальной, зависящей только от r , и угловой, зависящей от θ, φ , причём каждая из частей зависит от двух

квантовых чисел:

$$\Psi_{nlm}(x, y, z) \rightarrow \Psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \varphi).$$

Радиальная плотность вероятности выражается через квадрат модуля радиальной части волновой функции:

$$\rho(r) = 4\pi r^2 R_{nl}^2(r).$$

С помощью плотности вероятности выражается условие нормировки радиальной волновой функции:

$$\int_0^{\infty} \rho(r) dr = 1.$$

Расстояние, при котором плотность вероятности имеет максимум, называют наиболее вероятным для данной орбитали. Среднее расстояние от электрона до ядра рассчитывают по формуле

$$\bar{r} = \int_0^{\infty} r \rho(r) dr.$$

Точные выражения для волновых функций различных орбиталей приведены в таблицах 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2

Радиальные волновые функции

Орби- таль	Квантовые числа n, l	Число узлов $n - l - 1$	$R_{nl}(r), \rho = \frac{r}{a_0}$
1s	1, 0	0	$R_{10} = 2 \exp \{-\rho\}$
2s	2, 0	1	$R_{20} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) \exp \left\{-\frac{\rho}{2}\right\}$
2p	2, 1	0	$R_{21} = \frac{1}{2\sqrt{6}} \rho \exp \left\{-\frac{\rho}{2}\right\}$
3s	3, 0	2	$R_{30} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left(1 - \frac{2}{3}\rho + \frac{2}{27}\rho^2\right) \exp \left\{-\frac{\rho}{3}\right\}$
3p	3, 1	1	$R_{31} = \frac{8}{27\sqrt{6}} \left(1 - \frac{1}{6}\rho\right) \exp \left\{-\frac{\rho}{3}\right\}$
3d	3, 2	0	$R_{32} = \frac{4}{81\sqrt{30}} \rho^2 \exp \left\{-\frac{\rho}{3}\right\}$

Таблица 2.3

Угловые волновые функции

Орбита- ль	Квантовые числа l, m	Число узлов l	$Y_{lm}(\theta, \varphi)$
s	0, 0	0	$Y_{00} = 1$
p_z	1, 0	1	$Y_{10} = \sqrt{3} \cos \theta$
$p_{x,y}$	1, ± 1	1	$Y_{1,\pm 1} = \pm \sqrt{\frac{3}{2}} \sin \theta \exp \{\pm i\varphi\}$
d_{z^2}	2, 0	2	$Y_{20} = \frac{\sqrt{5}}{3} (3 \cos^2 \theta - 1)$
$d_{xz,yz}$	2, ± 1	2	$Y_{2,\pm 1} = \pm \frac{\sqrt{15}}{2} \cos \theta \sin \theta \exp \{\pm i\varphi\}$
d_{xy,x^2-y^2}	2, ± 2	2	$Y_{2,\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{8}} \sin^2 \theta \exp \{\pm 2i\varphi\}$

Каждая орбиталь представляет собой четырёхмерный объект: три координаты и значение самой функции. Наглядно изобразить такую функцию невозможно, поэтому пользуются различными проекциями или изображают отдельно радиальную и угловую части волновой функции.

Рассмотрим в качестве примера угловые функции. Угловая часть любых s -орбиталей постоянна и не зависит от углов θ, φ , поэтому соответствующая функция представляет собой сферу. Для того чтобы представить себе произведение угловой и радиальной частей, используют поверхности уровня, т.е. поверхности, на которых значение всей волновой функции одно и то же. Привычные для всех сферические изображения s -орбиталей — это и есть поверхности уровня (рис. 2.12).

Поверхности уровня для p -и d -орбиталей также имеют знакомый вам вид (рис. 2.13, 2.14).

Менее привычны изображения f -орбиталей (рис. 2.15).

Рассмотрим теперь, как меняются свойства радиальных функций при изменении квантовых чисел. Простейшая радиальная функция соответствует $1s$ -орбитали (рис. 2.16). Обратите внимание на то, что сама функция отлична от 0 при $r = 0$,

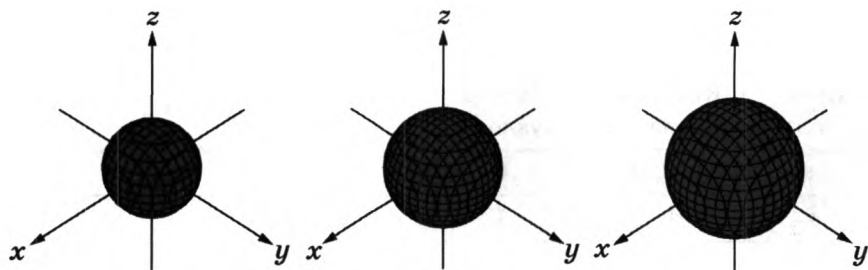


Рис. 2.12. Поверхности уровня для 1s-орбитали. Вопрос: где значение функции наибольшее?

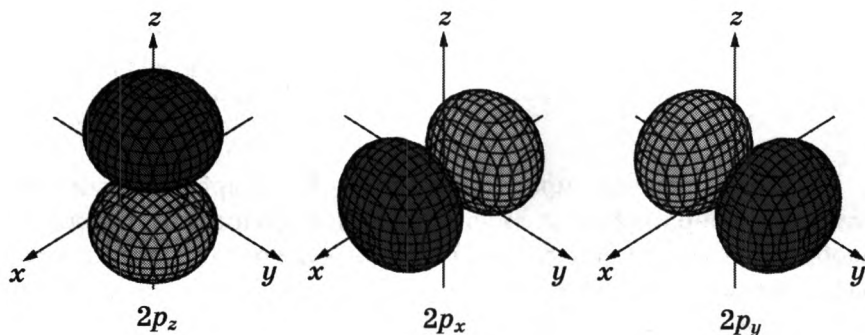


Рис. 2.13. Поверхности уровня 2p-орбиталей

т. е. на самом ядре, однако плотность вероятности в этой точке равна 0 благодаря множителю $4\pi r^2$.

Радиальная функция с квантовыми числами n и l имеет ровно $(n - l - 1)$ узлов, т. е. точек, в которых она обращается в 0 (рис. 2.17, 2.18). Столько же узлов и у радиальной плотности вероятности. При больших расстояниях обе функции стремятся к 0, так как вероятность найти электрон далеко от ядра мала.

Теперь совместим радиальную и угловую части волновых функций и посмотрим, как выглядят сечения полных волновых функций p_z -орбиталей (рис. 2.19, 2.20).

У $2p_z$ - и $3p_z$ -орбиталей угловая часть одинаковая, а радиальные — разные. Сравнивая эти два рисунка, можно увидеть,

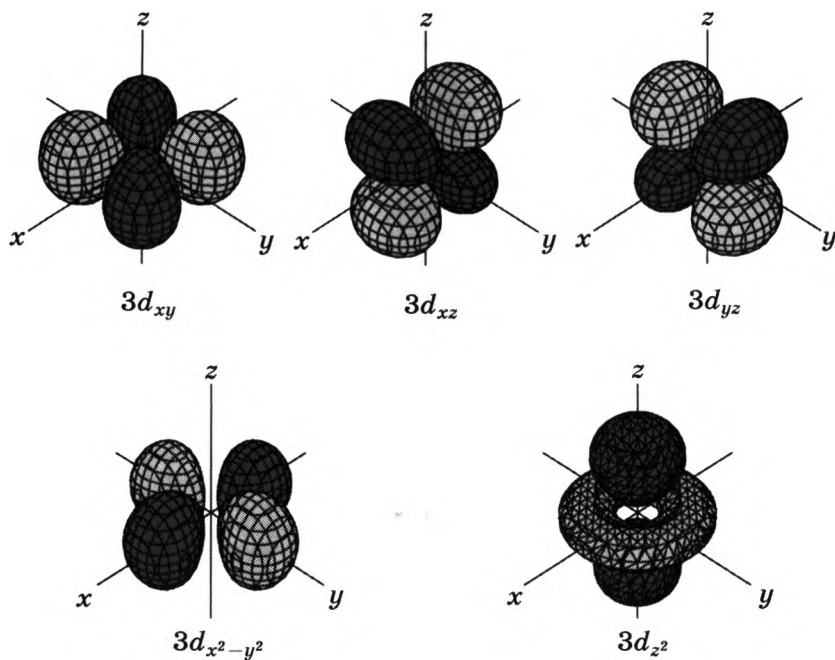
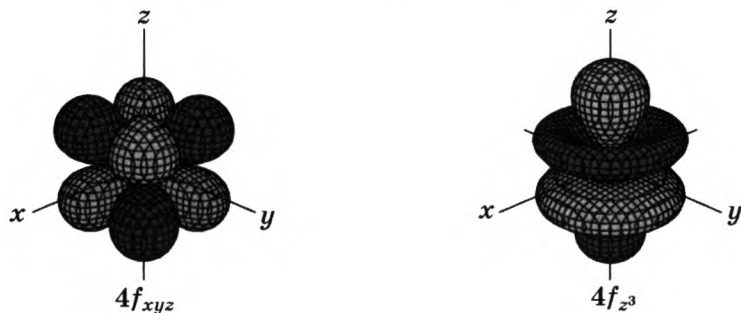
Рис. 2.14. Поверхности уровня $3d$ -орбиталей

Рис. 2.15. Поверхности уровня $4f$ -орбиталей. Для первой орбитали узловые поверхности — плоскости xy , xz и yz , для второй — два конуса (с раствором 41° и 139°) и плоскость xy

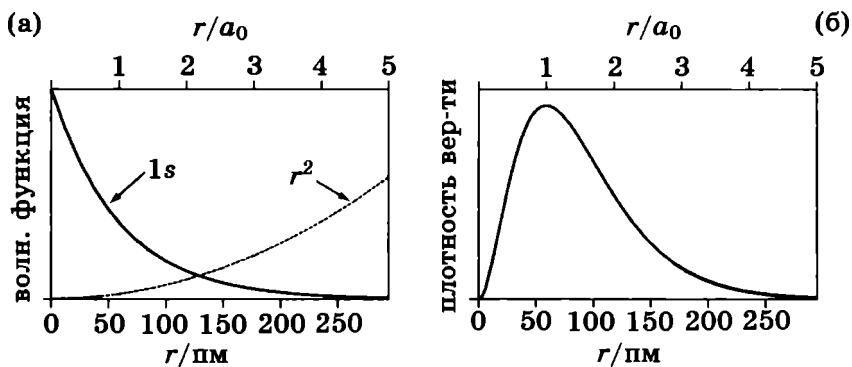


Рис. 2.16. Радиальная функция (а) и плотность вероятности (б) 1s-орбитали; a_0 — боровский радиус

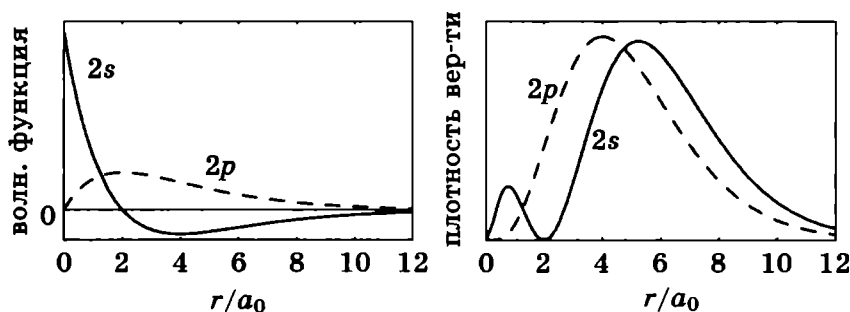


Рис. 2.17. Радиальные волновые функции и радиальные плотности вероятности 2s-и 2p-орбиталей

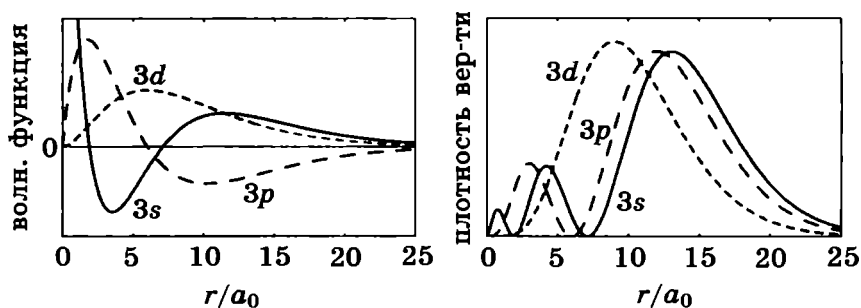


Рис. 2.18. Радиальные волновые функции и радиальные плотности вероятности 3s-, 3p-, и 3d-орбиталей

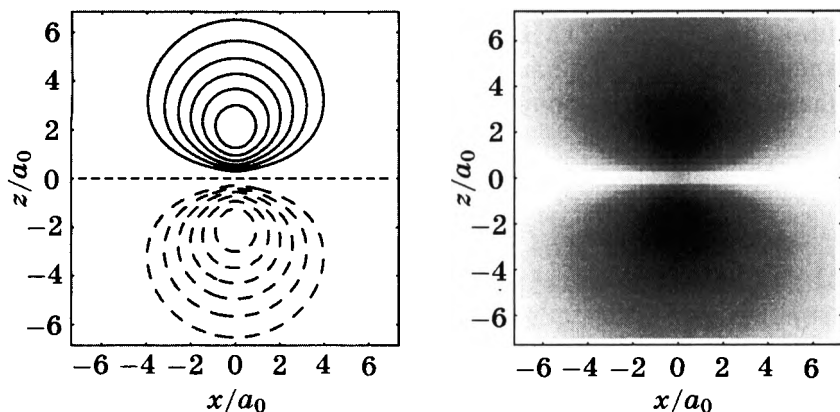


Рис. 2.19. Контурное ($y=0$) и ретушированное изображения $2p_z$ -орбитали. Сплошные линии — положительные значения. Узловая плоскость $z=0$ ($\theta=\frac{\pi}{2}$)

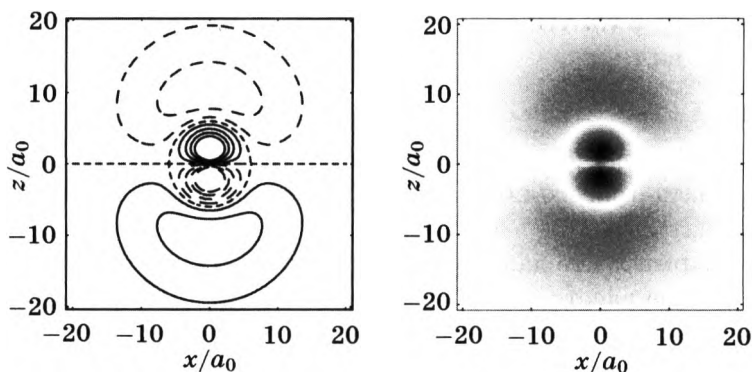


Рис. 2.20. Контурное ($y=0$) и ретушированное изображения $3p_z$ -орбитали. Узловая плоскость $z=0$ ($\theta=\frac{\pi}{2}$). Есть ещё радиальный узел $r=6a_0$

как влияет изменение радиальной части на проекцию полной волновой функции на плоскость $y=0$.

Уровни энергии в атоме водорода зависят только от главного квантового числа n :

$$E_{nlm} = -\frac{13,6 \text{ эВ}}{n^2}.$$

Это означает, например, что энергии $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -орбиталей одинаковы (рис. 2.21). В этом отношении атом водорода уникален: во всех остальных атомах энергии зависят не только от главного, но и от побочного квантового числа l .

$$E = 0 \begin{array}{ccc} \hline 3s & 3p & 3d \\ \hline 2s & 2p & \\ \hline 1s & & \end{array}$$

Рис. 2.21. Энергии низших орбиталей атома водорода

Пример 2 (МХО, 2001, Индия). $1s$ -орбиталь атома водорода имеет вид

$$\Psi_{1s} = e^{-\frac{r}{a_0}},$$

где a_0 — боровский радиус ($a_0 = 5,3 \cdot 10^{-11}$ м), r — радиальная координата (расстояние от точки в пространстве до центра координат).

1. Нормируйте данную волновую функцию.
2. Какое расстояние от электрона до ядра наиболее вероятно?
3. Волновые функции $2s$, $2p_z$ и $3d_{z^2}$ состояний имеют вид

$$\Psi_{2s} = \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) e^{-\frac{r}{2a_0}},$$

$$\Psi_{2p_z} = \left(\frac{r}{a_0}\right) \cos \theta e^{-\frac{r}{2a_0}},$$

$$\Psi_{3d_{z^2}} = \left(\frac{r^2}{a_0^2}\right) (3 \cos^2 \theta - 1) e^{-\frac{r}{3a_0}}.$$

Опишите или нарисуйте узловые поверхности этих орбиталей.

Решение. 1. Пусть

$$\Psi_{1s} = \text{const} \cdot e^{-r/a_0},$$

тогда плотность вероятности имеет вид

$$\rho(r) = \text{const}^2 \cdot 4\pi r^2 \cdot e^{-2r/a_0}.$$

По условию нормировки

$$\int_0^{\infty} \text{const}^2 \cdot 4\pi r^2 \cdot e^{-2r/a_0} dr = 1,$$

откуда получаем

$$\text{const} = \frac{1}{\pi^{1/2} a_0^{3/2}}.$$

2. Наиболее вероятное расстояние соответствует максимуму функции $\rho(r)$. Из условия

$$\frac{d\rho(r)}{dr} = 0$$

следует, что $r = a_0$.

3. Волновая функция $2s$ равна 0 только при $r = 2a_0$. Узловая поверхность представляет собой сферу радиусом $2a_0$.

Функция $2p_z$ обращается в 0 при $\cos \theta = 0$, т. е. $\theta = \frac{\pi}{2}$. Соответствующая поверхность — плоскость $z = 0$.

Функция $3d_{z^2}$ равна 0 при

$$\cos \theta = \pm \frac{1}{\sqrt{3}}.$$

Узловые поверхности представляют собой два конуса (см. рис. 2.22). □

Ответ. 2. $r = a_0$.

Пример 3. Радиальная волновая функция $2p$ -орбитали атома водорода имеет вид

$$R_{21}(r) = \text{const} \cdot \rho \cdot \exp \left\{ -\frac{\rho}{2} \right\},$$

где $\rho = \frac{r}{a_0}$. Изобразите графики:

- радиальной волновой функции;
- радиальной плотности вероятности.

Рассчитайте:

- нормировочный множитель;
- наиболее вероятное расстояние от электрона до ядра;
- среднее расстояние от электрона до ядра.

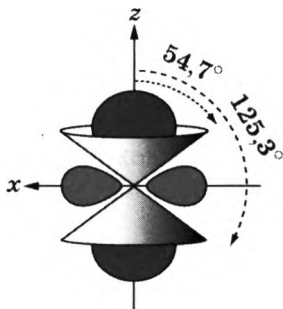
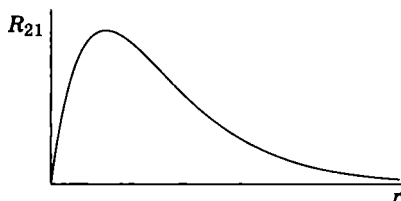
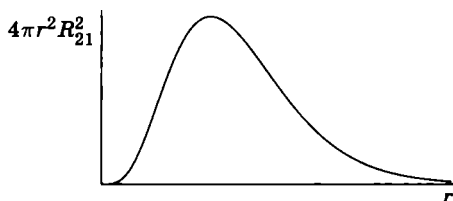


Рис. 2.22. Узловые поверхности $3d_{z^2}$ -орбитали

Решение. а) Волновая функция не имеет узлов, неотрицательна, равна 0 в нуле и на бесконечности, имеет один максимум.



б) Плотность вероятности равна $4\pi r^2 R_{21}^2(r)$.



1. Условие нормировки:

$$\int_0^{\infty} 4\pi r^2 R_{21}^2 dr = 1, \quad \text{const} = \frac{1}{(96\pi a_0^3)^{1/2}}.$$

2. Наиболее вероятное расстояние от ядра определяется из условия

$$\frac{d(4\pi r^2 R_{21}^2(r))}{dr} = 0,$$

откуда получаем $r = 4a_0$.

3. Среднее расстояние определяется по формуле

$$\bar{r} = \int_0^{\infty} r 4\pi r^2 R_{21}^2(r) dr = 5a_0.$$

□

Ответы. 2. $r = 4a_0$. 3. $\bar{r} = 5a_0$.

4.3. Электронные конфигурации атомов

В атомах, содержащих больше одного электрона, взаимное отталкивание электронов приводит к тому, что уравнение Шрёдингера становится более сложным и точно не решается. Однако классификация электронных орбиталей и уровней энергии по квантовым числам сохраняется.

Состояние электрона в атоме определяется *пятью* квантовыми числами. Квантовые числа n , l и m характеризуют орбиталь, на которой находится электрон. Ещё два квантовых числа характеризуют собственно электрон.

Спин s — собственный момент импульса электрона. Это чисто квантовое свойство электрона, которое не имеет классических аналогов и не связано с движением в пространстве. Спин всех электронов равен $1/2$.

Магнитное спиновое число m_s — проекция спина на ось z . Она может иметь лишь два значения:

$$m_s = \pm \frac{1}{2}.$$

Поскольку спин электрона s — величина постоянная, его обычно не включают в набор квантовых чисел, характеризующих движение электрона в атоме, и говорят о четырёх квантовых числах.

Химические свойства элементов определяются электронной конфигурацией атома, т.е. распределением электронов в атоме по орбиталям. Оно строится на трёх принципах.

1. *Принцип Паули*: в атоме не может быть двух электронов, у которых все четыре квантовых числа одинаковы.

Любые два электрона должны различаться хотя бы одним из квантовых чисел — n , l , m_l или m_s . Если два электрона находятся на одной орбитали, то числа n , l и m_l у них одинаковы. Следовательно, электроны должны отличаться проекцией спина: один электрон имеет $m_s = +1/2$, другой — $m_s = -1/2$. Поскольку магнитное спиновое число может принимать только два значения, на каждой орбитали может находиться не более двух электронов.

2. *Принцип наименьшей энергии* определяет последовательность заполнения орбиталей электронами: в основном состоянии атома каждый электрон располагается так, чтобы общая энергия была минимальной. Основное состояние — это наиболее устойчивое состояние атома, в котором электроны занимают орбитали с наименьшей энергией.

Для того чтобы применять этот принцип, надо знать относительные энергии орбиталей (рис. 2.23). В многоэлектронных

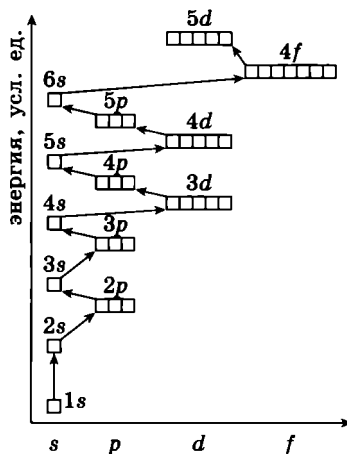


Рис. 2.23. Схема заполнения электронами энергетических уровней и подуровней

атомах энергия орбиталей увеличивается в ряду

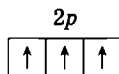
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < \\ < 4f < 5d < 6p < 7s < 5f < 6d < 7p.$$

Обратите внимание на то, что в пределах одного энергетического уровня орбитали с разным квантовым числом l , например $2s$ и $2p$, имеют разную энергию. Это происходит из-за межэлектронного отталкивания. В пределах одного подуровня, т.е. при заданных n и l , энергии орбиталей одинаковы, как и в атоме водорода. Например, все пять $3d$ -орбиталей характеризуются одним и тем же значением энергии^{*)}.

3. *Правило Хунда* утверждает, что в основном состоянии атом имеет максимально возможное число неспаренных электронов в пределах определённого подуровня. Например, если на $2p$ -подуровне находятся три электрона, то они должны на-

^{*)} Это имеет место только в отсутствие внешних электрических и магнитных полей. Если атом или ион окружён другими атомами, как, например, в комплексных соединениях, энергии орбиталей в пределах подуровня изменяются.

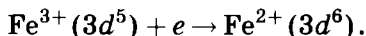
ходиться на трёх разных орбиталях:



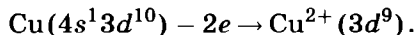
Принцип наименьшей энергии и правило Хунда могут нарушаться в возбуждённых состояниях атома, в этих случаях электроны могут занимать любые существующие орбитали. Принцип Паули справедлив всегда, в любых электронных состояниях.

Пример 4 (МГУ, 2000). В окислительно-восстановительной реакции конфигурации валентных электронов двух элементов меняются следующим образом: $3d^5 \rightarrow 3d^6$ и $4s^1 3d^{10} \rightarrow 3d^9$. Определите эти элементы и напишите уравнение реакции.

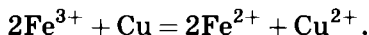
Решение. Окислитель имеет электронную конфигурацию $3d^5$. Это может быть только ион, так как в нейтральных атомах перед $3d$ -оболочкой сначала заполняется $4s$ -оболочка. Пять электронов на внешнем уровне могут иметь следующие ионы: Cr^+ , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{4+} и т.д. Из этих ионов реально существуют Mn^{2+} и Fe^{3+} , причём только последний ион может принимать один электрон. Таким образом, полуреакция восстановления имеет вид



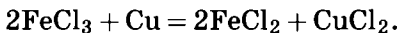
Электронную конфигурацию $4s^1 3d^{10}$ имеет атом меди, который при окислении отдаёт два электрона и превращается в ион Cu^{2+} с электронной конфигурацией $3d^9$. Полуреакция окисления имеет вид



Суммарное ионное уравнение реакции описывает процесс растворения меди в растворах солей железа (III):



Молекулярное уравнение реакции имеет вид



Для количественной оценки энергии электронов и размера многоэлектронных атомов можно модифицировать теорию

Бора для атома водорода и одноэлектронных ионов. Для этого необходимо учесть, что каждый электрон в атоме частично экранируется от ядра остальными электронами, поэтому можно считать, что он движется в поле неподвижного ядра с эффективным зарядом Z_{eff} , который меньше, чем истинный заряд ядра. При этом очевидно, что внешние электроны сильнее экранируются от ядра, чем внутренние, поэтому у них эффективный заряд будет меньше (таблица 2.4).

Таблица 2.4

Эффективные заряды для электронов элементов 2-го периода

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Z	3	4	5	6	7	8	9	10
1s	2,69	3,68	4,68	5,67	6,66	7,66	8,65	9,64
2s	1,28	1,91	2,58	3,22	3,85	4,49	5,13	5,76
2p			2,42	3,14	3,83	4,45	5,10	5,76

Эффективные заряды Z_{eff} можно подставлять в основные формулы теории Бора для энергии и радиуса:

$$E_n = -13,6 \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2} \text{ (эВ)}, \quad r_n = 0,0529 \frac{n^2}{Z_{\text{eff}}} \text{ (нм)},$$

n — главное квантовое число электрона. При увеличении порядкового номера элемента в периоде у валентных электронов n не меняется, а Z_{eff} растёт, поэтому энергия электрона становится более отрицательной (т. е. растёт энергия ионизации атома), а радиус уменьшается. В группе, напротив, при увеличении порядкового номера n растёт, а Z_{eff} меняется незначительно, следовательно, энергия ионизации уменьшается, а радиус увеличивается. Так с помощью теории Бора можно качественно объяснить закономерности изменения некоторых свойств элементов в Периодической системе. Для точных расчётов этот довольно грубый приближённый подход использовать не стоит. В частности, эффективные заряды, рассчитанные по энергии ионизации и по радиусу атома, могут заметно отличаться друг от друга.

Пример 5. Используя теорию Бора, определите эффективный заряд $1s$ -электрона в атоме гелия, если энергия ионизации атома равна 24,6 эВ. Оцените радиус атома гелия.

Решение. Энергия ионизации равна разности между энергией свободного электрона E_∞ , принятой равной 0, и энергией $1s$ -электрона:

$$E_I = E_\infty - E_1 = -E_1, \quad 24,6 = 13,6Z_{\text{eff}}^2, \quad Z_{\text{eff}} = 1,34.$$

Таким образом, второй электрон экранирует 33 % от заряда ядра гелия +2.

Подставим полученное значение эффективного заряда и главное квантовое число $n = 1$ в формулу для радиуса:

$$r_1 = 0,0529 \frac{1^2}{1,34} = 0,0395 \text{ нм.}$$

Ковалентный радиус гелия оценивается в 0,028 нм, что на 30 % меньше полученного нами значения. \square

Ответ. 1,34; 0,0395 нм.

Законы квантовой механики определяют правила заполнения орбиталей и соотношения между квантовыми числами электронов в атоме, поэтому именно они ответственны за все химические свойства окружающего нас мира. Если бы эти законы были хоть немного другими, то и окружающий мир изменился бы неузнаваемо. Рассмотрим несколько примеров на эту тему.

Пример 6 (МХО, 1988, Финляндия). Флатландия. В двумерном мире — Флатландии — состояние электрона в атоме описывается всего тремя квантовыми числами:

$$n = 1, 2, 3, \dots; \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(n-1); \quad m_s = \pm 1/2.$$

Квантовое число m_l объединяет свойства чисел l и m_l обычного трёхмерного мира. Остальные физические и химические законы и правила такие же, как в обычном мире. Опишите свойства двумерного мира, основываясь на данных квантовых числах.

1. Составьте первые четыре периода Периодической системы (вместо символов элементов используйте заряды ядер). Напишите конфигурацию валентных электронов каждого элемента.

2. Какие типы гибридизации возможны для элементов с $n = 2$. Какой элемент служит основой органической химии во Флатландии? Напишите формулы флатландских аналогов этана, этилена и циклогексана. Какие типы ароматических соединений возможны в этом мире?

3. Сформулируйте аналоги правил октета и 18 электронов.

Решение. 1. Порядок заполнения орбиталей во Флатландии такой же, как в трёхмерном мире:

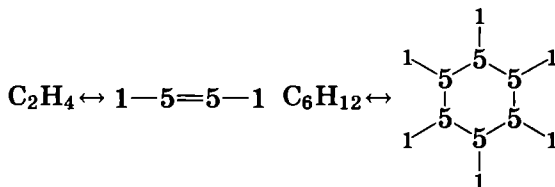
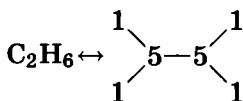
$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p.$$

Однако на каждом p - или d -подуровне будет всего по две орбитали с противоположными значениями m_l . Любой s -подуровень состоит из одной орбитали с $m_l = 0$.

1 $1s^1$											2 $1s^2$
3 $2s^1$	4 $2s^2$						5 $2s^2 2p^1$	6 $2s^2 2p^2$	7 $2s^2 2p^3$	8 $2s^2 2p^4$	
9 $3s^1$	10 $3s^2$						11 $3s^2 3p^1$	12 $3s^2 3p^2$	13 $3s^2 3p^3$	14 $3s^2 3p^4$	
15 $4s^1$	16 $4s^2$	17 $4s^2 3d^1$	18 $4s^2 3d^2$	19 $4s^2 3d^3$	20 $4s^2 3d^4$	21 $4s^2 3d^4 4p^1$	22 $4s^2 3d^4 4p^2$	23 $4s^2 3d^4 4p^3$	24 $4s^2 3d^4 4p^4$		

2. Поскольку $2p$ -подуровень содержит только две орбитали, возможны только два типа гибридизации: sp и sp^2 . В трёхмерном мире основа органической химии — углерод. Атом углерода находится в середине второго периода: его внешний энергетический уровень заполнен ровно наполовину. Во Флатландии таким же свойством обладает элемент с $Z = 5$: именно он и служит основой органической химии.

Аналоги углеводов:



Ароматические соединения во Флатландии не существуют, так как нет дополнительных орбиталей, которые могли бы перекрываться в случае sp^2 -гибридизации.

3. Правило октета заменяется на «правило секстета» (полностью заполненный второй уровень содержит 6 электронов), а 18 электронов — на «10 электронов» (на третьем уровне — 10 электронов: два s + четыре p + четыре d). □

Пример 7. В некоторой вселенной местные химики и физики изучали строение атома и установили следующее:

а) состояние электрона в атоме описывается пятью квантовыми числами: n , l , m_l , s , m_s ;

б) s -орбиталей не существует, а f -орбитали появляются на третьем энергетическом уровне;

в) число орбиталей на n -м энергетическом уровне равно n^2 ;

г) число электронов на n -м энергетическом уровне равно $3n^2$.

1. Установите правила отбора для квантовых чисел n , l , m_l , m_s .

2. Чему равен спин электрона в этой вселенной?

3. Как местные учёные называют атом и электрон, если первое название происходит от слова «сложный», а второе — от слова «двусмысленный»?

Решение. 1. Отсутствие s -орбиталей ($l = 0$) говорит о том, что квантовое число l начинается с 1. То, что f -орбитали ($l = 3$) появляются на третьем энергетическом уровне, означает, что максимальное значение квантового числа l равно номеру периода (n). Таким образом, при заданном значении n квантовое число l может принимать значения $l = 1, 2, \dots, n$.

Диапазон значений квантового числа m_l надо подобрать таким образом, чтобы число орбиталей на n -м энергетическом уровне было равно n^2 . При $n = 1$ должна быть одна орбиталь (с $l = 1$); при $n = 2$ — четыре орбитали, из которых одна соответствует $l = 1$, а три — $l = 2$. Рассуждая по аналогии, легко показать, что квантовому числу $l = 3$ должны соответствовать пять орбиталей. Обобщая эти результаты, можно предложить следующее правило отбора для квантового числа m_l :

$$m_l = -(l-1), -(l-2), \dots, +(l-2), +(l-1).$$

Всего при заданном l возможно $2l - 1$ значение m_l . При таких правилах отбора число орбиталей с одинаковым квантовым числом n будет равно

$$\sum_{l=1}^n (2l - 1) = n^2.$$

Про само квантовое число n сказать что-либо определённое исходя из данных задачи нельзя.

2. Теперь решим вопрос о спине. Из данных задачи следует, что на каждой орбитали может находиться три электрона. Если в этой вселенной не действует принцип запрета Паули, то мы ничего не можем сказать о спине, так как спин и его проекции могут быть какими угодно. Если же правило запрета действует, то все три электрона должны отличаться значениями проекции спина m_s . Поскольку спин — это угловой момент (правда, не связанный с движением в пространстве), соотношение между спином и его проекцией должно быть точно таким же, как между угловым моментом l и его проекцией m_l , т. е. при заданном спине s проекция спина m_s может принимать $2s - 1$ значение:

$$m_s = -(s - 1), -(s - 2), \dots, +(s - 2), +(s - 1).$$

Поскольку возможны три проекции спина, сам спин равен двум: $s = 2$.

3. Если ориентироваться на английский язык, то атом может носить название «комплексон» (*complex* — сложный), а электрон — «амбигон» (*ambiguous* — двусмысленный) или «дуалон» (*dual* — двойственный). \square

Ответы. 1. $l = 1, 2, \dots, n$; $m_l = -(l - 1), -(l - 2), \dots, +(l - 2), +(l - 1)$. 2. $s = 2$.

Пример 8 (Менделеевская олимпиада, 2002). Одну из своих вселенных Создатель решил ради интереса устроить сложно и связал орбитальное движение электрона с его спином, слегка изменив квантовое уравнение движения электрона. В этой вселенной квантовые числа электронов подчиняются таким же правилам, как и в нашей, с единственным отличием: спин электрона с орбитальным квантовым числом l равен $s = l + 1/2$, а принцип Паули справедлив для всех частиц, независимо от их спина.

1. Чему равен спин электрона на s -, p -, d -орбиталях? Сколько электронов может находиться на одной s -, p - и d -орбитали?

2. Сколько элементов включает второй период Периодической системы?

3. Напишите электронные конфигурации внешнего уровня для аналогов щелочных металлов и галогенов. Определите максимальную степень окисления галогенов.

4. Напишите электронную конфигурацию шестого элемента Периодической системы и на основании этой конфигурации установите формулу высшего водородного соединения этого элемента.

5. Начиная с какого элемента электронные конфигурации будут отличаться от тех, которые существуют в нашей Вселенной?

Решение. 1. s -орбиталь: $l = 0$, $s = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$. На каждой орбитали могут находиться два электрона с разными значениями m_s .

p -орбиталь: $l = 1$, $s = 1$, $m_s = 0, \pm 1$. На каждой орбитали могут находиться три электрона с разными значениями m_s .

d -орбиталь: $l = 2$, $s = 3/2$, $m_s = \pm 1/2, \pm 3/2$. На каждой орбитали могут находиться четыре электрона с разными значениями m_s .

2. Во втором периоде заполняются $2s$ - и $2p$ -оболочки. Первая содержит одну орбиталь, вторая — три орбитали (по три электрона). Общее число элементов равно $1 \cdot 2 + 3 \cdot 3 = 11$.

3. Щелочные металлы, как и в нашей Вселенной, содержат один электрон на валентной s -орбитали. Электронная конфигурация — ns^1 . Галогенам не хватает одного электрона до полностью заполненной валентной p -оболочки (3 орбитали по 3 электрона). Электронная конфигурация — ns^2np^8 . Максимальная степень окисления галогенов соответствует удалению всех десяти валентных электронов и равна $+10$.

4. Электронная конфигурация шестого элемента такая же, как и в нашей Вселенной: $1s^22s^22p^2$. На внешнем уровне находится четыре электрона. Для завершения этого уровня не хватает семи электронов, которые могут быть взяты у атомов водорода. Формула водородного соединения — ЭН_7 .

5. Первые десять элементов имеют такую же конфигурацию, как и в нашей Вселенной. Электронная конфигурация одиннадцатого элемента имеет вид $1s^2 2s^2 2p^7$. \square

Задачи для самостоятельного решения

Уровень 1

1. Сколько квантовых чисел описывают: а) электронную орбиталь атома; б) состояние электрона в атоме?

Ответы. а) 3; б) 4.

2. Расставьте в порядке увеличения энергии первые 32 орбитали атома гелия.

3. Напишите формулы всех элементов, которые в основном электронном состоянии содержат одинаковое число s - и p -электронов.

Ответ. O, Mg.

4. Напишите формулы всех элементов, которые в основном электронном состоянии содержат одинаковое число s - и d -электронов.

Ответ. Ni, Sr.

5. Напишите формулы четырёх элементов, у которых в основном состоянии одинаковое количество p - и d -электронов.

Ответ. Pd, Sn, W, Rn.

6. Сколько неспаренных электронов в основном состоянии: а) атома Fe; б) иона Fe^{3+} ?

Ответы. а) 4; б) 5.

7. Сколько элементов а) 3-го; б) 4-го периода не имеют неспаренных электронов в основном состоянии?

Ответы. а) 2; б) 3.

8. Атом элемента в основном состоянии имеет равное число заполненных и наполовину заполненных орбиталей. Определите элемент. Если решений несколько, выберите элемент с наибольшим порядковым номером.

Ответ. C.

9. Атом элемента в основном состоянии имеет больше неспаренных электронов, чем электронных пар. Определите элемент. Если решений несколько, выберите элемент с наибольшим порядковым номером.

Ответ. N.

10. Сколько различных атомных орбиталей характеризуются квантовыми числами $n = 4$, $l = 3$? Как обозначается такой подуровень?

Ответы. $7; 4f$.

11. Какой элемент является первым g -элементом?

Ответ. 121.

12. В какой группе Периодической системы находится элемент с номером 163?

Ответ. 3.

13. Бинарное соединение X образовано ионами с одинаковой электронной конфигурацией и имеет наименьшую среди всех веществ, обладающих таким свойством, молярную массу. Какова формула X?

Ответ. LiH .

14. Вещество состоит из ионов, имеющих одинаковую электронную конфигурацию. Масса положительного иона в 1,5 раза больше массы отрицательного иона. Установите формулу вещества.

Ответ. MgO .

15. Определите элемент-металл с наименьшим порядковым номером, обладающий следующим свойством: число неспаренных электронов в основном состоянии атома превышает номер периода, в котором данный элемент находится.

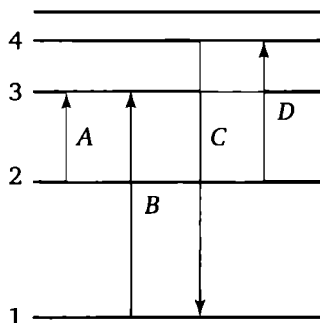
Ответ. Cr .

16. В окислительно-восстановительной реакции конфигурации валентных электронов двух элементов меняются следующим образом: $3d^5 \rightarrow 3d^6$ и $3s^2 3p^6 \rightarrow 3s^2 3p^4$. Определите эти элементы и напишите уравнение реакции.

Ответ. Fe , S .

17. В случае, когда электрон в одном и том же атоме переходит с более низкого энергетического уровня на более высокий, энергия поглощается. В результате какого из электронных переходов, представленных на рисунке, поглощается наибольшее количество энергии?

Ответ. B.



Уровень 2

18 («Ломоносов», 2019). Атом неизвестного элемента в основном состоянии имеет x d -электронов, $4x$ s -электронов и $6x$ p -электронов. Найдите x , определите элемент, запишите его электронную конфигурацию и формулу высшего хлорида.

Отв. Ti , $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$; TiCl_4 .

19 («Ломоносов», 2020). Бинарное вещество имеет ионное строение. Общее число электронов во всех положительных ионах в 4 раза меньше общего числа электронов во всех отрицательных ионах. Предложите возможную формулу вещества. Напишите электронную конфигурацию отрицательного иона в основном состоянии и положительного иона в первом возбуждённом состоянии.

Отв. CaBr_2 .

20. Чему равна общая сумма квантовых чисел n , l , m_l для всех валентных электронов атома As в основном состоянии?

Отв. 23.

21. Сколько линий в сериях Лаймана ($n \rightarrow 1$) и Бальмера ($n \rightarrow 2$) в атоме водорода попадают в видимый спектр (от 400 до 750 нм)?

Отв. 0; 4.

22. 1000 г вещества содержат 0,3227 г электронов. Определите формулу вещества. (Масса электрона равна $1/1823$ а.е.м.)

Отв. NH_3 .

23. Укажите, какой вид энергетического спектра — только непрерывный, только дискретный или смешанный — имеет электрон:

а) при свободном движении; б) в атоме водорода;

в) в бесконечно высоком потенциальном ящике.

Отв. а) Непрерывный;

б) дискретный и непрерывный; в) дискретный.

24 (МХО, 2011, Турция). Сосуд, содержащий атомы H, облучают монохроматическим светом. Проведены 6 экспериментов с разными длинами волн λ .

№ эксперимента	1	2	3	4	5	6
λ (нм)	129,6	121,6	101,6	97,25	94,97	94,11

Укажите, в каких экспериментах свет поглощался атомами H, и опишите соответствующие электронные переходы. Предполагается, что до облучения все атомы водорода находились в основном электронном состоянии.

25. В межзвёздном пространстве при определённых условиях может происходить рекомбинация протонов и электронов, в результате которой образуются сильно возбуждённые атомы водорода, имеющие гигантские размеры (вплоть до нескольких миллиметров). При каком значении n радиус орбиты электрона превысит 0,1 мм, если радиус первой орбиты («боровский радиус») равен 0,0529 нм? С помощью каких методов можно обнаружить такие атомы водорода?

Отв. $n = 1375$.

26. Чему равна энергия ионизации иона Li^{2+} :

а) в эВ; б) в Дж; в) в кДж/моль?

Отв. а) 122,4 эВ; б) $1,96 \cdot 10^{-17}$ Дж;

в) 11 800 кДж/моль.

27. Рассчитайте длину волны света (в нм), необходимого для ионизации возбуждённого атома водорода, находящегося в $2p$ -состоянии.

Отв. $\lambda = 366$ нм.

28. Известна частота первой линии в серии Лаймана ($n \rightarrow 1$) водородоподобного атома: $740\,747 \text{ см}^{-1}$. Определите:

а) заряд ядра;

б) энергию ионизации;

в) частоту второй линии (см^{-1}).

Отв. а) $Z = +3$; б) $E_I = 122,4$ эВ;

в) $\nu = 877\,924 \text{ см}^{-1}$.

29. Определите заряд ядра водородоподобного атома, если одна из частот в спектре испускания этого атома, соответствующая переходу с 4-го уровня, равна $5,55 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$.

Отв. $Z = +3$.

30. В таблице даны значения энергий E_1 , E_2 и E_3 , необходимых для отрыва соответственно первого, второго и третьего электронов от атомов элементов А, Б, В, Г и Д. Известно, что этими элементами являются аргон, барий, магний, натрий

и хлор. Расшифруйте буквенные обозначения элементов и объясните свой выбор.

Элемент	Молярная энергия ионизации, кДж/моль		
	E_1	E_2	E_3
А	500	960	3600
Б	1250	2300	3850
В	1520	2670	3950
Г	500	4560	6910
Д	740	1450	7730

Ответ. А – Ва, Б – Cl, В – Ar, Г – Na, Д – Mg.

31. Оцените радиус атома кислорода по эффективному заряду $2p$ -электрона, используя теорию Бора.

Ответ. 48 пм.

32. Энергия ионизации атома неона равна 21,6 эВ. Используя теорию Бора, оцените эффективный заряд $2p$ -электрона в атоме неона. Сравните это значение с приведённым в таблице 2.4 и сделайте вывод о точности теории Бора для многоэлектронных атомов.

Ответ. 2,52.

33. Радиус атома некоторого элемента 2-го периода равен 87 пм. Используя табл. 2.4 (с. 148), определите этот элемент.

Ответ. В.

Уровень 3

34 (МХО, 2001, Индия). Длины волн в спектре атома водорода впервые были описаны швейцарским физиком Бальмером. Он предложил эмпирическую формулу для серии линий:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

где $R_H = 109\,678 \text{ см}^{-1}$.

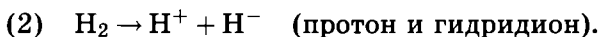
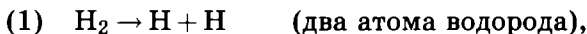
1. Рассчитайте самую большую длину волны в Å (1 Å = 10^{-10} м) в серии Бальмера для одноэлектронного иона гелия (He^+). При расчётах движением ядер можно пренебречь.

2. Формула, аналогичная формуле Бальмера, описывает серии спектральных линий в атоме водорода, которые наблюдаются при переходах с более высоких энергетических уровней на самый низкий (основной) энергетический уровень. Напишите эту формулу и с её помощью определите энергию основного состояния атома водорода (в эВ).

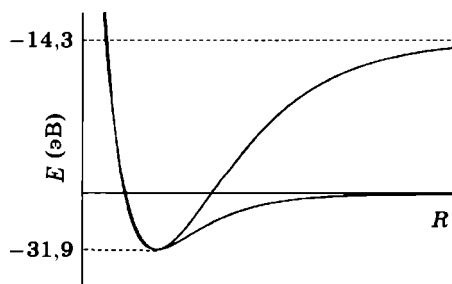
Атом мюония подобен атому водорода, в котором электрон заменён на более тяжёлую отрицательную частицу — мюон. Масса мюона равна примерно 207 массам электрона, а заряд равен заряду электрона. Мюон неустойчив, но в данной задаче это не учитывается.

3. Рассчитайте энергию низшего (основного) состояния и радиус первой боровской орбиты атома мюония. Ядро можно считать неподвижным. Радиус первой боровской орбиты атома водорода (боровский радиус) равен $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$.

Молекула H_2 может диссоциировать по двум различным каналам:



Зависимость энергии (E) молекулы H_2 от межъядерного расстояния (R) приведена на графике. Энергия молекул дана в той же шкале, что и энергия атомов.



4. Укажите, какому каналу диссоциации соответствует каждая кривая.

5. Определите значения (в эВ) энергии диссоциации (D_e) молекулы H_2 , соответствующие каждому каналу диссоциации. Исходя из приведённых данных рассчитайте изменение энергии для процесса $\text{H}^- \rightarrow \text{H} + e^-$.

6. Ион H^- — двухэлектронная частица. Считая, что формула Бора применима для каждого электрона при замене заряда ядра Z на эффективный заряд Z_{eff} , рассчитайте Z_{eff} для H^- .

Ответы. 1. $\lambda = 164,11$ нм. 2. $E_1 = -13,6$ эВ.

3. $E_1 = -2,82$ кэВ; $r_1 = 2,6 \cdot 10^{-3}$ Å.

5. Энергии диссоциации — 4,7 эВ и 17,6 эВ. Сродство к электрону: 0,7 эВ.

6. $Z_{eff} = 0,73$.

35 (МХО, 2003, Греция). Для всех элементарных частиц, таких как протон (p) и электрон (e), существуют античастицы, которые отличаются от обычных частиц только одним свойством, но имеют такую же массу. Антиэлектроны (позитроны) заряжены положительно, тогда как антипротоны (\bar{p}) имеют отрицательный заряд. Антиматерия, составленная из разных античастиц, была открыта совсем недавно: в 2002 г. в лабораторных условиях были получены атомы антиводорода, состоящие из позитронов и антипротонов (Nature, 2002, v. 419, № 456). Ещё более необычный атом может состоять из протона и антипротона ($p\bar{p}$). Предполагая, что атом $p\bar{p}$ является водородоподобным, рассчитайте:

а) его энергию ионизации; б) боровский радиус;

в) длину волны перехода $1s \rightarrow 2s$;

г) скорость относительного движения частиц на первом уровне.

Ответы. а) $E_I = 12,5$ кэВ; б) $a_0 = 5,764 \cdot 10^{-14}$ м;

в) $\lambda = 0,132$ нм; г) $v = 2190$ км/с.

36 (МХО, 2006, Корея). Водород — самый распространённый элемент Вселенной. Жизнь во Вселенной основана на водороде.

1. Во Вселенной около 10^{23} звёзд. Предположим, что все они такие же, как Солнце (радиус — 700 000 км; плотность — $1,4$ г/см³; состав — $3/4$ водорода и $1/4$ гелия по массе). Оцените число протонов во Вселенной.

В 1920-х годах Сесилия Пейн с помощью спектрального анализа обнаружила, что водород — основной компонент большинства звёзд.

2. Для детектирования перехода $n = 2 \rightarrow n = 3$ в атоме водорода (длина волны — 656,3 нм, серия Бальмера) необходимо

перевести электрон из основного состояния с $n = 1$ в первое возбуждённое с $n = 2$. Рассчитайте длину волны линии поглощения (в нм), соответствующую электронному переходу $n = 1 \rightarrow n = 2$.

3. По закону Вина длина волны λ , соответствующая максимуму интенсивности излучения абсолютно чёрного тела, связана с температурой тела T соотношением

$$\lambda T = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{К}.$$

Рассчитайте температуру поверхности звезды, максимум излучения которой соответствует переходу $n = 1 \rightarrow n = 2$ в атоме водорода.

4. Для того чтобы звезда образовалась и начались реакции ядерного синтеза, атомы водорода должны быть ионизованы. Рассчитайте энергию ионизации атома водорода (в Дж).

Основное состояние атома водорода расщепляется на два уровня (сверхтонкое расщепление) благодаря взаимодействию магнитных моментов протона и электрона. В 1951 году Перселл обнаружил в межзвёздном пространстве спектральную линию 1420 МГц, соответствующую переходу между этими уровнями.

5. Переход между сверхтонкими уровнями атома водорода может быть вызван фоновым космическим излучением, средняя температура которого 2,7 К. Рассчитайте температуру чёрного тела, при которой излучение максимальной интенсивности соответствует сверхтонкому переходу с частотой 1420 МГц.

Ответы. 1. $N(p) \sim 10^{80}$. 2. $\lambda = 121,5 \text{ нм}$. 3. $T = 24\,000 \text{ К}$.

4. $E = 2,2 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$. 5. $T = 0,014 \text{ К}$.

37 (МХО, 2010, Япония). Рамзай и Клёве открыли гелий в минерале клевеите в 1895 году. Газ, извлечённый из

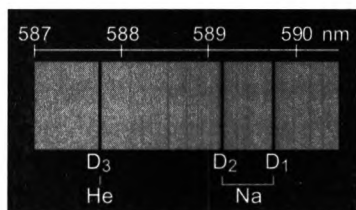


Рис. 2.24. Спектральные линии вблизи 588 нм

минерала, дал чёткую линию в спектре поглощения вблизи 588 нм (обозначена D_3 на рис. 2.24). Эту же линию впервые обнаружили в солнечном спектре во время полного солнечного затмения в 1868 году; она располагается вблизи хорошо известных линий натрия D_1 и D_2 .

1. Рассчитайте энергию фотона (в Дж) с длиной волны, соответствующей линии гелия D_3 .

На рис. 2.25 изображены электронные уровни энергии атома гелия. Стрелками обозначены переходы между уровнями, разрешённые правилами спектроскопии.

2. Какой из переходов, приведённых на рис. 2.25, соответствует линии D_3 в спектре гелия?

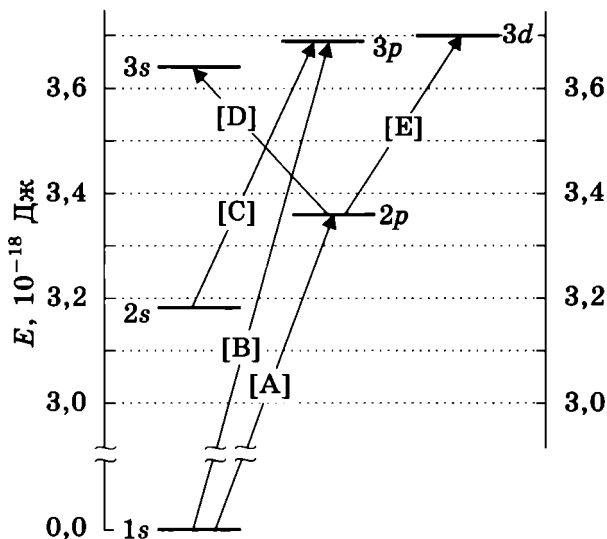


Рис. 2.25. Электронные уровни энергии атома гелия и разрешённые переходы между ними. За ноль принята энергия $1s$ -уровня

Ответы. 1. $3,380 \cdot 10^{-19}$ Дж. 2. Е.

38. Волновая функция основного состояния атома водорода ($1s$ -орбиталь) в сферических координатах не зависит от угловых переменных и записывается в виде

$$\Psi_{1,0}(r) = 2 \cdot \exp \left\{ -\frac{r}{a_0} \right\},$$

где $a_0 = 0,529 \text{ \AA}$ — боровский радиус. Определите среднее расстояние до $1s$ -электрона от ядра атома водорода.

О т в е т. $1,5a_0$.

39. Сколько и каких узловых поверхностей имеет $3p_z$ -орбиталь, волновая функция которой в сферических координатах представлена ниже:

$$\Psi_{3,1}(r, \theta, \varphi) = \frac{8}{27\sqrt{6}} \cdot \exp\left\{-\frac{r}{3a_0}\right\} \left(\frac{r}{a_0}\right) \left(1 - \frac{r}{6a_0}\right) \cdot \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cdot \cos\theta$$

О т в е т. Один радиальный узел $r = 6a_0$ и один угловой узел $\theta = \pi/2$ (плоскость xy).

40. Сколько радиальных и сколько угловых узлов имеет $6d$ -орбиталь? Изобразите (качественно) графики радиальной волновой функции и радиальной плотности вероятности.

О т в е т ы. Три радиальных и два угловых узла. Радиальная функция имеет два максимума и два минимума, плотность вероятности — четыре максимума и три минимума (равных 0).

41. На одном графике изобразите радиальную функцию распределения, её квадрат и радиальную плотность вероятности для:

- а) для $3s$ -орбитали;
- б) для $4f_{xyz}$ -орбитали ($m = \pm 2$);
- в) для $4f_{z^3}$ -орбитали ($m = 0$).

Напишите выражение для зависящей от φ части угловой функции этих орбиталей.

42 (МХО, 2005, Тайвань). Один из способов описания формы атомных орбиталей атома водорода — использование узловых поверхностей или узлов, т. е. точек, в которых плотность вероятности равна 0. Согласно квантовой механике число узлов возрастает при увеличении квантового числа n . Для данного набора орбиталей nlm существует $(n - l - 1)$ радиальных узлов и l угловых узлов.

1. Опишите распределение плотности вероятности для $1s$ -, $2s$ - и $3s$ -орбиталей. Сколько узловых точек имеет каждая из этих орбиталей?

2. Опишите распределение плотности вероятности для $2p_z$ - и $3p_z$ -орбиталей. Сколько узловых точек имеет каждая из этих орбиталей?

3. Представьте, что вы двигаетесь вдоль оси z , начав движение на значительном расстоянии от ядра, проходите через ядро и достигаете дальней точки на противоположном конце оси. Сколько узловых поверхностей вы должны будете пересечь для каждой из следующих орбиталей: $1s$, $2s$, $3s$, $2p_z$ и $3p_z$?

Ответы. 1. 0; 1; 2.

2. Один угловой узел для $2p_z$, один угловой и один радиальный узел для $3p_z$.

3. 0; 2; 4; 1; 3.

§ 5. Химическая связь и электронное строение молекул

5.1. Характеристики ковалентной связи

Молекулы образуются из атомов при формировании химической связи между ними. Главный результат образования химической связи — уменьшение общей энергии системы ядер и электронов (рис. 2.26); достигается это путём совместного использования электронов разными ядрами. Электронная плотность между атомами, образующими химическую связь, увеличивается (рис. 2.27).

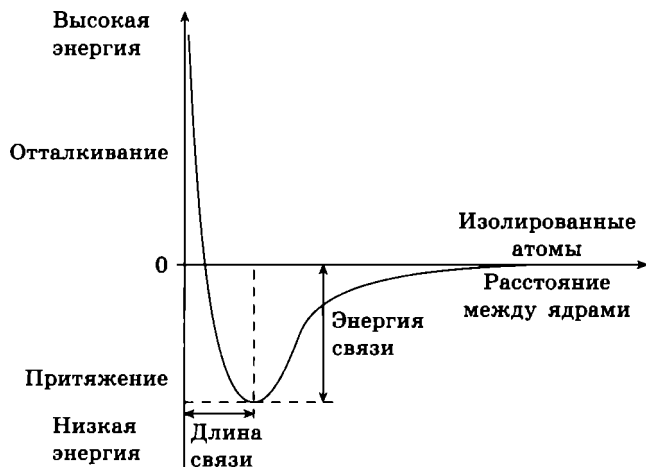


Рис. 2.26. Зависимость энергии молекулы H_2 от расстояния между ядрами

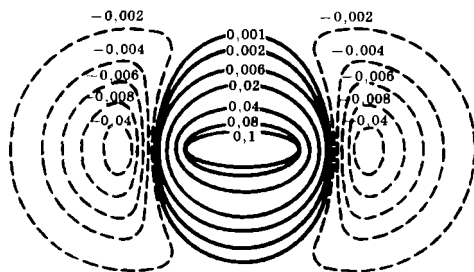


Рис. 2.27. Линии равной электронной плотности в молекуле H_2

Ковалентная связь в молекулах осуществляется за счёт образования общих электронных пар, принадлежащих обоим атомам. Общая пара электронов может быть получена двумя способами:

1) каждый из атомов отдаёт в общее пользование по одному электрону (обменный механизм);

2) один атом отдаёт в общее пользование два электрона, а другой — ни одного (донорно-акцепторный механизм).

Каждая ковалентная связь имеет ряд характеристик.

• Полярность связи характеризует степень смещения общей электронной пары к одному из атомов. Полярность оценивают с помощью дипольного момента $\bar{\mu}$. Это векторная величина; длина вектора равна произведению длины связи l (т.е. расстояния между ядрами атомов) на значение частичного заряда q , который образуется на атомах при смещении связи к одному из них: $|\bar{\mu}| = lq$. Вектор дипольного момента направлен от положительного заряда к отрицательному. Чем больше дипольный момент, тем полярнее связь.

При векторном сложении дипольных моментов всех связей получают дипольный момент молекулы. Молекулы с от-

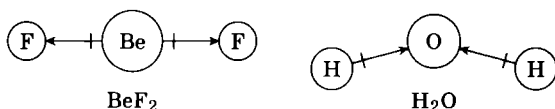


Рис. 2.28. Неполярная и полярная молекулы

личным от нуля дипольным моментом называют полярными. Например, молекула BeF_2 неполярна, а молекула H_2O полярна (рис. 2.28). В обеих молекулах каждая химическая связь полярна, т. е. электронная пара смещена к одному из атомов (показано стрелками), но в неполярной молекуле центры положительного и отрицательного зарядов совпадают, т. е. дипольные моменты разных связей компенсируют друг друга.

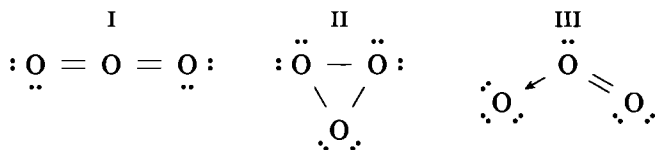
- Энергия связи — энергия, необходимая для того, чтобы разорвать связь и удалить образовавшиеся фрагменты молекулы на бесконечное расстояние. Энергия ковалентных связей обычно составляет 100–500 кДж/моль. Наибольшая энергия связи в молекуле CO — 1076 кДж/моль. Чем больше перекрывание орбиталей атомов, тем больше энергия связи и тем прочнее химическая связь.

- Порядок (кратность) связи — число электронных пар, участвующих в образовании связи. Для обычных ковалентных связей это число может быть равно 1, 2 или 3.

- Длина связи — расстояние между ядрами атомов, образующих связь. Обычно длина связи составляет 0,1–0,3 нм. Самая маленькая длина связи в молекуле H_2 (0,074 нм).

- Валентный угол (угол между связями) — угол между линиями, соединяющими химически связанные атомы. Валентные углы в разных молекулах могут изменяться от 60° до 180° (таблица 2.5).

Пример 1. Для молекулы озона в разное время были предложены три структурные формулы:



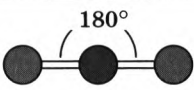
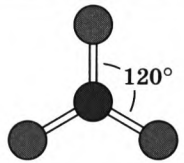
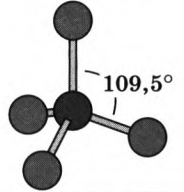
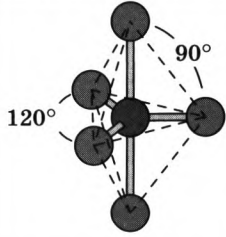
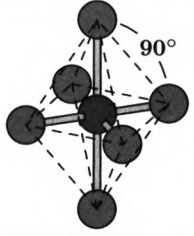
Известно, что молекула озона полярна, т. е. обладает дипольным моментом.

1. Какая из трёх структур наиболее правильно отражает строение молекулы озона и почему?

2. На каком из атомов кислорода находится частичный положительный заряд?

Таблица 2.5

Зависимость формы молекул от числа электронных пар

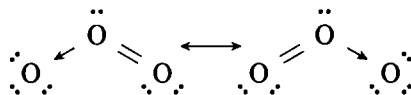
Число электронных пар химических связей	Расположение ядер	Угол между связями	Пример молекулы	Модель молекулы
2	Линия	180°	BeH_2	
3	Правильный треугольник	120°	BF_3	
4	Тетраэдр	$109,5^\circ$	CH_4	
5	Треугольная бипирамида	90° 120° 180°	PCl_5	
6	Октаэдр	90° 180°	SF_6	

3. Известно, что два из трёх атомов кислорода в молекуле озона одинаковы. Как это согласуется с выбранной вами структурой?

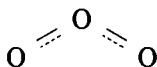
Решение. 1. Структуры I и II высокосимметричны (в терминах теории групп они имеют симметрию D_h и D_{3h} соответственно), поэтому их дипольный момент равен 0. Структура III наименее симметрична (аналогичную симметрию имеют полярные молекулы H_2O и SO_2), поэтому она наиболее правильно отражает строение молекулы озона, обладающей дипольным моментом.

2. Поскольку центральный атом кислорода отдаёт свою пару электронов в общее пользование на образование донорно-акцепторной связи, он приобретает частичный положительный заряд.

3. В структуре III все три атома кислорода разные. Для того чтобы превратить два из них в одинаковые, необходимо учесть ещё одну структуру:



Таким образом, молекулу озона можно представить как среднее между двумя структурами (резонансными структурами):



□

Ответ. 1. III.

Форму многих простых молекул и валентные углы в них можно предсказать, если считать, что электронные пары, принадлежащие одному атому, максимально удалены друг от друга. Например, в молекуле BeH_2 атом бериллия делит с атомами водорода две пары электронов. Эти пары максимально удалены друг от друга, если угол между связями составляет 180° , т.е. в линейной молекуле: $H:Be:H$.

Теория отталкивания электронных пар валентных орбиталей (ОЭПВО) позволяет определить геометрическое строение молекул типа AX_nE_m , где к центральному атому А присоединены n атомов X и у него имеется также m неподелённых

электронных пар (обозначены буквой E). Общее число электронных пар $m + n$ составляет от 2 до 8.

В таблице 2.5 показано, при каком расположении одинаковых электронных пар атома достигается их максимальное удаление.

Если электронные пары разные, например, одни из них участвуют в химических связях, а другие являются неподелёнными, то оптимальная форма молекулы может искажаться. Так, в теории ОЭПВО считается, что неподелённые электронные пары отталкиваются друг от друга сильнее, чем электронные пары химических связей.

В качестве примера рассмотрим молекулы с четырьмя электронными парами, находящимися в вершинах тетраэдра. В молекуле CH_4 (тип AX_4) все пары образуют одинаковые химические связи, поэтому атомы водорода расположены в вершинах тетраэдра. В молекуле NH_3 (тип AX_3E) одна пара электронов азота не участвует в образовании связи с атомом водорода, поэтому молекула имеет форму треугольной пирамиды. Наконец, молекула H_2O (тип AX_2E_2) с двумя неподелёнными электронными парами имеет угловую форму (рис. 2.29).

Современные варианты теории ОЭПВО способны объяснять строение довольно сложных соединений переходных металлов, например $\text{PdBr}_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{PC}_6\text{H}_5]_3$.

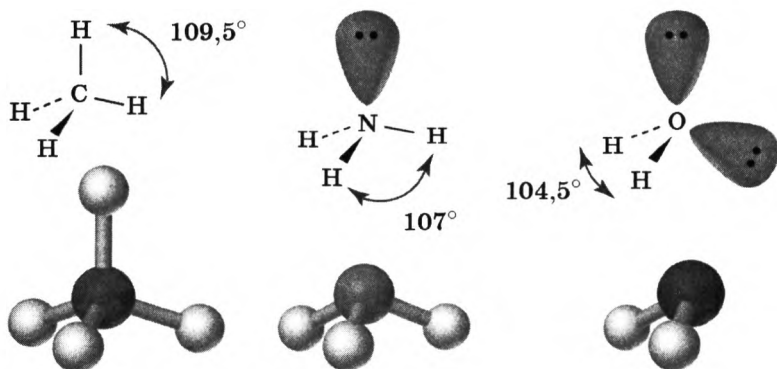
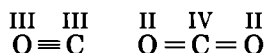


Рис. 2.29. Пространственная форма молекул с четырьмя электронными парами центрального атома

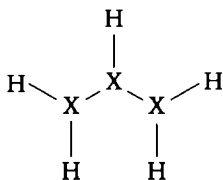
Валентность атома — число химических связей, образованных данным атомом в соединении. Под числом химических связей подразумевают число общих пар электронов. В структурной формуле соединения, где химические связи изображены чёрточками, число чёрточек, отходящих от данного атома, равно его валентности. Например, атом кислорода в молекулах оксидов углерода CO и CO_2 имеет валентность III и II соответственно, а атом углерода — валентность III и IV соответственно:



Данное определение валентности применимо только к соединениям с ковалентными связями или к молекулам в газовой фазе.

Пример 2. Некоторый элемент X образует химическое соединение состава X_3H_5 , в котором все химические связи одинарные, а все атомы X имеют одинаковую валентность. Чему равна эта валентность? Напишите структурную формулу X и предположите, какой это может быть элемент.

Решение. Водород всегда имеет валентность I, поэтому атомы H могут быть соединены только с атомами X одинарными связями $X-H$. Всего таких связей 5 по числу атомов водорода. Чтобы молекула представляла собой единое целое, три атома X должны быть соединены в цепь двумя связями $X-X$. На образование одной одинарной связи $X-H$ «затрачиваются» две валентности X . Суммарно три атома X имеют 9 валентностей — 5 в связях $X-H$ и 4 в связях $X-X$. Таким образом, элемент X в данном соединении трёхвалентен. Структурная формула имеет вид



Элементом X может быть азот. Соединение N_3H_5 (его называют «триазан») можно считать третьим членом гомологического ряда предельных азотоводородов, родоначальником

которого служит аммиак, а вторым членом — гидразин N_2H_4 . Триазан неустойчив и существует только в виде солей, хотя его молекулы и были детектированы в газовой фазе. □

О т в е т. Валентность III.

5.2. Электронные состояния двухатомных молекул

Молекулы, как и атомы, могут находиться в разных электронных состояниях. Но, в отличие от атомов, электронная энергия молекул зависит от расстояний между ядрами атомов. Для двухатомных молекул эта зависимость одномерная (рис. 2.26). При больших расстояниях все энергетические кривые стремятся к пределам, соответствующим энергии невзаимодействующих атомов, а при малых — стремятся к бесконечности из-за взаимного отталкивания ядер. Если на энергетической кривой есть области, в которых энергия молекулы меньше энергии изолированных атомов, то в данном состоянии молекула устойчива (состояние называют связанным), в противном случае молекула стремится распасться на атомы (такое состояние называют несвязанным или распадным).

Если на энергетической кривой есть минимум, то соответствующее ему межъядерное расстояние называют равновесным. Разница между предельной энергией при больших расстояниях и энергией в минимуме равна энергии связи^{*)}:

$$E_{\text{св}} = E(\infty) - E_{\text{мин}}.$$

Большинство двухатомных молекул в основном электронном состоянии устойчивы. Как правило, молекулы распадаются на атомы только при поглощении света и переходе в возбуждённые электронные состояния. Однако есть исключения.

Пример 3 (ВсОШ, 2005). Эксимерная молекула. Эксимеры (от англ. *excite* — возбуждать) — молекулы, которые в основном состоянии неустойчивы и могут существовать только в возбуждённом состоянии. Простейшая из таких молекул —

^{*)} Строго говоря, энергия связи отсчитывается не от минимума энергетической кривой, а от нулевого колебательного уровня энергии, который выше минимума на половину частоты колебаний (подробнее об этом говорится в § 2.6). Во многих случаях этим различием можно пренебречь.

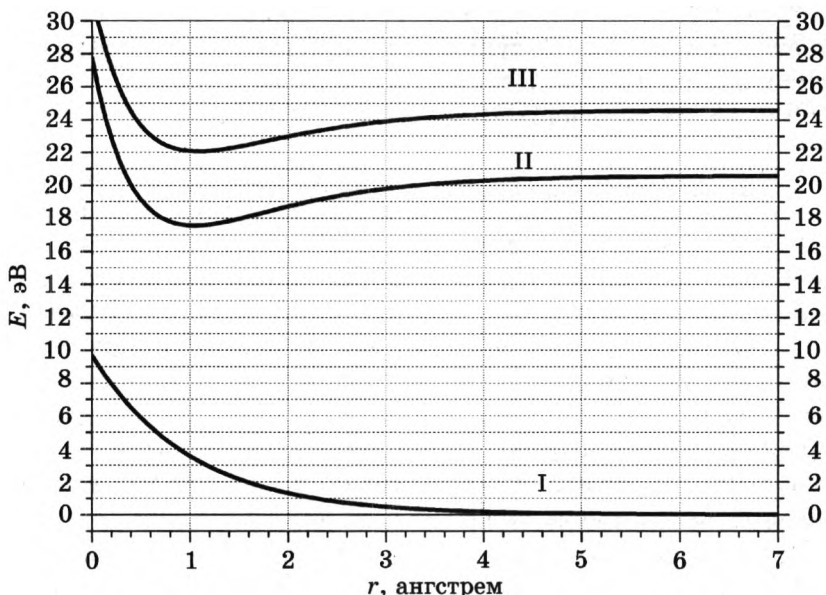


Рис. 2.30. Потенциальные кривые молекулы He_2 и иона He_2^+

He_2 . На рис. 2.30 приведены потенциальные кривые основного и первого возбуждённого электронных состояний He_2 , а также основного состояния иона He_2^+ .

1. Чему равен порядок связи:

а) в молекуле He_2 в основном электронном состоянии;

б) в молекуле He_2 в первом возбуждённом электронном состоянии;

в) в ионе He_2^+ в основном электронном состоянии?

2. Каким частицам соответствуют кривые I, II и III?

3. Напишите уравнения диссоциации He_2 (осн), He_2 (возб), He_2^+ (осн) (у каждого продукта диссоциации укажите электронную конфигурацию).

4. По графику определите энергию электронного перехода $1s \rightarrow 2s$ в атоме гелия и энергию ионизации атома гелия из основного состояния (в эВ).

Молекула He_2 в возбуждённом электронном состоянии имеет очень небольшое время жизни (около 10^{-8} с) и переходит в основное электронное состояние, испуская квант света.

5. а) Что происходит с молекулой He_2 в основном электронном состоянии? б) Используя график, рассчитайте длину волны света, испускаемого молекулой He_2 в возбужденном состоянии, если в исходном состоянии расстояние между ядрами равновесное.

6. Применив к молекуле He_2 модель частицы в одномерном ящике, оцените размер области движения электронов l . Энергию электронного перехода в He_2 оцените как разность энергий электронных состояний при равновесном межъядерном расстоянии He_2^* .

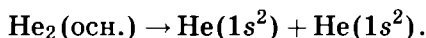
Решение. 1. а) В основном состоянии молекула He_2 неустойчива, порядок связи равен 0.

б) В первом возбужденном состоянии связь осуществляется двумя электронами, порядок связи равен 1.

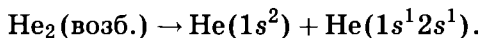
в) В основном состоянии иона He_2^+ связь осуществляется одним электроном, порядок связи равен $1/2$.

2. Нижняя кривая I соответствует неустойчивому состоянию, т. е. $\text{He}_2(\text{осн.})$. Возбужденное состояние молекулы имеет более низкую энергию, чем возбужденное состояние иона, поэтому кривая II соответствует $\text{He}_2(\text{возб.})$, а кривая III — $\text{He}_2^+(\text{возб.})$.

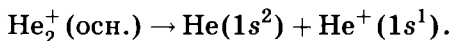
3. $\text{He}_2(\text{осн.})$ распадается на атомы гелия в основном состоянии:



Первое возбужденное состояние молекулы He_2 коррелирует с первым возбужденным состоянием одного из атомов гелия:



Основное электронное состояние иона He_2^+ соответствует ионизации атома гелия из основного состояния:



4. Энергия перехода $1s \rightarrow 2s$ в атоме гелия равна разности кривых II и I на бесконечном расстоянии:

$$E_{\text{II}}(\infty) - E_{\text{I}}(\infty) = 20,6 \text{ эВ.}$$

Энергия ионизация атома гелия $\text{He}(1s^2) \rightarrow \text{He}^+(1s^1)$ равна разности кривых III и I на бесконечном расстоянии:

$$E_{\text{III}}(\infty) - E_{\text{I}}(\infty) = 24,6 \text{ эВ.}$$

5. а) Молекула распадается на атомы гелия.

б) Разность энергий кривых II и I при равновесном расстоянии в He_2 (возб.) примерно равна

$$\Delta E = E_{\text{II}}(1) - E_{\text{I}}(1) = 17,5 - 3,5 = 14 \text{ эВ} = 2,24 \cdot 10^{-18} \text{ Дж.}$$

Этой энергии соответствует свет с длиной волны

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3,00 \cdot 10^8}{2,24 \cdot 10^{-18}} = 8,9 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 89 \text{ нм.}$$

Это вакуумная ультрафиолетовая область.

6. Разность энергий первого возбуждённого и основного электронного состояний молекулы He_2 равна

$$\Delta E = E_{\text{II}}(1) - E_{\text{I}}(1) = 2,24 \cdot 10^{-18} \text{ Дж.}$$

Это значение равно разности между вторым и первым уровнями энергии электрона в ящике:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{4h^2}{8ml^2} - \frac{h^2}{8ml^2} = \frac{3h^2}{8ml^2},$$

откуда получаем

$$l = \sqrt{\frac{3h^2}{8m\Delta E}} = \sqrt{\frac{3(6,63 \cdot 10^{-34})^2}{8 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 2,24 \cdot 10^{-18}}} = 2,8 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 2,8 \text{ Å.} \quad \square$$

Ответы. 1. а) 0; б) 1; в) $1/2$. 4. 20,6 эВ; 24,6 эВ.

5. б) 89 нм. 6. 2,8 Å.

Пример 4 (Менделеевская олимпиада, 2003). На рис. 2.31 приведены кривые потенциальной энергии для основного и возбуждённого электронных состояний молекулы NaI в газовой фазе. Одно из них имеет ковалентный, а другое — ионный характер.

1. Укажите, какому состоянию соответствует каждая кривая.

2. Каково равновесное расстояние Na—I ?

3. Нарисуйте электронные формулы Льюиса для ковалентного и ионного состояний NaI , обозначая крестиком электроны, принадлежащие Na , точками — электроны атома I .

4. Рассчитайте длину волны света, который поглощается при переходе из основного в возбуждённое состояние NaI ($1 \text{ эВ} = 8000 \text{ см}^{-1}$). Какой цвет имеют пары NaI ?

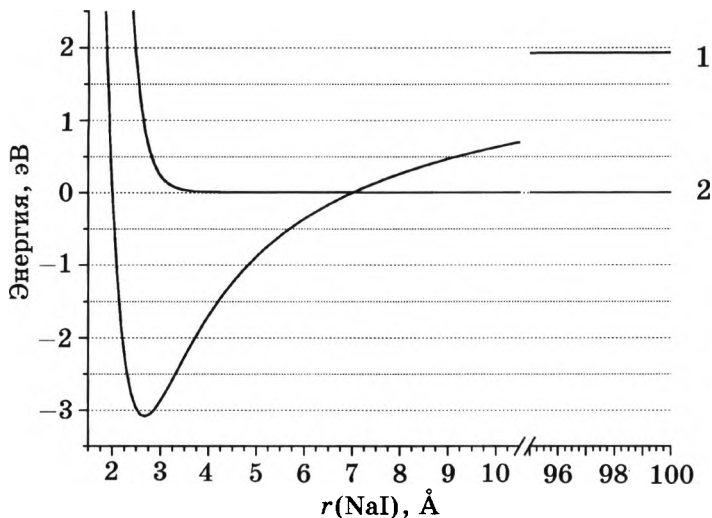


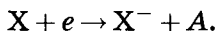
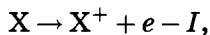
Рис. 2.31. Потенциальные кривые молекулы NaI

5. Какая минимальная энергия (в эВ) необходима для того, чтобы молекулу NaI, находящуюся в ионном состоянии, разложить на ионы?

Относительная устойчивость ковалентной и ионной структур молекулы АВ зависит от электроотрицательности атомов А и В. Так называемая *абсолютная электроотрицательность* элемента Х определяется как полусумма энергии ионизации (I) и сродства к электрону (A) атома Х:

$$\text{ЭО}(X) = \frac{I + A}{2},$$

где I и A представляют собой тепловые эффекты реакций:



6. Используя теорию Бора, вычислите энергию ионизации атома Na из основного состояния; $Z_{\text{eff}}(\text{Na}) = 1,84$.

7. Из рисунка определите энергии ковалентного и ионного состояний при больших расстояниях и, используя эти данные, найдите сродство к электрону атома иода.

8. Рассчитайте абсолютную электроотрицательность атома иода, если его энергия ионизации равна 10,5 эВ.

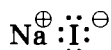
Решение. 1. Основное электронное состояние NaI (кривая 1) имеет ионный характер, возбуждённое (кривая 2) — ковалентный.

2. Равновесное расстояние соответствует минимуму энергетической кривой и равно 2,7 Å.

3. В ковалентном состоянии одна пара электронов принадлежит обоим атомам:



В ионном состоянии электрон переходит от натрия к иоду:



4. Энергия перехода — 3,2 эВ. Частота поглощаемой волны — $25\,600\text{ см}^{-1}$, длина — $\frac{1}{25\,600}\text{ см} = 390\text{ нм}$. Максимум поглощения — ближний УФ, пары бесцветные.

5. Энергия основного состояния Na^+I^- , отсчитанная от энергии невозбуждённых атомов, равна -3,1 эВ, а энергия разведённых на большое расстояние ионов Na^+ и I^- составляет 1,9 эВ. Энергия диссоциации Na^+I^- равна $1,9 - (-3,1) = 5,0\text{ эВ}$.

6. Согласно теории Бора энергия электрона на n -м энергетическом уровне в атоме с эффективным зарядом ядра Z_{eff} равна

$$E_n = -13,6 \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2}.$$

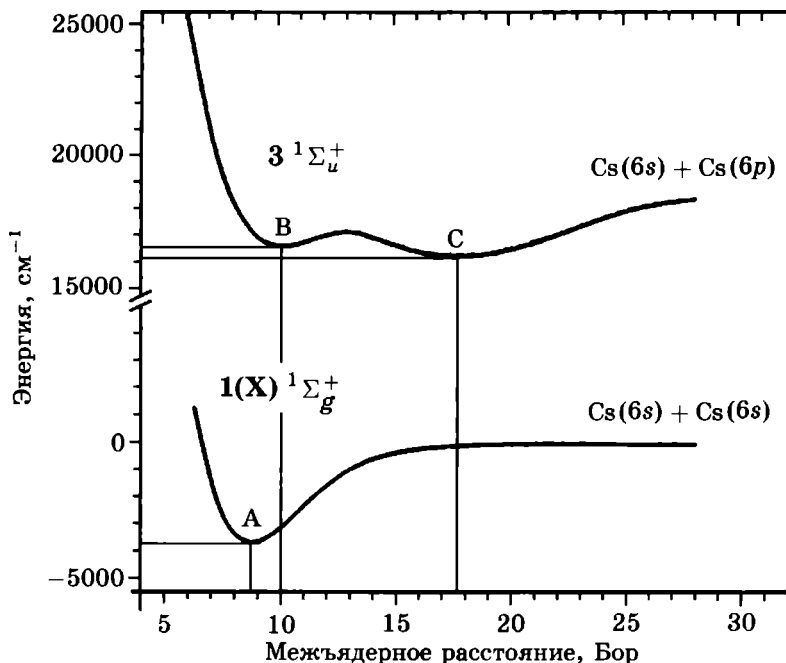
Энергия ионизации атома Na составляет

$$I = E_{\infty} - E_3 = 0 - \left(-\frac{13,6 \cdot 1,84^2}{9} \right) = 5,1\text{ эВ}.$$

7. Ковалентное состояние распадается на $\text{Na} + \text{I}$, ионное — на $\text{Na}^+ + \text{I}^-$; $E_{\text{ков}}(\infty) = 0$, $E_{\text{ион}}(\infty) = 2,0\text{ эВ}$. По закону Гесса разность энергий ковалентного и ионного состояний молекулы (при больших межъядерных расстояниях) равна разности энергии ионизации атома Na и сродства к электрону атома I

$$\Delta E = I_1(\text{Na}) - A(\text{I}) = 2,0\text{ эВ},$$

откуда получаем $A(\text{I}) = 3,1\text{ эВ}$.

Рис. 2.32. Потенциальные кривые молекулы Cs_2

8. Абсолютная электроотрицательность иода составляет

$$\text{ЭО}(\text{I}) = \frac{I_1(\text{I}) + A(\text{I})}{2} = 6,8 \text{ эВ.} \quad \square$$

Ответы. 2. $2,7 \text{ \AA}$. 5. $5,0 \text{ эВ}$. 7. $3,1 \text{ эВ}$.

4. 390 нм . 6. $5,1 \text{ эВ}$. 8. $6,8 \text{ эВ}$.

Пример 5. Холодные и длинные молекулы Cs_2 . Димеры щелочных металлов типа M_2 представляют значительный интерес для лазерной химии как перспективные объекты для создания перестраиваемых лазеров и получения молекул с очень низкой температурой в газовой фазе.

На рис. 2.32 представлена зависимость потенциальной энергии молекулы Cs_2 от межъядерного расстояния для основного ($1(\text{X})1\Sigma_g^+$) и возбужденного ($3^1\Sigma_u^+$) состояний.

Буквы А, В и С обозначают минимумы на кривых потенциальной энергии.

1. Какое из трёх состояний молекулы Cs_2 (А, В или С) является термодинамически стабильным? Объясните.

2. Какой из двух переходов, $\text{В} \rightarrow \text{С}$ или $\text{С} \rightarrow \text{В}$, может происходить самопроизвольно? Как называется процесс, за счёт которого происходит переход?

3. Какую минимальную энергию (кДж/моль) нужно передать молекуле Cs_2 , чтобы она смогла перейти из состояния С в состояние В?

4. Молекула Cs_2 в состоянии С образуется из сверххолодных атомов Cs (обладающих очень малой кинетической энергией) при поглощении ими света. Определите длину волны света (нм). Во сколько раз расстояние между ядрами цезия в состоянии С больше, чем в основном состоянии А?

5. Сверххолодные молекулы Cs_2 в основном состоянии образуются при переходе с испусканием света из состояния В в основное состояние. Определите длину волны света (нм).

6. По энергетической диаграмме определите энергию электронного перехода $6s \rightarrow 6p$ (в см^{-1}) в атоме цезия.

Дополнительная информация:

$$1 \text{ Бор} = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ м}; \quad 1 \text{ см}^{-1} = 12,0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Решение. 1. Термодинамически стабильным является состояние с наименьшей энергией, т. е. А.

2. Благодаря туннелированию атом Cs может проникать сквозь энергетический барьер и молекула может переходить в состояние с меньшей энергией, т. е. из В в С. В состояние с большей энергией, из С в В, молекула самопроизвольно перейти не может.

3. Чтобы молекула смогла перейти в состояние В, её энергия должна быть не меньше, чем энергия состояния В. Благодаря туннелированию атом Cs сможет пройти через потенциальный барьер, если молекуле сообщить энергию

$$\Delta E = E_{\text{В}} - E_{\text{С}} = 16\,600 - 16\,100 = 500 \text{ см}^{-1}.$$

Зная, что $1 \text{ см}^{-1} = 12,0 \text{ Дж/моль}$, получаем

$$\Delta E = 500 \cdot 12,0 = 6\,000 \text{ Дж/моль} = 6,00 \text{ кДж/моль}.$$

4. Указанному переходу соответствует изменение энергии

$$\Delta E = 16\,100 - 0 = 16\,100 \text{ см}^{-1}.$$

Свет с энергией $16\,100\text{ см}^{-1}$ имеет такую длину волны, что $16\,100$ таких длин приходится на 1 см , т.е. на метр приходится $1\,610\,000$ длин волны:

$$\lambda = \frac{1}{1\,610\,000} = 6,21 \cdot 10^{-7}\text{ м} = 621\text{ нм}.$$

Поглощение света происходит практически мгновенно, поэтому за время электронного перехода положение и скорость ядер практически не изменяются (принцип Франка—Кондона).

Отношение равновесных межъядерных расстояний в состояниях С и А равно

$$\frac{r_{\text{С}}}{r_{\text{А}}} = \frac{18}{8,9} = 2,0.$$

5. Испускание света, как и поглощение, происходит без изменения межъядерного расстояния, поэтому при переходе из В в основное электронное состояние изменение энергии составит

$$\Delta E = 16\,600 - (-3000) = 19\,600\text{ см}^{-1},$$

а длина волны света окажется равной

$$\lambda = \frac{1}{1960\,000} = 5,10 \cdot 10^{-7}\text{ м} = 510\text{ нм}.$$

6. Поскольку молекула Cs_2 в основном состоянии диссоциирует на два атома Cs в состоянии $6s$, а в возбуждённом состоянии — на атомы в состояниях $6s$ и $6p$, искомая разница равна разнице в энергиях молекулы Cs_2 в основном и возбуждённом состояниях при бесконечном межъядерном расстоянии:

$$\Delta E = 18\,400 - 0 = 18\,400\text{ см}^{-1}. \quad \square$$

Ответы. 3. $6,00\text{ кДж/моль}$. 4. 621 нм ; 2,0. 5. 510 нм . 6. $18\,400\text{ см}^{-1}$.

5.3. Молекулярные орбитали

Как в атомах, так и в молекулах каждому электронному состоянию соответствует электронная волновая функция. В молекулах эти функции называют молекулярными орбиталями (МО). Каждая МО зависит от трёх пространственных координат: $\Psi(x, y, z)$ и описывает вероятность нахождения электрона в разных областях молекулы. Квадрат модуля волновой функции $|\Psi(x, y, z)|^2$ пропорционален вероятности нахождения электрона в точке с координатами x, y, z .

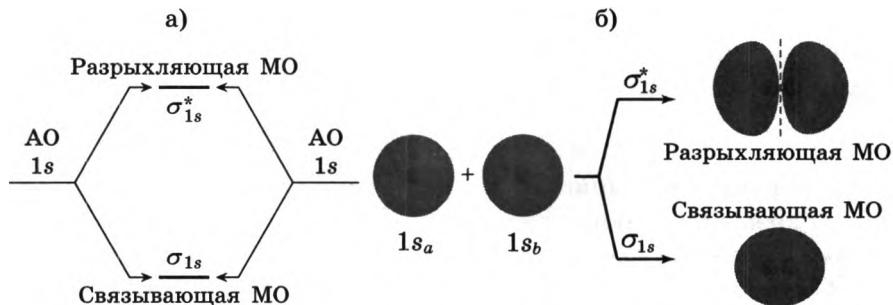


Рис. 2.33. Образование молекулярных σ -орбиталей из атомных s -орбиталей:
а) уровни энергии; б) проекции волновых функций

В атомах электроны притягиваются только к одному ядру, а в молекулах — сразу к нескольким ядрам, поэтому форма МО зависит от расположения ядер, т.е. от геометрии молекулы. При образовании молекулы из атомов электронные облака атомов перекрываются, атомные орбитали (АО) «перемешиваются» и из них получаются новые орбитали — молекулярные.

Если молекула образуется из двух одинаковых атомов, то при перекрывании двух атомных s -орбиталей образуются две МО: одна из них имеет меньшую энергию, чем АО, а другая — большую (рис. 2.33). Первую орбиталь называют связывающей, а вторую — разрыхляющей или антисвязывающей (её обозначают звёздочкой). Наличие электрона на связывающей орбитали приводит к упрочению химической связи, а на разрыхляющей — к ослаблению связи вплоть до полного её разрыва. Электронная плотность связывающей орбитали сосредоточена между атомами, а разрыхляющей — за ними.

Отметим, что s -орбитали всегда перекрываются по линии, соединяющей ядра атомов, а p -орбитали одинаковых атомов могут перекрываться как по линии, соединяющей ядра (рис. 2.34, а), так и вне этой линии (рис. 2.34, б). МО первого типа называют σ -орбиталями, а второго типа — π -орбиталями.

Молекулярные орбитали заполняются электронами в соответствии с такими же принципами, как и атомные.

1. *Принцип наименьшей энергии:* МО заполняются электронами в порядке увеличения их энергии.

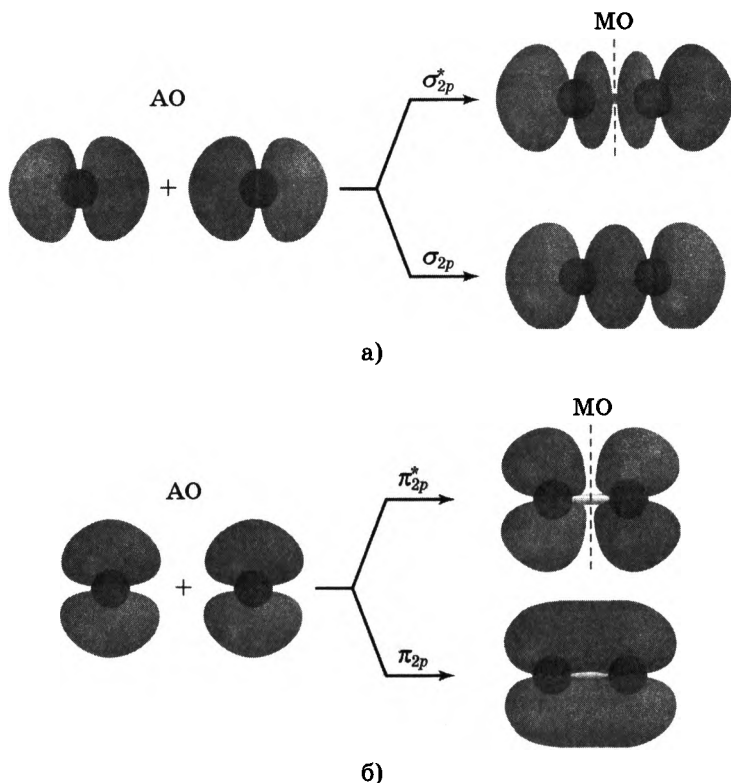


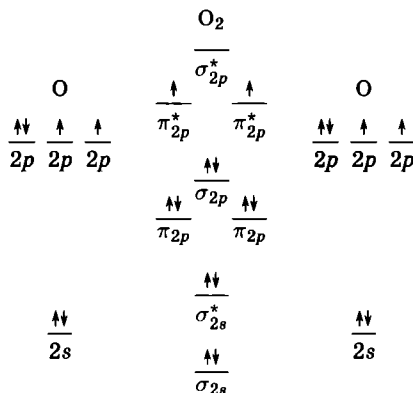
Рис. 2.34. Образование молекулярных σ - и π -орбиталей из атомных p -орбиталей

2. **Принцип Паули:** на каждой МО может находиться не более двух электронов.

3. **Правило Хунда:** на орбиталях с одинаковой энергией электроны стремятся расположиться так, чтобы суммарный спин был максимальным. Например, в молекуле кислорода O_2 двенадцать валентных электронов, по 6 от каждого атома. Согласно правилу Хунда в основном состоянии молекула O_2 имеет два неспаренных электрона (рис. 2.35).

Порядок связи (ПС) в двухатомных молекулах определяется числом электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях:

$$ПС = \frac{(\text{число связ. эл.}) - (\text{число разр. эл.})}{2}.$$

Рис. 2.35. Заполнение МО электронами в молекуле O_2

Например, в молекуле O_2 из 12 валентных электронов 8 находятся на связывающих орбиталях, а 4 — на разрыхляющих. Порядок связи равен $\frac{8-4}{2} = 2$.

При взаимодействии разных атомов также образуются связывающие и разрыхляющие орбитали. Современные методы квантовой химии позволяют рассчитывать энергию и форму МО в сложных молекулах, содержащих десятки атомов. В таких молекулах могут существовать орбитали, связывающие между собой несколько атомов (такие орбитали называют многоцентровыми). А в металлах в образовании каждой МО участвуют все атомы.

Пример 6. Простейшая гетероядерная молекула X может быть получена при столкновении атомных пучков.

1. Напишите формулу молекулы X . Объясните, к какому из атомов смещена электронная плотность и почему.

2. Определите число электронов и кратность (порядок) связи в молекуле X и в катионе X^+ . Какая из частиц — X или X^+ — более устойчива?

3. Как можно установить, образовались ли молекулы X при столкновении атомных пучков?

Решение. 1. Первые два элемента Периодической системы — водород и гелий, поэтому простейшая молекула, со-

ставленная из двух разных атомов, — HeH. Эта молекула может образоваться при столкновении атомных пучков водорода и гелия.

Электронная плотность в молекуле HeH смещена к более электроотрицательному атому. К сожалению, в справочных таблицах электроотрицательность гелия не указывают, так как считается, что гелий не образует обычных химических соединений.

Оценить электроотрицательность гелия можно следующим образом. Радиусы атомов гелия и водорода примерно одинаковы, а заряд ядра у гелия в два раза больше, чем у водорода. Следовательно, валентные электроны гелия притягиваются к его ядру с большей силой, чем электрон в атоме водорода, поэтому электроотрицательность гелия выше, чем водорода, и электронная плотность в молекуле HeH смещена в сторону атома He. Квантово-химические расчёты подтверждают это предположение.

2. Молекула HeH содержит три электрона, из которых два находятся на связывающей молекулярной орбитали, а один — на разрыхляющей. Порядок связи в молекуле HeH равен $1/2$.

Молекулярный ион HeH⁺ содержит два электрона, которые находятся на связывающей молекулярной орбитали. Порядок связи в ионе HeH⁺ равен 1. Следовательно, связь в HeH⁺ более прочная, чем в HeH, и ион более устойчив, чем молекула.

3. При столкновении возбуждённых атомов водорода и гелия образуются молекулы HeH в возбуждённых электронных состояниях. Эти состояния неустойчивы и довольно быстро испускают свет. Анализ спектров испускания позволяет доказать факт образования молекул. □

Ответы. 1. HeH.

2. Порядок связи: $1/2$ в HeH и 1 в HeH⁺.

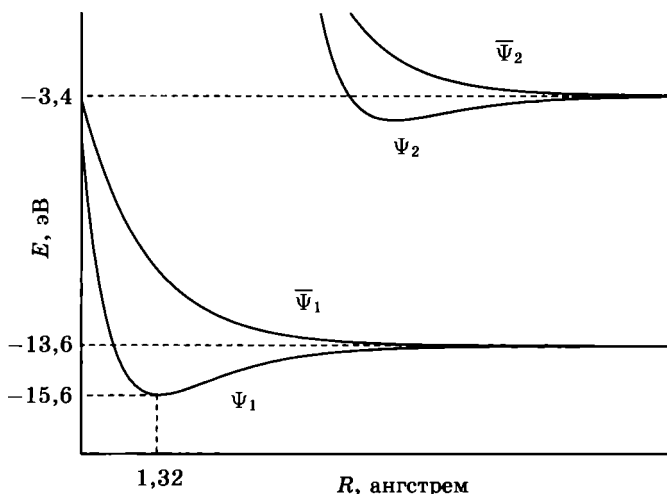
Пример 7 (МХО, 2001, Индия). Молекулярные орбитали. Молекулярные орбитали молекулярного иона водорода (H₂⁺) можно приближённо представить как линейную комбинацию атомных орбиталей, центрированных на каждом из ядер молекулы. Рассмотрим (ненормированные) молекулярные орбитали, построенные из 1s- и 2s-орбиталей двух атомов водорода,

например А и В:

$$\Psi_1 = \Psi_{1s}^A + \Psi_{1s}^B, \quad \Psi_2 = \Psi_{2s}^A + \Psi_{2s}^B,$$

$$\bar{\Psi}_1 = \Psi_{1s}^A - \Psi_{1s}^B, \quad \bar{\Psi}_2 = \Psi_{2s}^A - \Psi_{2s}^B.$$

Зависимость энергии этих волновых функций от межъядерного расстояния приведена на рисунке.



1. Укажите связывающие и разрыхляющие орбитали. Объясните качественно, почему одни орбитали связывающие, а другие разрыхляющие.

2. Определите равновесное межъядерное расстояние R_e и энергию диссоциации D основного состояния H_2^+ .

3. На какие атомные состояния диссоциирует возбуждённое состояние Ψ_2 молекулярного иона H_2^+ ?

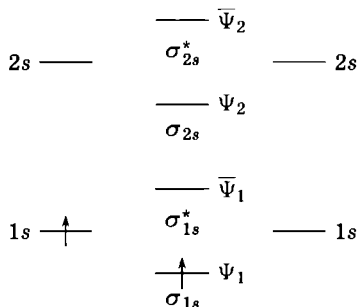
При ответе на следующие вопросы можно допустить, что зависимость энергии от межъядерного расстояния в молекулах H_2 и He_2 такая же, как и в H_2^+ .

4. Объясните, почему полный электронный спин основного состояния нейтральной молекулы H_2 равен нулю.

5. Напишите электронную конфигурацию первого возбуждённого состояния молекулы H_2 . Предскажите, будет ли это состояние связанным или распадным (несвязанным).

6. Молекулу He_2 в основном состоянии получить трудно, однако её наблюдали в возбуждённых состояниях. Объясните, почему это возможно.

Решение. 1. На связывающей орбитали энергия молекулы меньше, чем энергия атомов, а на разрыхляющей — больше. Связывающие МО — Ψ_1 и Ψ_2 , разрыхляющие — $\bar{\Psi}_1$ и $\bar{\Psi}_2$. В основном состоянии единственный электрон иона H_2^+ находится на связывающей орбитали Ψ_1 :



2. Равновесное состояние соответствует минимуму потенциальной кривой H_2^+ и равно $1,32 \text{ \AA}$. Энергия диссоциации равна $-13,6 - (-15,6) = 2,0 \text{ эВ}$.

3. Возбуждённое электронное состояние Ψ_2 диссоциирует на ион H^+ , у которого нет электрона, и атом H с энергией электрона $-3,4 \text{ эВ}$. В теории Бора атома водорода энергия электрона на n -м уровне равна $E = -13,6/n^2 = -3,4 \text{ эВ}$, откуда получаем $n = 2$. Это первое возбуждённое состояние атома, т. е. $2s$.

4. В молекуле H_2 на σ_{1s} -орбитали находятся два электрона с противоположными проекциями спина, поэтому суммарный электронный спин молекулы равен 0.

5. В первом возбуждённом состоянии H_2 один электрон переходит со связывающей МО σ_{1s} на разрыхляющую МО σ_{1s}^* . В этом состоянии число электронов на связывающих и разрыхляющих МО одинаково, поэтому порядок связи между атомами равен 0 и молекула неустойчива: состояние несвязанное.

6. См. пример 3. □

Ответы. 2. $R_e = 1,32 \text{ \AA}$, $D = 2,0 \text{ эВ}$. 3. $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}(1s)$.

Задачи для самостоятельного решения*Уровень 1*

1. Приведите по одному примеру молекул, у которых в образовании ковалентных химических связей участвуют:

- а) все электроны молекулы;
- б) больше половины электронов молекулы;
- в) ровно одна треть от общего числа электронов молекулы.

Ответы обоснуйте. Для каждой молекулы опишите электронную конфигурацию атома с наибольшим порядковым номером.

О т в е т ы. а) H_2 ; б) NH_3 ;

в) NH_2F (есть много других ответов).

2. Установите формулу частицы, которая содержит 49 протонов, 48 нейтронов и 50 электронов.

О т в е т. HSO_4^- (есть и другой ответ).

3 («Ломоносов», 2019). Молекула неизвестного вещества содержит столько же электронов, сколько ион кальция Ca^{2+} . Найдите самую лёгкую из таких молекул. Напишите её формулу и рассчитайте массу в граммах и в атомных единицах массы.

О т в е т ы. C_2H_6 ; $m = 30$ а. е. м. = $5,0 \cdot 10^{-23}$ г.

4. Какая молекула, состоящая из разных атомов, изоэлектронна цианид-иону CN^- ? Напишите формулу этой молекулы и укажите порядок связи в ней.

О т в е т. CO ; 3.

5. Какая молекула, состоящая из атомов одного элемента, изоэлектронна иону O_2^{2+} ? Напишите формулу этой молекулы и укажите порядок связи в ней.

О т в е т. N_2 ; 3.

6. В состав молекул веществ X, Y, Z входит по 18 электронов. Вещество X простое, Y состоит из двух элементов, Z — из трёх элементов. Напишите молекулярные формулы вещества X—Z и изобразите их структурные формулы. Ответ обоснуйте. В какой из молекул наибольшее число электронов участвует в образовании химических связей?

О т в е т. $\text{X} - \text{F}_2$; $\text{Y} - \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{Z} - \text{CH}_3\text{F}$.

7. Три частицы — X, Y и Z — содержат одинаковое число электронов — по 22. Каждая частица состоит из трёх атомов. Частицы X и Y — это нейтральные молекулы, а частица Z представляет собой отрицательный ион и включает атомы только одного элемента. Предложите формулы всех частиц. Напишите уравнение реакции, в которой из вещества X получается вещество Y.

Ответ. X — N_2O ; Y — CO_2 ; Z — N_3^- .

8. Установите формулу вещества, в 1000 г которого содержится 0,3047 г электронов. (Масса электрона составляет $1/1823$ а.е.м.)

Ответ. H_2O .

9. Среди перечисленных ниже молекул укажите те, которые имеют линейное строение:

- а) CO_2 ; в) HCN ; д) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$;
б) SO_2 ; г) H_2O_2 ; е) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$.

Ответ. а), в), е).

10. Среди перечисленных ниже молекул укажите те, в которых все атомы лежат в одной плоскости:

- а) NO_2 ; в) $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}_2$; д) HNO_3 ;
б) NH_3 ; г) $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (пиридин); е) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$.

Ответ. а), г), е).

11. Чему равен угол OSO в сульфат-ионе SO_4^{2-} ?

Ответ. $109,5^\circ$.

12. Чему равен угол ONO в нитрат-ионе NO_3^- ?

Ответ. 120° .

13. Ион PtCl_4^{2-} имеет форму квадрата с атомом платины в центре. Определите длину связи $\text{Pt}-\text{Cl}$ (в нм), если расстояние между ядрами соседних атомов хлора равно $0,327$ нм.

Ответ. $0,231$ нм.

14. Какое строение имеет азид-ион N_3^- , линейное или угловое?

Ответ. Линейное.

15. Какое строение имеет ион FHF^- , линейное или угловое?

Ответ. Линейное.

16. Молекулы двух оксидов азота имеют линейное строение. Напишите формулы этих оксидов.

Ответ. N_2O ; NO .

17. Частица, состоящая из одного атома азота и двух атомов кислорода, имеет линейное строение. Чему равен заряд частицы?

Ответ. +1.

18. Частица, состоящая из одного атома углерода и трёх атомов водорода, имеет плоское строение. Чему равен заряд частицы?

Ответ. +1.

19. Для ионизации атома кислорода O (энергия ионизации 13,6 эВ) требуется свет длиной волны 91 нм. Какова наибольшая длина волны света (в нм), который может оторвать электрон от молекулы кислорода O₂ (энергия ионизации 12,1 эВ)?

Ответ. 102 нм.

Уровень 2

20. В таблице ниже приведены формулы некоторых молекул и ионов. В первой строке все частицы содержат углерод, во второй — азот. Частицы, находящиеся в одном столбце, изоэлектронны, т.е. содержат одинаковое число электронов и равное число химических связей. Заполните всю таблицу.

CO ₂		CO ₃ ²⁻			C ₂ H ₆
N ₃ ⁻	NH ₄ ⁺		N ₂ O ₄	N ₂	

21. Заполните таблицу, характеризующую свойства молекул водородных соединений неметаллов. Если утверждение верное, поставьте «+» в соответствующую ячейку.

	C ₂ H ₄	N ₂ H ₄	H ₂ O ₂	H ₂ F ₂
молекула содержит ковалентную неполярную связь				
молекула содержит двойную связь				
все атомы лежат в одной плоскости				
молекула полярная				
в молекуле есть водородная связь				
раствор в воде имеет щелочную среду				

22. В каком веществе массовая доля электронов наибольшая? Объясните.

Ответ. H_2 .

23. В каком сложном веществе массовая доля электронов наибольшая? Объясните.

Ответ. CH_4 .

24. У какой из перечисленных молекул дипольный момент наименьший: а) NF_3 ; б) NH_3 ; в) NCl_3 ; г) NH_2F ?

Ответ. а).

25. Ион N_5^- имеет циклическое строение. Составьте электронную формулу этого иона и определите, сколько имеется неподелённых электронных пар у атомов азота и сколько всего связей между этими атомами (двойную связь считайте как две связи).

Ответ. 6 пар, 7 связей.

26. Ион N_5^+ имеет угловое строение. Составьте электронную формулу этого иона и определите, сколько имеется неподелённых электронных пар у атомов азота и сколько всего связей между этими атомами (двойную связь считайте как две связи).

Ответ. 4 пары, 8 связей.

27. Для качественной оценки порядков связей между атомами можно пользоваться межъядерными расстояниями. Известно, что в молекуле BF_3 расстояние $r(B-F)$ составляет 0,130 нм. В то же время в ионе $[BF_4]^-$, где связи $B-F$ имеют порядок 1, $r(B-F) = 0,140$ нм. Это означает, что в молекуле BF_3 порядок связи $B-F$ больше единицы. Откуда взялось дополнительное связывание между атомами бора и фтора? Нарисуйте возможные электронные структуры фторида бора BF_3 , описывающие это дополнительное связывание. Каков средний порядок связей $B-F$ в рамках предложенной вами модели?

Ответ. Средний порядок связи — $4/3$.

28. Напишите электронные конфигурации и укажите порядок связи:

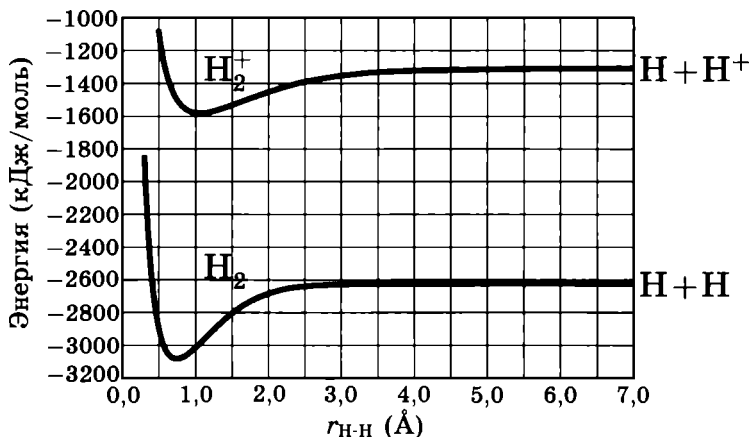
а) молекулы HF в основном и первом возбуждённом состоянии;

б) иона HF^+ .

Ответы. а) 1, $1/2$; б) 1.

Уровень 3

29 (МХО, 2003, Греция). Молекула водорода. На рисунке приведены кривые электронной энергии молекулы H_2 и катиона H_2^+ . Используя информацию, приведённую на рисунке, ответьте на следующие вопросы.



1. Чему равны равновесные длины связей в молекулах H_2 и H_2^+ ?
2. Чему равны энергии связей в молекулах H_2 и H_2^+ ?
3. Чему равна энергия ионизации молекулы H_2 ?
4. Чему равна энергия ионизации атома водорода?
5. Молекулу H_2 ионизуют светом с частотой $3,9 \cdot 10^{15}$ Гц. Чему равна скорость вылетающих электронов (колебательной энергией молекул можно пренебречь)?

Ответы. 1. $0,75 \text{ Å}$, $1,05 \text{ Å}$.

2. 460 кДж/моль и 270 кДж/моль . 4. 1310 кДж/моль .

5. 492 км/с . 3. 1500 кДж/моль .

30. Энергия диссоциации молекулы водорода $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}$ равна $4,5 \text{ эВ}$, а энергия диссоциации молекулярного иона водорода $\text{H}_2^+ \rightarrow \text{H} + \text{H}^+$ составляет $2,6 \text{ эВ}$. Все частицы находятся в основном электронном состоянии.

1. Рассчитайте энергию ионизации молекулы водорода: $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + e$.

2. Чему равна максимальная длина волны света, который может вызвать ионизацию молекулярного водорода?

3. Молекула H_2 поглощает УФ свет длиной 110 нм и распадается на атомы H , которые разлетаются в противоположные стороны с одинаковой скоростью относительно исходной молекулы. Чему равна эта скорость?

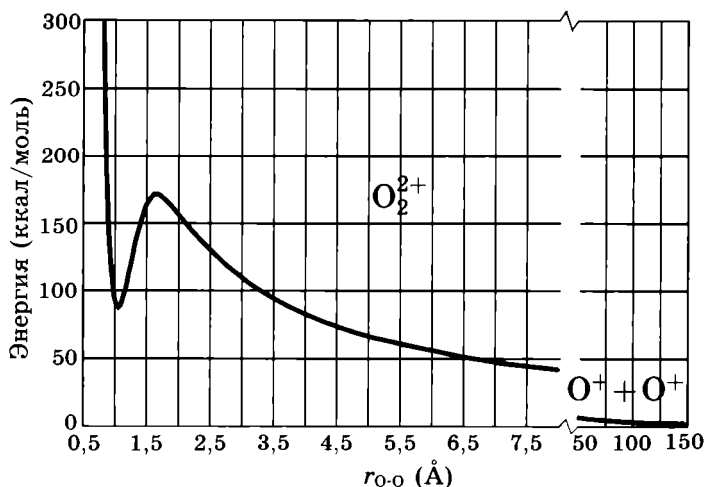
4. Оцените минимально возможную неопределённость скорости электрона в молекуле H_2 .

Ответы. 1. 15,5 эВ. 2. 80 нм. 3. 25 км/с.

4. 1200 км/с.

31 (МХО, 2003, Греция). Молекула O_2^{2+} на первый взгляд не должна существовать. В самом деле, если сблизить два положительно заряженных иона кислорода O^+ , то они будут отталкиваться, энергия будет увеличиваться и молекулярный катион не сможет образоваться. Однако ион O_2^{2+} был обнаружен экспериментально в начале 1960-х годов. Это означает, что ковалентная связь настолько прочна, что стабилизирует молекулу, несмотря на значительное кулоновское отталкивание при малых расстояниях. Каждый ион O^+ имеет три неспаренных p -электрона, которые образуют тройную связь: $[\text{O}\equiv\text{O}]^{2+}$.

На графике изображена энергетическая кривая O_2^{2+} , которую из-за её формы называют «вулканическим потенциалом».



1. Какова должна быть минимальная кинетическая энергия сталкивающихся ионов O^+ , чтобы они могли образовать молекулярный ион O_2^{2+} ?

2. Является ли O_2^{2+} термодинамически устойчивым?

3. Является ли O_2^{2+} кинетически устойчивым (метастабильным)?

4. Утверждается, что O_2^{2+} можно использовать для хранения энергии. Если это так, то сколько энергии можно хранить в расчёте на одну молекулу O_2^{2+} ?

5. Чему равна длина связи $O^+ - O^+$?

6. Чему равно максимальное расстояние между катионами O^+ , при котором может образоваться O_2^{2+} ?

7. Используя диаграмму МО на рис. 2.35, определите порядки связи в ионе O_2^{2+} .

О т в е т ы. 1. 172 ккал/моль.

4. 86 ккал/моль — высота барьера.

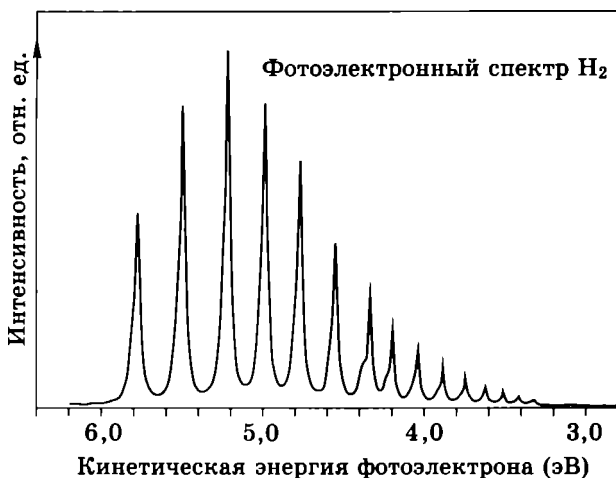
5. 1,05 Å. 6. 1,6 Å. 7. 3.

32 (МХО, 2010, Япония). Когда атом X поглощает фотон, энергия которого превышает энергию ионизации атома, испускается электрон (его называют фотоэлектроном) и атом превращается в положительный ион X^+ . В этом процессе энергия сохраняется:

$$\left(\begin{array}{c} \text{энергия} \\ \text{фотона } (h\nu) \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{энергия ионизации} \\ (I_E) \text{ атома } X \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{кинетическая энергия} \\ \text{фотоэлектрона} \end{array} \right).$$

Аналогичный процесс может происходить в молекулах. Например, молекула H_2 , поглощая фотон высокой энергии, испускает фотоэлектрон и превращается в молекулярный ион H_2^+ , который может находиться в различных колебательных состояниях. Зависимость числа фотоэлектронов от их кинетической энергии называют фотоэлектронным спектром. На рисунке ниже изображён фотоэлектронный спектр H_2 . Он был получен при облучении молекул H_2 , находящихся в основном колебательном состоянии, фотонами с энергией 21,2 эВ. Других пиков, кроме показанных на рисунке, в спектре нет.

1. Найдите энергию ΔE_{A1} перехода (в эВ) между молекулой H_2 ($v = 0$) и ионом H_2^+ ($v_{\text{ион}} = 0$), где v и $v_{\text{ион}}$ обозначают номера колебательных уровней H_2 и H_2^+ соответственно.



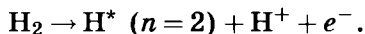
2. Найдите энергию ΔE_{A2} перехода (в эВ) между уровнями H_2^+ ($\nu_{\text{ион}} = 0$) и H_2^+ ($\nu_{\text{ион}} = 3$).

3. Энергия перехода с уровня $n = 1$ на уровень $n = 2$ в атоме водорода равна 10,2 эВ. Рассчитайте энергию ионизации E_B (в эВ) атома водорода из основного электронного состояния.

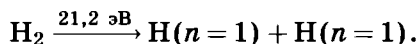
4. В эксперименте было найдено, что минимальная энергия, необходимая для получения двух возбуждённых атомов водорода H^* ($n = 2$) из невозбуждённой молекулы H_2 ($\nu = 0$), равна 24,9 эВ. Найдите энергию связи E_C (в эВ) в молекуле H_2 .

5. Рассмотрев соответствующий энергетический цикл, найдите энергию связи E_D (в эВ) в молекулярном ионе H_2^+ .

6. Рассчитайте минимально необходимую энергию E_E (в эВ) для реакции диссоциативной ионизации:



7. При поглощении молекулой H_2 фотона с энергией 21,2 эВ наряду с ионизацией происходит диссоциация и образуются два атома водорода в основном электронном состоянии:



Два атома водорода разлетаются в противоположных направлениях с одинаковой скоростью u относительно точки распада. Рассчитайте скорость u (в м/с) одного атома водорода после

диссоциации, считая, что исходная молекула H_2 находилась в состоянии покоя.

- Ответы. 1. $\Delta E_{A1} = 15,4$ эВ. 2. $\Delta E_{A2} = 0,8$ эВ.
3. $E_B = 13,6$ эВ. 4. $E_C = 4,5$ эВ. 5. $E_D = 2,7$ эВ.
6. $E_E = 28,3$ эВ. 7. $u = 4,0 \cdot 10^4$ м/с.

§ 6. Колебания и вращения молекул

В молекулах движутся не только электроны, но и ядра. Их перемещения можно разделить на различные виды движения: в составе молекулы ядра совершают поступательное и вращательное движение в пространстве, а кроме того, колеблются вблизи своих равновесных положений в молекуле. При изучении внутреннего строения молекул поступательное движение не учитывают, поэтому центр масс молекулы считают покоящимся, а рассматривают только колебания ядер и вращение молекулы как целого.

6.1. Колебания в молекулах

Колебательное движение рассмотрим на примере двухатомной молекулы. В каждом электронном состоянии молекулы быстро движущиеся электроны создают потенциальное поле, в котором находятся ядра. Потенциальная энергия ядер зависит от расстояния между ними: для двухатомной молекулы эту зависимость называют потенциальной кривой (примеры см. на рис. 2.26, 2.31—2.33), а для многоатомной — поверхностью потенциальной энергии (ППЭ). Каждому электронному состоянию соответствует своя потенциальная кривая (рис. 2.36). Минимум потенциальной кривой (или ППЭ) отвечает наиболее устойчивой, или равновесной конфигурации ядер в молекуле. Если минимума нет, то молекула в данном электронном состоянии оказывается неустойчивой и распадается на атомы, поэтому такие состояния называют распадными.

Важно то, что потенциальные кривые (или ППЭ) молекул определяются только кулоновскими взаимодействиями — притяжением и отталкиванием заряженных частиц, ядер и электронов. Эти взаимодействия не зависят от массы ядер, поэтому при изотопном замещении в молекуле потенциальные кривые не изменяются. Например, они совершенно одинаковы для

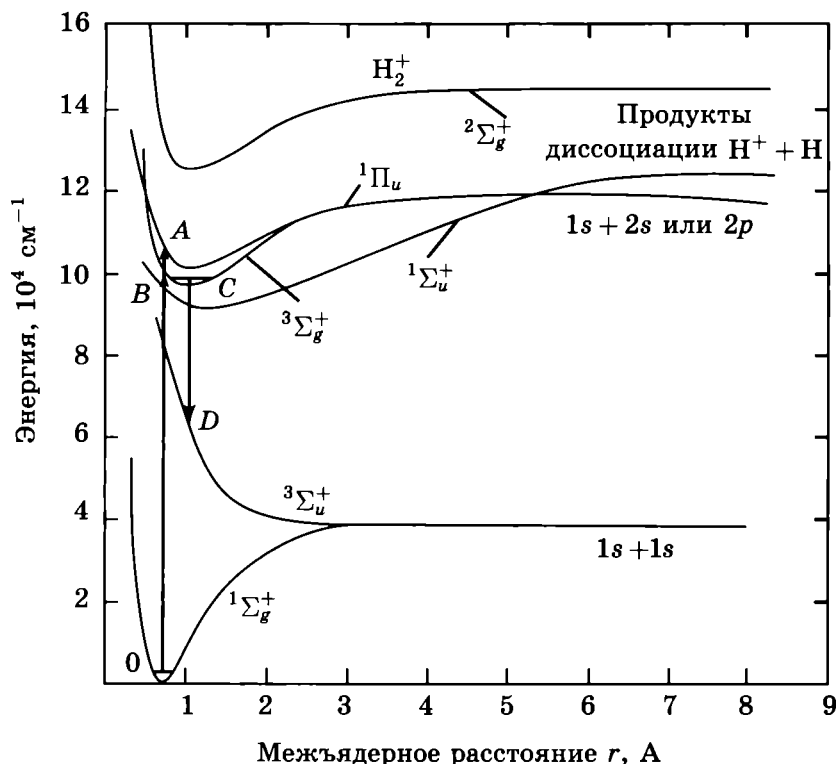


Рис. 2.36. Потенциальные кривые молекулы H_2 в различных электронных состояниях и потенциальная кривая иона H_2^+ в основном электронном состоянии. Цифрой «0» обозначено основное электронное состояние молекулы H_2 , буквами — её возбуждённые состояния. Вертикальные стрелки изображают важные для фотохимии электронные переходы. Переходы $0 \rightarrow \text{A}$ и $0 \rightarrow \text{B}$ соответствуют поглощению света при 111 и 100 нм, соответственно; переход $\text{C} \rightarrow \text{D}$ происходит с испусканием света и приводит к распаду молекулы на атомы

молекул обычного и тяжёлого водорода, H_2 и D_2 , хотя массы молекул отличаются в 2 раза.

В устойчивой молекуле движение ядер в потенциальном поле, создаваемом электронами, представляет собой периодические колебания около равновесных положений. Для описания таких колебаний используют квантовую механику: составляют уравнение Шрёдингера для ядер, решают его и находят колебательные уровни энергии и соответствующие им

волновые функции. В двухатомных молекулах есть только одно колебание, так как потенциальная кривая ядер зависит от единственной переменной — межъядерного расстояния. Колебательное уравнение Шрёдингера для двухатомной молекулы АВ имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2 \Psi_v(x)}{dx^2} + V(x) \Psi_v(x) = E_v \Psi_v(x).$$

Здесь $\hbar = 1,05 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка с чертой, $\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$ — так называемая приведённая масса молекулы, $x = r - r_e$ — отклонение расстояния между ядрами от равновесного значения r_e , $V(x)$ — потенциальная энергия ядер. Дискретные уровни энергии E_v и колебательные волновые функции Ψ_v нумеруют с помощью колебательного квантового числа v , которое принимает любые целые значения от 0 (основное состояние) до бесконечности: $v = 0, 1, 2, \dots$. Все состояния для заданного колебания невырождены, т. е. каждому значению колебательной энергии соответствует единственный уровень (одно квантовое число).

Простейшая модель колебательного движения — это гармонический осциллятор. У него сила, действующая на частицы, прямо пропорциональна отклонению от положения равновесия (закон Гука: $F = -kx$), а потенциальная энергия представляет собой квадратичную функцию:

$$V(x) = \frac{kx^2}{2},$$

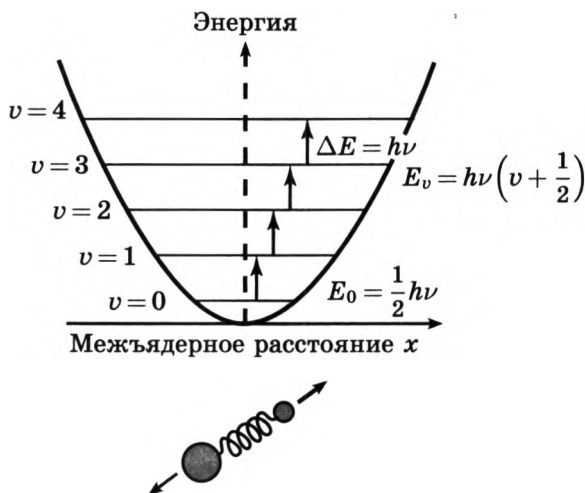
где k — коэффициент жёсткости. Под действием квадратичного потенциала классическая частица совершает периодические колебания около положения равновесия с частотой

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}.$$

Уравнение Шрёдингера с квадратичным потенциалом решается точно. Все уровни энергии гармонического осциллятора дискретные, они линейно зависят от колебательного квантового числа v :

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right).$$

Полный набор уровней энергии называют спектром. Спектр гармонического осциллятора эквидистантный (рис. 2.37), поскольку разность энергий между любыми двумя соседними



$x = 0$ соответствует равновесному положению ядер (минимум потенциальной энергии)

Рис. 2.37. Колебательные уровни энергии гармонического осциллятора располагаются на равном расстоянии друг от друга

уровнями одна и та же, она определяется только частотой колебания:

$$E_{v+1} - E_v = h\nu\left(v + 1 + \frac{1}{2}\right) - h\nu\left(v + \frac{1}{2}\right) = h\nu.$$

Частоты колебаний ν в физике выражают в герцах (Гц = с^{-1}), а в химии — в так называемых «обратных сантиметрах» см^{-1} . Переход от одной единицы измерения к другой осуществляется через скорость света $c = 3,00 \cdot 10^{10} \text{ см/с}$:

$$\nu(\text{с}^{-1}) = \nu(\text{см}^{-1}) \cdot c.$$

Из двухатомных молекул наибольшая частота — у молекулы H_2 *) (самой лёгкой из молекул), $\nu(\text{H}_2) = 4400 \text{ см}^{-1}$, наименьшая — у самой тяжёлой молекулы I_2 , $\nu(\text{I}_2) = 215 \text{ см}^{-1}$.

*) Значение частоты колебаний зависит от электронного состояния. Так, в первом возбуждённом связанном состоянии молекулы H_2 частота колебаний — всего 1360 см^{-1} . Это связано с тем, что частота определяется не только приведённой массой, но и константой жёсткости, а она своя для каждого состояния.

Обратите внимание на то, что даже в самом низшем, нулевом колебательном состоянии энергия не равна 0: $E_0 = \frac{1}{2}h\nu$. Эту энергию называют «энергией нулевых колебаний», именно от неё, а не от минимума потенциальной кривой отсчитывают и энергию химической связи, и энергию активации химической реакции.

Частота колебания в двухатомной молекуле зависит от двух параметров: константы жёсткости k и приведённой массы μ . Первый параметр определяется только потенциальной кривой, поэтому у изотопнозамещённых молекул (изотопологов) он один и тот же, а второй зависит от массы ядер, которая меняется при изотопном замещении. Именно поэтому колебательные частоты изотопологов разные. Наиболее сильно меняется частота при изотопном замещении атомов водорода. Сравним, например, молекулы H_2 и D_2 . Их приведённые массы отличаются в 2 раза:

$$\begin{aligned}\mu(H_2) &= \frac{m_H m_H}{m_H + m_H} = \frac{m_H}{2} = \frac{1}{2} \text{ а. е. м.}, \\ \mu(D_2) &= \frac{m_D m_D}{m_D + m_D} = \frac{m_D}{2} = 1 \text{ а. е. м.},\end{aligned}$$

а константы жёсткости одинаковы, следовательно, отношение частот равно $\sqrt{2}$:

$$\frac{\nu(H_2)}{\nu(D_2)} = \frac{\sqrt{k/\mu(H_2)}}{\sqrt{k/\mu(D_2)}} = \sqrt{\frac{\mu(D_2)}{\mu(H_2)}} = \sqrt{2}.$$

Колебательная частота тяжёлого водорода D_2 равна 3120 см^{-1} . Это примерно на 1300 см^{-1} меньше, чем у молекулы H_2 , следовательно, нулевой колебательный уровень D_2 лежит на $1300/2 = 650 \text{ см}^{-1}$ ниже, чем у H_2 . В более привычных для химиков единицах энергии эта разница равна 8 кДж/моль — именно настолько энергия связи $D-D$ больше, чем энергия связи $H-H$.

У молекул, содержащих более двух атомов, имеется несколько колебаний, каждое — со своей частотой ν . Так, у молекулы H_2O таких колебаний — три:

1) симметричное ($\nu_1 = 3657 \text{ см}^{-1}$), при котором атомы H одновременно приближаются к атому O вдоль химической связи или удаляются от него;

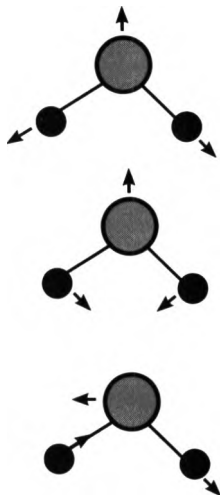


Рис. 2.38. Колебательные движения ядер в молекуле H_2O . Какое из этих колебаний имеет наибольшую, а какое — наименьшую частоту?

2) асимметричное ($\nu_3 = 3756 \text{ см}^{-1}$), при котором один атом Н приближается к атому О, а другой в это время удаляется и наоборот;

3) деформационное ($\nu_2 = 1595 \text{ см}^{-1}$), при котором длины связей О—Н остаются неизменными, а валентный угол то увеличивается, то уменьшается (рис. 2.38).

Благодаря этим колебаниям молекулы H_2O поглощают свет в инфракрасном диапазоне, и поэтому пары воды вносят основной вклад в парниковый эффект земной атмосферы.

В общем случае молекула, состоящая из N атомов, имеет $(3N - 6)$ колебаний, если она нелинейная, и $(3N - 5)$ колебаний, если линейная. Среди этих колебаний могут оказаться те, которые имеют одинаковую частоту, их называют вырожденными.

Пример 1 (ВсОШ, 2012^{*)}). Колебания молекул. Молекулы поглощают инфракрасное излучение с частотой, равной частоте колебаний атомов относительно их равновесного положения.

^{*)} Автор задачи и решения — И. А. Седов. Задача опубликована с разрешения автора.

Основная частота колебаний ν двухатомной молекулы, состоящей из атомов с массами m_1 и m_2 , описывается формулой

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

где μ — приведённая масса, равная $\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$. Величина k представляет собой силовую константу связи и индивидуальна для каждой пары атомов.

1. Определите основную частоту колебаний молекулы СО в Гц и см^{-1} , если её силовая константа связи составляет $1900 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$.

2. Две двухатомные молекулы X и Y, составленные из атомов стабильных изотопов одного и того же элемента, имеют основные частоты колебаний 3817 см^{-1} (X) и 3119 см^{-1} (Y). Определите, какие изотопы входят в состав каждой из этих молекул.

В таблице приведены частоты колебаний и силовые константы различных двухатомных молекул, составленных из атомов элементов А, В и С. В состав молекул входит только один из природных изотопов каждого элемента.

Молекула	$\nu, \text{см}^{-1}$	$k, \text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$
AB	417,0	230,6
BC	793,2	456,7
AC	619,5	330,2

3. Определите, какие элементы обозначены буквами А, В, С и какие изотопы этих элементов были взяты.

Инфракрасным (ИК-) излучением называется электромагнитное излучение с длиной волны от 700 нм до 1 мм .

4. В каком диапазоне (в Дж) могут находиться энергии кванта ИК-излучения?

При определённых условиях поглощение инфракрасного излучения может наблюдаться не только при частоте излучения, равной основной частоте колебаний молекулы ν , но и при всех кратных частотах $2\nu, 3\nu, 4\nu, \dots$ (эти частоты называются обертонами).

5. Какое максимальное число обертонов может наблюдаться в пределах ИК-диапазона для молекулы водорода H_2 ?

Решение. 1. Масса атома связана с молярной массой элемента соотношением $m = \frac{M}{N_A}$. Поэтому

$$\begin{aligned}\nu &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} N_A} = \\ &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{1900 \cdot \frac{0,012 + 0,016}{0,012 \cdot 0,016} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 6,500 \cdot 10^{13} \text{ Гц},\end{aligned}$$

или

$$\frac{6,500 \cdot 10^{13}}{2,998 \cdot 10^{10}} = 2168 \text{ см}^{-1}.$$

2. Отношение приведённых масс молекул равно $\left(\frac{3817}{3119}\right)^2 = 1,5$. Такое возможно только тогда, когда сами массы изотопов отличаются как минимум в полтора раза. Единственная пара стабильных изотопов, удовлетворяющих этому условию, — протий H и дейтерий D . В 1,5 раза отличаются приведённые массы молекул $\text{X} - \text{HD}$ ($0,67 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) и $\text{Y} - \text{D}_2$ ($1 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$).

3. Рассчитаем приведённые молярные массы каждой молекулы по формуле

$$M = \frac{k N_A}{4\pi^2 \nu^2 c^2}.$$

Заметим, что для любой молекулы XY справедливо равенство

$$\frac{1}{M_{\text{XY}}} = \frac{1}{M_{\text{X}}} + \frac{1}{M_{\text{Y}}}.$$

Поэтому

$$\frac{1}{M_{\text{AB}}} + \frac{1}{M_{\text{AC}}} + \frac{1}{M_{\text{BC}}} = 2 \cdot \left(\frac{1}{M_{\text{A}}} + \frac{1}{M_{\text{B}}} + \frac{1}{M_{\text{C}}} \right) = \Sigma,$$

откуда следует, что

$$\frac{1}{M_{\text{A}}} = \frac{\Sigma}{2} - \frac{1}{M_{\text{BC}}}, \quad \frac{1}{M_{\text{B}}} = \frac{\Sigma}{2} - \frac{1}{M_{\text{AC}}}, \quad \frac{1}{M_{\text{C}}} = \frac{\Sigma}{2} - \frac{1}{M_{\text{AB}}}.$$

Отсюда, сложив обратные приведённым молярным массам величины для всех трёх молекул и вычитая из половины полученного числа Σ обратные приведённые массы каждой из молекул, получим величины, обратные молярной массе того

элемента, которого нет в соответствующей молекуле (в таблице она обозначена как M_z).

Молекула	M , г·моль ⁻¹	$\frac{1}{M}$, моль·г ⁻¹	$\frac{1}{M_z}$, моль·г ⁻¹	M_z , г·моль ⁻¹
AB	22,38	0,04444	0,05263	19
BC	12,25	0,08120	0,01587	63
AC	14,52	0,06850	0,02857	35
		$\Sigma = 0,19415$		

По значениям молярных масс элементов можно сделать однозначный вывод, что речь идёт об изотопах ^{63}Cu (A), ^{35}Cl (B) и ^{19}F (C).

4. Имеем $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$;

$$E_{\min} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8}{10^{-3}} = 1,986 \cdot 10^{-22} \text{ Дж},$$

$$E_{\max} = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 2,998 \cdot 10^8}{700 \cdot 10^{-9}} = 2,838 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

5. Из пункта 2 известно, что основная частота колебаний D_2 составляет 3119 см^{-1} , поэтому для H_2 (приведённая молярная масса — $0,5 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) она будет выше в $\sqrt{2}$ раз, т.е. $\nu(\text{H}_2) \approx 4410 \text{ см}^{-1}$. Частота же границы инфракрасного диапазона составляет $\frac{10^{-2}}{700 \cdot 10^{-9}} = 14286 \text{ см}^{-1}$, поэтому в диапазон уложится два обертона — $2\nu(\text{H}_2)$ и $3\nu(\text{H}_2)$. \square

6.2. Вращение молекул

Как и колебания, вращения молекул описывают с помощью квантовой механики. В общем случае нелинейной молекулы уравнения оказываются довольно сложными, поэтому мы ограничимся простейшим случаем — двухатомной молекулой. Мы будем предполагать, что молекула является «жёсткой», т.е. при вращении расстояние между ядрами не меняется. Такую молекулу называют «жёстким ротатором». Её вращательные свойства характеризуются моментом инерции:

$$I = \mu r_e^2,$$

где μ — приведённая масса молекулы (см. п. 6.1), r_e — равновесное межъядерное расстояние.

Уровни энергии вращающейся двухатомной молекулы квантованы, их нумеруют вращательным квантовым числом J . Энергия J -го уровня равна

$$E_J = BJ(J+1),$$

где B — вращательная постоянная, которая не зависит от J , а определяется только моментом инерции:

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

(h — постоянная Планка). В отличие от гармонического осциллятора, уровни энергии жёсткого ротатора не эквидистантны, расстояние между соседними уровнями растёт с увеличением квантового числа J :

$$E_{J+1} - E_J = B(J+1)(J+2) - BJ(J+1) = 2B(J+1).$$

Подчеркнём, что эти формулы справедливы не только для двухатомных, но и для всех линейных молекул.

Вращательная постоянная B имеет размерность энергии. Чаще всего её выражают в обратных сантиметрах (см^{-1}) — так удобнее связывать энергию с длиной волны света, вызывающего переход между энергетическими состояниями. Наибольшую вращательную постоянную имеет самая лёгкая двухатомная молекула H_2 , $B(\text{H}_2) = 61 \text{ см}^{-1}$, наименьшую — самая тяжёлая молекула I_2 : $B(\text{I}_2) = 0,037 \text{ см}^{-1}$. Аналогично колебательным постоянным, вращательные постоянные меняются при изотопном замещении, так как при этом изменяется приведённая масса и, следовательно, момент инерции молекулы.

В отличие от колебательных уровней, вращательные уровни двухатомной молекулы вырождены: для каждого J имеется $2J+1$ уровней с одинаковой энергией.

Вращательную постоянную можно определить экспериментально, измеряя вращательные спектры молекул (см. следующий пункт). Вращательная спектроскопия — один из способов нахождения межъядерных расстояний и установления равновесной геометрии молекул.

Пример 2. Вращательная постоянная молекулы N_2 равна $B = 2,00 \text{ см}^{-1}$. Определите равновесное расстояние между атомами азота в этой молекуле.

Решение. Прежде всего перейдём от спектроскопических единиц к системе СИ. Для этого используем множитель hc :

$$B(\text{Дж}) = hcB(\text{см}^{-1}) = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 2,00 \cdot 10^{10} \frac{\text{см}}{\text{с}} \cdot 2,00 \text{ см}^{-1} = 3,98 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}.$$

Найдём приведённую массу N_2 в килограммах:

$$\mu(N_2) = \frac{m(N) \cdot m(N)}{m(N) + m(N)} = \frac{m(N)}{2} = \frac{0,014}{2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 1,16 \cdot 10^{-26} \text{ кг}.$$

Далее, используя связь вращательной постоянной с моментом инерции, находим межъядерное расстояние:

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 \mu r_e^2},$$

$$r_e = \frac{h}{\sqrt{8\pi^2 \mu B}} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{8\pi^2 \cdot 1,16 \cdot 10^{-26} \cdot 3,98 \cdot 10^{-23}}} = 1,10 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,110 \text{ нм}. \quad \square$$

Отв е т. 0,110 нм.

6.3. Электронно-колебательно-вращательные переходы в молекулах

Внутренняя энергия молекулы, находящейся в состоянии покоя, включает электронный, колебательный и вращательный вклады:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{кол}} + E_{\text{вращ}}.$$

Эти вклады заметно разнятся по порядку величины. Сильнее всего различаются по энергии электронные состояния молекул — они отстоят друг от друга на десятки тысяч см^{-1} , разность между соседними колебательными уровнями значительно меньше — сотни и тысячи см^{-1} , а характерный масштаб вращательной энергии — единицы см^{-1} . Таким образом, существует иерархия уровней:

$$\Delta E_{\text{эл}} \gg \Delta E_{\text{кол}} \gg \Delta E_{\text{вращ}}.$$

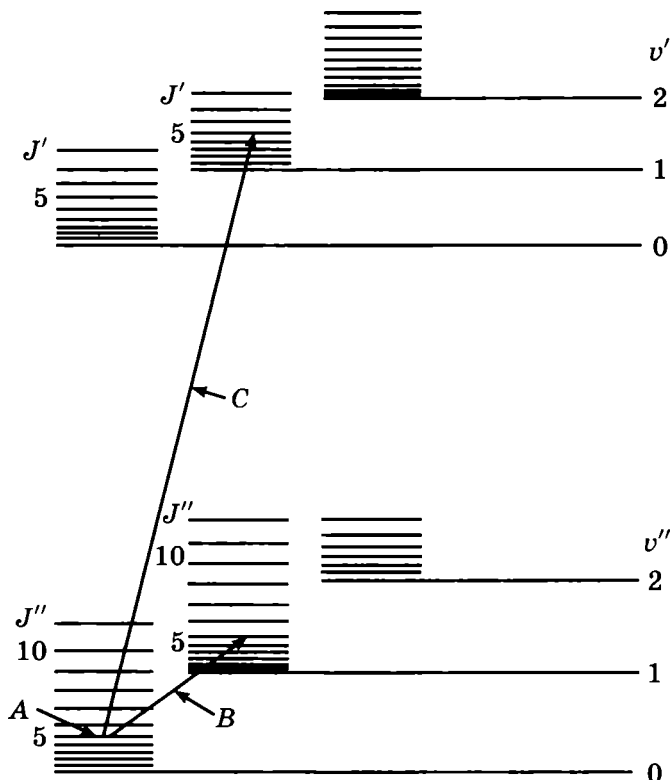


Рис. 2.39. Уровни энергии и переходы в типичной двухатомной молекуле. А — чисто вращательный переход, В — колебательно-вращательный переход, С — электронно-колебательно-вращательный переход. Одним штрихом обозначено возбуждённое электронное состояние, двумя штрихами — основное

Это позволяет классифицировать энергетические состояния молекул следующим образом: существует бесконечно много электронных состояний, в каждом из них есть свои колебательные состояния, а в каждом колебательном состоянии — свои вращательные (рис. 2.39). Между этими состояниями возможны переходы с испусканием или поглощением света (рис. 2.4). При поглощении света молекула возбуждается и переходит на более высокий энергетический уровень, а при излучении света — на более низкий. Измерение длины волны

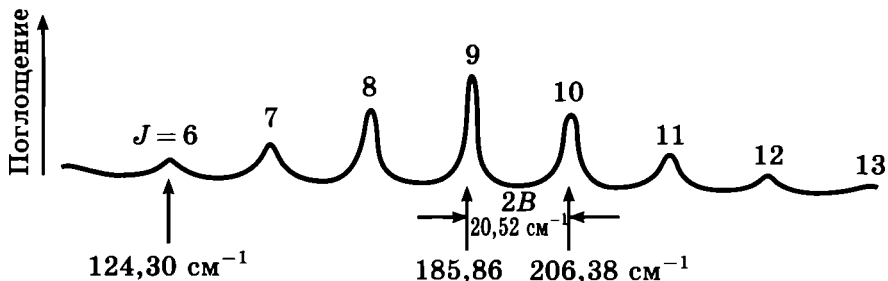


Рис. 2.40. Чисто вращательный спектр поглощения газообразного HCl. Приведены квантовые числа конечных состояний

излучаемого или поглощаемого света позволяет определить уровни энергии молекулы:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda},$$

найти молекулярные постоянные (колебательные и вращательные) и сделать выводы о строении молекулы.

Далее мы для простоты будем рассматривать только двухатомные молекулы. Чисто вращательные переходы происходят внутри одного электронно-колебательного состояния, причём меняется только вращательное квантовое число. При этом возможны не любые переходы, а только те, в которых $\Delta J = \pm 1$ (плюс соответствует поглощению, минус — излучению). Это так называемое правило отбора. Так, вращательный спектр поглощения — это набор линий, соответствующих переходам $0 \rightarrow 1$, $1 \rightarrow 2$ и т. д. (рис. 2.40):

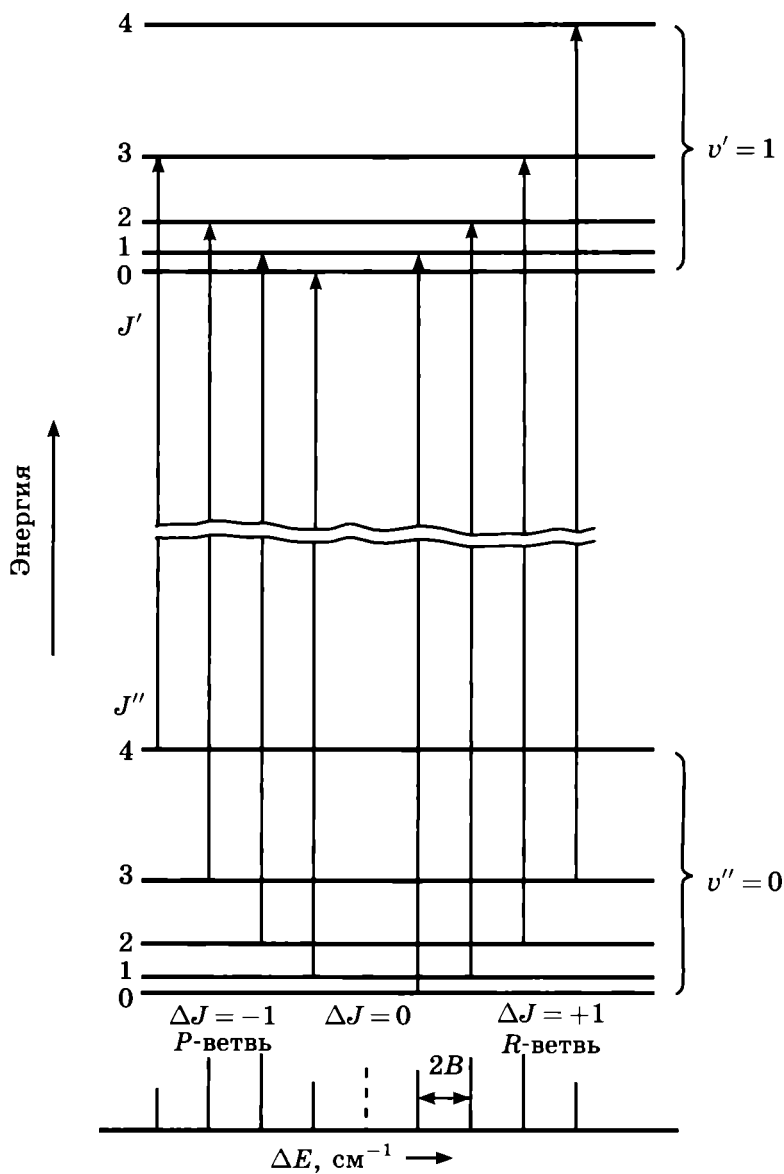
$$\Delta E_{\text{вращ}} = E_{J+1} - E_J = 2B(J+1).$$

Вращательные спектры наблюдают в микроволновой (дальней инфракрасной) области электромагнитного спектра.

При колебательно-вращательных переходах внутри одного электронного состояния (переход В на рис. 2.39) меняются как вращательное, так и колебательное квантовое число, причём согласно правилам отбора изменение не превышает единицы:

$$\Delta \nu = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

(рис. 2.41). Полоса в колебательном спектре представляет собой ряд близко расположенных линий, соответствующих пере-

Рис. 2.41. Разрешённые колебательно-вращательные переходы в молекуле HCl

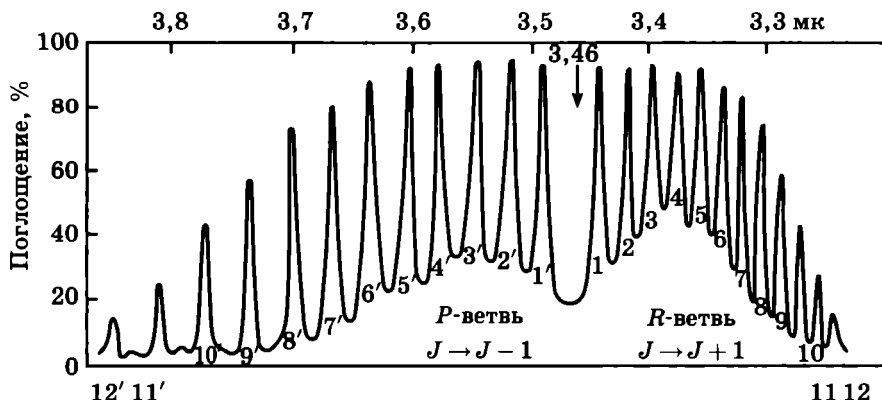


Рис. 2.42. Инфракрасный спектр поглощения HCl, соответствующий колебательно-вращательным переходам из основного колебательного состояния $v'' = 0$ в первое возбуждённое состояние $v' = 1$

ходам между отдельными колебательно-вращательными уровнями (рис. 2.42):

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta E_{\text{кол}} + \Delta E_{\text{вращ}} = (E_{v'} - E_{v''}) + (E_{J'} - E_{J''}) = \\ &= h\nu\left(v' + \frac{1}{2}\right) - h\nu\left(v'' + \frac{1}{2}\right) + BJ'(J' + 1) - BJ''(J'' + 1). \end{aligned}$$

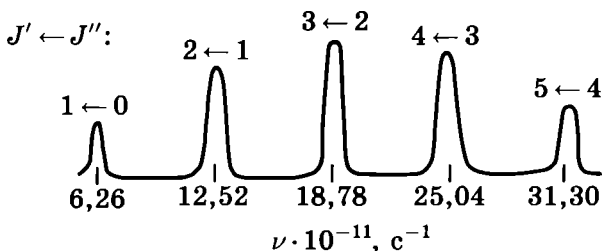
Переходы с $\Delta J = 1$ образуют так называемую R-ветвь, а переходы с $\Delta J = -1$ — P-ветвь. Колебательные спектры молекул находятся в инфракрасной области.

Электронно-колебательно-вращательные переходы (С на рис. 2.39) происходят между разными электронными состояниями, при этом строгие правила отбора отсутствуют. Переходы возможны между состояниями с любыми квантовыми числами, однако заметную вероятность имеют лишь некоторые из них. Тонкая вращательная структура спектра обычно не видна из-за близости отдельных вращательных уровней, а спектр поглощения или излучения представляет собой набор полос, соответствующих электронно-колебательным переходам. Изменяя положение этих полос, можно определить колебательные постоянные в каждом из электронных состояний. Электронно-колебательные спектры большинства молекул находятся в видимом или УФ диапазоне.

Пример 3 (МХО, 2010, Япония). Структуру простых молекул определяют с помощью спектроскопии. Вращательные спектры молекул наблюдаются в дальней ИК, или микроволновой области. На рисунке изображён вращательный спектр молекулы H^{35}Cl . При микроволновом облучении в молекуле происходят переходы с вращательных уровней J'' на вращательные уровни J' , которые удовлетворяют правилу отбора:

$$J' - J'' = 1.$$

Рассчитайте межъядерное расстояние R_e в молекуле H^{35}Cl .



Решение. Для расчёта можно использовать любую линию в спектре. Выберем самую интенсивную, соответствующую переходу $2 \rightarrow 3$, и рассчитаем вращательную постоянную молекулы:

$$\Delta E = E_3 - E_2 = B \cdot 3 \cdot 4 - B \cdot 2 \cdot 3 = 6B,$$

$$B = \frac{\Delta E}{6} = \frac{h\nu}{6} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 18,78 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}}{6} = 2,075 \cdot 10^{-22} \text{ Дж}.$$

Дальнейший расчёт проводим аналогично примеру 2. Сначала найдём приведённую массу H^{35}Cl :

$$\begin{aligned} \mu(\text{H}^{35}\text{Cl}) &= \frac{m(\text{H}) \cdot m(^{35}\text{Cl})}{m(\text{H}) + m(^{35}\text{Cl})} = \frac{0,001 \cdot 0,035}{(0,001 + 0,035) \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = \\ &= 1,615 \cdot 10^{-27} \text{ кг}. \end{aligned}$$

Далее,

$$\begin{aligned} r_e &= \frac{h}{\sqrt{8\pi^2 \mu B}} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34}}{\sqrt{8\pi^2 \cdot 1,615 \cdot 10^{-27} \cdot 2,075 \cdot 10^{-22}}} = \\ &= 1,29 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,129 \text{ нм}. \quad \square \end{aligned}$$

Ответ. 0,129 нм.

Задачи для самостоятельного решения**Уровень 1**

1. Определите число колебаний у молекул следующих веществ: N_2 , N_2O , CO_2 , NO_2 , NH_3 , CH_4 , C_2H_2 , C_6H_6 . Какие из них являются парниковыми газами?

У к а з а н и е: учитывайте геометрию молекулы.

2. Среди первых 10 натуральных чисел укажите те, которые не могут быть равны числу колебаний ни одной молекулы.

О т в е т. 2, 5, 8.

3. Приведите по два примера молекул:

а) с 1; б) с 3; в) с 4; г) с 7; д) с 15; е) с 204 колебаниями.

4. Объясните, почему во вращательных спектрах расстояния между соседними линиями одинаковы (см. пример 3).

5. Межъядерные расстояния в молекулах H_2 и D_2 равны (почему?). Во сколько раз вращательная постоянная молекулы D_2 меньше вращательной постоянной молекулы H_2 ?

О т в е т. В 2 раза.

Уровень 2

6. У какой молекулы вращательная постоянная наибольшая? Рассчитайте её значение в cm^{-1} , если ковалентный радиус соответствующего атома равен 37,0 пм.

О т в е т ы. H_2 . $B = 61,1 cm^{-1}$.

7. Пользуясь данными, приведёнными в примере 3, рассчитайте длину волны, соответствующую переходу $(J'' = 2) \rightarrow (J' = 3)$ в молекуле $H^{37}Cl$.

О т в е т. $\lambda = 160$ мкм.

8. Колебательная частота в молекуле H_2 равна $4401 cm^{-1}$, а в молекуле D_2 — $3115 cm^{-1}$. Рассчитайте молярную массу D_2 . Чему равна колебательная частота в HD ?

О т в е т ы. $M = 4,0241$ г/моль. $\nu(HD) = 3813 cm^{-1}$.

9 (МХО, 2021, Япония). Колебательная частота в молекуле H_2 равна $4161 cm^{-1}$. Учитывая изотопный эффект, рассчитайте ΔH реакции $2HD \rightarrow H_2 + D_2$ при 0 К. Считайте, что $M(H) = 1$ Да, $M(D) = 2$ Да.

О т в е т. -621 Дж/моль ($-51,9 cm^{-1}$).

10. Используя данные, приведённые в более ранних задачах этого параграфа, рассчитайте длины волн в спектре поглощения молекулы H_2 , соответствующие разрешённым колебательно-вращательным переходам с уровня ($v'' = 2, J'' = 3$). К какой области электромагнитного спектра относятся эти длины волн?

Ответы. 2045 и 2479 нм. К ИК-области.

11. Колебательная частота молекулы H^{35}Cl составляет 2991 см^{-1} . Рассчитайте длину волны, соответствующую переходу ($v'' = 2$) \rightarrow ($v' = 3$) в молекуле D^{37}Cl . Атомные массы: $\text{H} = 1,0078$, $\text{D} = 2,0141$, $^{35}\text{Cl} = 34,9689$, $^{37}\text{Cl} = 36,9659$.

Ответ. 4669 нм.

12. Вращательная постоянная молекулы H^{35}Cl равна $10,59 \text{ см}^{-1}$. Рассчитайте длины волн во вращательных спектрах излучения и поглощения, соответствующих переходам с $J = 3$ в молекуле D^{37}Cl .

Ответ. $\lambda_{3 \rightarrow 4} = 230,2 \text{ мкм}$; $\lambda_{3 \rightarrow 2} = 306,9 \text{ мкм}$.

13. Во вращательном спектре хлороводорода две соседние линии имеют длины волн 152,99 и 131,13 мкм. У какого из четырёх стабильных изотопов хлороводорода снят этот спектр?

Ответ. D^{35}Cl .

14. Наличие в космосе линейных молекул HC_xN обнаруживают по их вращательным спектрам излучения. Для молекулы HC_5N зарегистрировано излучение с частотой $1,0651 \cdot 10^{10} \text{ Гц}$ ($\text{Гц} = \text{с}^{-1}$), соответствующее вращательному переходу $4 \rightarrow 3$. Определите вращательную постоянную молекулы HC_5N (в см^{-1}) и частоту перехода $1 \rightarrow 0$ (в Гц).

Ответ. $B = 0,04438 \text{ см}^{-1}$, $\Delta E_{1 \rightarrow 0} = 2,6628 \cdot 10^9 \text{ Гц}$.

Уровень 3

15. Одна из линий в колебательно-вращательном спектре поглощения молекулы H_2 соответствует длине волны 2639 нм. Определите вращательные квантовые числа этого перехода. Что можно сказать про колебательные квантовые числа и почему?

Ответы. $J'' = 5, J' = 4$.

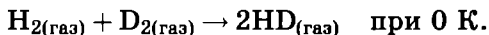
Колебательные квантовые числа определить невозможно.

16 (МХО, 2011, Турция). При 0 К полная энергия двухатомной молекулы описывается выражением

$$E = E_0 + E_{\text{кол}},$$

где E_0 — электронная энергия основного состояния, $E_{\text{кол}}$ — колебательная энергия. При низкой температуре все молекулы находятся в основном колебательном состоянии.

1. Рассчитайте изменение энтальпии ΔH (кДж/моль) для реакции



Для молекулы H_2 силовая постоянная $k = 575,11 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$, атомные массы изотопов Н и D равны 1,0078 и 2,0141 Да соответственно.

2. Рассчитайте частоту инфракрасного излучения (в с^{-1}), которое поглощается молекулой HD.

3. Электронные уровни энергии атома Н описываются выражением

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots,$$

где $R_H = 13,5984 \text{ эВ}$, $1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

а) Общая энергия молекулы H_2 в основном состоянии равна $-31,675 \text{ эВ}$ относительно того же нулевого значения, что и для атомов водорода. Рассчитайте энергию диссоциации (в эВ) молекулы H_2 из основного состояния на атомы водорода, находящиеся в основном состоянии.

б) Молекула H_2 в основном состоянии поглощает фотон с длиной волны $77,0 \text{ нм}$ и диссоциирует на атомы. Определите все возможные комбинации электронных состояний образовавшихся атомов Н. Для каждой комбинации рассчитайте суммарную кинетическую энергию (в эВ) образовавшихся атомов Н.

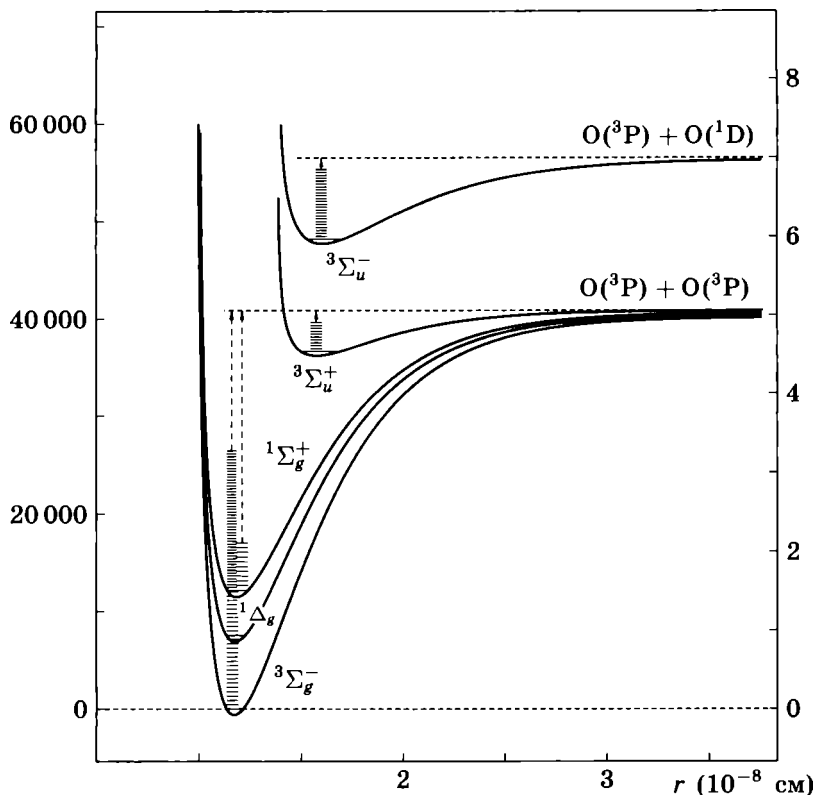
4. Рассчитайте сродство к электрону (в эВ) молекулярного иона H_2^+ , если энергия диссоциации для него равна $2,650 \text{ эВ}$.

Ответы. 1. $0,6544 \text{ кДж/моль}$. 2. $1,143 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$.

3. а) $4,478 \text{ эВ}$; б) 1, 1 ($11,6 \text{ эВ}$); 1, 2 или 2, 1 ($1,4 \text{ эВ}$).

4. $-15,426 \text{ эВ}$.

17 (МХО, 2023, тренировочные сборы). Молекулярный кислород — энергетика. На рисунке приведены потенциальные



кривые для пяти электронных состояний молекулы O_2 . Для каждого состояния показаны колебательные уровни энергии.

Известно, что в основном электронном состоянии:

- энергия связи равна $D_0 = 498$ кДж/моль;
- колебательная частота изотопомера $^{16}O_2$ составляет $\nu = 1580$ cm^{-1} ;
- равновесное межъядерное расстояние равно $r_e = 1,21$ Å.

1. В каких единицах выражена энергия на левой и правой вертикальных осях?

2. Запишите с помощью стрелочек электронную конфигурацию внешнего уровня возбуждённого атома кислорода O (1D).

3. Элемент кислород имеет три устойчивых изотопа с массовыми числами 16, 17 и 18. Для самого тяжёлого устойчивого

изотопомера O_2 рассчитайте колебательную частоту и энергию связи.

4. Найдите расстояние (в cm^{-1}) между соседними линиями во вращательном спектре $^{16}O_2$.

5. По рисунку оцените длину волны света, который должна поглотить молекула O_2 в основном состоянии, чтобы распасться на атомы, также находящиеся в основном состоянии: $O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$.

6. Синглетным называют кислород в первом возбуждённом состоянии, $O_2^*(^1\Delta_g)$. Оцените (с точностью до 100 нм) длину волны света, который испускает молекула синглетного кислорода при переходе в основное состояние.

О т в е т ы. 1. Левая ось — cm^{-1} , правая ось — эВ.

3. $\nu = 1490\ cm^{-1}$, $D_0 = 498,5\ кДж/моль$. 4. $\Delta\nu = 2,88\ cm^{-1}$.

5. $\lambda = 207\ нм$. 6. $1240\ нм$.

Литература

К § 1

Хокинг С. Краткая история времени. От Большого взрыва до чёрных дыр. — М.: Мир, 1990.

Хокинг С. Чёрные дыры и молодые вселенные. — СПб.: Амфора, 2001.

К § 2

Еремин В.В. и др. Химия. 11 класс, углублённый уровень. 11-е изд. Гл. 5. — М.: Просвещение, 2024.

К § 3

Дирак П. Принципы квантовой механики. — М.: Наука, 1979.

Мигдал А.Б. Квантовая физика для больших и маленьких (Библиотечка «Квант», вып. 75). — М.: Наука, 1989.

Эткинс П. Кванты. Справочник концепций. — М.: Наука, 1977.

К § 4, 5

Грей Г. Электроны и химическая связь. — М.: Мир, 1967.

Полинг Л. Природа химической связи. — М.: Госхимиздат, 1947.

Полинг Л. Общая химия. — М.: Мир, 1974.

Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия: В 2 т. — М.: Мир, 2004.

Эткинс П. Кванты. Справочник концепций. — М.: Наука, 1977.

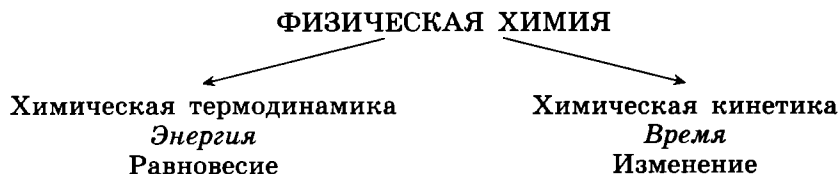
К §6

Мальцев А.А. Молекулярная спектроскопия. — М.: Изд-во Московского ун-та, 1980.

Глава 3

Химическая термодинамика

Изучением химических процессов с помощью физических теорий и методов занимается физическая химия. Основные физические величины — энергия и время. С каждой из них связан свой раздел физической химии: химическая термодинамика изучает энергетические эффекты в химии, а химическая кинетика позволяет описать течение химических реакций во времени.



Химическая термодинамика — раздел физической химии, который изучает равновесные химические системы и описывает взаимные превращения теплоты и энергии в химических процессах. С помощью химической термодинамики можно решать многие практически важные задачи:

- 1) измерять и рассчитывать тепловые эффекты химических реакций;
- 2) определять, в какую сторону пойдёт реакция при данных условиях;
- 3) рассчитывать количественный состав равновесных смесей.

Связь и различие между кинетикой и термодинамикой демонстрирует энергетическая диаграмма химической реакции, которая изображает изменение энергии веществ в ходе реакции (рис. 3.1).

Химическая термодинамика исследует только начальный и конечный участки энергетической кривой, которые определяют тепловой эффект Q (ΔH) и равновесные характеристики

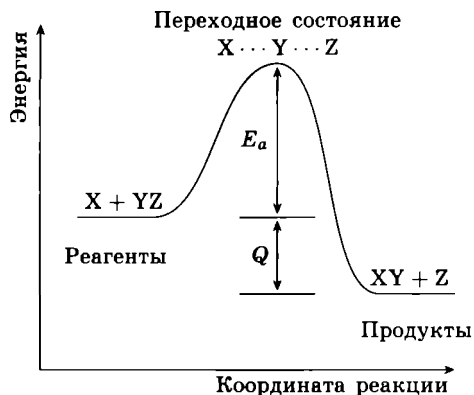


Рис. 3.1. Энергетическая диаграмма химической реакции

химической реакции — изменение энергии Гиббса и константу равновесия. Химическая кинетика исследует левую половину кривой: от исходных веществ до переходного состояния (E_a — энергия активации); именно этот участок определяет скорость реакции.

В основе термодинамики лежит постулат о равновесии.

Любая изолированная система с течением времени приходит в равновесное состояние и самопроизвольно не может из него выйти.

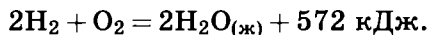
Этот постулат ограничивает круг систем, которые описывает термодинамика. Он не выполняется для систем астрономического масштаба и микроскопических систем с малым числом частиц. Системы галактического размера самопроизвольно не могут прийти в состояние равновесия благодаря дальнодействующим гравитационным силам. Системы с малым числом частиц способны самопроизвольно выходить из состояния равновесия; это явление называют *флуктуациями*. В статистической физике показано, что относительная величина флуктуаций термодинамических величин имеет порядок $1/\sqrt{N}$, где N — число частиц в системе. Если считать, что относительные значения меньше 10^{-9} невозможно обнаружить экспериментально, то число частиц в термодинамической системе должно составлять не менее 10^{18} .

Самопроизвольный переход системы из неравновесного состояния в равновесное называют *релаксацией*. Основной постулат термодинамики ничего не говорит о времени релаксации, он утверждает, что равновесное состояние системы будет обязательно достигнуто, но длительность такого процесса никак не определена — это могут быть как доли секунды, так и миллиарды лет. В классической равновесной термодинамике вообще нет времени.

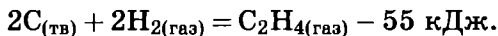
Перейдём к решению практических задач термодинамики.

§ 1. Тепловые эффекты химических реакций

Тепловой эффект (теплота реакции) — количество теплоты, выделенной или поглощённой химической системой при протекании в ней химической реакции. Теплота выделяется или поглощается, потому что исходные вещества и продукты реакции обладают разным запасом энергии. Тепловой эффект обозначают символом Q ; его измеряют в кДж или ккал ($1 \text{ ккал} = 4,184 \text{ кДж}$). Тепловой эффект реакции считается положительным ($Q > 0$) и реакция называется *экзотермической*, если теплота выделяется, например,



Тепловой эффект реакции считается отрицательным ($Q < 0$) и реакция называется *эндотермической*, если теплота поглощается, например,



В физической химии теплоту реакции выражают через изменение термодинамических функций — внутренней энергии и энтальпии.

Внутренняя энергия U — полная энергия системы за вычетом энергии её движения как целого и энергии взаимодействия с окружающим миром. Внутренняя энергия складывается из кинетической энергии движения ядер, электронов, молекул и энергии взаимодействия этих частиц.

Если реакция происходит при постоянном объёме, то тепловой эффект связан с изменением внутренней энергии системы $\Delta_r U$ (индекс «r» — от слова *reaction*):

$$Q_V = -\Delta_r U = U_1 - U_2,$$

где U_1 — общая внутренняя энергия исходных веществ, а U_2 — продуктов реакции.

Энтальпия H — термодинамическая функция, которая учитывает возможность совершения системой механической работы (PV):

$$H = U + PV.$$

Если реакция происходит при постоянном давлении, то тепловой эффект связан с изменением энтальпии системы $\Delta_r H$:

$$Q_P = -\Delta_r H = H_1 - H_2,$$

где H_1 — общая энтальпия исходных веществ, а H_2 — продуктов реакции.

Так как многие химические реакции происходят при постоянном давлении, под тепловым эффектом по умолчанию понимают изменение энтальпии в результате химической реакции ($\Delta_r H$).

Тепловой эффект любой реакции зависит от температуры, которую указывают как индекс у обозначения термодинамической функции, например U_{298} или H_{373} . Если температура не указана, то её считают равной 25°C (298 K). Большинство справочных данных о тепловых эффектах относятся именно к этой температуре. Зависимость энтальпии реакции от температуры определяется теплоёмкостями веществ и описывается уравнением Кирхгофа:

$$\frac{d\Delta_r H}{dT} = \Delta_r C_P \quad (\text{дифференциальная форма}),$$

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_P(T) dT \quad (\text{интегральная форма}),$$

где $\Delta_r C_P$ — разность изобарных теплоёмкостей продуктов реакции и исходных веществ. Если разница $T_2 - T_1$ невелика, то можно считать, что $\Delta_r C_P = \text{const}$, тогда уравнение Кирхгофа принимает следующий вид:

$$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_P(T_2 - T_1).$$

Как правило, поправки к теплоте за счёт разности температур невелики — они редко превышают несколько процентов,



Рис. 3.2. Тепловой эффект не зависит от промежуточных продуктов химической реакции

поэтому закон Кирхгофа используется только для самых точных расчётов, а во многих задачах предполагают, что теплота реакции не зависит от температуры.

Уравнение реакции, в котором приводится тепловой эффект, называют термохимическим уравнением. Все расчёты по термохимическим уравнениям основаны на двух свойствах термодинамических функций — внутренней энергии U и энтальпии H :

1) эти функции экстенсивные, т. е. прямо пропорциональны количеству вещества;

2) U и H — функции состояния, т. е. их изменение не зависит от пути реакции.

Последнее утверждение составляет суть закона Гесса.

Тепловой эффект химической реакции, протекающей при постоянном давлении или постоянном объёме, не зависит от пути реакции, а определяется только состоянием реагентов и продуктов реакции^{)}.*

Закон Гесса можно проиллюстрировать с помощью энергетической кривой химической реакции. Если одна и та же реакция может протекать через разные стадии, то соответствующие энергетические кривые отличаются промежуточными

^{*)} Обратите внимание на то, что для выполнения закона Гесса не требуется постоянство температуры.

участками (рис. 3.2), но начальный и конечный участки во всех случаях одинаковы, а именно они и определяют тепловой эффект, который не зависит от промежуточных продуктов.

Закон Гесса позволяет выразить теплоту любой химической реакции через теплоты образования продуктов и реагентов. Вот как это делается. Представим себе любую реакцию превращения реагентов в продукты; допустим, она происходит непосредственно, т. е. в одну стадию (рис. 3.3), при этом изменение энтальпии составляет $\Delta_r H$.



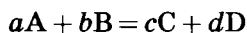
Рис. 3.3. Расчёт энтальпии реакции через теплоты образования

Эту же реакцию можно (мысленно, не обязательно практически) провести в две стадии: сначала «разложить» все реагенты на простые вещества, а потом из простых веществ «собрать» продукты реакции. Первая реакция обратна синтезу всех реагентов из простых веществ, поэтому её теплота равна сумме теплот образования ($\Delta_f H$) реагентов, взятой с обратным знаком: $\Delta H_1 = - \sum \Delta_f H$ (реагентов). Теплота второй реакции по определению равна сумме теплот образования продуктов: $\Delta H_2 = \sum \Delta_f H$ (продуктов). Суммарный результат этих двух реакций такой же, как и при одностадийном превращении, поэтому

энтальпия химической реакции равна сумме теплот образования продуктов реакции за вычетом суммы теплот образования исходных веществ:

$$\Delta_r H = \sum \Delta_f H (\text{продуктов}) - \sum \Delta_f H (\text{реагентов}).$$

Если в уравнении реакции есть стехиометрические коэффициенты, отличные от единицы, их необходимо учитывать при расчёте теплового эффекта. Для реакции вида



тепловой эффект равен

$$\Delta_r H = c \cdot \Delta_f H(C) + d \cdot \Delta_f H(D) - a \cdot \Delta_f H(A) - b \cdot \Delta_f H(B).$$

Пример 1 (МГУ, 2000). Для полного разложения некоторого количества дихромата калия потребовалось 99,5 кДж теплоты. Рассчитайте массу образовавшегося при этом кислорода. Энтальпии образования $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4 и Cr_2O_3 равны -2068 , -1398 и -1141 кДж/моль соответственно.

Решение. Уравнение реакции разложения имеет вид



По закону Гесса

$$\begin{aligned} \Delta_r H &= 4\Delta_f H(K_2CrO_4) + 2\Delta_f H(Cr_2O_3) - 4\Delta_f H(K_2Cr_2O_7) = \\ &= 4 \cdot (-1398) + 2 \cdot (-1141) - 4 \cdot (-2068) = 398 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

При выделении 3 моль O_2 (массой $3 \cdot 32 = 96$ г) поглотилось 398 кДж, а при выделении x г O_2 поглотилось 99,5 кДж. Итак,

$$x = \frac{96 \cdot 99,5}{398} = 24 \text{ г.} \quad \square$$

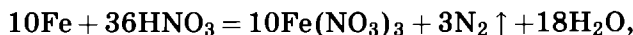
Ответ. 24 г O_2 .

Понятие «теплота (энтальпия) образования» применимо не только к чистым веществам, но и к ионам в растворе. В этом случае за точку отсчёта принимают ион водорода H^+ , для которого теплоту образования по определению принимают равной 0.

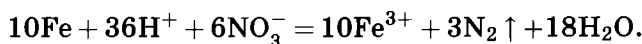
Пример 2 (ВсОШ, 2017, региональный этап). Восстановление азотной кислоты. Один моль железа растворили в разбавленной азотной кислоте, при этом выделилось 382,0 кДж теплоты и образовался бесцветный газ легче воздуха, не взаимодействующий с кислородом при обычных условиях. Рассчитайте объём газа (н. у.) и определите, какие соли и в каком количестве (в молях) содержатся в полученном растворе. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. При решении используйте справочные данные, приведённые ниже.

Вещество (ион в растворе)	Fe^{3+}	NO_3^-	H^+	NH_4^+	NO	N_2O	NO_2	H_2O
$Q_{обр}$, кДж/моль	48,5	205	0	132,5	-90	-82	-33	286

Решение. Газ легче воздуха — азот, N_2 . Уравнение реакции имеет вид



в ионной форме:



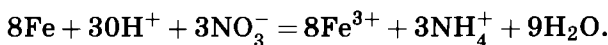
Теплоту реакции рассчитываем по ионному уравнению:

$$Q_1 = 10 \cdot 48,5 + 3 \cdot 0 + 18 \cdot 286 - 10 \cdot 0 - 36 \cdot 0 - 6 \cdot 205 = 4403 \text{ кДж.}$$

На 1 моль Fe приходится 440,3 кДж, что не совпадает с данными задачи. Следовательно, протекала другая реакция — уже без выделения газа:



в ионной форме:



Теплоту этой реакции также рассчитываем по ионному уравнению:

$$Q_2 = 8 \cdot 48,5 + 3 \cdot 132,5 + 9 \cdot 286 - 8 \cdot 0 - 30 \cdot 0 - 3 \cdot 205 = 2744,5 \text{ кДж,}$$

что соответствует 343,1 кДж/моль Fe.

Пусть в первую реакцию вступит x моль Fe, тогда во вторую — $(1 - x)$ моль. Теплоты параллельных реакций складываются:

$$382,0 = 440,3x + 343,1 \cdot (1 - x), \quad x = 0,4,$$

$$\nu(N_2) = 0,4 \cdot \frac{3}{10} = 0,12 \text{ моль,} \quad V(N_2) = 0,12 \cdot 22,4 = 2,69 \text{ л.}$$

Во вторую реакцию вступит 0,6 моль Fe:

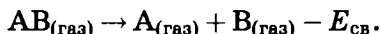
$$\nu(NH_4NO_3) = 0,6 \cdot \frac{3}{8} = 0,225 \text{ моль,}$$

$$\nu_{\text{общ}}(Fe(NO_3)_3) = \nu(Fe) = 1 \text{ моль.} \quad \square$$

Ответы. 2,69 л N_2 ; 0,225 моль NH_4NO_3 ; 1 моль $Fe(NO_3)_3$.

Теплоту реакции можно выразить не только через теплоты образования, но и через другие характеристики реагентов и продуктов, например энергии связей. Обычно такой подход

используют для реакций с участием газообразных веществ. *Энергия связи* $A-B$ — это энергия, необходимая для разрыва связи и разведения образующихся частиц A и B на бесконечное расстояние. Энергии связей всегда положительны. Как и теплоты образования, их измеряют в кДж/моль. При разрыве связи энергия поглощается, поэтому теплота реакции равна энергии связи с обратным знаком^{*)}:



Для того чтобы выразить теплоту реакции через энергии связи, используем такой подход: сначала (мысленно) «разложим» все реагенты на элементы, т. е. атомы, а потом из этих атомов «соберём» продукты реакции (рис. 3.4).

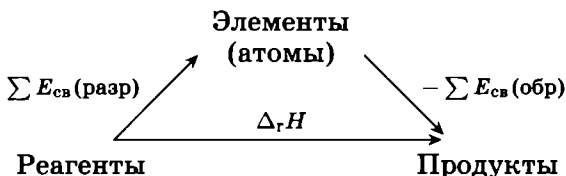


Рис. 3.4. Расчёт энтальпии реакции через энергии связей

В первой реакции все «старые» химические связи разрываются, теплота реакции равна сумме энергий всех этих связей: $\Delta H_1 = \sum E_{св}(\text{разр})$. Во второй реакции образуются новые химические связи, теплота выделяется: она равна сумме энергий всех образующихся связей (с обратным знаком, так как энергия связи положительна):

$$\Delta H_2 = - \sum E_{св}(\text{обр}).$$

Сумма теплот этих двух стадий по закону Гесса и составляет тепловой эффект реакции превращения реагентов в продукты.

Энтальпия химической реакции равна сумме энергий разрывающихся связей за вычетом суммы энергий образующихся связей:

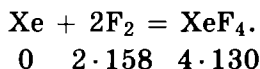
$$\Delta_r H = \sum E_{св}(\text{разр}) - \sum E_{св}(\text{обр}).$$

^{*)} А изменение энтальпии в этой реакции равно энергии связи.

Разумеется, при расчёте необходимо учитывать число образующихся или разрываемых связей.

Пример 3. Определите энтальпию образования XeF_4 из простых веществ, если известно, что энергия связи $\text{Xe}-\text{F}$ в этом соединении равна 130 кДж/моль, а энергия связи в молекуле F_2 равна 158 кДж/моль.

Решение. Запишем уравнение реакции образования фторида ксенона (IV) из простых веществ:



При образовании одного моля XeF_4 разрываются два моля связей $\text{F}-\text{F}$ в молекулах F_2 и образуются четыре моля связей $\text{Xe}-\text{F}$ в XeF_4 , поэтому

$$\begin{aligned} \Delta_f H(\text{XeF}_4) &= 2 \cdot E_{\text{св}}(\text{F}-\text{F}) - 4 \cdot E_{\text{св}}(\text{Xe}-\text{F}) = \\ &= 2 \cdot 158 - 4 \cdot 130 = -204 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

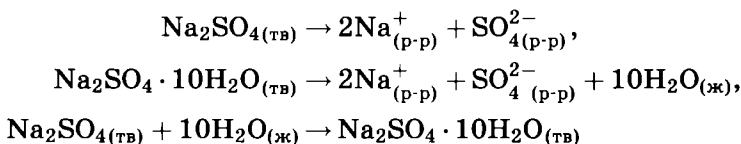
XeF_4 — экзотермическое соединение. □

Отв. — 204 кДж/моль.

Закон Гесса позволяет находить теплоты не только химических реакций, но и других физико-химических процессов — растворения, фазовых переходов и т. д. Для этого составляют так называемые термохимические циклы и выражают теплоты искоемых процессов через уже известные теплоты.

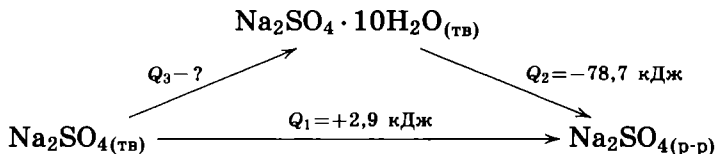
Пример 4 (МГУ, 2003). При растворении в воде 1 моль Na_2SO_4 выделяется 2,9 кДж теплоты, а при растворении 1 моль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ поглощается 78,7 кДж теплоты. Определите тепловой эффект процесса образования кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ из безводной соли.

Решение. Можно записать перечисленные процессы в виде химических реакций:



и затем применить закон Гесса с теплотами образования. Но есть более простой и изящный вариант — составить термохи-

мический цикл с тремя состояниями. Его смысл понятен из схемы:



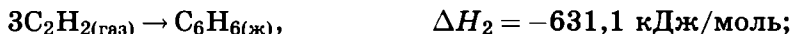
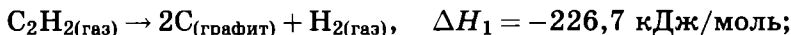
Из схемы и из закона Гесса следует, что $Q_1 = Q_2 + Q_3$, а значит,

$$Q_3 = 2,9 - (-78,7) = 81,6 \text{ кДж (кДж/моль)}.$$

Образование кристаллогидрата из безводной соли — экзотермический процесс. \square

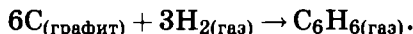
О т в е т. 81,6 кДж/моль.

Пример 5 (МГУ, 2002). Известны тепловые эффекты следующих реакций:

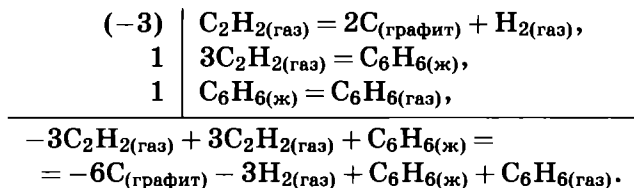


Рассчитайте энтальпию образования газообразного бензола из графита и водорода.

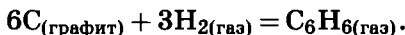
Р е ш е н и е. Необходимо найти теплоту реакции



Эту реакцию можно представить как комбинацию трёх заданных реакций со следующими коэффициентами:



Переносим, меняя знак, $\text{C}_{(\text{графит})}$ и $\text{H}_{2(\text{газ})}$ из правой части в левую, а $\text{C}_2\text{H}_{2(\text{газ})}$ и $\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})}$ сокращаются. Получим



Энтальпия этой реакции выражается через энтальпии заданных реакций с теми же коэффициентами:

$$\Delta_r H = -3\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 82,9 \text{ кДж/моль.} \quad \square$$

Отв е т. 82,9 кДж/моль.

Таким образом, с термохимическими уравнениями можно обращаться так же, как и с алгебраическими: складывать, вычитать, составлять линейные комбинации, преобразовывать, перенося члены из одной части в другую.

Ещё один пример термохимического цикла сочетает химические реакции и фазовый переход.

Пример 6 (МГУ, 2012). При образовании 30 л метана из графита и водорода (при 25 °С и нормальном давлении) выделилось 92 кДж теплоты. Средняя энергия связи С—Н в метане равна 413 кДж/моль, энергия связи Н—Н составляет 436 кДж/моль. Рассчитайте теплоту испарения графита (в кДж/моль).

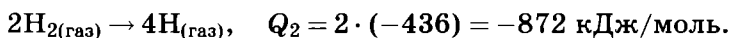
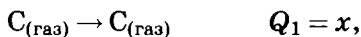
Решение. Прежде всего определим теплоту реакции в расчёте на один моль метана:

$$\nu(\text{CH}_4) = \frac{pV}{RT} = \frac{30 \cdot 101,3}{8,314 \cdot 298} = 1,23 \text{ моль.}$$

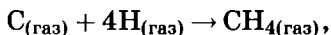
$$\text{C}_{(\text{газ})} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_{4(\text{газ})}, \quad Q = \frac{92}{1,23} = 75 \text{ кДж/моль.}$$

Эту реакцию можно (мысленно) разбить на следующие стадии: сначала разорвать все химические связи в исходных веществах — испарить графит и разложить молекулярный водород на атомы, а затем из полученных атомов углерода и водорода собрать молекулы метана.

1. Разрыв всех химических связей:

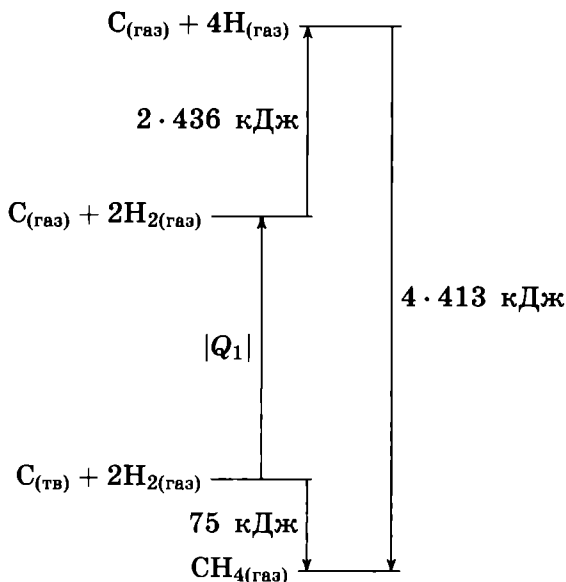


2. Образование новых химических связей:



$$Q_3 = 4 \cdot 413 = 1652 \text{ кДж/моль.}$$

Эти процессы можно представить в виде энергетической диаграммы (на моль метана):



По закону Гесса

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3, \quad 75 = x - 872 + 1652,$$

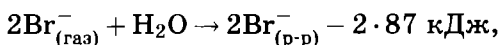
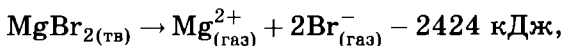
$$x = -705 \text{ кДж/моль.}$$

Теплота поглощается, испарение графита — эндотермический процесс. □

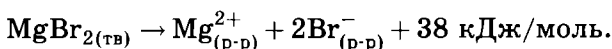
Отв. $Q_{\text{исп}}(C_{\text{(графит)}}) = -705 \text{ кДж/моль.}$

Пример 7. При растворении безводного MgBr_2 в воде выделяется в 9 раз больше теплоты, чем при растворении такой же массы $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Сколько теплоты выделится при образовании 2,5 г $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из безводной соли, если теплоты гидратации ионов Mg^{2+} и Br^- составляют 2636 и -87 кДж/моль соответственно, а при образовании кристаллов MgBr_2 из свободных (негидратированных) ионов выделяется 2424 кДж/моль ? (Последняя величина называется энергией кристаллической решётки.)

Решение. Определим теплоту растворения безводного MgBr_2 :



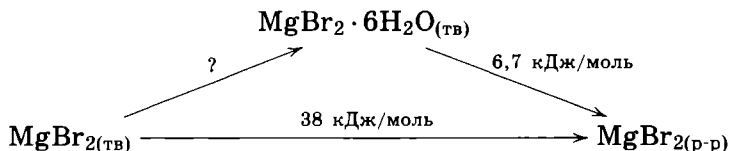
$$-2424 + 2636 - 2 \cdot 87 = 38,$$



Из условия следует, что молярная теплота растворения кристаллогидрата $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = 292 \text{ г/моль}$) равна

$$\frac{38}{9} \cdot \frac{292}{184} = 6,7 \text{ кДж/моль}.$$

Составим термохимический цикл:



Теплота образования кристаллогидрата из безводной соли равна $38 - 6,7 = 31,3 \text{ кДж/моль}$.

Теплота в расчёте на $2,5 \text{ г}$ кристаллогидрата равна

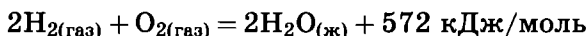
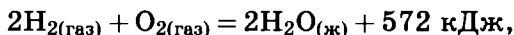
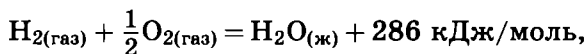
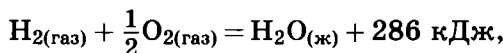
$$31,3 \cdot \frac{2,5}{292} = 0,268 \text{ кДж} = 268 \text{ Дж}.$$

□

Отв. 268 Дж .

В основе термохимических уравнений лежит тот факт, что теплота реакции — экстенсивная величина, она прямо пропорциональна количеству вещества. Тепловой эффект в термохимическом уравнении указывают в расчёте на «моль реакции» — это понятие соответствует таким количествам всех участников реакции, которые равны соответствующим стехиометрическим коэффициентам. Размерность теплоты реакции записывают и в кДж, и в кДж/моль, понимая в обоих случаях одно и то же — теплоту на моль реакции. Рассмотрим пример.

Четыре термохимических уравнения:



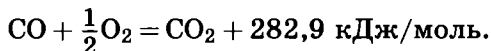
— характеризуют один и тот же процесс — сгорание водорода в кислороде с образованием жидкой воды. Разница между ними состоит только в том, что в первых двух уравнениях в моле реакции участвует 1 моль водорода и $\frac{1}{2}$ моль кислорода, а в последних двух — 2 моль водорода и 1 моль кислорода. Все четыре уравнения правильные и по сути одинаковые.

Пример 8 (МГУ, 2002). При сгорании 5,6 г оксида углерода выделяется 56,58 кДж теплоты, а при взаимодействии 10,8 г FeO с оксидом углерода (II) выделяется 2,13 кДж теплоты. Рассчитайте теплоту образования оксида железа (II).

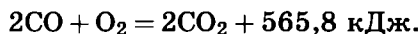
Решение. Рассчитаем количества веществ и запишем термохимические уравнения:

$$\nu(\text{CO}) = \frac{5,6}{28} = 0,2 \text{ моль}, \quad \nu(\text{FeO}) = \frac{10,8}{72} = 0,15 \text{ моль}.$$

При сгорании 1 моль CO выделяется $\frac{56,58}{0,2} = 282,9$ кДж теплоты:

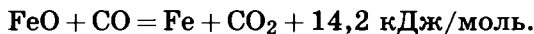


Если бы мы хотели записать уравнение с целыми коэффициентами, то CO пришлось бы взять в два раза больше, и теплота также была бы в два раза больше:



Для решения задачи можно брать любое из этих двух уравнений.

При восстановлении 1 моль FeO выделяется $\frac{2,13}{0,15} = 14,2$ кДж теплоты:



Дальше есть два способа решения: 1) выразить все теплоты реакций через теплоты образования веществ; 2) представить

реакцию образования FeO из простых веществ как комбинацию приведённых выше реакций. Первый способ более простой и прямолинейный, второй — более изящный.

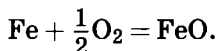
1. По следствию из закона Гесса

$$\begin{aligned} 282,9 &= Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{CO}) - \frac{1}{2}Q_{\text{обр}}(\text{O}_2) = \\ &= Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{CO}), \\ 14,2 &= Q_{\text{обр}}(\text{Fe}) + Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{FeO}) - Q_{\text{обр}}(\text{CO}). \end{aligned}$$

Вычитая из первого уравнения второе, находим

$$Q_{\text{обр}}(\text{FeO}) = 268,7 \text{ кДж/моль.}$$

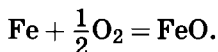
2. Теплота образования FeO соответствует реакции



Это уравнение можно получить, составив следующую линейную комбинацию (для разнообразия возьмём второе из уравнений сгорания CO):

$$\begin{array}{r|l} \frac{1}{2} & 2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2, \\ -1 & \text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2 \\ \hline & \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 - \text{FeO} - \text{CO} = \text{CO}_2 - \text{Fe} - \text{CO}_2. \end{array}$$

Переносим из одной части в другую Fe и FeO и сокращая оксиды углерода, получим



Теплота этой реакции равна

$$\frac{1}{2} \cdot 565,8 + (-1) \cdot 14,2 = 268,7 \text{ кДж/моль.} \quad \square$$

Отв е т. 268,7 кДж/моль.

В заключение отметим, что к теплотам реакций, как и к другим термодинамическим функциям, применим *принцип независимости химических реакций*.

Термодинамические функции любой химической реакции не зависят от протекания в системе других реакций.

Это означает, в частности, что расчёты по термохимическим уравнениям реакций, протекающим в смеси веществ,

производятся независимо друг от друга. При этом теплоты разных процессов складываются (с учётом знака).

Пример 9 (МГУ, 2002). При сгорании 11,0 г пропана выделилось 555 кДж теплоты. При сгорании 11,5 г смеси пентана и гексана выделилось 564 кДж теплоты. Каково молярное соотношение пентана и гексана в смеси, если известно, что в гомологическом ряду алканов теплота сгорания увеличивается на 660 кДж на каждый моль CH_2 -групп?

Решение. По условию

$$\nu(\text{C}_3\text{H}_8) = \frac{11}{44} = 0,25 \text{ моль.}$$

При сгорании 0,25 моль выделилось 555 кДж теплоты, значит, при сгорании 1 моль C_3H_8 выделится

$$555 \cdot 4 = 2220 \text{ кДж/моль.}$$

Теплота сгорания C_5H_{12} , в молекуле которого на 2 группы CH_2 больше, чем в молекуле пропана, составит

$$Q_{\text{сгор}}(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 2220 + 2 \cdot 660 = 3540 \text{ кДж/моль.}$$

Теплота сгорания C_6H_{14} , в молекуле которого на 3 группы CH_2 больше, чем в молекуле пропана, равна

$$Q_{\text{сгор}}(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 2220 + 3 \cdot 660 = 4200 \text{ кДж/моль}$$

(сами уравнения сгорания при этом записывать необязательно). Пусть в смеси было x моль C_5H_{12} и y моль C_6H_{14} . Составим систему уравнений, выразив через x и y массу смеси и теплоту её сгорания:

$$\begin{cases} 72x + 86y = 11,5, \\ 3540x + 4200y = 564,0; \end{cases} \quad x = 0,1, \quad y = 0,05.$$

Тогда

$$\frac{\nu(\text{C}_5\text{H}_{12})}{\nu(\text{C}_6\text{H}_{14})} = \frac{x}{y} = \frac{0,1}{0,05} = 2 : 1.$$

□

Ответ. $\nu(\text{C}_5\text{H}_{12}) : \nu(\text{C}_6\text{H}_{14}) = 2 : 1.$

Задачи для самостоятельного решения

Уровень 1

1. Теплота сгорания метана равна 800 кДж/моль, а этана — 1500 кДж/моль? Сколько выделится теплоты при сгорании 100 л (н. у.) природного газа, содержащего 90 объёмных % метана и 10 объёмных % этана?

Ответ. 3880 кДж.

2. Теплота сгорания метана равна 800 кДж/моль, а этана — 1500 кДж/моль. Сколько выделится теплоты (в кДж) при сгорании 150 л (н. у.) природного газа, содержащего только метан и этан и имеющего плотность 0,78 г/л?

Ответ. 5850 кДж.

3 (МГУ, 2001). При полном сгорании некоторого количества дисульфида железа (II) выделилось 832 кДж теплоты. Рассчитайте массу образовавшегося при этом оксида железа (III). Энтальпии образования FeS_2 , Fe_2O_3 и SO_2 равны -174 , -824 и -297 кДж/моль соответственно.

Ответ. $m(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 80$ г.

4 (МГУ, 2001). При полном разложении некоторого количества дихромата аммония выделилось 159 кДж теплоты. Рассчитайте массу образовавшегося при этом азота. Энтальпии образования $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cr_2O_3 и H_2O равны -1808 , -1141 и -286 кДж/моль соответственно.

Ответ. $m(\text{N}_2) = 9,3$ г.

5. Стандартные энтальпии образования жидкой и газообразной воды при 298 К равны $-285,8$ и $-241,8$ кДж/моль соответственно. Рассчитайте энтальпию испарения воды при этой температуре.

Ответ. $\Delta H_{\text{исп}} = 44,0$ кДж/моль.

6 (МГУ, 2003). При растворении в воде 1 моль CuSO_4 выделяется 66,5 кДж теплоты, а при растворении 1 моль $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ поглощается 11,93 кДж теплоты. Определите тепловой эффект процесса образования кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ из безводной соли.

Ответ. $Q = 78,43$ кДж/моль.

7 (МГУ, 2003). При растворении в воде 1 моль CaCl_2 выделяется 72,7 кДж теплоты, а при растворении 1 моль

$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ поглощается 18,0 кДж теплоты. Определите тепловой эффект процесса образования кристаллогидрата $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из безводной соли.

Ответ. $Q = 90,7$ кДж/моль.

8 («Ломоносов», 2017). Д. И. Менделеев в учебнике «Основы химии» писал: «...реакции между цинком и слабой (много воды содержащей) серной кислотой развивают на 65 вес. ч. цинка около 38 тыс. кал. тепла, а для 56 вес. ч. железа... отделяется около 25 тыс. кал. тепла (образуется FeSO_4)». Составьте термохимические уравнения описанных реакций (1 кал $\approx 4,2$ Дж) и определите, сколько теплоты выделится при полном растворении 13 г цинка в растворе FeSO_4 .

Ответ. 2,6 ккал (10,9 кДж).

9. Имеются термохимические данные:

$$Q_{\text{обр}}(\text{CuO}) = 158 \text{ кДж/моль}, \quad Q_{\text{обр}}(\text{Cu}_2\text{O}) = 171 \text{ кДж/моль}.$$

Сколько теплоты требуется для полного разложения 32 г CuO до Cu_2O при сильном нагревании?

Ответ. 29 кДж.

10. Имеются термохимические данные:

$$Q_{\text{обр}}(\text{MnO}_2) = 520 \text{ кДж/моль},$$

$$Q_{\text{обр}}(\text{Mn}_2\text{O}_3) = 960 \text{ кДж/моль}.$$

Сколько теплоты (в кДж) требуется для полного разложения 43,5 г MnO_2 до Mn_2O_3 при сильном нагревании?

Ответ. 20 кДж.

11. Теплота сгорания углерода составляет 393,5 кДж/моль, а теплота разложения CaCO_3 равна -178 кДж/моль. Сколько граммов углерода необходимо сжечь, чтобы выделившейся теплоты хватило для полного разложения 1 кг CaCO_3 ?

Ответ. 54,3 г.

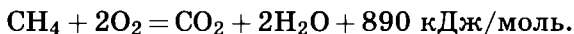
12. Дано термохимическое уравнение:



Смесь аммиака и кислорода в 2 раза легче аргона. Сколько теплоты выделится при поджигании 16,8 л (н. у.) такой смеси?

Ответ. 76,6 кДж.

13 (Университетская гимназия, 2024). Дано термохимическое уравнение:



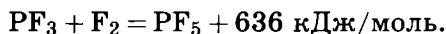
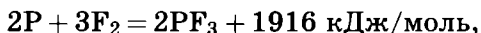
Смесь метана и кислорода в 14 раз тяжелее водорода. Сколько теплоты выделится при поджигании 13,44 л (н. у.) такой смеси?

Отв е т. 133,5 кДж.

14 (Университетская гимназия, 2024). Смесь водорода и хлора, которая в 14,8 раз тяжелее водорода и имеет объём 11,2 л (н. у.), подвергли УФ облучению, в результате чего произошла необратимая реакция. Сколько теплоты выделилось в этой реакции? Теплота образования хлороводорода равна 92 кДж/моль.

Отв е т. 36,8 кДж.

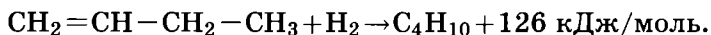
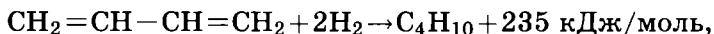
15. Даны теплоты реакций:



Рассчитайте теплоту реакции $2\text{P} + 5\text{F}_2 = 2\text{PF}_5$. Сколько выделится теплоты при образовании 1,12 л PF_5 (при н. у.) из простых веществ?

Отв е т ы. 3188 кДж, 79,7 кДж.

16. Даны термохимические уравнения гидрирования бутадиена-1,3 и бутена-1:



Исходя из них, оцените энергию сопряжения в бутadiене.

Отв е т. 17 кДж/моль.

17. Энергией сопряжения ароматической системы называют разность между энергией гипотетической системы с тем же углеродным скелетом, содержащей изолированные двойные связи, и энергией ароматической системы. При полном гидрировании 1 моль бензола выделяется 219 кДж теплоты, а при гидрировании 1 моль циклогексена выделяется 125 кДж теплоты. Рассчитайте энергию сопряжения в бензоле.

Отв е т. 156 кДж/моль.

18. При полном гидрировании 1 моль нафталина выделяется 355 кДж теплоты, а при гидрировании 1 моль циклогексена выделяется 121 кДж теплоты. Рассчитайте энергию сопряжения в нафталине.

Ответ. 250 кДж/моль.

Уровень 2

19. Рассчитайте объёмные доли газов в смеси метана и ацетилена, если при сгорании 44,8 л смеси (н.у.) выделилось 1876,4 кДж теплоты. Определите относительную плотность этой смеси по водороду. Теплоты сгорания метана и ацетилена равны 800 и 1260 кДж/моль соответственно.

Ответы. 70 % CH_4 , 30 % C_2H_2 , $D_{\text{H}_2} = 9,5$.

20. Для зимнего отопления квартиры площадью 50 м² требуется один миллиард калорий в месяц (1 кал = 4,184 Дж). Эта теплота производится путём сжигания природного газа или угля. Считая, что природный газ — это чистый метан, а уголь — чистый углерод, рассчитайте, сколько кубометров углекислого газа (в пересчёте на н.у.) ежемесячно выделяется в атмосферу при отоплении одной квартиры газом или углём. Теплоты сгорания метана и углерода равны 802 кДж/моль и 393,5 кДж/моль соответственно.

Ответы. 117 м³; 238 м³.

21. Теплота растворения натрия в воде равна 184 кДж/моль, а теплота растворения оксида натрия в воде — 238 кДж/моль. Рассчитайте теплоту образования оксида натрия, если теплота образования жидкой воды равна 286 кДж/моль.

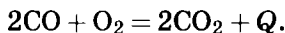
Ответ. 416 кДж/моль.

22. При растворении 10,0 г Na_2CO_3 в избытке воды выделяется 2,368 кДж теплоты, а при растворении 10,0 г кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ поглощается 2,339 кДж теплоты. Рассчитайте мольную энтальпию образования кристаллической соды из безводной соли.

Ответ. -92,0 кДж/моль.

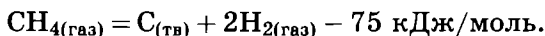
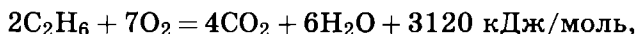
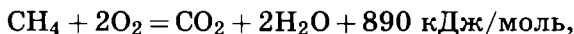
23 (Университетская гимназия, 2024). Смесь оксида углерода (II) и кислорода имеет плотность, равную плотности воздуха при тех же условиях. При поджигании 8,96 л (н.у.)

этой смеси газы прореагировали и выделилось 56,5 кДж теплоты. Определите состав исходной смеси (в молях) и найдите значение Q (в кДж) в термохимическом уравнении



Ответы. 0,3 моль CO и 0,1 моль O_2 ; 565 кДж/моль.

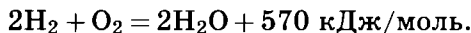
24 (Университетская гимназия, 2024). Даны термохимические уравнения:



Природный газ, содержащий только CH_4 и C_2H_6 , имеет плотность по воздуху 0,6. Всю теплоту, полученную при сжигании 1 моль этого газа, использовали для получения сажи разложением метана. Сколько граммов сажи получено? (Считайте, что сажа — это чистый углерод.)

Ответ. 153 г С.

25 (Университетская гимназия, 2024). Имеется 31,36 л (н. у.) смеси водорода и воздуха, содержащего 20 объёмных % кислорода. При поджигании смеси водород и кислород прореагировали полностью, без остатка. Термохимическое уравнение реакции имеет вид

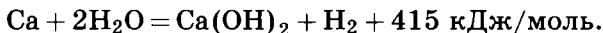
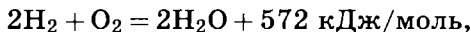


а) Чему равна плотность по водороду исходной смеси водорода с воздухом? Молярную массу воздуха примите равной 29 г/моль.

б) Сколько выделилось теплоты в результате реакции?

Ответы. а) 10,65; б) 114 кДж.

26 (ВсОШ, 2023, муниципальный этап). Даны уравнения реакций с тепловыми эффектами:

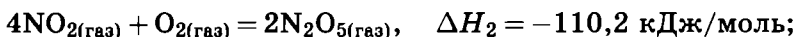


а) Используя данные уравнения, составьте и запишите уравнение реакции с целочисленными коэффициентами, в которой выделяется 1270 кДж.

б) Сколько теплоты выделяется, если в реакцию из п. а) вступает 16,0 г твёрдого вещества?

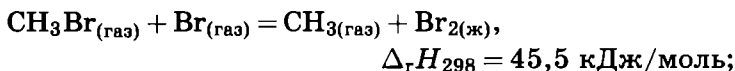
О т в е т ы. а) $2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$; б) 254 кДж.

27. Рассчитайте энтальпию образования $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{газ})}$ при $T = 298 \text{ K}$ на основании следующих данных:



О т в е т. $\Delta_f H_{298}(\text{N}_2\text{O}_5) = 13,3 \text{ кДж/моль}.$

28. Известны тепловые эффекты следующих реакций:



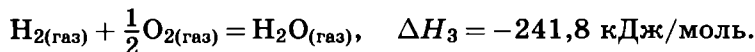
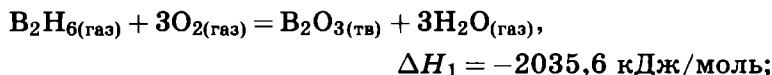
Рассчитайте энтальпию реакции



если энергия связи в молекуле HBr равна 366,3 кДж/моль.

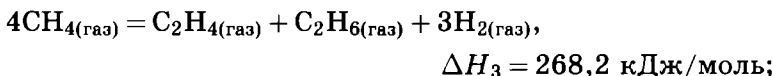
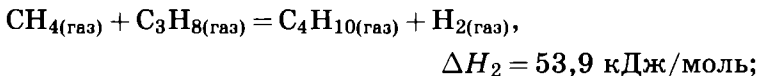
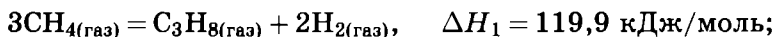
О т в е т. $\Delta_r H_{298} = 2,8 \text{ кДж/моль}.$

29. Определите энтальпию образования диборана $\text{B}_2\text{H}_{6(\text{газ})}$ при 298 K из следующих данных:

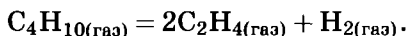


О т в е т. 36,7 кДж/моль.

30. По данным об энтальпиях реакций



рассчитайте энтальпию реакции



Отв е т. 230,8 кДж/моль.

31. Оцените энергию водородной связи (в кДж/моль) во льду, если известны теплоты плавления льда (6 кДж/моль) и теплота испарения воды (44 кДж/моль). Учтите, что в твёрдом состоянии каждая молекула воды участвует в четырёх водородных связях (каждый атом водорода — в одной и атом кислорода — в двух).

Отв е т. 25 кДж/моль.

32. Сколько теплоты выделяется при образовании одного моля фуллерена C_{60} из атомов углерода в газовой фазе? Известны энергии связей:



Отв е т. 39 240 кДж.

33. Энтальпия испарения графита равна 717 кДж/моль, а энергия связи между слоями графита составляет 18 кДж/моль. Оцените энергию связи между атомами углерода в графеновом слое.

Отв е т. 466 кДж/моль.

34. Энергия связи $\text{N}-\text{F}$ в молекуле NF_3 составляет 281 кДж/моль. Рассчитайте энтальпию образования трифторида азота из простых веществ при стандартных условиях, если энергии связей в молекулах N_2 и F_2 составляют соответственно 945 и 159 кДж/моль.

Отв е т. $\Delta_f H^\circ(\text{NF}_3) = -132 \text{ кДж/моль}.$

35. Энтальпия образования NH_3 из простых веществ при стандартных условиях составляет 46 кДж/моль. Рассчитайте энергию связи N—H в молекуле аммиака, если энергии связей в молекулах H_2 и N_2 составляют соответственно 436 и 945 кДж/моль.

Ответ. $E(\text{N—H}) = 360$ кДж/моль.

36 (МГУ, 2002). При окислении 54 г алюминия кислородом выделяется 1675,5 кДж теплоты, а при взаимодействии 32 г Fe_2O_3 с алюминием выделяется 170,84 кДж теплоты. Рассчитайте энтальпию образования оксида железа (III).

Ответ. $\Delta_f H^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -821,3$ кДж/моль.

37 (МГУ, 2002). При окислении 3,6 г углерода кислородом до CO выделяется 33,18 кДж теплоты, а на полное восстановление 32 г Fe_2O_3 углеродом необходимо 97,96 кДж теплоты. Рассчитайте теплоту образования Fe_2O_3 .

Ответ. $\Delta_f H(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -821,6$ кДж/моль.

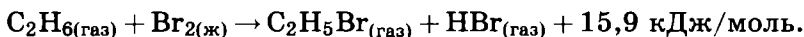
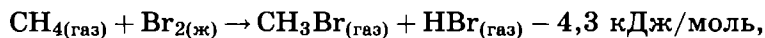
38 (МГУ, 2002). При сгорании 17,2 г гексана выделилось 840 кДж теплоты. При сгорании 41,8 г смеси бутана и пентана выделилось 2058 кДж теплоты. Каково молярное соотношение бутана и пентана в смеси, если известно, что в гомологическом ряду алканов теплота сгорания увеличивается на 660 кДж на каждый моль CH_2 -групп?

Ответ. $\nu(\text{C}_4\text{H}_{10}) : \nu(\text{C}_5\text{H}_{12}) = 1 : 5$.

39 (МГУ, 2007). При полном сгорании 134,4 л (н. у.) смеси метана и пропана, содержащей 75 % метана по объёму, выделилось 7336 кДж теплоты. Рассчитайте теплоту образования пропана, если теплоты образования метана, CO_2 и H_2O равны 74,81, 393,5 и 285,8 кДж/моль соответственно.

Ответ. $Q_{\text{обр}}(\text{C}_3\text{H}_8) = 103,9$ кДж/моль.

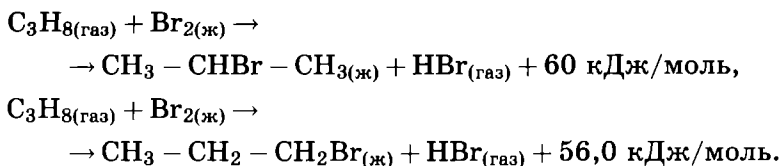
40. Даны термохимические уравнения:



Смесь метана и этана прореагировала с бромом без выделения и поглощения теплоты. Чему равна плотность этой смеси при н. у.?

Ответ. 0,847 г/л.

41. Даны термохимические уравнения:



При бромировании пропана образовалось 49,2 г смеси бромпропанов и выделилось 23,76 кДж теплоты. Сколько процентов 1-бромпропана содержится в полученной смеси?

Ответ. 15 %.

42 («Ломоносов», 2025). При взаимодействии a л водорода с b л кислорода выделилось Q кДж теплоты, а при взаимодействии b л водорода с a л кислорода выделилось $1,4Q$ кДж теплоты. Объёмы газов измерены при одних и тех же температуре и давлении. Найдите соотношение между a и b , ответ обязательно подтвердите расчётом. Если не смогли найти общее соотношение, приведите конкретные значения a и b , удовлетворяющие условию задачи.

Ответ. $a : b = 5 : 7$.

43 («Ломоносов», 2020). Теплоты сгорания аммиака и газообразного гидразина (N_2H_4) равны 317 и 534 кДж/моль соответственно. В обоих случаях продукты сгорания — азот и пары воды. Определите энергию связи $\text{N}-\text{N}$ в гидразине, если энергия связи $\text{N}\equiv\text{N}$ составляет 945 кДж/моль. Считайте, что энергия связи $\text{N}-\text{H}$ одинакова в аммиаке и гидразине.

Ответ. 204 кДж/моль.

44 («Ломоносов», 2021). Фосфор образует несколько соединений с водородом, из которых устойчивы два — фосфин PH_3 и дифосфин P_2H_4 . Теплоты образования этих веществ в газовой фазе равны $-5,5$ и $-20,9$ кДж/моль соответственно. Рассчитайте энергию связи $\text{P}-\text{P}$, если энергии связи $\text{P}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{H}$ равны 322 и 436 кДж/моль соответственно. Считайте, что энергия связи $\text{P}-\text{H}$ в фосфине и дифосфине одна и та же.

Ответ. 198,1 кДж/моль.

45 («Ломоносов», 2020). Используя данные из таблицы, рассчитайте, сколько выделится теплоты (в кДж) при сжига-

нии 80 л гидразина N_2H_4 ($150^\circ C$, 1 атм) в избытке кислорода в отсутствие катализатора.

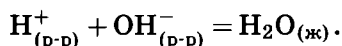
Связь	O—H	N—H	O=O	N—N	N≡N
Энергия связи, кДж/моль	463	391	497	253	945

О т в е т. 1111 кДж.

46 («Ломоносов», 2022). В таблице приведены значения теплот образования из простых веществ и теплот растворения в воде некоторых соединений ($Q > 0$ соответствует экзотермической реакции).

Вещество	NaOH _(тв)	NaCl _(тв)	HCl _(газ)	H ₂ O _(ж)
$Q_{обр}$, кДж/моль	425,6	411,1	92,3	285,8
$Q_{раств}$, кДж/моль	44,5	−3,9	74,8	—

Используя эти данные, рассчитайте теплоту реакции нейтрализации

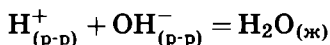


О т в е т. 55,8 кДж/моль.

47 («Ломоносов», 2022). В таблице приведены значения теплот образования из простых веществ и теплот растворения в воде некоторых соединений ($Q > 0$ соответствует экзотермической реакции).

Вещество	KOH _(тв)	KCl _(тв)	HCl _(газ)	H ₂ O _(ж)
$Q_{обр}$, кДж/моль	425,9	435,9	92,3	285,8
$Q_{раств}$, кДж/моль	55,3	?	74,8	—

Теплота реакции нейтрализации

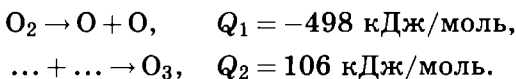


равна 56,2 кДж/моль. Используя эти данные, определите теплоту растворения KCl_(тв).

О т в е т. −17,2 кДж/моль.

48 («Ломоносов», 2022). Образование озона происходит под действием ультрафиолетовых лучей в верхних слоях ат-

мосферы. Механизм реакции включает две стадии:

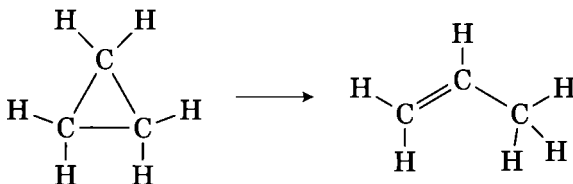


Запишите уравнение второй реакции. Рассчитайте теплоту образования одного моля озона из молекулярного кислорода и среднюю энергию связи $\text{O} \cdots \text{O}$ в молекуле O_3 .

Отв е т ы. $Q_{\text{обр}}(\text{O}_3) = -143 \text{ кДж/моль}$,

$E(\text{O} \cdots \text{O}) = 302 \text{ кДж/моль}$.

49 («Сириус», 2022). Изомеризация циклопропана в пропен — экзотермический процесс, теплота реакции составляет $Q = 32 \text{ кДж/моль}$.



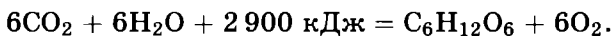
В пропене энергии связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$ равны соответственно 611 кДж/моль и 345 кДж/моль . Считая, что энергии всех связей $\text{C}-\text{H}$ одинаковы в обеих молекулах, найдите среднюю энергию связи $\text{C}-\text{C}$ в циклопропане.

Отв е т. 308 кДж/моль .

50. Человеческий организм в среднем выделяет 10^4 кДж энергии в день благодаря метаболическим процессам. Основной механизм потери этой энергии — испарение воды. Какую массу воды должен ежедневно испарять организм для поддержания постоянной температуры? Удельная теплота испарения воды равна 2260 Дж/г . На сколько градусов повысилась бы температура тела, если бы организм был изолированной системой? Считайте, что средняя масса человека составляет 65 кг , а теплоёмкость равна теплоёмкости жидкой воды.

Отв е т ы. $4,4 \text{ кг}$ воды; на 37 градусов.

51. В зелёных растениях осуществляется фотосинтез — получение глюкозы и кислорода под действием света:



солнечная
энергия

глюкоза

Один квадратный метр зелёных листьев в умеренном климате за день поглощает в среднем 20 000 кДж солнечной энергии. Около 1,2 % поглощённой энергии расходуется на фотосинтез. Суточная потребность человека в энергии — около 10 000 кДж, в кислороде — около 700 г.

1. Вычислите, сколько квадратных метров зелёных растений нужно для обеспечения человека:

а) энергией (если считать, что с глюкозой человек получит всю запасённую растением энергию);

б) кислородом.

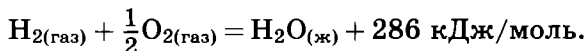
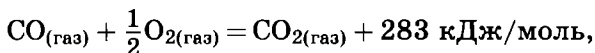
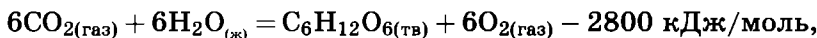
2. Почему для обеспечения человека реально нужна бóльшая площадь зелёных растений?

О т в е т ы. 1. а) 42 м²; б) 44 м².

52 (ВсОШ, 2010, региональный этап). Один из способов получения водорода для нужд энергетики — пиролиз биомассы, т. е. сильное нагревание её без доступа кислорода. Кроме водорода образуется ещё один газ легче воздуха. Считая, что биомасса состоит только из углевода C₆H₁₂O₆, ответьте на следующие вопросы.

1. Напишите уравнение получения водорода из биомассы.

2. Сколько теплоты потребуется для пиролиза одного моля C₆H₁₂O₆? Известны теплоты некоторых других реакций:



3. При окислении водорода кислородом до воды в топливном элементе 50 % теплоты реакции превращается в электроэнергию. Сколько граммов биомассы понадобится, чтобы с помощью выделенного из неё водорода получить 1 кВт·ч (= 3600 кДж) электроэнергии?

О т в е т ы. 2. 614 кДж. 3. 756 г.

Уровень 3

53. Дана таблица тепловых эффектов химических реакций при температуре 298 К.

Уравнение реакции	Теплота реакции Q , кДж/моль
$C_{\text{(графит)}} + O_{2(\text{газ})} = CO_{2(\text{газ})}$	+394
$2C_{\text{(графит)}} + O_{2(\text{газ})} = 2CO_{(\text{газ})}$	+221
$CH_{4(\text{газ})} + 2O_{2(\text{газ})} = CO_{2(\text{газ})} + 2H_2O_{(\text{ж})}$	+890
$2C_2H_{2(\text{газ})} + 5O_{2(\text{газ})} = 4CO_{2(\text{газ})} + 2H_2O_{(\text{ж})}$	+2600
$C_2H_{4(\text{газ})} + 3O_{2(\text{газ})} = 2CO_{2(\text{газ})} + 2H_2O_{(\text{ж})}$	+1411
$2H_{2(\text{газ})} + O_{2(\text{газ})} = 2H_2O_{(\text{ж})}$	+572
$N_{2(\text{газ})} + 3H_{2(\text{газ})} = 2NH_{3(\text{газ})}$	+92
$N_{2(\text{газ})} + O_{2(\text{газ})} = 2NO_{(\text{газ})}$	-182
$N_{2(\text{газ})} + 2O_{2(\text{газ})} = 2NO_{2(\text{газ})}$	-68
$S_{(\text{тв})} + H_{2(\text{газ})} = H_2S_{(\text{газ})}$	+21
$S_{(\text{тв})} + O_{2(\text{газ})} = SO_{2(\text{газ})}$	+297
$2S_{(\text{тв})} + 3O_{2(\text{газ})} = 2SO_{3(\text{газ})}$	+792

Пользуясь этой таблицей, определите теплоту следующих процессов (все объёмы измерены при н. у.):

1) сгорание 8,96 л оксида углерода (II) в избытке кислорода;

2) окисление 11,2 л оксида азота (II) кислородом до оксида азота (IV);

3) термическое разложение 89,6 л метана на ацетилен и водород;

4) каталитическое окисление 112 л аммиака кислородом до оксида азота (II) и воды;

5) каталитическое окисление 33,6 л сернистого газа кислородом до газообразного оксида серы (VI);

6) сгорание 33,6 л сероводорода до сернистого газа и воды;

7) каталитическое гидрирование 89,6 л ацетилена до этилена;

8) сгорание 336 л аммиака до азота и воды.

Считайте, что тепловые эффекты не зависят от температуры. Теплоту считайте положительной, если она выделяется.

Ответы. 1) 113,4 кДж; 2) 28,5 кДж; 3) –756 кДж;
4) 1460 кДж; 5) 148,5 кДж; 6) 843 кДж; 7) 700 кДж;
8) 5745 кДж.

54 (ВсОШ, 2014, региональный этап). В вашем распоряжении имеется по 1 кг каждого из указанных в задаче 53 веществ. Используя данные из таблицы в предыдущей задаче, предложите одну реакцию между двумя из этих веществ, которая позволит получить максимальную теплоту. Обоснуйте ваш выбор. Чему равна эта теплота?

Ответы. Наибольшая теплота — при сгорании водорода; $Q = 17\,900$ кДж.

55. Используя справочные данные, определите, какой из углеводородов, содержащих не больше 3 атомов углерода, характеризуется наибольшей теплотой образования из простых веществ. Обоснуйте ваш выбор и рассчитайте эту теплоту.

Справочные данные.

Связь	Энергия связи, кДж/моль
H—H	436
C—H	412
C—C	348
C=C	612
C≡C	838

Теплота испарения графита: –705 кДж/моль.

Ответ. Наибольшая теплота образования — у пропана, 133 кДж/моль.

56. Удельные теплоты сгорания газообразных углеводородов примерно одинаковы — около 50 кДж/г. Для какого из углеводородов, содержащих не более трёх атомов углерода, теплота сгорания 1 кг стехиометрической смеси углеводорода с кислородом будет наибольшей? Чему она равна? Ответ подтвердите расчётом или качественными соображениями.

Ответ. Для ацетилен, 12 250 кДж.

57. Теплоты сгорания и энергии связи.

1. При полном сгорании 7,17 л (измерено при н.у.) газообразного при обычных условиях углеводорода выделилось

644,8 кДж теплоты (вода в условиях сгорания — газ). Установите формулу углеводорода.

2. Если предположить, что энергии связей одного типа одинаковы во всех молекулах одного и того же гомологического ряда, то на сколько кДж/моль отличаются теплоты сгорания одного моля соседних газообразных членов ряда при комнатной температуре?

3. Рассчитайте теплоту сгорания силана $\text{SiH}_4(\text{газ})$ при комнатной температуре.

Справочные данные.

Энтальпия испарения воды равна 44 кДж/моль.

Связь	C—H	C—C	C=C	C≡C	C=O	O—H	O=O	Si—H	Si—O
Энергия, кДж/моль	412	348	612	838	798	463	497	318	466

Ответы. 1. C_3H_8 . 2. На 648,5 кДж/моль.

3. $Q = 1538$ кДж/моль.

58 (МГУ, 2012). При образовании 45 л метана из графита и водорода (при 25°C и нормальном давлении) выделилось 138 кДж теплоты. Испарение одного моля графита требует затраты энергии 705 кДж/моль. Средняя энергия связи H—H равна 436 кДж/моль. Рассчитайте среднюю энергию связи C—H в молекуле метана (в кДж/моль).

Ответ. $E_{\text{св}}(\text{C—H}) = 413$ кДж/моль.

59 (МГУ, 2012). При образовании 35 л углекислого газа из графита и кислорода (при 25°C и нормальном давлении) выделилось 563 кДж теплоты. Испарение одного моля графита требует затраты энергии 705 кДж/моль. Средняя энергия связи C=O в молекуле углекислого газа равна 798 кДж/моль. Рассчитайте энергию связи O=O в молекуле кислорода (в кДж/моль).

Ответ. $E_{\text{св}}(\text{O=O}) = 497$ кДж/моль.

60 (МХО, 2012, США). Гидриды кремния $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ называют силанами. Почти все они содержат связи Si—Si, но становятся всё более неустойчивыми по мере роста числа атомов кремния.

1. Рассчитайте энергию связи Si—Si в Si_2H_6 , используя следующую информацию:

энергия связи H—H равна 436 кДж/моль;

энергия связи Si—H равна 304 кДж/моль;

$$\Delta_f H[\text{Si}_{(\text{газ})}] = 450 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H[\text{Si}_2\text{H}_{6(\text{газ})}] = 80,3 \text{ кДж/моль}.$$

2. Сравните рассчитанную энергию связи Si—Si с энергией одинарной связи углерод—углерод (энтальпия разрыва равна 347 кДж/моль). Используя этот результат, сравните термодинамическую устойчивость силанов и алканов при $n \geq 2$.

Отв. 1. $E(\text{Si—Si}) = 304 \text{ кДж/моль}$.

61. Ниже приведены теплоты гидратации различных ионов в сильно разбавленных растворах (в кДж на 1 моль ионов), причём в условии задачи ионы перечислены в алфавитном порядке, а величины теплот гидратации даны в порядке возрастания численных значений:

а) катионы алюминия, бериллия, кальция, лития: 532, 1617, 2518, 4713;

б) анионы (нитрат-ион, сульфат-ион, фторид-ион): 310, 486, 1110.

1. Каждому иону припишите соответствующее значение теплоты гидратации.

2. Установите приближённые значения теплот гидратации ионов натрия и магния.

3. Рассчитайте теплоту растворения фторида лития в воде, если энергия кристаллической решётки LiF составляет 1004 кДж/моль.

Отв. 2. 416 кДж/моль и 1969 кДж/моль.

3. 14 кДж/моль.

62. Один моль железа растворили в разбавленной азотной кислоте, при этом выделилось 377,4 кДж теплоты и образовался бесцветный газ, поддерживающий горение. Рассчитайте объём

Вещество (ион в растворе)	Fe^{3+}	NO_3^-	H^+	NH_4^+	NO	N_2O	NO_2	H_2O
$Q_{\text{обр}}$, кДж/моль	48,5	205	0	132,5	−90	−82	−33	286

ём газа (н.у.) и определите, какие соли и в каком количестве (в молях) содержатся в полученном растворе. Напишите уравнения реакций в молекулярной и ионной форме. При решении используйте справочные данные, приведённые в таблице.

О т в е т ы. 5,04 л N_2O ; 0,15 моль NH_4NO_3 ; 1 моль $Fe(NO_3)_3$.

63 (МХО, 2011, Турция). Вещество **X** во время Второй мировой войны использовалось в качестве ракетного топлива. В настоящее время его применяют в качестве топлива низкой мощности в космических кораблях. В присутствии катализатора, представляющего собой нановолокна углерода или нитрида молибдена, нанесённые на алюминий, вещество **X** разлагается на аммиак и азот. Что представляет собой **X**?

Рассчитайте энергию, выделяющуюся при разложении **X** на аммиак и азот, и стандартную энтальпию образования NH_3 при 298 К. Стандартные энтальпии образования жидкого и газообразного **X** равны 50,6 и 95,4 кДж/моль соответственно. Средние энергии связей $N \equiv N$, $N = N$, $N - N$ и $N - H$ составляют 946, 418, 163 и 389 кДж/моль соответственно.

О т в е т ы. **X** – $N_2H_{4(ж)}$; $\Delta_f H = -322,6$ кДж/моль N_2 ;

$\Delta_f H(NH_3) = -42,7$ кДж/моль.

64 (ВсОШ, 2009). В вашем распоряжении имеются три вида топлива: газообразный водород под давлением 10 атм и при температуре 25 °С (стоимость 25 у.е. за кубометр), газообразный метан при тех же условиях (стоимость 5 у.е. за кубометр) и уголь (3 у.е. за килограмм), представляющий собой чистый графит.

1. Запишите уравнения сгорания каждого из веществ и рассчитайте тепловой эффект.

2. Определите, какой из видов топлива даст наибольшую энергию при сгорании: а) на единицу объёма; б) на единицу массы; в) на одну у.е. стоимости.

С п р а в о ч н ы е д а н н ы е.

Теплоты образования Q (кДж/моль):

CH_4	CO_2	$H_2O_{(ж)}$
74,8	393,5	285,8

Плотность графита: 2,27 г/см³.

О т в е т ы. 2. а) Уголь; б) водород; в) природный газ.

65 (ВсОШ, 2011, региональный этап). Самый распространённый сульфидный минерал **X** из-за великолепного золотого блеска нередко путают с золотом (поэтому минерал ещё называют «кошачьим золотом» или «золотом дурака»). Минерал состоит из двух элементов, массовая доля серы составляет 53,3 %. При обжиге **X** масса твёрдого вещества уменьшается на треть, а масса газообразного продукта на 60 % больше массы твёрдого остатка.

1. Определите химическую формулу минерала.

2. Какой объём воздуха (н. у.), содержащего 20 % кислорода по объёму, требуется для обжига одного моля **X**? Рассчитайте объём (н. у.) и состав образующейся газовой смеси (в объёмных процентах).

3. При обжиге одного моля **X** выделяется 828 кДж теплоты. Рассчитайте теплоту образования **X**, если теплоты образования газообразного и твёрдого продуктов его обжига равны 297 и 824 кДж/моль соответственно.

Отв е т ы. 1. FeS_2 .

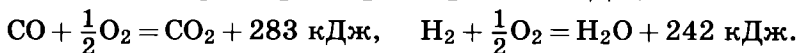
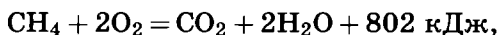
2. 308 л воздуха; $\varphi(\text{SO}_2) = 15,4 \%$, $\varphi(\text{N}_2) = 84,6 \%$.

3. $Q_{\text{обр}}(\text{FeS}_2) = 178$ кДж/моль.

66 (ВсОШ, 2013). Конверсия метана. Наибольшее количество водорода получают в промышленности методом каталитической конверсии природного газа с перегретым водяным паром. Исходная стехиометрическая смесь метана и паров воды имеет плотность, равную плотности аммиака, а объём в результате реакции при постоянных давлении и температуре увеличивается вдвое. Вся теплота, необходимая для осуществления этого процесса, обеспечивается за счёт другой реакции — полного сгорания метана.

1. Определите состав стехиометрической смеси и напишите уравнение реакции получения водорода из неё.

2. Рассчитайте тепловой эффект данной реакции, если известны следующие термохимические данные:



3. Сколько всего кубометров метана необходимо для получения 1 м³ водорода с помощью описанных в условии реакций?

4. Для того чтобы отделить водород от второго продукта реакции, к смеси продуктов добавляют избыток водяного пара, при этом образуются водород и газ, который можно поглотить избытком щёлочи. Напишите уравнение этой реакции и рассчитайте её тепловой эффект.

О т в е т ы. 1. Исходная смесь эквимольная.

2. $Q_1 = -207 \text{ кДж/моль}$. 3. $0,42 \text{ м}^3 \text{ CH}_4$.

4. $Q_2 = 41 \text{ кДж/моль}$.

67. Энтальпия образования диоксида кремния составляет -911 кДж/моль , а энергия связи $\text{O}=\text{O}$ равна 497 кДж/моль . Рассчитайте энергию связи $\text{Si}-\text{Si}$ и оцените энтальпию испарения кремния, если энергия связи $\text{Si}-\text{O}$ равна 466 кДж/моль .

О т в е т ы. 228 кДж/моль ; 456 кДж/моль .

68. При сгорании $4,48 \text{ л}$ (н. у.) смеси циклопропана и пропана образовались углекислый газ и жидкая вода и выделилось $431,1 \text{ кДж}$ теплоты. Используя данные таблицы, определите объёмные доли углеводородов в смеси и рассчитайте объём кислорода, затраченного на сжигание (н. у.). Рассчитайте теплоту образования $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$.

Вещество	Теплота образования $Q_{\text{обр}}$, кДж/моль	Теплота сгорания $Q_{\text{сгор}}$, кДж/моль
$\text{C}_3\text{H}_{6(\text{газ})}$	$-53,3$	$2091,2$
$\text{C}_3\text{H}_{8(\text{газ})}$	$103,9$	$2219,8$

О т в е т ы. По 50% , $21,28 \text{ л}$, $285,8 \text{ кДж/моль}$.

69 (МГУ, 2019). Образец тирозина $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3$, имеющий массу $3,689 \text{ г}$, поместили в калориметр, содержащий 2345 г воды, и сожгли в избытке кислорода. В результате температура калориметра увеличилась от $19,8^\circ\text{C}$ до $27,65^\circ\text{C}$. Рассчитайте теплоту сгорания и теплоту образования тирозина, если теплоёмкость калориметра без воды равна $1,789 \text{ кДж/К}$, а теплоёмкость воды равна $75,31 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Теплоты образования углекислого газа и воды составляют $393,5$ и $285,8 \text{ кДж/моль}$ соответственно.

О т в е т ы. $Q_{\text{сгор}}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3) = 3578 \text{ кДж/моль}$,

$Q_{\text{обр}}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3) = 640,7 \text{ кДж/моль}$.

70. Используя справочные данные, оцените энергию ароматической связи С—С в молекуле бензола. Оцените энергию резонанса.

Связь	С—Н	С—С	С=С	Н—Н
Энергия связи, кДж/моль	412	348	612	436

$$\Delta_{\text{обр}} H_{298}(\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})}) = 49,0 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{исп}} H_{298}(\text{C}_6\text{H}_{6(\text{ж})}) = 33,9 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{субл}} H_{298}(\text{C}_{(\text{гр})}) = 717 \text{ кДж/моль}.$$

О т в е т ы. 509 кДж/моль; 174 кДж/моль.

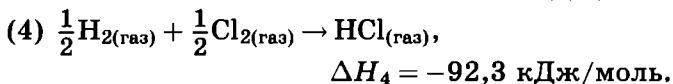
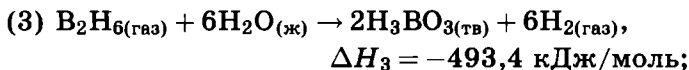
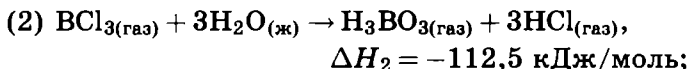
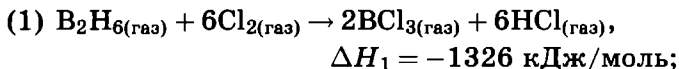
71 (Университетская гимназия, 2023). Бинарное соединение X содержит 12,5 % водорода по массе и представляет собой высококипящую жидкость с неприятным запахом. При сильном нагревании пары X полностью разлагаются, причём в отсутствие катализатора образуется газовая смесь с плотностью 0,408 г/л, а на платине — газовая смесь с плотностью 0,227 г/л (обе плотности измерены при 300 °С и 1 атм).

1. Определите молекулярную формулу X.
2. Напишите уравнения обеих реакций.
3. Рассчитайте теплоту каждой реакции.
4. При полном разложении 16,0 г X выделилось 58,9 кДж теплоты. Сколько процентов X разложилось по каждому пути?

Связь	Н—Н	Э—Э	Э=Э	Э≡Э	Э—Н
Энергия связи, кДж/моль	436	163	409	946	388

О т в е т ы. 3. 152 кДж/моль, 103 кДж/моль. 4. 30 %, 70 %.

72 (МХО, 2021, Япония). Даны энтальпии реакций при 300 К:



Рассчитайте энтальпию сублимации H_3BO_3 при 300 К.

Ответ. 25,0 кДж/моль.

73. Известны следующие термохимические данные.

Энтальпия реакции гидрирования пропена:

$$\Delta_{\text{гидр}}H = -124 \text{ кДж/моль};$$

энтальпия сгорания пропана в атмосфере кислорода:

$$\Delta_c H(\text{C}_3\text{H}_8) = -2220 \text{ кДж/моль};$$

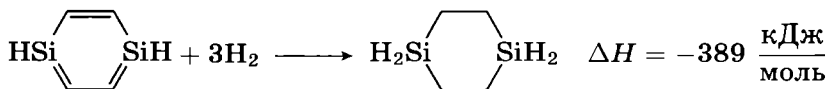
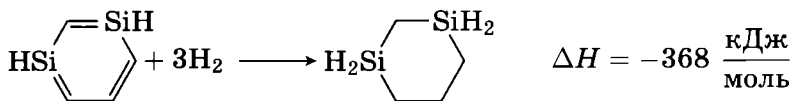
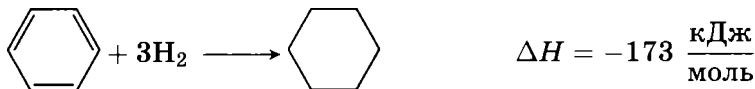
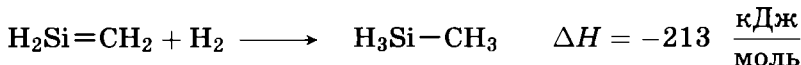
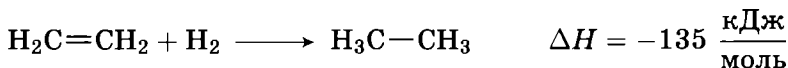
энтальпия образования воды: $\Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) = -286 \text{ кДж/моль};$

энтальпия образования озона: $\Delta_f H(\text{O}_3) = 142 \text{ кДж/моль}.$

Рассчитайте энтальпию сгорания пропена в атмосфере озона.

Ответ. -2484 кДж/моль.

74 (МХО, 2021, Япония). Оцените энергию сопряжения в бензоле и в 1,4-дисилабензоле, используя следующие данные:



Ответы. 232 кДж/моль; 172 кДж/моль.

§ 2. Второй закон термодинамики

Термодинамика позволяет предсказать, при каких условиях химическая реакция возможна и в каком направлении она будет протекать при заданных условиях. Для этого вводят специальную термодинамическую функцию — *энтропию*, которая обладает следующими свойствами.

В изолированной системе при протекании обратимых процессов энтропия остаётся неизменной, а при необратимых — увеличивается:

$$\Delta S \geq 0.$$

В состоянии термодинамического равновесия энтропия изолированной системы достигает максимума.

Эти утверждения составляют основу одного из важнейших законов природы — второго закона термодинамики.

Понятие энтропии было введено в термодинамику Р. Клаузиусом, который связал её с количеством теплоты, поглощаемой или выделяемой системой:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad \text{при обратимом процессе,}$$

$$\Delta S > \frac{Q}{T} \quad \text{при необратимом процессе;}$$

в общем случае

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}.$$

Последнее соотношение получило название *неравенство Клаузиуса*.

Размерность энтропии — [энергия/температура = Дж/К], в справочных изданиях приводят молярные величины. Энтропию также измеряют в энтропийных единицах (э. е.):

$$1 \text{ э. е.} = 1 \text{ кал/К} = 4,184 \text{ Дж/К}.$$

Статистическое определение энтропии предложил Л. Больцман. Он использовал идею о том, что необратимые процессы в термодинамике вызваны переходом в более вероятное состояние, поэтому энтропию можно связать с вероятностью:

$$S = k \ln W,$$

где W — так называемая термодинамическая вероятность, т. е. число возможных микросостояний системы,

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К} — \text{постоянная Больцмана.}$$

С увеличением количества молекул и числа доступных уровней энергии термодинамическая вероятность резко увеличивается, так что для обычных молекулярных систем при повышении температуры энтропия возрастает.

Пример 1 (ВсОШ, 2006). Энтропия и информация.

Природа стремится к максимуму энтропии, человек — к максимуму информации.

Энтропия и информация — две фундаментальные величины, определяющие направление времени («стрелу времени»). Во всех необратимых процессах, в том числе и в химических реакциях, энтропия Вселенной возрастает. Это достигается ценой уменьшения информации. Информацию о системе можно определить как разность между максимально возможной энтропией системы и той энтропией, которой она обладает в момент получения информации. Поэтому чем больше энтропия системы, тем меньше в ней информации. Напротив, любые процессы упорядочения и образования новых структур приводят к появлению информации и уменьшению энтропии и поэтому не могут быть самопроизвольными.

Единица информации — бит. Утверждение о том, что система находится в конкретном микросостоянии, содержит

$$I = -\log_2 p$$

битов информации, где p — вероятность этого состояния.

1. Считая, что все микросостояния в любой термодинамической системе равновероятны ($p = 1/W$), определите, какому числу битов соответствует 1 э. е.

2. При достижении максимальной энтропии Вселенной наступит «тепловая смерть» и необратимые процессы прекратятся. Оцените значение энтропии Вселенной (в э. е.) в этом состоянии. Считайте, что Вселенная содержит 10^{80} одинаковых частиц, а число микросостояний равно числу перестановок этих частиц. Чему будет равна информация о Вселенной?

3. Появление жизни на Земле сопровождалось увеличением информации и было возможно только за счёт притока энтропии извне. Оцените скорость роста энтропии Земли (э. е./с), если поток солнечной энергии составляет 10^3 Вт/м². Среднюю температуру Земли примите равной 0 °С.

4. Уменьшение энтропии при упорядочении или самоорганизации может быть компенсировано её увеличением за счёт сопряжённых химических реакций. Рассчитайте изменение

энтропии при фотосинтезе и при полном окислении глюкозы (в э. е. на моль глюкозы).

Вещество	S , Дж/(моль · К)
O_2	205
$H_2O_{(ж)}$	70
$CO_{2(газ)}$	214
$C_6H_{12}O_6$	212

5. Тело человека содержит 10^{13} одинаковых клеток. Какая информация (в битах) необходима для создания тела из клеток и на сколько э. е. при этом уменьшается энтропия? Сколько граммов глюкозы надо окислить для компенсации этой энтропии?

6. Организм взрослого человека содержит 150 г ДНК. Считая, что средняя молекулярная масса пары нуклеотидов равна 600 Да и что каждая пара может находиться в одном из четырёх состояний, оцените, сколько битов информации содержит ДНК. На сколько уменьшается энтропия при образовании ДНК из нуклеотидов и сколько граммов глюкозы надо окислить для компенсации этой энтропии?

Справочная информация.

Число всевозможных перестановок n одинаковых частиц:
 $W = n!$;

$$\ln n! \approx n \ln n - n;$$

радиус Земли — 6400 км.

Решение. 1. Имеем $I = -\log_2 p = \log_2 W$,

$$S = k \ln W = k \cdot \ln 2 \cdot I, \quad S = 1 \text{ э. е.} = 4,184 \text{ Дж/К},$$

$$I = \frac{4,184}{1,38 \cdot 10^{-23} \ln 2} = 4,37 \cdot 10^{23} \text{ бит.}$$

2. Имеем $W = 10^{80}!$ (см. § 6 гл. 1),

$$\begin{aligned} S &= 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 10^{80} \cdot (\ln(10^{80}) - 1) = \\ &= 2,5 \cdot 10^{59} \text{ Дж/К} = 6,0 \cdot 10^{58} \text{ э. е.} \end{aligned}$$

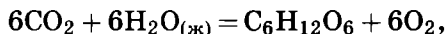
По определению Вселенная в состоянии «тепловой смерти», т. е. максимума энтропии, будет содержать нулевую информацию.

3. Будем считать, что солнечную энергию поглощает половина поверхности Земли ($2\pi R^2$):

$$Q = 10^3 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \cdot 2\pi (6,4 \cdot 10^6 \text{ м})^2 = 2,6 \cdot 10^{17} \frac{\text{Дж}}{\text{с}},$$

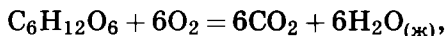
$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{2,6 \cdot 10^{17}}{273 \cdot 4,184} = 2,3 \cdot 10^{14} \frac{\text{э. е.}}{\text{с}}.$$

4. Уравнение реакции фотосинтеза:



$$\begin{aligned} \Delta S &= 6 \cdot 205 + 212 - 6 \cdot 214 - 6 \cdot 70 = \\ &= -262 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = -62,6 \text{ э. е.}/\text{моль}. \end{aligned}$$

В реакции полного окисления глюкозы изменение энтропии равно по величине и противоположно по знаку:



$$\Delta S = +62,6 \text{ э. е.}/\text{моль}.$$

5. Число всевозможных перестановок одинаковых клеток равно $W = 10^{13}!$. При выборе одной из $10^{13}!$ комбинаций клеток количество информации увеличивается на

$$I = \log_2(10^{13}!) = 4,2 \cdot 10^{14} \text{ бит}.$$

Это достаточно ничтожное количество информации. Ему соответствует уменьшение энтропии всего на

$$\Delta S = \frac{4,2 \cdot 10^{14}}{4,37 \cdot 10^{23}} = 9,6 \cdot 10^{-10} \text{ э. е.}$$

Такое же количество энтропии образуется при сгорании

$$\frac{9,6 \cdot 10^{-9}}{62,6} = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ моль глюкозы массой } 2,8 \text{ нг}.$$

6. Число пар нуклеотидов в организме взрослого человека равно

$$N = \frac{150}{600} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 1,5 \cdot 10^{23}.$$

Каждая пара нуклеотидов может находиться только в одном из четырёх состояний (АЦ, ЦА, ГТ или ТГ). Число возможных комбинаций пар оснований:

$$W = 4^N.$$

Количество информации в ДНК:

$$I = \log_2 W = 2N = 3,0 \cdot 10^{23} \text{ бит},$$

$$\Delta S = \frac{3,0 \cdot 10^{23}}{4,37 \cdot 10^{23}} = 0,69 \text{ э. е.}$$

Такое же количество энтропии образуется при сгорании

$$\frac{0,69}{62,6} = 0,011 \text{ моль глюкозы массой } 2,0 \text{ г.}$$

Проведём тот же расчёт с учётом того, что все клетки организма содержат одинаковые ДНК. Число нуклеотидов на одну клетку:

$$N' = \frac{1,5 \cdot 10^{23}}{10^{13}} = 1,5 \cdot 10^{10}.$$

Количество информации в ДНК:

$$I = \log_2 4^{N'} = 2N' = 3,0 \cdot 10^{10} \text{ бит},$$

$$\Delta S = \frac{3,0 \cdot 10^{10}}{4,37 \cdot 10^{23}} = 6,9 \cdot 10^{-14} \text{ э. е.}$$

Такое же количество энтропии образуется при сгорании

$$\frac{6,9 \cdot 10^{-14}}{62,6} = 1,1 \cdot 10^{-15} \text{ моль глюкозы массой } 2,0 \cdot 10^{-13} \text{ г.}$$

Разумеется, это всего лишь часть биологической информации, содержащейся в человеческом организме. \square

О т в е т ы. 1. $1 \text{ э. е.} = 4,37 \cdot 10^{23} \text{ бит.}$

2. $S = 6,0 \cdot 10^{58} \text{ э. е.}, I = 0.$ 3. $\Delta S = 2,3 \cdot 10^{14} \text{ э. е./с.}$

4. $\Delta S_{\text{ф.с.}} = -62,6 \text{ э. е./моль}, \Delta S_{\text{окисл}} = +62,6 \text{ э. е./моль.}$

5. $I = 4,2 \cdot 10^{14} \text{ бит}, \Delta S = 9,6 \cdot 10^{-10} \text{ э. е.};$

масса глюкозы $2,8 \text{ нг.}$

6. $I = 3,0 \cdot 10^{23} \text{ бит}, \Delta S = 0,69 \text{ э. е.};$ масса глюкозы — $2,0 \text{ г};$

или $I = 3,0 \cdot 10^{10} \text{ бит}, \Delta S = 6,9 \cdot 10^{-14} \text{ э. е.};$

масса глюкозы — $2,0 \cdot 10^{-13} \text{ г.}$

Пример 2 (ВсОШ, 2006). Демоны Максвелла. «Демоном Максвелла» называют любое устройство, которое «нарушает» второй закон термодинамики и приводит к уменьшению энтропии любой термодинамической системы. Уменьшение энтропии компенсируется тем, что благодаря демонам увеличивается информация о системе.

Самый первый «демон» был придуман для (мысленного) разделения молекул идеального газа на холодные (медленные) и горячие (быстрые). Представьте контейнер с газом, который разделён на две равные части перегородкой с дверцей. Демон открывает дверцу для горячих молекул и закрывает перед холодными. В результате в одной половине сосуда собираются только горячие молекулы, а в другой — холодные. Решение о том, горячая молекула или холодная, даёт демону информацию 1 бит. Изменение информации ΔI связано с изменением энтропии ΔS универсальным для всех систем соотношением

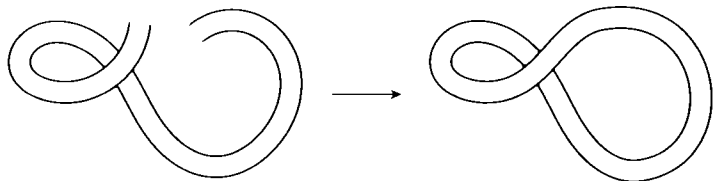
$$\Delta S + a\Delta I = 0,$$

где значение коэффициента a зависит от выбора единиц энтропии.

1. Контейнер объёмом 22,4 л содержал азот при нормальных условиях. В результате работы демона все молекулы собрались в правой половине контейнера. На сколько уменьшилась энтропия газа (в Дж/К) и какую информацию получил демон? Определите коэффициент пропорциональности a .

2. Другой демон запер Иоганна Васильевича в лифте объёмом 2 м³. Перед этим И. В. мог свободно передвигаться по всему дому объёмом 20 000 м³. На сколько уменьшилась энтропия И. В. и насколько увеличилась информация демона о нахождении И. В., если считать, что все объёмы в доме равновероятны? И. В. можно рассматривать как одну гигантскую молекулу.

Третий демон любит замыкать молекулы ДНК в кольца. Некоторые молекулы ДНК на концах двойной спирали содержат одноцепочечные фрагменты, которые могут сцепляться друг с другом, если соответствующие основания комплементарны:



3. Пусть одноцепочечные концы содержат по одному нуклеотиду. Какова вероятность того, что основания на противоположных концах комплементарны друг другу? На сколько битов увеличивается информация при сцеплении каждой молекулы ДНК?

4. В некоторой ДНК 15 % молекул превратились в циклические. На сколько при этом уменьшилась энтропия (в расчёте на 1 моль исходной ДНК)?

5. Работа любого демона приводит к увеличению информации. Выбирая задачи для решения в олимпиадном туре по выбору, школьник достигает такого же эффекта. На сколько битов увеличивает информацию одиннадцатиклассник, выбирая четыре задачи — по одной из каждого комплекта, если комплект по неорганике содержит 6 задач, а три другие комплекта — по 4?

6. Приведите хотя бы один пример демона Максвелла в окружающей нас жизни.

Необходимые данные.

Энтропия идеального газа: $S(V) = nR \ln(V) + \text{const}$, где n — количество вещества, V — объём.

Решение. 1. Контейнер содержал 1 моль, т.е. $6 \cdot 10^{23}$ молекул. Выбирая для каждой молекулы подходящую половину контейнера, демон получил информацию $6 \cdot 10^{23}$ бит. Изменение энтропии газа составило

$$\Delta S = R \ln(11,2) - R \ln(22,4) = -R \ln 2 = -5,8 \text{ Дж/К.}$$

Решая уравнение

$$-5,8 + a \cdot (6 \cdot 10^{23}) = 0,$$

находим $a = 9,7 \cdot 10^{-24} \text{ Дж/(К} \cdot \text{бит)}$.

(На самом деле $a = k \ln 2$, где k — постоянная Больцмана.)

2. Вероятность нахождения Иоанна Васильевича в лифте при свободном движении по дому равна

$$p = \frac{2}{20\,000} = 10^{-4}.$$

Утверждение, что он находится именно в лифте, а не в каком-либо другом месте, содержит

$$I = -\log_2 10^{-4} = 3,3 \cdot 4 = 13 \text{ бит,}$$

что соответствует уменьшению энтропии

$$\Delta S = -13 \cdot (9,7 \cdot 10^{-24}) = -1,3 \cdot 10^{-22} \text{ Дж/К.}$$

3. Любому азотистому основанию на одном конце цепи должно соответствовать одно из 4 оснований на другом конце. Вероятность этого события для одной молекулы равна $1/4$. Следовательно, информация при замыкании молекулы ДНК в цикл увеличивается на $\Delta I = -\log_2 \frac{1}{4} = 2$ бита.

4. В одном моле содержится $0,15 \cdot (6 \cdot 10^{23}) = 9 \cdot 10^{22}$ циклических молекул ДНК, каждая из которых дала информацию 2 бита;

$$\Delta I = 2 \cdot (9 \cdot 10^{22}) = 1,8 \cdot 10^{23} \text{ бит,}$$

$$\Delta S = -a \cdot I = -(9,7 \cdot 10^{-24}) \cdot (1,8 \cdot 10^{23}) = -1,7 \text{ Дж/К.}$$

5. Найдём вероятность выбора одиннадцатиклассника: по одной задаче из четырёх для физхимии, химии и жизни, органической химии и одна задача из шести для неорганики:

$$p = \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{6} = \frac{1}{384};$$

$$\Delta I = -\log_2 \left(\frac{1}{384} \right) = \log_2 (2^7 \cdot 3) = 7 + \log_2 3 = 8,6 \text{ бит.}$$

6. Примером демона Максвелла может служить холодильник, который отнимает тепло у холодного тела и передаёт его горячему. Правда, он делает это не самопроизвольно, а посредством рабочего тела, пользуясь энергией из электрической сети. \square

Отвѣты. 1. $\Delta I = 6 \cdot 10^{23}$ бит, $\Delta S = -5,8$ Дж/К,
 $a = 9,7 \cdot 10^{-24}$ Дж/(К·бит).

2. $\Delta I = 13$ бит, $\Delta S = -1,3 \cdot 10^{-22}$ Дж/К.

3. $p = \frac{1}{4}$, $\Delta I = 2$ бита. 4. $\Delta S = -1,7$ Дж/К. 5. $\Delta I = 8,6$ бит.

В отличие от многих других термодинамических функций, энтропия имеет точку отсчёта, которая задаётся третьим законом термодинамики (постулатом Планка).

При абсолютном нуле все идеальные кристаллы имеют одинаковую энтропию, равную нулю.

Постулат Планка позволяет ввести понятие абсолютной энтропии вещества, т.е. энтропии, отсчитанной от нулевого

значения при $T = 0$. Используя абсолютную энтропию, можно рассчитать изменение энтропии в химической реакции. Для реакции

$$\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$$

энтропия реакции равна разности абсолютных энтропий продуктов и реагентов с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r S = \sum_{\text{прод}} \nu_j S_j - \sum_{\text{реак}} \nu_i S_i.$$

Эту формулу мы уже использовали для расчёта энтропии фотосинтеза в примере 1.

Приведём ещё несколько простых формул, которые позволяют рассчитать изменение энтропии в различных процессах. При нагревании любых веществ энтропия увеличивается. Изменение энтропии связано с теплоёмкостью C :

$$\Delta S = C \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Это выражение получено при условии $C = \text{const}$.

При изотермическом расширении n моль идеального газа

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

Если n_1 моль одного газа, занимающего объём V_1 , смешиваются с n_2 моль другого газа, занимающего объём V_2 , то общий объём будет равен $V_1 + V_2$, причём газы расширяются независимо друг от друга и занимают весь объём, поэтому общее изменение энтропии складывается из изменений энтропии каждого газа:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = -(n_1 + n_2) R (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2),$$

где x_i — мольная доля i -го газа в полученной газовой смеси. Изменение энтропии всегда положительно, так как все значения $\ln x_i$ отрицательны, поэтому идеальные газы при любой температуре смешиваются необратимо.

Такая же формула применима и для энтропии смешения жидкостей при одном важном условии — что они образуют идеальный раствор. Разделение газового или идеального жидкого

раствора на компоненты приводит к уменьшению энтропии. Это несамопроизвольный процесс, он требует затраты энергии.

Пример 3. Какую минимальную работу необходимо совершить, чтобы выделить 1 моль тяжёлого метана CD_4 из природного метана при 298 К? Содержание дейтерия в природной смеси изотопов составляет 0,012 %. Запасы метана считайте неограниченными.

Решение. В равновесной смеси на 1 моль CD_4 будет приходиться $(0,99988 : 0,00012)^4 = 4,82 \cdot 10^{15}$ моль CH_4 (остальных метанов от CHD_3 до CH_3D будет гораздо меньше, ими можно пренебречь).

Если смешать n_1 моль одного газа и n_2 моль другого, энтропия увеличится на

$$\Delta S = -(n_1 + n_2)R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

(энтропия смешения), где x — мольные доли. При разделении смеси обратно на чистые вещества энтропия уменьшится на столько же.

Пусть $n_1 = 1$, $n_2 = 4,82 \cdot 10^{15}$, тогда

$$x_1 = \frac{1}{1 + n_2} \approx \frac{1}{n_2}, \quad x_2 = \frac{n_2}{1 + n_2} \approx 1 - \frac{1}{n_2},$$

$$\ln x_1 = -\ln(n_2), \quad \ln x_2 = \ln\left(1 - \frac{1}{n_2}\right) \approx -\frac{1}{n_2},$$

$$\Delta S_{\text{разделения}} = (n_1 + n_2)R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \approx$$

$$\approx n_2 R \left(-\frac{\ln n_2}{n_2} - \left(1 - \frac{1}{n_2}\right) \frac{1}{n_2} \right) = -R \left(\ln n_2 + 1 - \frac{1}{n_2} \right) \approx$$

$$\approx -R(\ln n_2 + 1) = -37,1R.$$

Газы идеальные, поэтому при их смешении или разделении теплота не выделяется: $\Delta H = 0$. Минимальная работа, необходимая для разделения, равна энергии Гиббса (см. ниже):

$$\Delta G = -T\Delta S = 298 \cdot 37,1 \cdot 8,314 = 92\,000 \text{ Дж} = 92 \text{ кДж}. \quad \square$$

Ответ. 92 кДж.

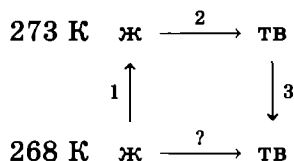
Если при тех же условиях смешиваются две порции одного и того же газа, то выражение для энтропии смешения уже неприменимо. Никаких изменений в системе при смешивании не наблюдается, и $\Delta S = 0$. Тем не менее формула не содержит никаких индивидуальных параметров газов, поэтому, каза-

лось бы, должна быть применима и к смешению одинаковых газов. Это противоречие называют *парадоксом Гиббса*.

Пример 4. Рассчитайте изменение энтропии 1000 г воды в результате её замерзания при -5°C . Теплота плавления льда при 0°C равна 6008 Дж/моль. Теплоёмкости льда и воды равны 34,7 и 75,3 Дж/(моль · К) соответственно. Объясните, почему энтропия при замерзании уменьшается, хотя процесс самопроизвольный.

Решение. Необратимый процесс замерзания воды при температуре -5°C можно представить в виде последовательности обратимых процессов:

- 1) нагревание воды от -5°C до температуры замерзания (0°C);
- 2) замерзание воды при 0°C ;
- 3) охлаждение льда от 0°C до -5°C :



Первый и третий процессы связаны с изменением температуры, поэтому используем соответствующую формулу для ΔS :

$$\Delta S_1 = C_{(\text{ж})} \ln \frac{T_{\text{зам}}}{T_1} = \frac{1000}{18} \cdot 75,3 \cdot \ln \frac{273}{268} = 77,3 \text{ Дж/К},$$

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

Изменение энтропии во втором процессе рассчитывается по определению энтропии через теплоту процесса. Необходимо только иметь в виду, что теплота при замерзании выделяется:

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

Так как энтропия — функция состояния, общее изменение энтропии равно сумме по этим трём процессам:

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

Энтропия при замерзании убывает, хотя процесс самопроизвольный. Это связано с тем, что в окружающую среду выделяется теплота и энтропия окружающей среды увеличивается,

причём это увеличение больше чем 1181 Дж/К, поэтому энтропия Вселенной при замерзании воды возрастает, как и предполагается в необратимом процессе. \square

Ответ. -1181 Дж/К.

Второй закон термодинамики в его самой общей форме (через энтропию) не всегда удобен для практического применения. В некоторых частных случаях его можно привести к более простой форме. Предположим, что некоторый процесс протекает при постоянных температуре и давлении. Запишем второй закон:

$$\Delta S \geq \frac{Q_{T,P}}{T}$$

и представим его в виде

$$\Delta S + \frac{-Q_{T,P}}{T} \geq 0.$$

Первое слагаемое в левой части — это изменение энтропии самой системы, а второе — изменение энтропии окружающей среды, связанное с тем, что она получила или отдала теплоту системе. Система вместе с окружающей средой представляет собой всю Вселенную, которая считается в термодинамике изолированной системой, поэтому суммарное изменение энтропии Вселенной в любых процессах не убывает.

При постоянных T и P выражение для второго закона можно упростить и представить его через функцию, относящуюся к самой системе. Вспомним, что $Q_P = \Delta H$, следовательно,

$$\Delta S - \frac{\Delta H}{T} \geq 0, \quad \text{или} \quad \Delta H - T\Delta S \leq 0.$$

Если определить функцию $G = H - TS$ (её называют энергией Гиббса), то это неравенство принимает вид

$$\Delta G \leq 0,$$

где знак равенства относится к обратимым процессам, а знак «меньше» — к необратимым. Это выражение представляет собой частный случай второго закона термодинамики.

При постоянных температуре и давлении энергия Гиббса G системы в обратимых процессах не изменяется, а в необратимых — уменьшается. При равновесии она имеет минимум.

Если процесс происходит при постоянных температуре и объёме, то аналогичное утверждение справедливо для другой термодинамической функции — энергии Гельмгольца F :

$$\Delta F \leq 0,$$

где $F = U - TS$.

Энергии Гиббса и Гельмгольца имеют ещё один термодинамический смысл — они связаны с работой. Убыль энергии Гельмгольца в каком-либо процессе равна максимально возможной полной работе, которую может совершить данная система:

$$-\Delta F = F_1 - F_2 = W_{\max}.$$

Аналогично убыль энергии Гиббса равна максимально возможной полезной работе (т.е. полной работе за вычетом механической работы расширения):

$$-\Delta G = G_1 - G_2 = W_{\text{пол, max}}.$$

Пример 5 (МХО, 2006, Корея). Водородная энергетика. Водород — самое энергоёмкое топливо в расчёте на единицу массы. Основными факторами успешного внедрения водородной энергетики являются экономичное производство и безопасное хранение водорода.

1. Пусть водород находится в цилиндре при давлении 80 МПа и температуре 25 °С. Рассчитайте плотность водорода в цилиндре, считая газ идеальным.

2. Рассчитайте отношение теплоты сгорания водорода к теплоте сгорания такой же массы углерода;

$$\Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -286 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{CO}_{2(\text{газ})}) = -394 \text{ кДж/моль}.$$

3. Вычислите максимальную работу, совершаемую за счёт сгорания 1 кг водорода:

а) электромотором, связанным с водородным топливным элементом;

б) тепловой машиной, работающей в интервале от 25 °С до 300 °С.

Коэффициент полезного действия идеальной тепловой машины, работающей в интервале от $T_{\text{хол}}$ до $T_{\text{гор}}$, равен $1 - \frac{T_{\text{хол}}}{T_{\text{гор}}}$;

$$S_{298}^{\circ}(\text{H}_{2(\text{газ})}) = 131 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}),$$

$$S_{298}^{\circ}(\text{O}_{2(\text{газ})}) = 205 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}),$$

$$S_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = 70 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}).$$

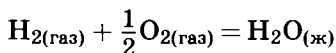
4. Сколько времени и при какой силе тока будет работать электромотор, если топливный элемент имеет мощность 1 Вт и напряжение, равное разности стандартных потенциалов (стандартной ЭДС)?

Решение. 1. Плотность водорода находим по уравнению состояния идеального газа:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT} = \frac{80 \cdot 10^6 \cdot 0,002}{8,314 \cdot 298} = 64,6 \text{ кг}/\text{м}^3.$$

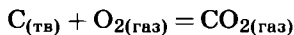
При таких расчётах довольно часто появляются ошибки, связанные с неправильной размерностью используемых величин. Для того чтобы избежать таких ошибок, можно порекомендовать все расчёты проводить в системе СИ — через килограммы, метры, джоули.

2. По условию теплота сгорания водорода



составляет 286 кДж/моль, или $286/2 = 143$ кДж/г.

Теплота сгорания углерода



равна 394 кДж/моль, или

$$\frac{394}{12} = 32,8 \text{ кДж}/\text{г}.$$

Удельная энергоёмкость водорода в $143/32,8 = 4,36$ раза больше, чем углерода.

3. а) В водородном топливном элементе энергия Гиббса реакции окисления водорода непосредственно превращается в работу. Максимальная работа электромотора равна уменьше-

нию энергии Гиббса реакции:

$$\begin{aligned}\text{H}_{2(\text{газ})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{газ})} &= \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}, \\ \Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -286 \text{ кДж/моль}, \\ \Delta_r S^\circ &= S^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - S^\circ (\text{H}_{2(\text{газ})}) - \frac{1}{2} S^\circ (\text{O}_{2(\text{газ})}) = \\ &= 70 - 131 - \frac{205}{2} = -163,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}, \\ \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ = \\ &= -286 - 298 \cdot (-163,5) \cdot 10^{-3} = -237 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

При сгорании 2 г H_2 максимальная работа равна 237 кДж. В пересчёте на 1 кг H_2 это составит

$$\frac{237 \cdot 1000}{2} = 120 \text{ МДж}.$$

б) В тепловой машине часть теплоты реакции превращается в работу, а часть теряется. При сгорании 1 кг H_2 выделяется

$$\frac{286 \cdot 1000}{2} = 143\,000 \text{ кДж} = 143 \text{ МДж}$$

теплоты. С учётом КПД максимальная работа тепловой машины составит

$$143 \cdot \left(1 - \frac{298}{573}\right) = 69 \text{ МДж}.$$

4. Работа электромотора равна 120 МДж, а мощность — 1 Вт. Время — это отношение работы к мощности:

$$t = \frac{120 \cdot 10^6 \text{ Дж}}{1 \text{ Вт}} = 1,2 \cdot 10^8 \text{ с} = 3,8 \text{ лет}.$$

Для расчёта стандартной ЭДС E° используем соотношение

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ,$$

где $n = 2$ — число переносимых электронов в расчёте на молекулу H_2 :

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = \frac{237\,000}{2 \cdot 96\,500} = 1,23 \text{ В}.$$

Сила тока равна мощности, делённой на напряжение:

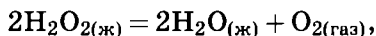
$$t = \frac{W}{E^\circ} = \frac{1 \text{ Вт}}{1,23 \text{ В}} = 0,81 \text{ А}.$$

□

Ответы. 1. 64,6 кг/м³. 2. 4,36.

3. а) 120 МДж; б) 69 МДж. 4. 3,8 лет; 0,81 А.

Энергия Гиббса состоит из двух вкладов: энтальпийного H и энтропийного TS . Именно они определяют, в каком направлении протекают химические реакции. Уменьшение энергии Гиббса возможно при: 1) уменьшении энтальпии, т. е. выделении теплоты в окружающую среду; 2) увеличении энтропии, т. е. возрастании беспорядка. Если выполняются оба эти условия одновременно, то реакция может происходить самопроизвольно (по-другому говорят — «термодинамически возможна») при любых температурах. Например, перекись водорода неустойчива и легко разлагается на свету или в присутствии катализатора:



так как при этом выделяется теплота, т. е. уменьшается энтальпия, а энтропия увеличивается благодаря выделению газообразного кислорода. Обратный процесс — превращение воды и кислорода в перекись водорода — в обычных условиях невозможен.

Если же выполняется только одно из этих условий, то для того, чтобы узнать, возможна реакция или нет, надо сравнить значения энтальпийного и энтропийного вкладов. Например, в любой эндотермической реакции теплота поглощается, а энтальпия возрастает: $\Delta H > 0$. Такая реакция возможна только при большом увеличении энтропии или высокой температуре, когда $T\Delta S > \Delta H$. Если же энтропия в реакции уменьшается ($\Delta S < 0$), то тогда должно выделяться много теплоты: $\Delta H < 0$,

Таблица 3.1

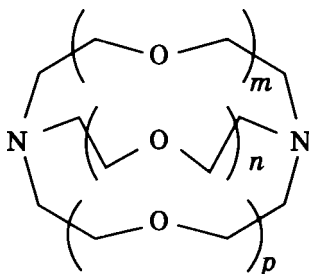
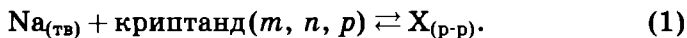
Условия, при которых химические реакции могут протекать самопроизвольно

Теплота	Энтропия	Реакция возможна при
выделяется, $\Delta H < 0$,	увеличивается, $\Delta S > 0$	любых температурах
выделяется, $\Delta H < 0$	уменьшается, $\Delta S < 0$	низких температурах, когда $ \Delta H > T \Delta S $
поглощается, $\Delta H > 0$	увеличивается, $\Delta S > 0$	высоких температурах, когда $T\Delta S > \Delta H$

$|\Delta H| > |T\Delta S|$. Все условия, при которых химические реакции могут протекать самопроизвольно, перечислены в таблице 3.1.

И теплота, и энтропия зависят от условий проведения реакции — температуры, давления, растворителя, концентрации раствора и т. д. Химическая термодинамика позволяет для любой химической реакции подобрать такие условия, которые будут ей благоприятствовать. Например, из таблицы видно, что эндотермические реакции могут протекать только при повышенных температурах.

Пример 6 (ВсОШ, 2011). Отрицательный ион натрия. Щелочные металлы могут проявлять отрицательную степень окисления в твёрдых веществах. Вот как это было установлено. Избыток натрия растворили в этиламине в присутствии макроциклического соединения — криптанда (m, n, p) и получили насыщенный раствор, находящийся в равновесии с металлом:



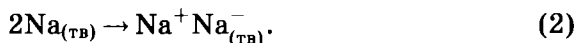
криптан (m, n, p) $m, n, p \geq 1$

При охлаждении раствора до -15°C из него выпали блестящие, ярко окрашенные золотистые кристаллы вещества X.

По данным рентгеноструктурного анализа это вещество имело ионную структуру, в которой крупные катионы образуют плотнейшую гексагональную упаковку, а анионы расположены в пустотах. По данным ЯМР ^1H , X содержит молекулы исходного криптанда в неизменном виде. При взаимодействии 1,545 г X с водой выделилось 82,0 мл H_2 (в пересчёте на н. у.).

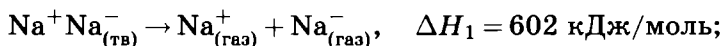
1. Установите формулы ионов, входящих в состав X, и найдите значения m, n, p для криптанда.

Оценим термодинамическую возможность образования отрицательного иона натрия. Для этого рассмотрим гипотетическую реакцию образования ионной аллотропной формы натрия:



2. Рассчитайте ΔH этой реакции по следующим термодинамическим данным.

Энергия кристаллической решётки $\text{Na}^+ \text{Na}^-$:



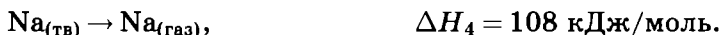
энергия ионизации натрия:



сродство натрия к электрону:

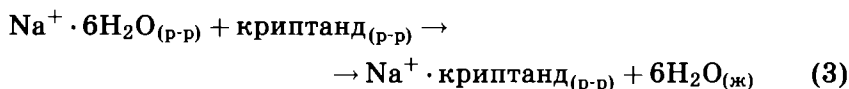


теплота испарения натрия:



Оцените с помощью полученного результата термодинамическую возможность реакции (2).

3. Для реакции комплексообразования



определите знаки термодинамических функций ΔH° , ΔS° , ΔG° . Объясните качественно, почему при участии криптанда реакция (1) является термодинамически выгодной.

4. Предскажите химические и физико-химические свойства вещества X (не менее двух).

Решение. 1. Формула криптанда — $\text{C}_{2x+6}\text{H}_{4x+12}\text{O}_x\text{N}_2$, где $x = m + n + p$. Вещество X — комплекс натрия с криптантом. Пусть криптант связывает a атомов натрия, тогда уравнение реакции комплекса X с водой имеет вид



$$\nu(\text{H}_2) = \frac{82,0}{22\,400} = 3,66 \cdot 10^{-3} \text{ моль};$$

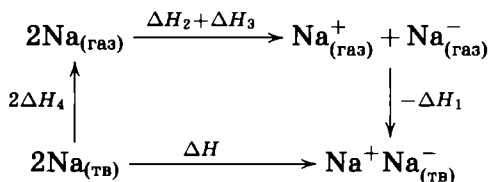
$$\nu(\text{X}) = \frac{3,66 \cdot 10^{-3}}{a/2}; \quad M(\text{X}) = 211a.$$

Минимальная молярная масса криптанда соответствует $m = n = p = 1$ и равна 272 г/моль. Поэтому минимальное значение $a = 2$, тогда из уравнения

$$2 \cdot 23 + (2x + 6) \cdot 12 + (4x + 12) + 16x + 28 = 211 \cdot 2$$

получаем $x = 6$. Наиболее вероятные значения: $m = n = p = 2$. Макроциклический лиганд криптанд (2, 2, 2) связывает катион натрия. Вещество X состоит из катиона $[(2, 2, 2) \cdot \text{Na}]^+$ и аниона Na^- .

2. Из термохимического цикла

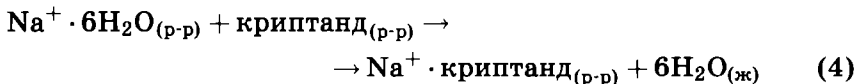


следует, что

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= 2\Delta H_4 + \Delta H_2 + \Delta H_3 - \Delta H_1 = \\
 &= 2 \cdot 108 + 496 + (-53) - 602 = 57 \text{ кДж/моль}.
 \end{aligned}$$

Изменение энтропии в твердофазной реакции невелико, поэтому энтропийный фактор в этой реакции большой роли не играет. Термодинамическая невыгодность реакции (2) объясняется большой положительной энтальпией реакции.

3. В реакции



разрываются довольно слабые связи иона Na^+ с гидратной оболочкой и образуются прочные донорно-акцепторные связи с шестью атомами О и двумя атомами N макроциклического лиганда. Следовательно, теплота выделяется, $\Delta H < 0$.

В результате реакции из двух частиц в растворе образуется семь, энтропия возрастает: $\Delta S > 0$;

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

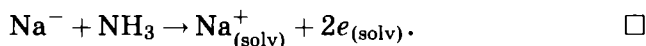
Оба фактора — и энтальпийный, и энтропийный — приводят к большому отрицательному значению ΔG : $\Delta G < 0$.

Связывание иона Na^+ макроциклическим лигандом термодинамически очень выгодно и стабилизирует ионную пару $[(2, 2, 2) \cdot \text{Na}]^+ \text{Na}^-$.

4. Ион Na^- должен быть очень сильным двухэлектронным восстановителем:



Аналогично щелочным металлам вещество X может растворяться в жидком аммиаке. Раствор может иметь синий цвет за счёт образования сольватированных электронов из Na^- :



Задачи для самостоятельного решения

Уровень 1

1. Составив уравнения реакций, определите, какой из перечисленных ниже процессов протекает с увеличением энтропии:

- а) горение железа;
- б) разложение перекиси водорода;
- в) гидрирование ацетилена;
- г) взаимодействие аммиака с хлороводородом.

О т в е т. б).

2. Составив уравнения реакций, определите, какой из перечисленных ниже процессов протекает с уменьшением энтропии:

- а) разложение карбоната кальция;
- б) растворение железа в разбавленной серной кислоте;
- в) термический крекинг октана;
- г) полимеризация этилена.

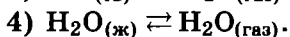
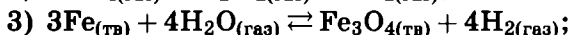
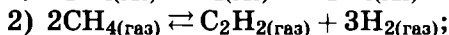
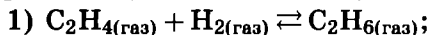
О т в е т. г).

3. Какая из реакций происходит с наибольшим увеличением энтропии:

- а) $\text{H}_{2(\text{газ})} + \text{Cl}_{2(\text{газ})} \rightarrow 2\text{HCl}_{(\text{газ})}$;
- б) $2\text{NO}_{(\text{газ})} \rightarrow \text{N}_{2(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})}$;
- в) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$;
- г) $2\text{CO}_{(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})} \rightarrow 2\text{CO}_{2(\text{газ})}$;
- д) $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} \rightarrow 2\text{H}_{2(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})}$;
- е) $2\text{Na}_{(\text{тв})} + \text{Cl}_{2(\text{газ})} \rightarrow 2\text{NaCl}_{(\text{тв})}$?

О т в е т. д).

4. В какой из перечисленных ниже реакций изменение энтропии: а) наибольшее; б) наименьшее? Кратко объясните.



О т в е т ы. а) 2; б) 1.

5. Для гидролиза АТФ при 37°C найдено, что

$$\Delta H = -4,8 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta G = -7,0 \text{ ккал/моль}.$$

Рассчитайте изменение энтропии в реакции гидролиза.

О т в е т. 7,1 кал/(моль · К).

6. В некоторой реакции $\Delta S > 0$ и $\Delta H < 0$. Какое одно утверждение правильно описывает эту реакцию? Объясните, почему остальные утверждения неверные.

а) При проведении реакции в изолированном сосуде температура реакционной смеси понижается.

б) При нагревании константа равновесия увеличивается.

в) Реакция является самопроизвольной при любой температуре.

г) Это реакция соединения.

О т в е т. в).

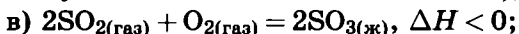
7. Найдите наиболее вероятное распределение 6 молекул по 3 ячейкам и рассчитайте термодинамическую вероятность этого распределения.

О т в е т ы. 2, 2, 2; $W = \frac{6!}{2!2!2!} = 90$.

8. Используя таблицу 3.1, определите, какие из перечисленных промышленно важных реакций возможны только при высоких, а какие — только при низких температурах:

а) $\text{CH}_{4(\text{газ})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})} = \text{CO}_{(\text{газ})} + 3\text{H}_{2(\text{газ})}$, $\Delta H > 0$ (так получают водород из природного газа);

б) $8\text{CO}_{(\text{газ})} + 17\text{H}_{2(\text{газ})} = \text{C}_8\text{H}_{18(\text{газ})} + 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$, $\Delta H < 0$ (это способ получения синтетического бензина);



г) $\text{C}_8\text{H}_{18(\text{газ})} = 3\text{C}_2\text{H}_{4(\text{газ})} + \text{C}_2\text{H}_6(\text{газ})$, $\Delta H > 0$ (этилен получают пиролизом нефти).

О т в е т ы. Только при высоких, — а, г;

только при низких — б, в.

Уровень 2

9. Образование карбоксигемоглобина из СО и гемоглобина при физиологических условиях — практически необратимый процесс. Определите знаки термодинамических функций ΔG , ΔH и ΔS для этого процесса. Какая температура способствует данной реакции — более высокая или более низкая?

Ответы. $\Delta G < 0$, $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$. Более низкая.

10. Реакция димеризации $2A_{(\text{газ})} \rightarrow A_{2(\text{газ})}$ протекает необратимо при комнатной температуре. Укажите знаки ΔG , ΔH , ΔS для этой реакции. Приведите пример такой реакции.

Ответ. —, —, —.

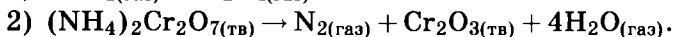
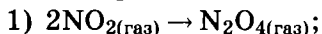
11. Реакция разложения $AB_{(\text{газ})} \rightarrow A_{(\text{газ})} + B_{(\text{газ})}$ протекает необратимо при определённой температуре. Укажите знаки ΔG , ΔH , ΔS для этой реакции. Приведите пример такой реакции.

Ответ. —, +, +.

12. Реакция обмена $A_{(\text{газ})} + B_{(\text{газ})} \rightarrow C_{(\text{газ})} + D_{(\text{газ})}$ протекает необратимо и с поглощением теплоты при определённой температуре. Укажите знаки ΔG , ΔH , ΔS для этой реакции. Приведите пример такой реакции.

Ответ. —, +, +.

13. Ниже приведены примеры двух самопроизвольных при определённых условиях реакций. Для каждой из этих реакций определите знаки ΔH , ΔS , ΔG при этих условиях.



Ответы. 1) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G < 0$;

2) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$.

14. В таблице приведены значения стандартного изменения энергии Гиббса для некоторой реакции при различных температурах. Полагая, что энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры, найдите их значения и определите, при какой температуре энергия Гиббса реагентов будет равна энергии Гиббса продуктов.

Температура, К	273	298
ΔG° , кДж/моль	60,2	47,7

Отв еты. $\Delta H^\circ = 196,7$ кДж/моль,
 $\Delta S^\circ = 500$ Дж/(моль · К), $T = 393,4$ К.

15. В таблице приведены данные о двух аллотропных модификациях SiO_2 при комнатной температуре. При какой температуре эти две фазы могут сосуществовать, т.е. их энергии Гиббса будут равны? Считайте, что энтальпия и энтропия не зависят от температуры.

	$\Delta_f H$, кДж/моль	S , Дж/(моль · К)
кварц	−910,7	41,84
кристобалит	−908,0	42,93

Отв ет. 2477 К.

16. Рассчитайте изменение энтропии при образовании 1 м³ воздуха из азота и кислорода (20 объёмных %) при температуре 25 °С и давлении 1 атм.

Отв ет. $\Delta S = 170$ Дж/К.

17. Можно ли, хотя бы теоретически, разделить воздух на водород и кислород без затраты энергии?

Отв ет. Нет.

18. Рассчитайте изменение энтропии при смешении 5 кг воды при 80 °С с 10 кг воды при 20 °С. Удельную теплоёмкость воды следует принять равной $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 4,184$ Дж/(г · К).

Отв ет. $\Delta S = 246,8$ Дж/К.

19. Рассчитайте изменение энтропии при добавлении 200 г льда, находящегося при температуре 0 °С, к 200 г воды (90 °С) в изолированном сосуде. Теплота плавления льда равна 6,0 кДж/моль.

Отв ет. $\Delta S = 37,1$ Дж/К.

20. Стандартная энтропия алмаза при 25 °С равна

$$S_{298}^\circ = 2,38 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль}).$$

При нагревании до 167 °С энтропия алмаза увеличивается вдвое. До какой температуры надо нагреть алмаз, чтобы его стандартная энтропия была в три раза больше, чем при 298 К? Теплоёмкость можно считать не зависящей от температуры.

Отв ет. $T = 649,7$ К.

21. Рассчитайте энтропию образования твёрдого XeF_4 из простых веществ, если известны следующие величины:

Вещество	$\text{Xe}_{(\text{газ})}$	$\text{F}_{2(\text{газ})}$	$\text{XeF}_{4(\text{газ})}$
S_{298}° , Дж/(моль · К)	169,7	202,8	324,0

Энтропия сублимации XeF_4 равна 105,6 Дж/(моль · К).

Ответ. –356,9 Дж/(моль · К).

22. Для реакции $2\text{SO}_{2(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})} = 2\text{SO}_{3(\text{газ})}$ рассчитайте изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при температуре 298 К. Какой фактор – энтальпийный или энтропийный – будет определять направление реакции при высокой температуре? Объясните. При какой температуре энергия Гиббса реакции будет равна 0?

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
$\text{SO}_{2(\text{газ})}$	–297	248
$\text{O}_{2(\text{газ})}$		205
$\text{SO}_{3(\text{газ})}$	–396	257

Ответы. $\Delta H_{298}^\circ = -198$ кДж/моль,

$\Delta S_{298}^\circ = -187$ Дж/(моль · К), $\Delta G_{298}^\circ = -142$ кДж/моль, энтропийный фактор, $T = 1059$ К.

23. Для реакции $2\text{NO}_{2(\text{газ})} = \text{N}_2\text{O}_{4(\text{газ})}$ рассчитайте изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при температуре 298 К. Какой фактор – энтальпийный или энтропийный – будет определять направление реакции при высокой температуре? При какой температуре энергия Гиббса реакции будет равна 0?

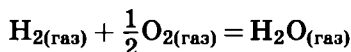
Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
$\text{NO}_{2(\text{газ})}$	33,1	240
$\text{N}_2\text{O}_{4(\text{газ})}$	9,1	304

Ответы. $\Delta H_{298}^\circ = -57,1$ кДж/моль,

$\Delta S_{298}^\circ = -176$ Дж/(моль · К), $\Delta G_{298}^\circ = -4,65$ кДж/моль, энтропийный фактор, $T = 324$ К.

Уровень 3

24. Пользуясь справочными данными, рассчитайте стандартное изменение энтропии в реакции



а) при 25 °С; б) при 300 °С.

О т в е т ы. а) $\Delta_r S_{298}^\circ = -44,4 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$;

б) $\Delta_r S_{573}^\circ = -51,2 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

25. Найдите стандартную энергию Гиббса образования $\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3)$ при температурах 298 и 400 К, если известны следующие данные:

$$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{NH}_3) = -46,2 \text{ кДж}/\text{моль}.$$

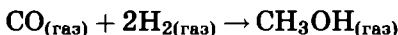
Вещество	N ₂	H ₂	NH ₃
$C_{p,298}$, Дж/(моль · К)	29,1	28,8	35,7
S_{298}° , Дж/(моль · К)	191,5	130,6	192,5

Считайте, что теплоёмкости в указанном интервале температур постоянны.

О т в е т ы. $\Delta_f G_{298}^\circ(\text{NH}_3) = -16,7 \text{ кДж}/\text{моль}$;

$\Delta_f G_{400}^\circ(\text{NH}_3) = -6,19 \text{ кДж}/\text{моль}$.

26. Найдите стандартную энергию Гиббса $\Delta_r G^\circ$ для реакции



при температурах 298 и 600 К.

Считайте, что теплоёмкости в указанном интервале температур постоянны. Возможна ли эта реакция при данных условиях?

О т в е т ы. $\Delta_r G_{298}^\circ = -24,8 \text{ кДж}/\text{моль}$;

$\Delta_r G_{600}^\circ = 46,4 \text{ кДж}/\text{моль}$.

27. Рассчитайте изменение внутренней энергии, энтальпии и энтропии при нагревании 200 г воды от 25 °С до нормальной температуры кипения и полном испарении жидкости (давление нормальное). Считайте, что молярная теплоёмкость воды не зависит от температуры и равна $C_p = 75,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Вещество	CO	H ₂	CH ₃ OH
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-110,5		-200,7
$C_{p,298}$, Дж/(моль · К)	29,1	28,8	43,9
S_{298}° , Дж/(моль · К)	197,7	130,7	239,8

Удельная теплота испарения воды при постоянном давлении равна 2260 Дж/г.

Ответы. $\Delta U = 480,3$ кДж, $\Delta H = 514,8$ кДж,
 $\Delta S = 1,4$ кДж/К.

28. Какую минимальную работу необходимо совершить, чтобы выделить 1 моль тяжёлой воды D₂O из природной воды при 298 К? Содержание дейтерия в природной смеси изотопов составляет 0,012 %. Запасы воды считайте неограниченными, наличием полутяжёлой воды HOD можно пренебречь.

Ответ. 47,2 кДж.

29. Пользуясь статистическим определением энтропии, оцените изменение энтропии в реакциях изотопного обмена в газовой фазе:

- а) $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$;
- б) $H_2 + DI \rightleftharpoons HD + HI$;
- в) $^{12}C^{16}O_2 + ^{12}C^{18}O_2 \rightleftharpoons 2^{12}C^{16}O^{18}O$;
- г) $CH_4 + D_2 \rightleftharpoons CH_3D + HD$.

Ответы. а) $R \ln 4$; б) $R \ln 2$; в) $R \ln 4$; г) $R \ln 8$.

30 (МХО, 2001, Индия). 3,00 моль газообразного CO₂ расширяются изотермически (в тепловом контакте с окружающей средой, имеющей температуру 15,0 °C) против постоянного внешнего давления 1,00 бар. Начальный и конечный объёмы газа равны 10,0 л и 30,0 л соответственно.

1. Выберите правильный ответ для изменения энтропии системы ($\Delta S_{\text{сис}}$) и окружающей среды ($\Delta S_{\text{окр}}$):

- а) $\Delta S_{\text{сис}} > 0$, $\Delta S_{\text{окр}} = 0$; в) $\Delta S_{\text{сис}} > 0$, $\Delta S_{\text{окр}} < 0$;
- б) $\Delta S_{\text{сис}} < 0$, $\Delta S_{\text{окр}} > 0$; г) $\Delta S_{\text{сис}} = 0$, $\Delta S_{\text{окр}} = 0$.

2. Рассчитайте изменение энтропии системы ($\Delta S_{\text{сис}}$), считая CO₂ идеальным газом.

3. Рассчитайте изменение энтропии окружающей среды ($\Delta S_{\text{окр}}$).

4. Рассчитайте изменение энтропии Вселенной (система плюс окружающая среда). Находится ли ваш ответ в согласии со вторым законом термодинамики?

Ответы. 1. в). 2. $\Delta S_{\text{сис}} = 27,4 \text{ Дж/К}$.

3. $\Delta S_{\text{окр}} = -6,94 \text{ Дж/К}$. 4. $\Delta S_{\text{всел}} = 20,5 \text{ Дж/К}$.

31 (МХО, 2001, Индия). Возьмём 28,5 г переохлаждённой (жидкой) воды при -12°C и 1,00 бар. Это метастабильное состояние внезапно переходит в лёд при этих же температуре и давлении. Считая метастабильное состояние равновесным, рассчитайте, сколько теплоты выделится при этом. Молярные теплоёмкости, которые можно считать постоянными, составляют

$$C_{P(\text{ж})} = 76,1 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}), \quad C_{P(\text{тв})} = 37,15 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Теплота плавления составляет $\Delta H_{\text{пл}} = 333,5 \text{ Дж/г}$.

Определите общее изменение энтропии Вселенной в результате этого процесса и покажите, что этот результат подтверждает второй закон термодинамики. Температуру окружающей среды примите равной -12°C .

Ответы. $\Delta H = -8765 \text{ Дж}$; $\Delta S_{\text{всел}} = 1,54 \text{ Дж/К}$.

32. Плотность арсенида индия InAs при комнатной температуре равна $5,67 \text{ г/см}^3$. Плотности индия и мышьяка равны соответственно $7,31$ и $5,73 \text{ г/см}^3$. Оцените, при каком наибольшем давлении реакция



может протекать самопроизвольно при комнатной температуре. Вещества считайте несжимаемыми; для таких веществ зависимость энергии Гиббса от давления линейная:

$$G(P) = G(P_0) + V(P - P_0).$$

Для оценки используйте следующие данные.

	$\text{InAs}_{(\text{тв})}$	$\text{In}_{(\text{тв})}$	$\text{As}_{(\text{тв})}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-58,6	0	0
S_{298}° , Дж/(моль · К)	75,7	57,8	35,1

Ответ. 114 кбар.

33. Пользуясь данными, приведёнными в таблице, оцените, при каком минимальном давлении (в атм) графит может превратиться в алмаз при температуре 500 К.

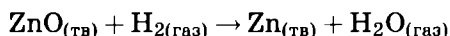
	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	S° , Дж/(моль · К)	ρ , кг/м ³
Графит		5,69	2250
Алмаз	1,828	2,36	3510

Подсказка. Мольная энергия Гиббса твёрдого вещества зависит от давления следующим образом:

$$G_m(P) = G_m(P^\circ) + V_m(P - P^\circ).$$

Ответ. 18 тыс. атм.

34 (МХО, 2021, Япония). Реакция



происходит при давлении водорода 1 бар и температуре 300 °С. При каком максимальном давлении паров воды реакция будет термодинамически разрешённой? При этой температуре $\Delta_f G^\circ(\text{ZnO}) = -290$ кДж/моль, $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -220$ кДж/моль.

Подсказка. Мольная энергия Гиббса идеального газа зависит от давления следующим образом:

$$G_m(P) = G_m(P^\circ) + RT \ln(P/P^\circ).$$

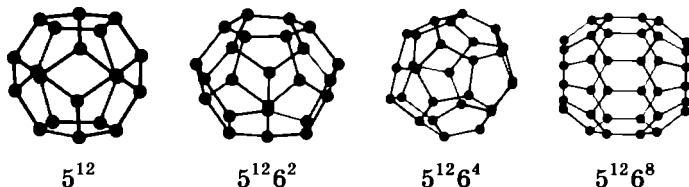
Зависимостью энергии Гиббса твёрдых веществ от давления можно пренебречь.

Ответ. $4,1 \cdot 10^{-7}$ бар.

35 (ВсОШ, 2014). Соединения водорода с водой. Газовые гидраты — кристаллические вещества, в которых молекулы газа находятся внутри кластеров, образованных молекулами воды. Молекулы в них удерживаются ван-дер-ваальсовыми связями. Не так давно газовые гидраты предложили использовать для хранения молекулярного водорода.

1. Один из гидратов содержит 3,77 % молекулярного водорода по массе. Элементарная ячейка кристалла включает 136 молекул H_2O . Сколько молекул водорода содержится в элементарной ячейке?

В формировании гидратов принимают участие кластеры, состоящие из молекул воды (изображены шариками) и имеющие форму многогранников:

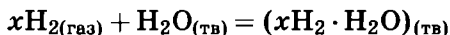


Верхние индексы после цифр 5 и 6 указывают число пяти- и шестиугольных граней в многограннике. Первые два кластера могут вместить две молекулы H_2 , третий — 4, последний — 6 молекул.

2. В каком из гидратов массовая доля молекулярного водорода наибольшая? Чему равна эта массовая доля?

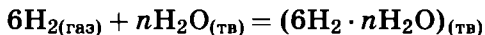
Гидраты водорода образуются при действии водорода на охлаждённый лёд при высоких давлениях. При обычных условиях они термодинамически неустойчивы.

3. Определите знаки термодинамических функций ΔH , ΔS , ΔG для реакции



при обычных температуре и давлении.

Для реакции



стандартное изменение энергии Гиббса составляет

$$\Delta G^\circ = 100 \text{ кДж/моль}$$

при температуре 250 К.

4. Считая, что энергия Гиббса твёрдых веществ практически не зависит от давления, определите, при каком минимальном давлении ($T = 250 \text{ К}$) эта реакция станет термодинамически выгодной.

5. Гидраты предполагается использовать в качестве резервуаров топлива. При сжигании водорода, полученного из 1 кг гидрата состава $x\text{H}_2 \cdot 136\text{H}_2\text{O}$, выделилось столько же теплоты, сколько при сжигании метана из 1 кг гидрата состава $8\text{CH}_4 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$. Чему равен x ? Ответ округлите до ближайшего целого числа.

Справочные данные.

Стандартное давление: $P^\circ = 1 \text{ бар} = 100 \text{ кПа}$;

зависимость энергии Гиббса одного моля газа от давления:

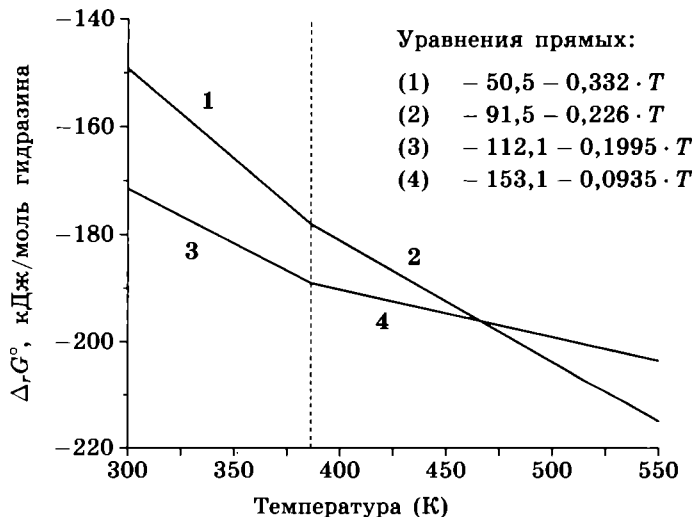
$$G(P) = G(P^\circ) + RT \ln(P/P^\circ);$$

теплоты сгорания H_2 и CH_4 : 286 кДж/моль, 802 кДж/моль соответственно.

Отв еты. 1. 48 молекул H_2 . 2. В кластере $5^{12}6^8$, 1,82 % H_2 .

3. $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, $\Delta G > 0$. 4. 3000 бар. 5. $x = 60$.

36 («Сириус», 2023). Разложение гидразина и родственные процессы. Гидразин N_2H_4 — перспективный, хотя и очень ядовитый источник энергии и водорода. Это эндотермическое соединение, которое при нагревании в присутствии катализаторов разлагается на более устойчивые газообразные вещества. Есть два основных канала разложения, на графике для каждого из них приведена зависимость стандартной энергии Гиббса от температуры.



1. Напишите уравнения процессов, соответствующих прямым 1–4. Известно, что среди продуктов только одно сложное вещество.

2. Объясните, почему у обеих зависимостей $\Delta_r G^\circ(T)$:

а) имеется излом;

б) после излома наклон прямой уменьшается.

3. Найдите температуру кипения, энтальпию и энтропию испарения гидразина.

4. Рассчитайте энтальпию и энтропию образования аммиака. При какой температуре константа равновесия образования аммиака равна: а) 10^3 ; б) 10^{-3} ?

5. При разложении гидразина на металлическом катализаторе, нанесённом на высокопористый оксид алюминия, образовалась газовая смесь, имеющая плотность 0,136 г/л при 800 °С и 1 атм. Сколько процентов гидразина разложилось по каждому пути?

О т в е т ы. 2. Фазовый переход. 3. $T_{\text{кип}} = 387 \text{ К}$,

$\Delta_{\text{исп}} H^\circ = 41 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_{\text{исп}} S^\circ = 106 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$.

4. $\Delta_f H^\circ = -46,2 \text{ кДж/моль}$, $\Delta_f S^\circ = -99,35 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$;

а) 295 К; б) 1102 К. 5. 75 % и 25 %.

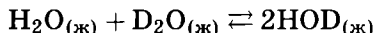
37* (МХО, 2023, сборы). Изотопный эффект.

1. Газообразное вещество состоит из молекул, содержащих несколько структурно эквивалентных атомов водорода. Один из атомов Н замещают на D. Как при этом изменятся физико-химические свойства вещества? Заполните таблицу — поставьте галочки в нужных местах.

Свойство	Увели- чится	Умень- шится	Может как увеличиться, так и уменьшиться	Не изменится
Массовая доля водорода				
Мольная доля водорода				
Средняя скорость молекул				
Поверхность потенциальной энергии ядер				
Энергия молекулы при 0 К				
Энергия связи Э—Н/D				
Коэффициент диффузии в газовой фазе				
Энтропия вещества				
Энтальпия реакции горения вещества				

2. Какой из изотопологов метана $\text{CH}_{4-x}\text{D}_x$ обладает наибольшей энтропией? Оцените разность стандартных мольных энтропий $S^\circ(\text{CH}_{4-x}\text{D}_x) - S^\circ(\text{CH}_4)$ для этого изотополога.

3. Для реакции изотопного обмена



константа равновесия равна $K_C(298) = 3,86$. Рассчитайте стандартное изменение энтропии, энтальпии и энергии Гиббса для этой реакции при 298 К.

Отв е т ы. 2. CH_2D_2 , $R \ln 6$.

3. $\Delta_r S_{298}^\circ = R \ln 4$, $\Delta_r H_{298}^\circ = 81$ Дж/моль,

$\Delta_r G_{298}^\circ = -3350$ Дж/моль.

§ 3. Фазовое равновесие и фазовые переходы

Вещества, образующие термодинамическую систему, могут находиться в различных агрегатных состояниях — твёрдом, жидком и газообразном. Система, между частями которой нет поверхностей раздела, называется *гомогенной* (т. е. однородной). Если части системы разграничены поверхностями раздела, на которых происходит скачкообразное изменение свойств, то систему относят к *гетерогенным*. Любая гетерогенная система состоит из нескольких фаз. *Фаза* — гомогенная часть гетерогенной системы, ограниченная поверхностью раздела.

Области изменения термодинамических параметров, при которых устойчивы те или иные фазы, изображают на фазовых диаграммах. Для индивидуальных веществ диаграммы обычно строят в координатах (T, P) . Линии на таких диаграммах соответствуют одновременному существованию двух фаз, а точки, в которых линии пересекаются, — трёх фаз (рис. 3.5). Например, кривая «жидкость—газ» описывает зависимость температуры кипения от давления. Эта кривая заканчивается так называемой «критической точкой», за которой жидкое и газообразное состояния вещества теряют своё различие.

Независимые термодинамические переменные, которые можно изменять, не меняя число фаз, называют степенями свободы. Для индивидуального вещества число степеней сво-

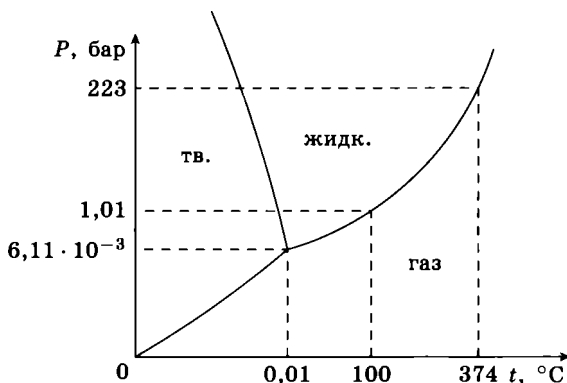


Рис. 3.5. Фазовая диаграмма воды

боды (C) связано с числом фаз (Φ) правилом фаз Гиббса:

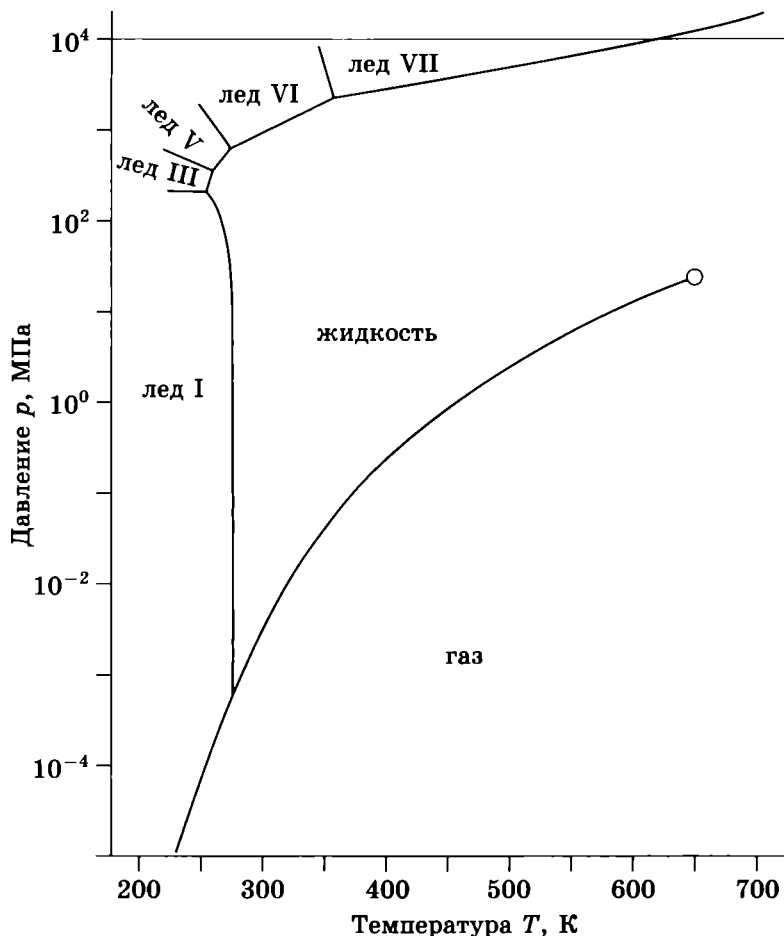
$$C = 3 - \Phi.$$

В самом деле, для одной фазы ($\Phi = 1$) можно независимо изменять температуру и давление без фазового перехода, поэтому $C = 2$. Это соответствует двумерной области на фазовой диаграмме. Если в равновесии находятся две фазы, то можно независимо изменять либо температуру, либо давление, т. е. $C = 1$. Одномерные объекты — это кривые на фазовых диаграммах. Наконец, для трёх фаз число степеней свободы равно 0. Нульмерный объект — это точка. Координаты тройной точки для каждого вещества фиксированы, их изменить нельзя.

Пример 1 (ВсОШ, 2009). Фазовые состояния воды. На рисунке изображена фазовая диаграмма воды, описывающая равновесные состояния воды в широком интервале температур и давлений. Масштаб по оси ординат логарифмический.

Используя диаграмму состояния, ответьте на следующие вопросы.

1. Как влияет увеличение давления на температуру кипения воды, температуру плавления обычного льда I, температуру плавления льда VII? Объясните ответ с помощью принципа Ле Шателье.



2. Опишите, что будет происходить с водяным паром, если увеличивать давление от 10 Па до 10 ГПа при температуре:

а) 230 К; б) 400 К; в) 700 К.

3. Кривая плавления обычного льда описывается уравнением

$$P(T) = 395,2 \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{273,16}\right)^9\right) \text{ МПа,}$$

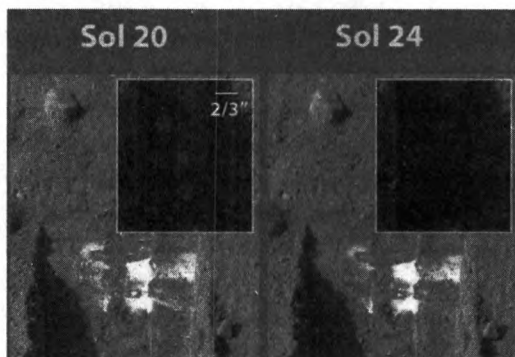
которое справедливо вплоть до давления 200 МПа. Рассчитайте минимальную температуру, при которой жидкая вода всё ещё представляет собой устойчивую фазу.

В 2008 году космический зонд «Феникс» нашёл лёд на поверхности Марса.

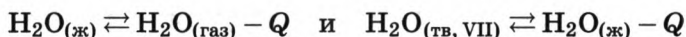
Ночью на поверхности Марса температура составляет -40°C , днём поверхность может прогреваться до $+10^{\circ}\text{C}$. Атмосферное давление составляет 400 Па.

4. Является ли лёд равновесным состоянием воды на Марсе днём и ночью?

5. Сравните две фотографии, сделанные с разницей в 4 дня, и объясните наблюдаемые отличия.

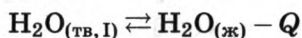


Решение. 1. При увеличении давления температура кипения воды растёт, температура плавления льда I уменьшается, а льда VII — увеличивается. Это происходит потому, что реакции



происходят с увеличением объёма и поглощением теплоты; при увеличении давления равновесие смещается влево, и для его восстановления надо повышать температуру.

Реакция



происходит с уменьшением объёма и поглощением теплоты; при увеличении давления равновесие смещается вправо, и для его восстановления надо понижать температуру.

2. а) При температуре 230 К:



б) При температуре 400 К: газ \rightarrow жидкость \rightarrow лёд VII.

в) При температуре 700 К: только газ, никаких фазовых переходов не происходит.

3. Заметим, что $P(T)$ — убывающая функция температуры, поэтому наименьшая температура будет при наибольшем давлении. Решим уравнение:

$$395,2 \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{273,16}\right)^9\right) = 200, \quad \left(\frac{T}{273,16}\right)^9 = 0,506, \\ T = 253,25 \text{ К} = -19,9^\circ\text{С}.$$

4. Судя по диаграмме состояния, ночью на поверхности Марса равновесное состояние воды — лёд, днём — газ (так как давление 400 Па ниже давления тройной точки).

5. Сравнение двух фотографий показывает, что количество льда за 4 дня немного уменьшилось — произошла его сублимация при нагревании дневными лучами Солнца. \square

Ответ. 3. $-19,9^\circ\text{С}$.

Для количественного описания кривых на фазовых диаграммах используют термодинамические условия равновесия фаз.

Две фазы (1 и 2) могут находиться в равновесии, если одновременно выполняются следующие условия:

$$\begin{aligned} T_1 &= T_2 && \text{(тепловое равновесие);} \\ P_1 &= P_2 && \text{(механическое равновесие);} \\ G_1 &= G_2 && \text{(химическое равновесие).} \end{aligned}$$

При равновесии между фазами переход из одной фазы в другую обратим. Зависимость температуры любого фазового перехода от давления описывается *уравнением Клапейрона*:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{T \Delta V_{\text{ф.п.}}},$$

где $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ — мольная энтальпия равновесного фазового перехода (плавление, испарение, возгонка, переход между модификациями), $\Delta V_{\text{ф.п.}}$ — разность мольных объёмов фаз, находящихся в равновесии.

Пример 2. Рассчитайте изменение давления, необходимое для изменения температуры плавления льда на 1°С . При 0°С энтальпия плавления льда равна 333,5 Дж/г, удельные объё-

мы жидкой воды и льда составляют

$$V_{\text{ж}} = 1,0002 \text{ см}^3/\text{г} \quad \text{и} \quad V_{\text{тв}} = 1,0908 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Решение. Изменение объёма при плавлении льда равно

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

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T \Delta V_{\text{пл}}} = \frac{333,5}{273,15 \cdot (-9,06 \cdot 10^{-8})} = \\ &= -1,348 \cdot 10^7 \text{ Па/К} = -133 \text{ атм/К}. \end{aligned}$$

Таким образом, при повышении давления на 133 атм температура плавления льда изменяется на 1 °С. Знак «минус» показывает, что при повышении давления температура плавления уменьшается. \square

Ответ. $\Delta P = 133 \text{ атм}$.

Если одна из фаз — газ, то уравнение Клапейрона можно упростить, считая, что объёмом жидкости или твёрдого тела можно пренебречь по сравнению с объёмом газа и что газ идеальный. Подставляя

$$\Delta V_{\text{ф.п.}} = V_{\text{газ}} = \frac{RT}{P},$$

после небольших преобразований получаем *уравнение Клаузиуса—Клапейрона*:

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT^2}.$$

Его можно проинтегрировать в предположении, что $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ не зависит от температуры:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{RT} + C,$$

где C — константа интегрирования. Следовательно, зависимость $\ln P$ от $\frac{1}{T}$ должна быть линейной, а наклон прямой равен $-\frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R}$. Если записать это уравнение при двух температурах, то можно исключить константу интегрирования:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Это выражение позволяет рассчитать энтальпию испарения или возгонки исходя из значений давления пара при двух разных температурах.

Мольные энтальпии возгонки, плавления и испарения при данной температуре связаны соотношением, которое следует из закона Гесса (переход $t \rightarrow g$ можно представить как сумму двух переходов, $t \rightarrow ж$ и $ж \rightarrow g$):

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

Энтальпию испарения жидкости можно приближённо оценить по правилу Трутона, согласно которому мольная энтропия испарения в нормальной точке кипения (при 1 атм) приблизительно постоянна:

$$\Delta S_{\text{исп}} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{T_{\text{кип}}} = 88 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Правило хорошо выполняется для неполярных жидкостей.

Пример 3. Температура кипения бензола при давлении 1 атм равна $80,1^\circ\text{C}$. Оцените давление пара бензола при 25°C .

Решение. Давление пара бензола при $T_1 = 353,3 \text{ К}$ равно $P_1 = 1 \text{ атм}$. По правилу Трутона

$$\Delta H_{\text{исп}} = 88 \cdot 353,3 \approx 31,1 \text{ кДж/моль}.$$

Подставив эти данные в уравнение Клаузиуса–Клапейрона, получим

$$\ln \frac{P_2}{1} = \frac{31\,100}{8,314} \left(\frac{1}{353,3} - \frac{1}{298,2} \right),$$

следовательно, $P_2 = 0,141 \text{ атм}$. □

Ответ. 0,141 атм.

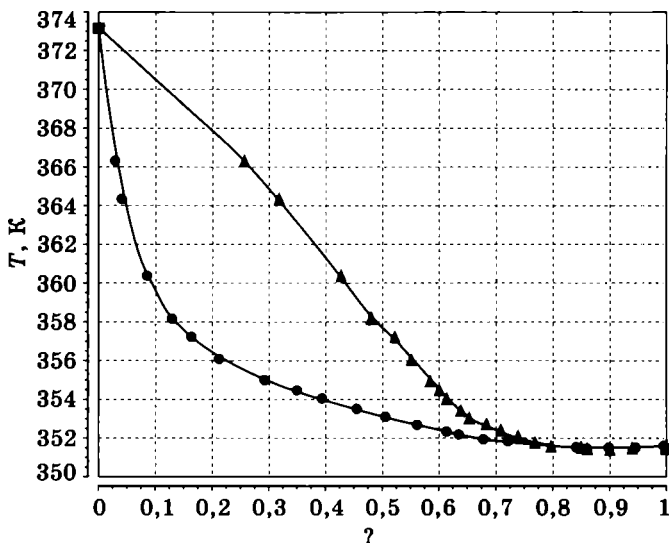
Следующие два примера связаны с фазовыми переходами в двухкомпонентной системе.

Пример 4 (ВсОШ, 2012). Свойства широко известного раствора. Д. И. Менделеев подробно изучал свойства растворов этанола, в частности зависимость плотности от состава. Один из таких растворов имел плотность $0,943 \text{ г/см}^3$ и содержал 34,5 % этанола по массе.

1. Рассчитайте объёмную и мольную долю этанола в этом растворе.

2. На сколько процентов уменьшается объём при приготовлении такого раствора из чистых компонентов?

На рисунке приведены графики зависимости температуры кипения растворов этанола в воде от состава жидкой и газовой фазы при давлении 1 атм. Указанный выше раствор закипает при 84 °С.

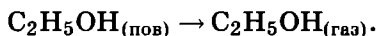


3. а) Какая величина и для какого вещества отложена по оси абсцисс на этом графике?

б) Какая кривая (верхняя или нижняя) соответствует составу жидкости, а какая — составу равновесного с ней газа? Объясните.

4. Как будет меняться температура раствора при продолжительном кипении? Кратко мотивируйте ответ.

Приведённый выше график описывает равновесную систему. Однако если раствор этанола в воде находится в открытом сосуде, он будет испаряться необратимо даже при комнатной температуре. Испарение происходит с поверхности раствора, и его можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию:

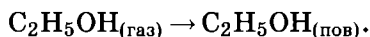


Скорость гетерогенной реакции пропорциональна доле поверхности, занятой молекулами вещества; коэффициент пропорциональности (константа скорости) при комнатной температуре (25 °С) равен $1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/(м² · с). Молекула этанола

занимает на поверхности раствора в два раза большую площадь, чем молекула воды.

5. Сколько молекул этанола испаряется с одного квадратного миллиметра поверхности описанного выше раствора за одну секунду?

6. При наличии паров этанола над раствором начинается обратный процесс — конденсация из объёма на поверхность раствора:



Константа скорости этого процесса при 25°C равна $6,2 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Если воздух насыщен этанолом, скорость испарения равна скорости конденсации. Рассчитайте равновесную концентрацию этанола в воздухе (моль/л) и давление насыщенных паров этанола (кПа) над раствором.

Дополнительная информация:

при 25°C плотность этанола равна $0,789 \text{ г/см}^3$, плотность воды равна $0,997 \text{ г/см}^3$.

Решение. 1. Любая доля не зависит от количества раствора — поэтому для расчёта можно взять раствор любой удобной массы или любого объёма. Примем массу раствора равной 100 г, тогда раствор содержит 34,5 г этанола и 65,5 г воды.

Объёмная доля этанола составляет

$$\varphi(\text{эт.}) = \frac{V(\text{эт.})}{V(\text{эт.}) + V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{34,5}{0,789}}{\frac{34,5}{0,789} + \frac{65,5}{0,997}} = 0,400 = 40,0 \, \%.$$

Мольная доля этанола составляет

$$\chi(\text{эт.}) = \frac{\nu(\text{эт.})}{\nu(\text{эт.}) + \nu(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{34,5}{46,0}}{\frac{34,5}{46,0} + \frac{65,5}{18,0}} = 0,171 = 17,1 \, \%.$$

2. Раствор массой 100 г имеет объём $\frac{100}{0,943} = 106,0 \text{ см}^3$.

Для его приготовления надо взять чистые вещества общим объёмом

$$V(\text{эт.}) + V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{34,5}{0,789} + \frac{65,5}{0,997} = 109,4 \text{ см}^3.$$

Отношение объёма раствора к суммарному объёму чистых веществ равно

$$\frac{106,0}{109,4} = 0,969 = 96,9 \, \%$$

Приготовление раствора приводит к уменьшению объёма на 3,1 %.

3. а) Сравнивая температуры кипения при $x = 0$ и $x = 1$, приходим к выводу, что ось абсцисс характеризует содержание этанола, так как его температура кипения ниже, чем у воды. Температуре 84 °С, или 357 К, на графике соответствуют два значения координаты на оси абсцисс — 0,17 и 0,52. Очевидно, что первое значение равно мольной доле этанола в жидком растворе.

б) Нижняя кривая соответствует составу жидкой фазы, а верхняя — газовой фазы.

4. При кипении раствора этанол, как более летучая жидкость, будет быстрее переходить в газовую фазу, поэтому содержание этанола в жидкости будет уменьшаться, и согласно нижней кривой температура кипения будет постепенно увеличиваться. В этом одно из отличий смесей от чистых веществ, которые кипят при постоянной температуре.

5. Будем считать, что мольная доля этанола на поверхности такая же, как и в объёме, т.е. 17,1 %. Найдём долю площади поверхности, приходящуюся на этанол. Пусть площадь, занимаемая молекулой воды, равна s , тогда площадь молекулы этанола равна $2s$. Поверхностная доля этанола составляет

$$\Theta = \frac{S(\text{эт.})}{S(\text{эт.}) + S(\text{H}_2\text{O})} = \frac{17,1 \cdot 2s}{17,1 \cdot 2s + 82,9s} = 0,292.$$

Скорость испарения этанола составляет

$$\begin{aligned} r &= k_{\text{исп}} \Theta = 1,7 \cdot 10^{-3} \cdot 0,292 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}) = \\ &= 3,0 \cdot 10^{20} \text{ молекул}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}). \end{aligned}$$

В одном квадратном метре 10^6 квадратных миллиметров. Таким образом, за одну секунду с каждого квадратного миллиметра поверхности будет испаряться $3,0 \cdot 10^{14}$ молекул этанола.

6. Конденсация — реакция первого порядка, её скорость пропорциональна объёмной концентрации и равна скорости

испарения:

$$\begin{aligned}
 r &= k_{\text{конд}}[\text{эт.}] = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}), \\
 [\text{эт.}] &= \frac{r}{k_{\text{конд}}} = \frac{5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}}{6,2 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}} = 0,81 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} = \\
 &= 8,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}, \\
 P_{\text{эт.}} &= [\text{эт.}] \cdot RT = 8,1 \cdot 10^{-4} \cdot 8,314 \cdot 298 = 2,0 \text{ кПа}. \quad \square
 \end{aligned}$$

О т в е т ы. 1. Объёмная доля 40,0 %; мольная доля 17,1 %; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

2. На 3,1 %.

3. а) Мольная доля этанола в жидком растворе; б) нижняя кривая соответствует составу жидкой фазы, а верхняя — газовой фазы.

4. Увеличивается.

5. $3,0 \cdot 10^{14}$ молекул/ $(\text{мм}^2 \cdot \text{с})$.

6. $[\text{эт.}] = 8,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/\text{л}$, $P_{\text{эт.}} = 2,0 \text{ кПа}$.

Задачи для самостоятельного решения

Уровень 1

1. Металлический висмут плавится с уменьшением объёма и поглощением теплоты. При температуре плавления процесс обратим: $\text{Vi}_{(\text{тв})} \rightleftharpoons \text{Vi}_{(\text{ж})} - Q$.

Используя принцип Ле Шателье, определите, как изменятся температура плавления висмута с увеличением давления.

О т в е т. Уменьшается.

Уровень 2

2. Каким должно быть внешнее давление, чтобы вода кипела при 25°C ? Считайте, что энтальпия испарения воды не зависит от температуры и равна $40,6 \text{ кДж}/\text{моль}$.

О т в е т. $P = 28 \text{ Торр}$.

3. Энтальпия испарения пропана равна $17 \text{ кДж}/\text{моль}$. Температура кипения при давлении 1 атм равна -42°C . Рассчитайте, какое давление необходимо приложить, чтобы перевести пропан в жидкое состояние при 25°C .

О т в е т. 7,3 атм.

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

Отв. $65,4^{\circ}\text{C}$.

5. Давление пара трихлорида фосфора равно 100 мм рт. ст. при $21,0^{\circ}\text{C}$, а нормальная точка кипения равна $74,2^{\circ}\text{C}$. Чему равна энтальпия испарения?

Отв. $32,35$ кДж/моль.

6. Температура кипения диметилформамида равна 76°C при давлении 39 мм рт. ст. и 153°C при давлении 1 атм. Определите энтальпию испарения диметилформамида.

Отв. $47,7$ кДж/моль.

7. Рассчитайте давление, при котором температура кипения воды в $^{\circ}\text{C}$ равна давлению насыщенных паров в мм рт. ст. Считайте, что энтальпия испарения воды равна 42 кДж/моль и не зависит от температуры.

Отв. 11°C и $24,5^{\circ}\text{C}$.

8. Плотности жидкой и твёрдой ртути при температуре плавления ($-38,87^{\circ}\text{C}$) равны $13,690$ и $14,193$ г/см³ соответственно. Энтальпия плавления ртути равна $2,33$ кал/г. Определите температуру плавления ртути при давлении 3000 атм.

Отв. $T_{\text{пл}} = -19,344^{\circ}\text{C}$.

9. Давление пара (Торр) жидкого бензола C_6H_6 между 10°C и 80°C описывается уравнением $\lg P = 7,960 - \frac{1780}{T}$. Рассчитайте энтальпию испарения и нормальную точку кипения бензола.

Отв. $\Delta H_{\text{исп}} = 34,1$ кДж/моль; $T_{\text{кип}} = 350,4$ К.

10. Давление насыщенного пара над жидким аммиаком равно 0,06 атм при $-77,75^{\circ}\text{C}$ и 111,3 атм при $132,4^{\circ}\text{C}$. Рассчитайте энтальпию испарения и определите, до какого давления надо сжать газообразный аммиак, чтобы он стал жидким при комнатной температуре (298 К).

Отв. $23,6$ кДж/моль; 8,94 атм.

Уровень 3

11 (МХО, 2001, Индия). Вода — самое распространённое вещество в окружающей среде — прекрасная система для демонстрации многих понятий термодинамики. Она может су-

ществовать в трёх фазах: твёрдой (лёд), жидкой и газообразной. [При высоких давлениях существует несколько различных модификаций льда, но это выходит за рамки задачи.]

Используя рисунок 3.5 (с. 286), ответьте на следующие вопросы.

1. При каких температуре и давлении все три фазы воды находятся в равновесии?

2. По диаграмме определите, как влияет понижение давления на температуру кипения воды и температуру плавления льда.

3. Кривая равновесия «жидкость — пар» заканчивается в точке $P_c = 223$ бар и $T_c = 374$ °С. Что означает эта точка?

4. Какая фаза воды устойчива при $T = 300$ К, $P = 12,0$ бар; $T = 270$ К, $P = 1,00$ бар?

5. Ниже какого давления лёд при изобарном нагревании будет сублимироваться в пар?

6. При некоторых температуре и давлении на кривой «жидкость — пар» молярные объёмы воды в двух фазах составляют

$$V_{\text{ж}} = 3,15 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3, \quad V_{\text{г}} = 15,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3.$$

Рассчитайте объёмные доли воды жидкости и пара в сосуде объёмом 0,100 л, содержащем 1,00 моль воды.

7. В автоклавах, используемых в медицине для стерилизации, вода должна кипеть при температуре 120 °С, для того чтобы убить большую часть бактерий. Оцените необходимое для этого давление. Молярная энтальпия испарения воды равна 40,66 кДж/моль в нормальной точке кипения. Укажите, какие допущения вы использовали при оценке.

8. Молярная энтальпия плавления воды в нормальной точке замерзания (273,15 К) равна 6008 Дж/моль. Оцените давление, при котором вода и лёд находятся в равновесии при температуре –0,200 °С. Плотность льда равна 917 кг/м³, плотность воды равна 1000 кг/м³. Укажите, какие допущения вы использовали при оценке.

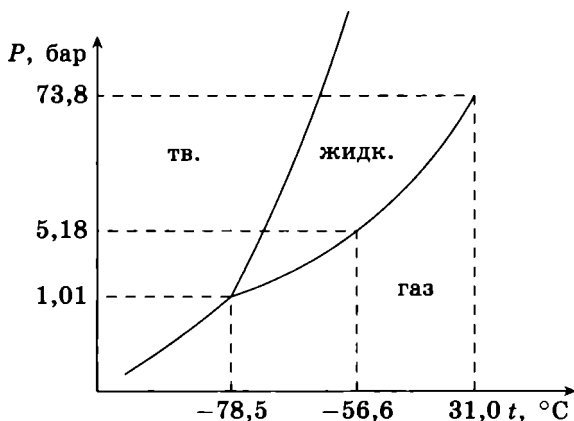
Ответы. 1. $T_{\text{тр}} = 273,16$ К = 0,01 °С, $P_{\text{тр}} = 6,11 \cdot 10^{-3}$ бар.

2. $T_{\text{кип}}$ уменьшается, $T_{\text{пл}}$ немного растёт.

4. Жидкая; твёрдая.

5. Ниже $P_{\text{тр}}$.
6. 14 % жидкости, 86 % пара.
7. $P = 2,01$ бар.
8. $P = 28,0$ бар.

12 (МХО, 2001, Индия). Ниже приведена схематическая (без соблюдения масштаба) фазовая диаграмма «давление—температура» для CO_2 .



1. $\text{CO}_{2(\text{газ})}$, находившийся при начальном давлении 4,0 бара и температуре $10,0^{\circ}\text{C}$, охлаждается при постоянном давлении. В этом процессе:

- а) он переходит сначала в жидкую фазу, а затем в твёрдую;
- б) он переходит сразу в твёрдую фазу, минуя жидкую.

Выберите правильный ответ.

2. При тех же исходных давлении и температуре CO_2 начинают сжимать изотермически. В этом процессе:

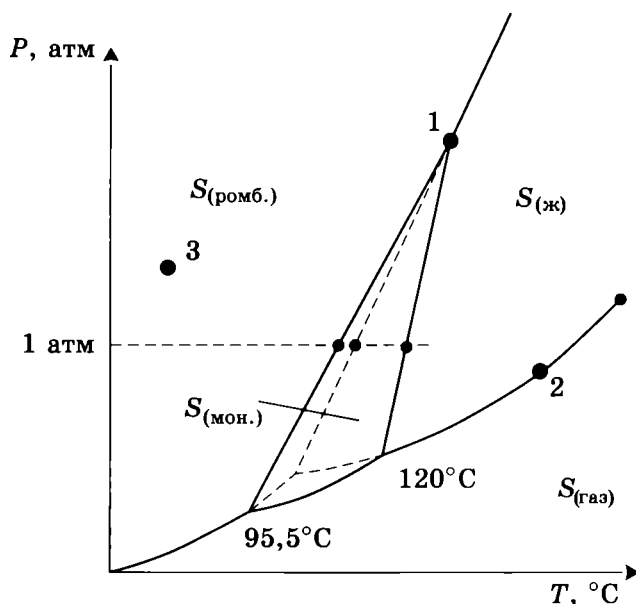
- а) он сначала переходит в жидкую фазу, а затем в твёрдую фазу;
- б) он сразу переходит в твёрдую фазу, минуя жидкую фазу.

Выберите правильный ответ.

3. Из данных, приведённых в фазовой диаграмме, рассчитайте молярное изменение энтальпии для процесса сублимации CO_2 .

Ответы. 1. б). 2. а). 3. $\Delta H_{\text{субл}} = 26,1$ кДж/моль.

13. Фазовая диаграмма серы имеет следующий вид.



Используя эту фазовую диаграмму, ответьте на следующие вопросы.

1. Какая фаза является стабильной при 25°C и 1 атм?
2. Сколько равновесных фаз имеется в системе в точках 1, 2 и 3?
3. Плотность какой модификации серы выше — ромбической или моноклинной?
4. К чему приведёт нагревание серы при 1 атм от 100 до 450°C ?
14. Некоторое вещество может существовать в двух твёрдых модификациях — Q и R, а также в жидком и газообразном состояниях. Для этого вещества известны три тройные точки.

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление, атм	Фазы в равновесии
10	1,0	Q, R, газ
80	10,0	R, жидкость, газ
50	1000,0	Q, R, жидкость

1. Изобразите схематично фазовую диаграмму этого вещества в координатах $\lg P - T$. Для каждой области укажите, какая из фаз ей соответствует.

2. Определите, какая из фаз обладает большей плотностью при 50°C и 100 атм: а) Q или R; б) R или жидкость.

Ответы. 2. а) Q; б) жидкость.

15. Давление пара над твёрдым Cl_2 равно 352 Па при -112°C и 35 Па при $-126,5^\circ\text{C}$, а давление пара над жидким Cl_2 равно 1590 Па при -100°C и 7830 Па при -80°C . Определите координаты тройной точки и энтальпию плавления хлора в ней.

Ответы. $T_{\text{тр}} = 170,2 \text{ К}$; $P_{\text{тр}} = 1217 \text{ Па}$,

$\Delta_{\text{пл}}H = 9,11 \text{ кДж/моль}$.

16 (МХО, 2008, Венгрия). Рассмотрим следующие процессы:



Процесс (2) происходит самопроизвольно при температуре ниже 5°C . Определите знаки термодинамических молярных величин для этих реакций при 4°C . В каждой строчке поставьте «-», «0» или «+».

	Знак
$\Delta G_{\text{м}}(1)$	
$\Delta G_{\text{м}}(2)$	
$\Delta H_{\text{м}}(1)$	
$\Delta H_{\text{м}}(2)$	
$\Delta S_{\text{м}}(1)$	
$\Delta S_{\text{м}}(2)$	
$\Delta S_{\text{м}}(2) - \Delta S_{\text{м}}(1)$	
$\Delta H_{\text{м}}(2) - \Delta H_{\text{м}}(1)$	

Ответ. +, -, -, -, -, -, -, -.

17 (МХО, 2013, Москва). Над чистыми кристаллогидратами всегда существует давление пара, вызванное частичным

испарением воды, например,



Используя уравнение Клаузиуса—Клапейрона, рассчитайте, при какой температуре давление пара над медным купоросом составит 35 % от давления насыщенного пара воды при той же температуре. Используйте следующие данные.

Формула	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	$P_{\text{насыщ}}$, Па (при 298 К)
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$	–2277,4	1047
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{тв})}$	–1688,7	576
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	–285,83	3200
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$	–241,83	

Отв. 304 К, или 31 °С.

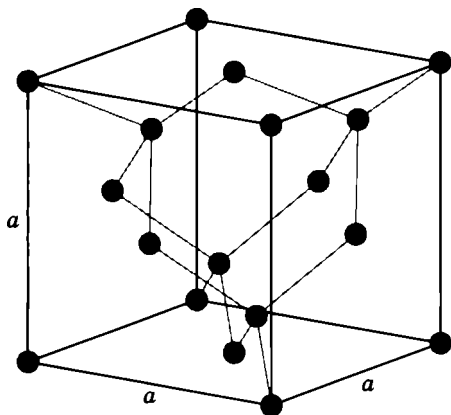
18. «Оловянная чума». Термодинамически устойчивой формой олова при температуре 298 К и обычном давлении является белое олово, которое имеет свойства типичного металла и может быть использовано как строительный материал. При низких температурах термодинамически устойчивым становится серое олово. Из-за того, что серое олово намного более хрупкое, чем белое, изделия из олова при низкой температуре разрушаются. Это явление было названо «оловянной чумой».

1. Используя приведённые ниже термодинамические данные, рассчитайте температуру, при которой серое олово находится в равновесии с белым (при давлении 1 бар).

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	S° , Дж/(моль · К)
$\text{Sn}_{(\text{тв}, \text{серое})}$	–2,016	44,14
$\text{Sn}_{(\text{тв}, \text{белое})}$	0,000	51,18

2. Кристаллическое белое олово имеет сложную кристаллическую решётку. Элементарная ячейка — тетрагональная, $a = b = 583,2$ пм и $c = 318,1$ пм, на каждую ячейку приходится 4 атома Sn. Рассчитайте плотность белого олова (в г/см³).

3. Серое олово имеет гранецентрированную кубическую структуру, называемую *алмазной решёткой*, которая изображена ниже.



При действии на серое олово рентгеновского излучения ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 154,18$ пм) наименьший угол дифракции от семейства плоскостей (111) равен $2\theta = 23,74^\circ$. Рассчитайте плотность серого олова (в г/см^3).

4. Давление на дне Марианской впадины в Тихом океане составляет 1090 бар. Будет ли температура равновесия между белым и серым оловом при этом давлении больше или меньше, чем при атмосферном давлении, и насколько? При расчётах можно допустить, что энергия (E), энтропия (S) и молярный объём каждой модификации не зависят от температуры и давления.

Справочная информация.

Формула Брэгга—Вульфа: $n\lambda = 2d \sin \theta$.

Для плоскости (111) $d = \frac{a}{\sqrt{3}}$.

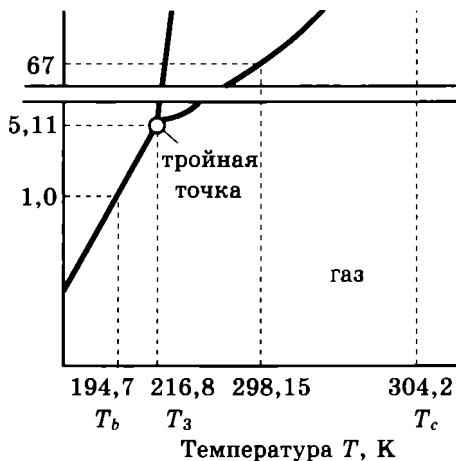
Ответы. 1. $286,4 \text{ К} = 13,2^\circ\text{С}$. 2. $7,287 \text{ г/см}^3$.

3. $5,766 \text{ г/см}^3$.

4. Температура перехода $-52,8^\circ\text{С}$, устойчиво белое олово.

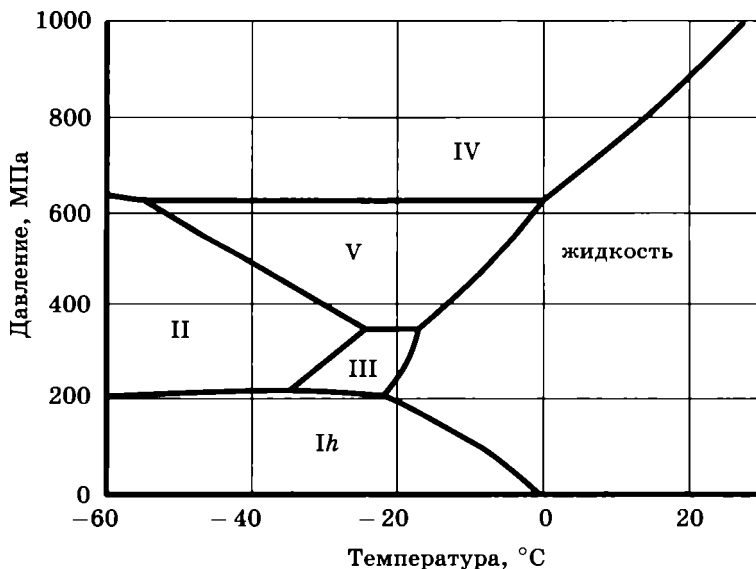
19. На рисунке приведён фрагмент фазовой диаграммы некоторого вещества. Используя данные, приведённые на диаграмме, определите энтальпии фазовых переходов — всех, ка-

кие сможете. Считайте, что энтальпии практически не зависят от температуры в данном диапазоне. Какое это вещество?



Отв еты. $\Delta H_{\text{субл}} = 25,9$ кДж/моль,
 $\Delta H_{\text{исп}} = 17,0$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{пл}} = 8,9$ кДж/моль. CO_2 .

20. Фазовые состояния воды. На рисунке ниже изображены фрагменты фазовой диаграммы воды.



Известны координаты некоторых тройных точек воды.

Тройная точка	Температура, °C	Давление, МПа
газ—жидкость—лёд I	0,01	0,00061
жидкость—лёд I—лёд III	−21,99	209,9
жидкость—лёд III—лёд V	−16,99	350,1
лёд II—лёд III—лёд V	−24,30	344,3
жидкость—лёд V—лёд VI	0,16	632,4

В тройной точке «газ—жидкость—лёд I» энтальпия плавления равна 6,0 кДж/моль, энтальпия испарения воды равна 44,9 кДж/моль.

Используя приведённую диаграмму, фазовую диаграмму воды из примера 1 и справочные данные, ответьте на следующие вопросы.

1. Два льда плавятся при одной и той же температуре, но при разных давлениях. Перечислите все возможные пары таких льдов.

2. а) Считая, что энтальпия плавления всех видов льда примерно одинаковая, а плотность не зависит от температуры и давления, определите, какой из видов льда самый тяжёлый.

б) Используя фазовую диаграмму, приведённую выше, объясните, почему можно считать, что энтальпии плавления всех видов льда примерно одинаковые.

3. Рассчитайте давление насыщенного пара (в мм рт. ст.): а) над льдом при -20°C ; б) над водой при $+20^{\circ}\text{C}$.

4. Лёд VII имеет кубическую элементарную ячейку с ребром 0,335 нм. Ячейка содержит две молекулы воды. Рассчитайте плотность льда VII.

5. По фазовой диаграмме оцените плотность льда V, если плотность жидкой воды при соответствующих давлениях равна $1,15 \text{ г/см}^3$.

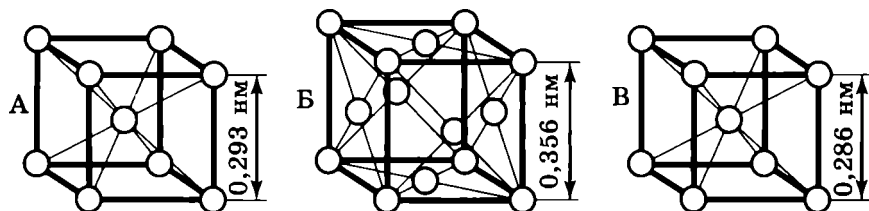
Ответы. 1. I—III, I—V. 2. а) Лёд VII.

3. а) 0,78 мм рт. ст.; б) 17,7 мм рт. ст.

4. $1,59 \text{ г/см}^3$. 5. $1,26 \text{ г/см}^3$.

21. Фазовые состояния железа. При обычном давлении железо может существовать в виде трёх кристаллических

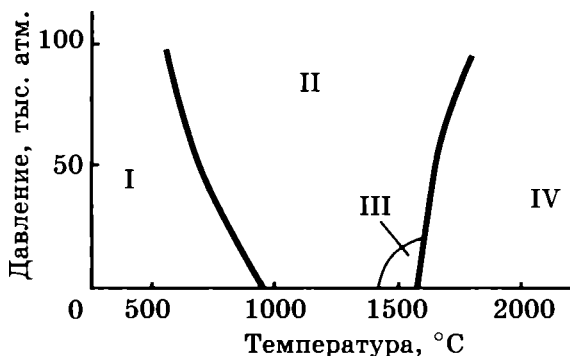
форм (α -, γ - и δ -). Все они имеют кубические элементарные ячейки, приведённые на рисунке ниже, две ОЦК и одна ГЦК. Плотность низкотемпературного железа равна $7,87 \text{ г/см}^3$.



1. Какая из структур соответствует низкотемпературному железу? Чему равен радиус атома в такой структуре? Ответ подтвердите расчётом.

2. Фазовая диаграмма железа приведена на рисунке. Поставьте в соответствие областям I–IV на диаграмме кристаллические структуры А–В и жидкое состояние. Ответ обоснуйте расчётами или качественными аргументами. Чем вызван отрицательный наклон кривой перехода I \rightarrow II?

3. Энтальпия плавления железа равна 15 кДж/моль , температура плавления при обычном давлении равна 1540°C . Считая, что плотность жидкого железа равна $6,85 \text{ г/см}^3$ и не зависит от давления, оцените температуру плавления железа в ядре Земли при давлении 1 млн атм. Считайте, что плотность кристаллического железа, находящегося в равновесии с жидкостью, примерно равна плотности фазы III.



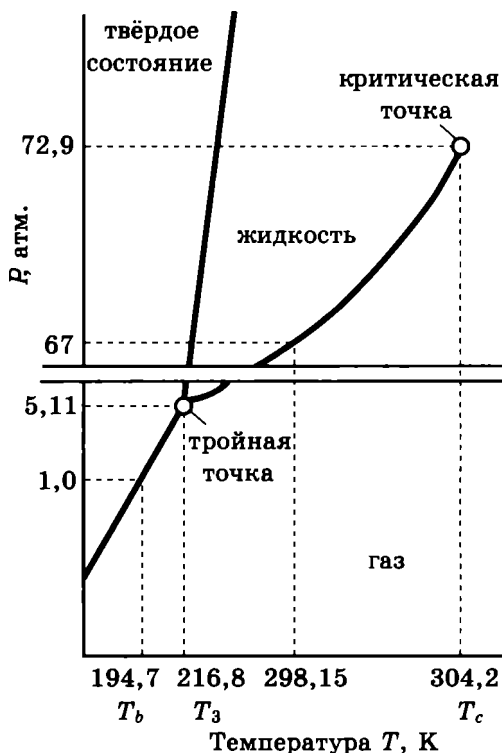
4. Железо растворяется в водном растворе лимонной (2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновой) кислоты. При выпаривании полученного раствора и нагревании твёрдого остатка образуется пиррофорное железо диаметром частиц 5 микрон. Напишите уравнение разложения среднего цитрата железа (один из продуктов – вода) и найдите удельную поверхность полученного железа (в $\text{м}^2/\text{г}$).

О т в е т ы. 1. Структура В; 0,124 нм.

2. I – В, II – Б, III – А, IV – жидкость.

3. 8500 °С. 4. 0,15 $\text{м}^2/\text{г}$.

22 (ВсОИП, 2016). Многоликий углекислый газ. Углекислый газ встречается в природе при самых разных условиях. На рисунке изображена фазовая диаграмма углекислого газа, описывающая равновесные состояния этого вещества при различных температурах и давлениях.



Углекислый газ, находящийся при -100°C и 1 атм (состояние 1, «сухой лёд»), подвергли следующим превращениям:

1) нагрели при постоянном давлении до 25°C (состояние 2);

2) сжали при постоянной температуре до 60 атм (состояние 3);

3) охладили при постоянном давлении до -100°C (состояние 4);

4) вернули в состояние 1.

Плотность твёрдого и жидкого CO_2 равна соответственно 1,56 и 1,10 г/см³ и практически не зависит от температуры и давления.

1. В каком из четырёх состояний объём углекислого газа наибольший? Объясните. Во сколько раз он превышает объём вещества в исходном состоянии?

2. Сколько раз изменяется агрегатное состояние CO_2 в каждом из процессов:

1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 4 и 4 \rightarrow 1?

3. Изобразите качественно зависимость объёма CO_2 от температуры в процессе 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3. Покажите на графике состояния 1, 2, 3.

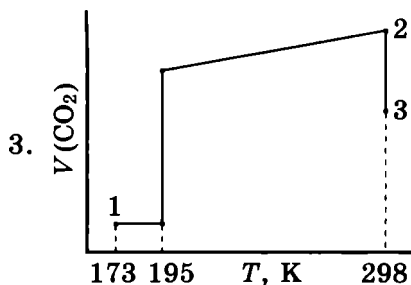
4. Атмосфера Венеры почти полностью состоит из углекислого газа. Её плотность вблизи поверхности (450°C , 100 атм) составляет 65 кг/м³. В каком агрегатном состоянии находится CO_2 у поверхности Венеры? Объясните.

5. Атмосфера Марса также почти полностью состоит из углекислого газа, однако давление вблизи поверхности в 10 тысяч раз меньше, чем на Венере. Во сколько раз плотность марсианской атмосферы меньше плотности земной атмосферы при той же температуре?

6. Кусок «сухого льда» массой 50 г бросили в 1 л воды. Образовавшийся раствор нагрели до комнатной температуры при обычном давлении (25°C , 1 атм). Рассчитайте pH раствора. Константа диссоциации угольной кислоты по первой ступени равна $4,5 \cdot 10^{-7}$. Растворимость углекислого газа в воде при этих условиях равна 0,9 объёмов на 1 объём воды.

Ответы. 1. В состоянии 2. В 867 раз.

2. 1, 0, 2, 0.

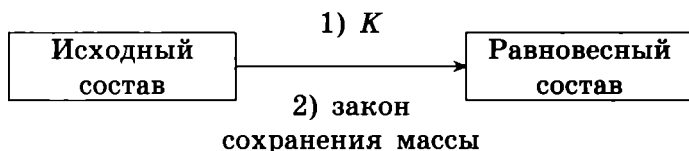


5. В 66 раз. 6. $pH = 3,89$.

§ 4. Химическое равновесие

Равновесием в термодинамике называют такое состояние системы, при котором её параметры не зависят от времени и отсутствуют потоки массы и энергии. Если в системе протекает обратимая химическая реакция, то при химическом равновесии количества реагирующих веществ в реакционной смеси не изменяются с течением времени.

Основная задача теории химического равновесия — расчёт равновесного состава химических систем. Для этого используют закон действующих масс (выражения для констант равновесия) и закон сохранения массы (и заряда).



Каждому исходному составу химической системы соответствует только один равновесный состав. Это утверждение составляет суть математической теоремы, которая говорит о том, что при любых начальных условиях уравнения закона действующих масс имеют одно-единственное решение, удовлетворяющее химическим ограничениям (например, чтобы все концентрации были положительными).

Пример 1 (МГУ, 2002). Константа скорости реакции изомеризации $A \rightarrow B$ равна 20 с^{-1} , а константа скорости обратной реакции $B \rightarrow A$ равна 12 с^{-1} . Рассчитайте состав равновесной смеси (в граммах), полученной из 10 г вещества А.

Решение. Пусть в В превратилось x г вещества А, тогда в равновесной смеси содержится $(10 - x)$ г вещества А и x г вещества В. При равновесии скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции: $20 \cdot (10 - x) = 12x$, откуда получаем $x = 6,25$. Состав равновесной смеси: 3,75 г вещества А, 6,25 г вещества В. \square

Ответ. 3,75 г вещества А; 6,25 г вещества В.

Количественные расчёты химических равновесий основаны на втором законе термодинамики, точнее на следствии из него: при постоянных температуре и давлении в равновесных процессах энергия Гиббса не изменяется, т. е. $\Delta G = 0$. Это означает, что при химическом равновесии суммарная энергия Гиббса реагентов равна энергии Гиббса продуктов.

В растворах энергия Гиббса индивидуальных веществ зависит от их концентрации:

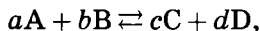
$$G = G^\circ + RT \ln \frac{c}{c^\circ},$$

где G° — значение энергии Гиббса при стандартной концентрации $c^\circ = 1$ моль/л. Аналогичное выражение справедливо для газов, но роль концентрации в нём играет парциальное давление газа:

$$G = G^\circ + RT \ln \frac{P}{P^\circ},$$

а стандартное состояние соответствует давлению $P^\circ = 1$ бар^{*)}.

Рассмотрим реакцию



протекающую в газовой фазе при постоянной температуре T . Пусть все реагенты представляют собой идеальные газы. Тогда энергия Гиббса реакции равна

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= cG_C + dG_D - aG_A - bG_B = \\ &= c(G_C^\circ + RT \ln P_C) + d(G_D^\circ + RT \ln P_D) - a(G_A^\circ + RT \ln P_A) - \\ &\quad - b(G_B^\circ + RT \ln P_B) = \Delta_r G^\circ + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}. \end{aligned}$$

^{*)} В дальнейшем для краткости мы будем опускать (но подразумевать) стандартную концентрацию c° и стандартное давление P° , так как они имеют единичное значение.

Это выражение, которое описывает зависимость энергии Гиббса химической системы от её состава, называют уравнением *изотермы реакции*. Первое слагаемое

$$\Delta_r G^\circ = cG_C^\circ + dG_D^\circ - aG_A^\circ - bG_B^\circ$$

есть стандартная энергия Гиббса реакции. Во втором слагаемом под знаком логарифма стоят величины P_i , представляющие собой относительные парциальные давления реагирующих веществ в момент их смешения. При достижении равновесия $\Delta_r G = 0$ и

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln \left[\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right]_{\text{равн}}.$$

В этом выражении под знаком логарифма в квадратных скобках стоит произведение *равновесных* значений парциальных давлений продуктов и реагентов в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Это произведение называют *константой равновесия* химической реакции:

$$K_P = \left[\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right]_{\text{равн}} = \exp \left\{ -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} \right\}.$$

Константа K_P выражается через парциальные давления идеальных газов и зависит только от температуры. С учётом константы равновесия условие химического равновесия и уравнение изотермы можно переписать в виде

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_P,$$

$$\Delta_r G = -RT \ln K_P + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}.$$

Эти выражения играют очень важную роль в прикладной термодинамике:

- 1) используя справочные данные для расчёта $\Delta_r G^\circ$, можно, не проводя эксперимента, рассчитать равновесный состав смеси;
- 2) если известны стандартная энергия Гиббса реакции (или константа равновесия) и парциальные давления реагирующих веществ, можно по знаку $\Delta_r G$ судить о направлении процесса.

Очень важно не путать энергию Гиббса реакции $\Delta_r G$ и стандартную энергию Гиббса $\Delta_r G^\circ$. При равновесии первая равна 0, а вторая может принимать любые значения:

а) если $\Delta_r G^\circ \gg 0$, то $K_p \ll 1$; это означает, что в системе мало продуктов и много исходных веществ, т.е. равновесие сильно смещено влево, прямая реакция практически не идёт;

б) напротив, если $\Delta_r G^\circ \ll 0$, то $K_p \gg 1$; в этом случае в равновесной системе преобладают продукты и прямая реакция практически необратима;

в) если $\Delta_r G^\circ$ не сильно отличается от 0, то константа равновесия K_p по порядку величины близка к 1, а в равновесной системе реагенты и продукты присутствуют в сопоставимых количествах.

Пример 2 (МГУ, 1999). Константа изомеризации некоторого вещества $A \rightarrow B$ равна 0,8. Смешали 5 г вещества А и 10 г его изомера В, и смесь выдержали до установления равновесия. Вычислите массовую долю изомера В в полученной смеси. Зависит ли результат от количества изомеров в исходной смеси?

Решение. Вещества А и В — изомеры и имеют одинаковую молярную массу, поэтому константу равновесия можно выразить через массы веществ:

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{\nu(B)}{\nu(A)} = \frac{m(B)}{m(A)}.$$

В равновесной смеси вещества А должно быть больше, чем В, так как константа равновесия меньше 1. В исходной смеси, напротив, было больше В, чем А, следовательно, реакция пойдёт справа налево. Пусть в обратную реакцию $B \rightarrow A$ вступило x г вещества В, тогда образовалось x г вещества А и константа равновесия равна

$$K = \frac{m(B)}{m(A)} = \frac{10 - x}{5 + x} = 0,8,$$

откуда получаем $x = 3,3$. В равновесной смеси содержится $10 - 3,3 = 6,7$ г вещества В. Масса смеси в результате изомеризации не изменилась и составила $10 + 5 = 15$ г. Массовая доля вещества В равна

$$\omega(B) = \frac{6,7}{15} = 0,45 = 45\%.$$

Эту же задачу можно решить другим способом. Составим систему уравнений для определения равновесного состава,

$m(A)$ и $m(B)$. Первое уравнение — это выражение для константы равновесия: $K = \frac{m(B)}{m(A)} = 0,8$, а второе — уравнение материального баланса, которое выражает тот факт, что масса смеси в результате реакции изомеризации не изменяется:

$$m(A) + m(B) = m_0(A) + m_0(B) = 5 + 10 = 15 \text{ г.}$$

Решая систему, находим

$$m(A) = 8,3 \text{ г}, \quad m(B) = 6,7 \text{ г}, \quad \omega(B) = \frac{6,7}{15} = 0,45 = 45 \text{ \%}.$$

Теперь докажем, что этот результат не зависит от того, какие массы веществ мы смешиваем. По определению массовая доля вещества В в равновесной смеси равна

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m(A) + m(B)} = \frac{1}{\frac{m(A)}{m(B)} + 1} = \frac{1}{\frac{1}{K} + 1} = \frac{K}{K + 1} = 0,45.$$

Таким образом, равновесные массовые доли веществ в любой реакции изомеризации определяются только константой равновесия, а не исходными массами веществ А и В. \square

Отв е т. $\omega(B) = 45 \text{ \%}$; не зависит.

Величина $Q = \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$ по форме совпадает с константой равновесия, однако в отличие от неё рассчитывается не при равновесном, а при любом составе химической системы. Эту величину обозначают буквой Q от слова *quotient*, что означает «отношение». Теперь уравнение изотермы можно переписать в виде

$$\Delta_r G = RT \ln\left(\frac{Q}{K_P}\right).$$

Это выражение позволяет определить направление реакции при любом составе смеси.

1. Если $Q > K_P$, то продуктов реакции образовалось больше, чем при равновесии. В этом случае $\Delta_r G > 0$ и реакция протекает справа налево, т. е. в обратном направлении.

2. Если $Q < K_P$, то продуктов реакции меньше, чем надо для равновесия. При этом составе смеси $\Delta_r G < 0$ и реакция протекает в прямом направлении, слева направо.

3. Если $Q = K_P$, то $\Delta_r G = 0$ и имеет место химическое равновесие.

Это строгие термодинамические соотношения и выводы. Покажем, что из них может следовать необычный, на первый взгляд, результат: добавление вещества к равновесной смеси может приводить к смещению равновесия в сторону этого вещества.

Пример 3 (ВсОШ, 2011, региональный этап). Нарушается ли принцип Ле Шателье? Аммиак — самый многотоннажный продукт химической промышленности, ежегодно его получают более 100 млн тонн. Реакция синтеза обратима: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$. При 200 °С и давлении 1 атм константа равновесия, выраженная через молярные доли, составляет $K_x = 1$, а при 400 °С и том же давлении $K_x = 0,01$.

1. Напишите выражение для константы равновесия K_x .

2. С выделением или поглощением теплоты происходит реакция синтеза аммиака? Объясните.

3. Сколько молей аммиака может образоваться при 200 °С из 1 моль N_2 и 3 моль H_2 ?

4. В равновесной смеси при некоторых условиях находится 0,65 моль N_2 , 0,25 моль H_2 и 0,1 моль NH_3 . В какую сторону сместится равновесие при добавлении к этой смеси 0,25 моль азота? Объясните ваш ответ.

Решение. 1. $K_x = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} x_{\text{H}_2}^3}$.

2. В данном случае при нагревании константа равновесия уменьшается, т. е. равновесие смещается в сторону реагентов. Согласно принципу Ле Шателье это означает, что реакция идёт с выделением теплоты.

3. Используем стандартный подход. Пусть в реакцию вступило a моль N_2 , тогда прореагировало $3a$ моль H_2 и образовалось $2a$ моль NH_3 . Общее количество вещества после реакции:

$$\nu(\text{N}_2) + \nu(\text{H}_2) + \nu(\text{NH}_3) = (1 - a) + (3 - 3a) + 2a = 4 - 2a.$$

Запишем выражение для константы равновесия K_x через молярные доли:

$$K_x = \frac{\left(\frac{2a}{4-2a}\right)^2}{\left(\frac{1-a}{4-2a}\right)\left(\frac{3-3a}{4-2a}\right)^3} = 1,$$

или

$$\frac{(2a)^2(4-2a)^2}{(1-a)(3-3a)^3} = 1.$$

Это уравнение 4-й степени, однако его легко свести к квадратному, если извлечь из обеих частей уравнения квадратный корень:

$$\frac{2a(4-2a)}{\sqrt{27}(1-a)^2} = 1, \quad a = 0,34,$$

$$\nu(\text{NH}_3) = 2 \cdot 0,34 = 0,68 \text{ моль.}$$

4. Рассчитаем мольные доли веществ после добавления азота и составим из них величину Q :

$$x_{\text{N}_2} = \frac{0,65 + 0,25}{1,25} = 0,72, \quad x_{\text{H}_2} = \frac{0,25}{1,25} = 0,2,$$

$$x_{\text{NH}_3} = 1 - 0,72 - 0,2 = 0,08.$$

$$Q = \frac{0,08^2}{0,72 \cdot 0,2^3} = 1,11.$$

Это значение превышает значение константы равновесия:

$$K_x = \frac{0,1^2}{0,65 \cdot 0,25^3} = 0,99.$$

Это означает, что продукта реакции больше, чем необходимо в равновесной смеси, следовательно, для достижения равновесия должна пойти обратная реакция. Таким образом, *в данном случае добавление реагента приводит к смещению равновесия влево*. Это противоречит традиционной формулировке принципа Ле Шателье (но не самому принципу!). Кажущееся противоречие объясняется тем, что количество азота в исходной смеси сильно превышает стехиометрическое, поэтому дальнейшее добавление азота термодинамически невыгодно. \square

Приведём ещё один важный пример на принцип Ле Шателье.

Пример 4 (ВсОШ, 2012). Равновесия гидрирования и дегидрирования. В закрытую вакуумированную колбу при температуре 200°C ввели водород и пары бензола в объёмном соотношении 4 : 1. Давление в колбе составило 300 мм рт. ст. Затем в колбу внесли платиновый катализатор, и после окончания реакции давление при этой же температуре уменьшилось до 200 мм рт. ст. Процентный элементный состав продукта реакции такой же, как этилена.

1. Напишите уравнение реакции, происходящей в колбе.

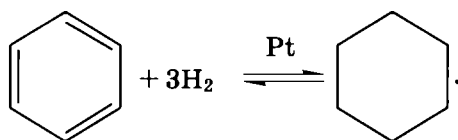
2. Найдите парциальные давления всех веществ, находящихся в колбе после реакции, и рассчитайте: а) равновесный выход реакции; б) константу равновесия K_p реакции гидрирования бензола, выраженную через парциальные давления в барах (1 бар = 750 мм рт. ст.).

3. Как изменятся: а) константа равновесия; б) выход реакции, если при тех же условиях в колбу ввести в два раза большие количества водорода и бензола?

4. Как изменятся: а) константа равновесия; б) равновесный выход реакции, если при тех же условиях использовать не платиновый, а никелевый катализатор?

5. В колбу ввели некоторое количество циклогексана при 200°C и внесли катализатор. После установления равновесия давление увеличилось на 150 мм рт. ст. Чему равны парциальные давления бензола и водорода в равновесной смеси? Каково было начальное давление циклогексана?

Решение. 1. Среди продуктов гидрирования бензола простейшей формуле C_6H_{12} соответствует циклогексан:



2. При постоянных объёме и температуре парциальное давление пропорционально количеству вещества. Пусть количество прореагировавшего бензола соответствует x мм рт. ст., тогда после установления равновесия парциальные давления составят $P(\text{C}_6\text{H}_6) = 60 - x$, $P(\text{H}_2) = 240 - 3x$, $P(\text{C}_6\text{H}_{12}) = x$ мм рт. ст.:

	C_6H_6	+	3H_2	=	C_6H_{12}
было	60		240		
прореагировало	x		$3x$		x
стало	$60 - x$		$240 - 3x$		x

Общее давление равно

$$(60 - x) + (240 - 3x) + x = 200,$$

откуда находим $x = 33,3$. Парциальные давления газов при равновесии:

$$P(\text{C}_6\text{H}_6) = 26,7 \text{ мм рт. ст.}, \quad P(\text{H}_2) = 140 \text{ мм рт. ст.},$$

$$P(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 33,3 \text{ мм рт. ст.}$$

а) Бензол в недостатке, выход реакции считаем по нему:

$$\eta = \frac{33,3}{60} = 0,555 = 55,5 \, \%.$$

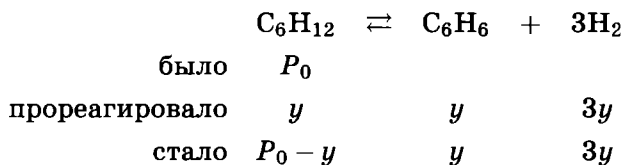
б) Константа равновесия равна

$$K_P = \frac{\frac{P(\text{C}_6\text{H}_{12})}{1 \text{ бар}}}{\frac{P(\text{C}_6\text{H}_6)}{1 \text{ бар}} \left(\frac{P(\text{H}_2)}{1 \text{ бар}} \right)^3} = \frac{\frac{33,3}{750}}{\frac{26,7}{750} \cdot \left(\frac{140}{750} \right)^3} = 192.$$

3. При изменении начального состава смеси константа равновесия не изменится — поэтому она и называется константой. Реакция протекает с уменьшением числа молекул в газовой фазе, поэтому увеличение общего давления приведёт к смещению равновесия в сторону продукта, т.е. к увеличению выхода (точный численный расчёт даёт значение 78,1 % при начальных давлениях 120 и 480 мм рт. ст.).

4. Катализатор не влияет на константу равновесия и, следовательно, на равновесный выход реакции. Может измениться только время, за которое устанавливается равновесие.

5. Пусть начальное давление циклогексана было равно P_0 , а изменение его давления в результате реакции составило y :



Изменение давления за счёт реакции равно

$$\Delta P = (P_0 - y + y + 3y) - P_0 = 3y = 150,$$

$$P(\text{C}_6\text{H}_6) = y = 50 \text{ мм рт. ст.} = \frac{1}{15} \text{ бар},$$

$$P(\text{H}_2) = 3y = 150 \text{ мм рт. ст.} = 0,2 \text{ бар}.$$

Константа равновесия реакции дегидрирования обратна константе равновесия гидрирования равна

$$K_P = \frac{P(\text{C}_6\text{H}_6)P(\text{H}_2)^3}{P(\text{C}_6\text{H}_{12})} = \frac{1}{192}.$$

Отсюда можно найти начальное давление циклогексана:

$$\frac{\frac{1}{15} \cdot (0,2)^3}{P_0 - \frac{1}{15}} = \frac{1}{192}, \quad P_0 = 0,169 \text{ бар} = 127 \text{ мм рт. ст.} \quad \square$$

Ответы. 2. а) $\eta = 55,5 \%$; б) $K_P = 192$.

3. Константа не изменится, выход увеличится.

4. Не изменятся.

5. $P(\text{C}_6\text{H}_6) = 50 \text{ мм рт. ст.}$, $P(\text{H}_2) = 150 \text{ мм рт. ст.}$,
 $P_0(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 127 \text{ мм рт. ст.}$

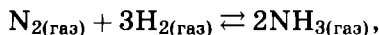
Помимо константы равновесия K_P , выраженной через парциальные давления, в термодинамических расчётах используют константы равновесия, выраженные через другие переменные, например молярную концентрацию c . В этом случае выражение для константы равновесия имеет вид

$$K_c = \left[\frac{c_{\text{C}}^c c_{\text{D}}^d}{c_{\text{A}}^a c_{\text{B}}^b} \right]_{\text{равн}}.$$

Записанные соотношения, связывающие парциальные давления, концентрации и константы равновесия, выражают *закон действующих масс* *). Все константы равновесия — величины безразмерные. Если в учебном пособии приводится константа с размерностью, то тем самым указывается величина, принятая за единицу в стандартном состоянии.

Связь между различными константами равновесия демонстрирует следующий пример.

Пример 5 (МГУ, 2013). Константа равновесия реакции



выраженная через парциальные давления, при 400°C равна $K_P = 1,60 \cdot 10^{-4} \text{ (атм}^{-2}\text{)}$. Считая газы идеальными, рассчитайте общее давление, которое необходимо приложить к смеси трёх частей H_2 и одной части N_2 , чтобы получить равновесную смесь, содержащую $10\% \text{ NH}_3$ по объёму при 400°C .

*) Закон действующих масс в химической кинетике будет рассмотрен в гл. 4.

Решение. Указанная в скобках размерность константы равновесия говорит о том, что за стандартное давление принята 1 атмосфера:

$$K_P = \frac{\left(\frac{P_{\text{NH}_3}}{1 \text{ атм}}\right)^2}{\frac{P_{\text{N}_2}}{1 \text{ атм}} \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{1 \text{ атм}}\right)^3} = 1,60 \cdot 10^{-4}.$$

Парциальные давления связаны с общим давлением P (которое требуется найти) законом Дальтона:

$$P_{\text{NH}_3} = x_{\text{NH}_3} P, \quad P_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} P, \quad P_{\text{H}_2} = x_{\text{H}_2} P,$$

где буква x обозначает мольные доли газов в смеси. Подставляя эти выражения в константу K_P , находим

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

где K_x — константа равновесия, выраженная через мольные доли (см. пример 3). Мольная доля аммиака равна его объёмной доле: $x_{\text{NH}_3} = 0,1$. Для того чтобы найти две другие мольные доли, составим ещё два уравнения. Первое очевидно: сумма всех мольных долей равна 1, т. е.

$$x_{\text{NH}_3} + x_{\text{N}_2} + x_{\text{H}_2} = 1.$$

Второе уравнение следует из условия задачи. В начале реакции азот и водород были в стехиометрическом соотношении: $\nu(\text{N}_2) : \nu(\text{H}_2) = 1 : 3$. В реакцию они вступают в таком же соотношении, следовательно, в любой момент времени, в том числе и при равновесии, азота в смеси в три раза меньше, чем водорода:

$$\frac{x_{\text{N}_2}}{x_{\text{H}_2}} = \frac{1}{3}.$$

Решая систему двух уравнений, находим $x_{\text{N}_2} = 0,225$, $x_{\text{H}_2} = 0,675$, $K_x = 0,145$. Общее давление, необходимое для достижения такого равновесия, равно

$$P = \left(\frac{K_x}{K_P}\right)^{1/2} = 30,1 \text{ атм.}$$

□

Отв. 30,1 атм.

В физической химии за стандартное состояние компонентов обычно принимают единичное давление или концентрацию. В биохимии стандартным состоянием считается раствор,

в котором $pH = 7$, а концентрации остальных компонентов равны 1 моль/л. Стандартную энергию Гиббса реакций в таких растворах обозначают штрихом: $\Delta_r G^{\circ'}$. Константу равновесия, связанную с биохимическими стандартными условиями, обозначают K' :

$$K' = \exp \left\{ -\frac{\Delta_r G^{\circ'}}{RT} \right\}.$$

Пример 6 (МХО, 2004, Германия). Термодинамика в биохимии. Животные используют свободную энергию, получаемую в результате окисления пищи, для поддержания неравновесных концентраций АТФ, АДФ и фосфата. Концентрации этих частиц в красных кровяных тельцах составляют

$$c(\text{АТФ}^{4-}) = 2,25 \text{ ммоль/л},$$

$$c(\text{АДФ}^{3-}) = 0,25 \text{ ммоль/л},$$

$$c(\text{HPO}_4^{2-}) = 1,65 \text{ ммоль/л}.$$

Энергия Гиббса, запасённая в АТФ, может выделяться в результате реакции гидролиза:



$$\Delta G^{\circ'} = -30,5 \text{ кДж/моль}.$$

1. Рассчитайте реальное значение $\Delta G'$ для реакции гидролиза АТФ, протекающей в красных кровяных тельцах при 25°C и $pH = 7$.

В клетках протекают многие так называемые «анаболические» реакции, которые, на первый взгляд, термодинамически невыгодны из-за положительного значения $\Delta_r G$. В качестве примера можно привести фосфорилирование глюкозы:



$$\Delta G^{\circ'} = +13,8 \text{ кДж/моль}.$$

2. Рассчитайте значение константы равновесия K' для этой реакции. Найдите отношение концентраций

$$\frac{c(\text{глюкозо-6-фосфат})}{c(\text{глюкоза})}$$

в красных кровяных тельцах в условиях химического равновесия при 25°C и $pH = 7$.

Для сдвига равновесия в сторону большей концентрации глюкозо-6-фосфата в организме реакция фосфорилирования сопряжена с гидролизом АТФ:



3. Рассчитайте значения $\Delta G^\circ'$ и K' для этой реакции. Чему равно в данном случае отношение концентраций

$$\frac{c(\text{глюкозо-6-фосфат})}{c(\text{глюкоза})}$$

в красных кровяных тельцах в условиях химического равновесия при 25 °С и рН = 7?

4. Взрослый человек получает из пищи энергию ($\Delta_r G'$), равную 8 000 кДж в день.

4.1. Какова масса АТФ, производимого организмом в день, если для синтеза АТФ используется половина энергии, получаемой из пищи? При расчёте используйте молярную массу АТФ, равную 503 г·моль⁻¹.

4.2. Какова в среднем масса АТФ, содержащегося в организме, если среднее время жизни молекулы АТФ, до того как она будет гидролизована, составляет 1 мин?

4.3. На что расходуется оставшаяся энергия Гиббса, которая не используется для синтеза АТФ? Отметьте правильный вариант:

- а) энергия используется для понижения энтропии тела;
- б) энергия выделяется из организма в виде О—Н связей молекулы воды и С=О связей молекулы диоксида углерода;
- в) энергия используется для регенерации правильного состояния ферментов, которые катализируют образование АТФ;
- г) энергия используется для поддержания температуры тела человека.

5. В животных клетках энергия, полученная в результате окисления пищи, используется для выкачивания протонов из специализированных мембранных органелл, называемых митохондриями. Фермент АТФ-синтаза обеспечивает обратное проникновение протонов внутрь митохондрий, если одновременно с этим осуществляется синтез АТФ из АДФ и фосфата.

5.1. Сколько протонов (H⁺) содержится внутри сферической митохондрии с диаметром 1 микрометр при рН = 7?

5.2. В одной клетке печени содержится 1000 митохондрий. Какое число протонов должно проникнуть через АТФ-синтазу в каждую митохондрию, чтобы обеспечить синтез 0,2 фемтограмма АТФ в этой клетке печени? В расчётах допустите, что для синтеза одной молекулы АТФ необходимо проникновение 3 протонов в митохондрию.

Решение. 1. Применим к реакции гидролиза уравнение изотермы:

$$\begin{aligned}\Delta G' &= \Delta G^{\circ'} + RT(\ln c(\text{АДФ}^{3-}) + \ln c(\text{НРО}_4^{2-}) - \ln c(\text{АТФ}^{4-})) = \\ &= -30,5 + 8,314 \cdot 298 \cdot 10^{-3} \cdot \ln\left(0,25 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{1,65 \cdot 10^{-3}}{2,25 \cdot 10^{-3}}\right) = \\ &= -51,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}\end{aligned}$$

(концентрацию H^+ в расчёт не включаем, так как $\text{pH} = 7$ соответствует стандартному биохимическому состоянию).

2. Биохимическая константа равновесия K' связана с биохимической стандартной энергией Гиббса формулой

$$K' = \exp\left\{-\frac{\Delta G^{\circ'}}{RT}\right\} = \exp\left\{-\frac{13\,800}{8,314 \cdot 298}\right\} = 3,81 \cdot 10^{-3}.$$

Константа равновесия выражается через равновесные концентрации реагентов:

$$K' = \frac{c(\text{глюкозо-6-фосфат})}{c(\text{глюкоза}) \cdot c(\text{НРО}_4^{2-})}.$$

Отсюда находим отношение концентраций:

$$\begin{aligned}\frac{c(\text{глюкозо-6-фосфат})}{c(\text{глюкоза})} &= K' \cdot c(\text{НРО}_4^{2-}) = \\ &= 3,81 \cdot 10^{-3} \cdot 1,65 \cdot 10^{-3} = 6,29 \cdot 10^{-6}.\end{aligned}$$

3. Энергию Гиббса реакции фосфорилирования, сопряжённой с гидролизом, можно найти по закону Гесса как сумму энергий Гиббса фосфорилирования и гидролиза:

$$\begin{aligned}\Delta G^{\circ'} &= -30,5 + 13,8 = -16,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \\ K' &= \exp\left\{-\frac{\Delta G^{\circ'}}{RT}\right\} = \exp\left\{\frac{16\,700}{8,314 \cdot 298}\right\} = 846.\end{aligned}$$

Отношение концентраций равно

$$\frac{c(\text{глюкозо-6-фосфат})}{c(\text{глюкоза})} = K' \cdot \frac{c(\text{АТФ}^{4-})}{c(\text{АДФ}^{3-})} = 846 \cdot \frac{2,25 \cdot 10^{-3}}{0,25 \cdot 10^{-3}} = 7\,614.$$

4.1. Для синтеза АТФ в день расходуется 4000 кДж, что соответствует

$$\frac{4000}{52} = 76,9 \text{ моль АТФ, или } 76,9 \cdot 0,503 = 38,7 \text{ кг.}$$

4.2. В сутках 1440 мин, поэтому масса АТФ в организме в каждый конкретный момент времени равна

$$\frac{38\,700}{1440} = 26,9 \text{ г.}$$

4.3. Правильный ответ последний: энергия используется для поддержания температуры тела человека.

5.1. Объем митохондрии равен

$$V = \frac{\pi d^3}{6} = \frac{\pi \cdot (1 \cdot 10^{-6})^3}{6} = 5,2 \cdot 10^{-19} \text{ м}^3 = 5,2 \cdot 10^{-16} \text{ л.}$$

Молярная концентрация протонов при pH = 7 составляет 10^{-7} М. Число протонов внутри митохондрии равно

$$\begin{aligned} N(\text{H}^+) &= \nu(\text{H}^+) \cdot N_A = c(\text{H}^+) \cdot V \cdot N_A = \\ &= 10^{-7} \cdot 5,2 \cdot 10^{-16} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 31. \end{aligned}$$

5.2. Число молекул АТФ в одной клетке печени равно

$$N(\text{АТФ}) = \frac{m}{M} \cdot N_A = \frac{0,2 \cdot 10^{-15}}{503} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 2,4 \cdot 10^5.$$

На одну митохондрию приходится

$$\frac{2,4 \cdot 10^5}{1\,000} = 240 \text{ молекул АТФ.}$$

Для их синтеза необходимо $240 \cdot 3 = 720$ протонов. □

Ответы. 1. $\Delta G' = -51,8$ кДж/моль.

2. $K' = 3,81 \cdot 10^{-3}$; $\frac{c(\text{глюкозо-6-фосфат})}{c(\text{глюкоза})} = 6,29 \cdot 10^{-6}$.

3. $\Delta G^{\circ'} = -16,7$ кДж/моль; $K' = 846$;

$$\frac{c(\text{глюкозо-6-фосфат})}{c(\text{глюкоза})} = 7\,614.$$

4.1. 38,7 кг. 4.2. 26,9 г.

4.3. Правильный ответ последний.

5.1. 31 протон. 5.2. 720 протонов.

Все константы равновесия зависят от температуры. Для реакций в газовой фазе эта зависимость описывается *уравнением изобары Вант-Гоффа*:

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}.$$

Влияние температуры на константу равновесия определяется знаком стандартного теплового эффекта. Если реакция эндотермическая, т. е. $\Delta_r H^\circ > 0$, то

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_P > 0$$

и с повышением температуры константа равновесия растёт, равновесие смещается в сторону продуктов реакции. Если реакция экзотермическая, т. е. $\Delta_r H^\circ < 0$, то

$$\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_P < 0$$

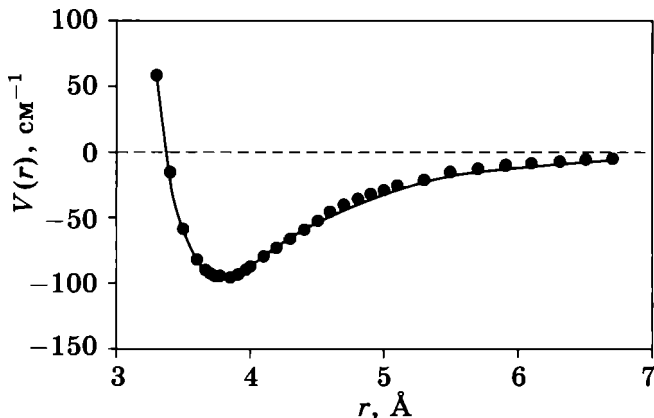
и с повышением температуры константа равновесия уменьшается, равновесие смещается в сторону реагентов. Эти качественные выводы о влиянии температуры на химическое равновесие согласуются с общим принципом смещения равновесия (*принципом Ле Шателье–Брауна*).

Если на систему, находящуюся в равновесии, оказать внешнее воздействие, то равновесие сместится так, чтобы уменьшить эффект этого воздействия.

Повышение (или понижение) температуры сдвигает равновесие в сторону реакции, протекающей с поглощением (выделением) теплоты. Повышение давления сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества молекул газа. Добавление в равновесную смесь какого-либо компонента реакции сдвигает равновесие в сторону уменьшения количества этого компонента.

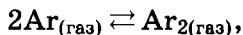
Пример 7 (ВсОШ, 2011). Димер аргона. Известно, что инертные газы — это одноатомные простые вещества. Но все они могут существовать и в виде двухатомных молекул за счёт ван-дер-ваальсова притяжения атомов. Рассмотрим одну из таких молекул — димер аргона Ar_2 . На рисунке приведена зависимость энергии молекулы от расстояния между ядрами

($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ нм}$, $1 \text{ см}^{-1} = 12 \text{ Дж/моль}$).



1. Найдите длину и энергию связи $\text{Ar}-\text{Ar}$. Определите ван-дер-ваальсов радиус аргона.

В газовой фазе при температуре 298 К устанавливается равновесие



которое сильно смещено влево.

2. Укажите знаки стандартных термодинамических функций ΔH° , ΔS° , ΔG° для указанной выше реакции. Какой эффект — энтальпийный или энтропийный — преобладает в данном случае? Почему?

3. Как надо изменить температуру и давление, чтобы получить больше димера?

4. В сосуд объёмом $3,000 \text{ л}$ ввели $3,995 \text{ г}$ аргона. Давление в сосуде при температуре $298,15 \text{ К}$ оказалось равно $0,8225 \text{ бар}$ ($1 \text{ бар} = 100 \text{ кПа}$). Рассчитайте константу равновесия димеризации аргона K_p , выразив её через давления в барах. Найдите значения ΔG° , ΔH° , ΔS° . (Газы считаем идеальными.)

5. Предположите, как будет изменяться энергия связи в молекуле X_2 в ряду $\text{X} = \text{He}, \text{Ne}, \text{Ar}, \text{Kr}, \text{Xe}$. Объясните, на чём основано ваше предположение.

Решение. 1. Длина связи — это межъядерное расстояние, при котором энергия минимальна. Для Ar_2 это $3,8 \text{ \AA} = 0,38 \text{ нм}$. Энергия связи — глубина энергетического миниму-

ма: $E(\text{Ar}-\text{Ar}) = 100 \text{ см}^{-1} = 1,2 \text{ кДж/моль}$. Ван-дер-ваальсов радиус равен половине длины связи, т.е. $1,9 \text{ Å} = 0,19 \text{ нм}$.

2. Энергия молекулы меньше энергии атомов, следовательно, реакция идёт с выделением теплоты, $\Delta H^\circ < 0$. Из двух молекул газа получается одна, значит, энтропия уменьшается: $\Delta S^\circ < 0$. Равновесие смещено влево — это означает, что $K_p \ll 1$, поэтому $\Delta G^\circ > 0$.

Энергия Гиббса положительна, а энтальпия отрицательна. Основным положительный вклад в энергию Гиббса вносит энтропийный фактор $T\Delta S$.

3. Реакция экзотермическая и идёт с уменьшением объёма. По принципу Ле Шателье для смещения равновесия вправо надо уменьшить температуру и увеличить давление.

4. Имеем $\nu(\text{Ar}) = 3,995 : 39,95 = 0,1000$ моль. Пусть образовалось x моль димера Ar_2 , тогда осталось $(0,1 - 2x)$ моль Ar , всего газов — $(0,1 - x)$ моль;

$$\nu = \frac{PV}{RT}, \quad 0,1 - x = \frac{(0,8225 \cdot 100) \cdot 3,000}{8,3144 \cdot 298,15} = 0,09954,$$

$$x = 4,6 \cdot 10^{-4}.$$

$$P(\text{Ar}_2) = x / (0,1 - x) \cdot P = 3,8 \cdot 10^{-3} \text{ бар},$$

$$P(\text{Ar}) = P - P(\text{Ar}_2) = 0,8187 \text{ бар},$$

$$K_p = \frac{\frac{P(\text{Ar}_2)}{1 \text{ бар}}}{\left[\frac{P(\text{Ar})}{1 \text{ бар}} \right]^2} = \frac{0,0038}{0,8187^2} = 5,67 \cdot 10^{-3},$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = 12,8 \text{ кДж/моль}.$$

Энтальпия реакции равна энергии связи с обратным знаком: $\Delta H^\circ = -1,2 \text{ кДж/моль}$,

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} = \frac{-1200 - 12800}{298} = -47 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}.$$

5. С увеличением размера атома инертного газа его поляризуемость увеличивается и ван-дер-ваальсово взаимодействие между атомами растёт, следовательно, должна увеличиваться энергия связи. Это и наблюдается в действительности. \square

О т в е т ы.

1. $l(\text{Ar}-\text{Ar}) = 0,38 \text{ нм}$, $E(\text{Ar}-\text{Ar}) = 1,2 \text{ кДж/моль}$.

$r_{\text{вдВ}}(\text{Ar}) = 0,19 \text{ нм}$.

2. $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ > 0$, $\Delta G^\circ > 0$. Энтропийный.
3. Уменьшить температуру и увеличить давление.
4. $K_P = 5,67 \cdot 10^{-3}$, $\Delta G^\circ = 12,8$ кДж/моль,
 $\Delta H^\circ = -1,2$ кДж/моль, $\Delta S^\circ = -47$ Дж/(моль · К).
5. Энергия связи увеличивается.

Если тепловой эффект реакции не зависит от температуры, то уравнение изобары можно проинтегрировать и представить в виде

$$\ln K_P = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \text{const}, \quad \ln \frac{K_P(T_2)}{K_P(T_1)} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

График функции $\ln K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ представляет собой прямую линию (рис. 3.6), тангенс угла наклона которой равен $-\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$.

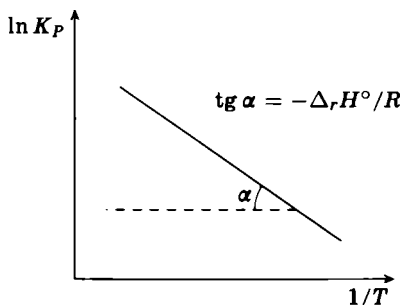
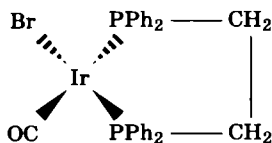
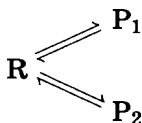


Рис. 3.6. Определение теплового эффекта по зависимости константы равновесия от температуры

Пример 8. Гидрирование четырехкоординационного комплексного соединения иридия



(Ph—C₆H₅) протекает по следующему механизму:



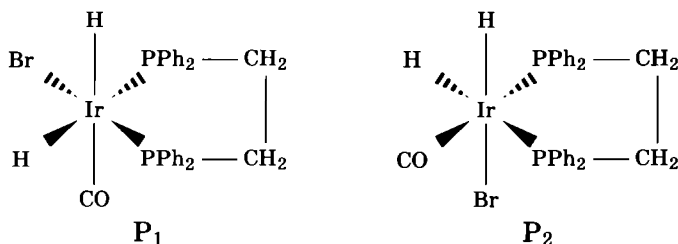
где R — исходный комплекс, P_1 и P_2 — изомерные продукты гидрирования. Константы равновесий $R \rightarrow P_1$ и $R \rightarrow P_2$ равны K_1 и K_2 соответственно.

1. Объясните, почему при гидрировании образуются два изомерных продукта, и напишите их структурные формулы.

2. Найдите равновесные концентрации веществ R , P_1 и P_2 , если начальная концентрация реагента составляет $[R]_0 = r$.

3. При температуре 25°C в бензольном растворе одного из продуктов (P_2) образуется в 35 раз больше, чем другого, а при температуре 35°C — в 40 раз больше. Определите разность теплот образования продуктов гидрирования $\Delta_f H(P_2) - \Delta_f H(P_1)$.

Решение. 1. При гидрировании образуются два шести-координационных комплекса, отличающиеся пространственным положением лигандов:



2. Равновесные концентрации веществ можно найти из системы уравнений, описывающих константы равновесия и условие материального баланса:

$$\begin{cases} K_1 = [P_1]/[R], \\ K_2 = [P_2]/[R], \\ [P_1] + [P_2] + [R] = r. \end{cases}$$

Решение этой системы имеет вид

$$[P_1] = \frac{K_1 r}{1 + K_1 + K_2}, \quad [P_2] = \frac{K_2 r}{1 + K_1 + K_2}, \quad [R] = \frac{r}{1 + K_1 + K_2}.$$

3. Из п. 2 следует, что $[P_2] : [P_1] = K_2 : K_1$, значит,

$$\ln \frac{[P_2]}{[P_1]} = \ln K_2 - \ln K_1 = C + \frac{\Delta_r H_1 - \Delta_r H_2}{RT} = C + \frac{\Delta_f H(P_1) - \Delta_f H(P_2)}{RT},$$

где $C = \text{const}_1 - \text{const}_2$ (разность теплот реакций равна разности теплот образования продуктов, так как исходное вещество в обеих реакциях одно и то же).

Применив данное равенство при двух температурах, получим

$$\ln\left(\frac{[P_2]}{[P_1]}\right)_{T_2} - \ln\left(\frac{[P_2]}{[P_1]}\right)_{T_1} = \frac{\Delta_f H(P_1) - \Delta_f H(P_2)}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$

Подставляя значения температур (в кельвинах) и $[P_2]/[P_1]$, находим

$$\Delta_f H(P_1) - \Delta_f H(P_2) = 10,2 \text{ кДж/моль.} \quad \square$$

О т в е т. 3. $\Delta_f H(P_1) - \Delta_f H(P_2) = 10,2 \text{ кДж/моль.}$

Этот пример, помимо влияния температуры на химическое равновесие, демонстрирует установление равновесия при наличии в системе нескольких конкурирующих реакций. Для термодинамического описания таких систем применяют важнейший для химии *принцип независимости химических реакций*.

Термодинамические функции химической реакции, в частности выражение и значение константы равновесия, не зависят от протекания конкурирующих реакций.

Наличие других реакций влияет не на константы равновесия, а на сами равновесные концентрации. Об этом — следующий пример.

Пример 9 (ВсОШ, 2013, региональный этап). Равновесие между ксилолами. Ксилолы (диметилбензолы) — полезные углеводороды, которые получают химической переработкой нефти. При нагревании в присутствии катализаторов — кислот Льюиса — различные ксилолы могут переходить друг в друга. В равновесной смеси, полученной при 500 К, из каждых 30 молекул 5 имеют *орто*-расположение метильных групп, 6 — *пара*, остальные — *мета*.

1. Рассчитайте константы равновесий *орто*-ксилол \rightleftharpoons *пара*-ксилол (K_1) и *мета*-ксилол \rightleftharpoons *пара*-ксилол (K_2).

2. Какой из ксилолов обладает наибольшей, а какой — наименьшей энергией Гиббса? Объясните.

3. В таблице приведены теплоты образования газообразных ксилолов (считаем, что они практически не зависят от температуры).

Ксилол	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>
$\Delta H_{\text{обр}}$, кДж/моль	11,8	10,3	11,3

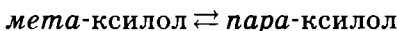
3.1. Выразите мольную долю *пара*-изомера в смеси в общем виде через K_1 и K_2 .

3.2. Рассчитайте процентное соотношение изомеров в равновесной смеси при 700 К. (Если не сможете получить точный ответ, приведите качественные соображения.)

Решение. 1. Для реакции *орто*-ксилол \rightleftharpoons *пара*-ксилол имеем

$$K_1 = \frac{[пара]}{[орто]} = \frac{N(пара)}{N(орто)} = \frac{6}{5} = 1,20$$

Для реакции



имеем

$$K_2 = \frac{[пара]}{[мета]} = \frac{N(пара)}{N(мета)} = \frac{6}{19} = 0,32.$$

2. Больше всего в смеси самого устойчивого изомера, обладающего наименьшей энергией Гиббса (*мета*-ксилола), а меньше всего — изомера с наибольшей энергией Гиббса (*орто*-ксилола).

3.1. Выразим количества изомеров через константы и подставим их в выражение для мольной доли:

$$N(орто) = \frac{N(пара)}{K_1}, \quad N(мета) = \frac{N(пара)}{K_2},$$

$$\begin{aligned} x(пара) &= \frac{N(пара)}{N(орто) + N(мета) + N(пара)} = \\ &= \frac{1}{\frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} + 1} = \frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2 + K_1 K_2}, \end{aligned}$$

$$x(мета) = x(пара) \frac{N(мета)}{N(пара)} = \frac{K_1}{K_1 + K_2 + K_1 K_2},$$

$$x(орто) = x(пара) \frac{N(орто)}{N(пара)} = \frac{K_2}{K_1 + K_2 + K_1 K_2}.$$

3.2. Найдём константы равновесия K_1 и K_2 при 700 К. Для каждой из двух реакций применим уравнение изобары Вант-Гоффа:

$$\ln K(T_2) = \ln K(T_1) + \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Для реакции *орто*-ксилол \rightleftharpoons *пара*-ксилол имеем

$$\Delta H_1 = 11,3 - 11,8 = -0,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\ln K_1(700) = \ln 1,2 + \frac{(-500)}{8,314} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{700} \right) = 0,148,$$

$$K_1(700) = 1,16.$$

Аналогично для реакции *мета*-ксилол \rightleftharpoons *пара*-ксилол имеем

$$\Delta H_2 = 11,3 - 10,3 = +1,0 \text{ кДж/моль};$$

$$\ln K_2(700) = \ln 0,32 + \frac{1000}{8,314} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{700} \right) = -1,07,$$

$$K_2(700) = 0,34.$$

Подставляя эти константы в формулы из п. 3.1, находим, что в равновесной смеси при 700 К содержалось 18 % *орто*-ксилола, 61 % *мета*-ксилола и 21 % *пара*-ксилола.

Качественные соображения основаны на принципе Ле Шателье. Превращение *орто*-изомера в *пара*-изомер — реакция экзотермическая, а *мета*- в *пара*- — эндотермическая, поэтому при нагревании равновесие *орто-пара* смещается влево, а *мета-пара* — вправо, следовательно, доля *орто*-изомера вырастет сильнее всего, доля *пара*-изомера также вырастет, но в меньшей степени, а доля *мета*-изомера — уменьшится. \square

Ответы. 1. $K_1 = 1,20$, $K_2 = 0,32$.

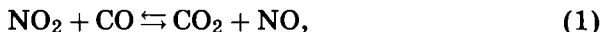
3.2. 18 % *орто*-, 61 % *мета*-, 21 % *пара*-ксилола.

Задачи для самостоятельного решения

Уровень 1

1. Приведите пример обратимой реакции, в которой при добавлении паров воды равновесие смещается вправо, а при уменьшении давления — влево. Объясните свой выбор.

2. Имеются равновесия с участием идеальных газов:



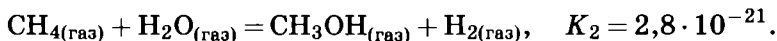
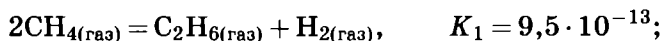
Изменяются ли (и если да, то как?) константы равновесия, если в качестве стандартного давления вместо 1 бар взять 1 мм рт. ст.?

Ответ. В первой реакции не изменится, во второй уменьшится.

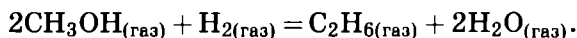
3. Константы равновесий реакций $A \rightleftharpoons B$ и $A \rightleftharpoons C$ равны соответственно K_1 и K_2 . Найдите константу равновесия реакций $B \rightleftharpoons C$.

Ответ. $K = K_2/K_1$.

4. Даны константы равновесия для двух реакций:



Найдите константу равновесия K_3 для реакции



Все реакции протекают при одной и той же температуре.

Ответ. $1,2 \cdot 10^{29}$.

5. Константа равновесия реакции изомеризации *цис*-стильбена (1,2-дифенилэтилена) при некоторой температуре равна 5. Сколько процентов *цис*-стильбена превратится в *транс*-изомер при нагревании до этой температуры?

Ответ. 83 %.

6. При нагревании *транс*-бутена-2 до некоторой температуры 25 % углеводорода превратилось в *цис*-изомер. Чему равна константа изомеризации? Если до этой же температуры нагреть чистый *цис*-бутен-2, то сколько процентов углеводорода подвергнется изомеризации?

Ответы. $K = 1/3$; 75 %.

7. Выход продукта в обратимой реакции $A_2 + B_2 \rightleftharpoons 2AB$ при стехиометрическом соотношении реагентов составил 50 %. Рассчитайте константу равновесия. Во сколько раз в исходной смеси должно быть больше вещества A_2 , чем B_2 , чтобы выход продукта увеличился в 1,5 раза по сравнению со стехиометрическим?

Ответы. $K = 4$; в 3 раза.

8 (МГУ, 2002). Константа скорости реакции изомеризации $Z \rightarrow A$ равна 77 ч^{-1} , а константа скорости обратной реакции $A \rightarrow Z$ равна 35 ч^{-1} . Рассчитайте состав (в граммах) равновесной смеси, полученной из 80 г вещества Z .

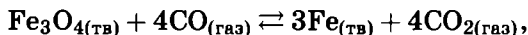
Ответы. 25 г Z ; 55 г A .

9 (МГУ, 1998). Один моль сероводорода поместили в сосуд объёмом 30 л и нагрели до 800°C . Давление в сосуде оказалось

равным 420 кПа. Рассчитайте степень разложения сероводорода и константу равновесия K_p для реакции $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{S}$.

О т в е т ы. $\eta(\text{H}_2\text{S}) = 0,41$; $K_p = 0,85$.

10 (МГУ, 2008). Определите равновесный состав газовой смеси в мольных долях для реакции



если константа равновесия равна 4,42.

О т в е т ы. 59,2 % CO_2 ; 40,8 % CO .

11. Константа равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ при 400 °С равна 70. В каком молярном отношении необходимо смешать водород и иод, чтобы 98 % иода превратилось в иодоводород?

О т в е т. $\text{H}_2 : \text{I}_2 = 3,724 : 1$.

12. При смешении по 0,5 моль 100 % -х этанола и уксусной кислоты выход реакции этерификации составил 40 %. Рассчитайте константу равновесия. Сколько граммов этанола надо добавить к 1 молю уксусной кислоты, чтобы в реакцию при этой же температуре вступило 20 % спирта?

О т в е т. 147,2 г этанола.

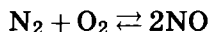
13 (МГУ, 2003). В равновесной смеси при некоторой температуре содержится 6,0 моль HI , 3,0 моль H_2 и 0,8 моль I_2 . При охлаждении константа равновесия $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ увеличилась в 2 раза. Рассчитайте количества веществ в новой равновесной смеси.

О т в е т ы. 6,6 моль HI ; 2,7 моль H_2 ; 0,5 моль I_2 .

14. При равновесии в сосуде объёмом 1,00 л содержится: 0,800 М SO_2 , 0,100 М NO_2 , 0,600 М $\text{SO}_{3(\text{газ})}$ и 0,400 М NO . Сколько молей NO надо добавить в сосуд, чтобы равновесная концентрация NO_2 стала равна 0,300 М? Объём и температуру считайте постоянными.

О т в е т. 2,05 моль.

15. При 2000 °С константа равновесия реакции



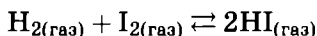
равна 0,540. Рассчитайте степень превращения (в процентах) кислорода в оксид азота при этой температуре: а) из стехиометрической смеси с азотом; б) из воздуха ($\text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 4$).

О т в е т ы. а) 26,9 %; б) 49,1 %.

16 (МГУ, 2006). Смесь 1,2 моль водорода и 0,7 моль иода (в парах) выдержали до установления равновесия при 800°C . В результате реакции выделилось 8,4 кДж теплоты. Рассчитайте константу равновесия реакции $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ при этой температуре, если теплота образования HI равна 7,0 кДж/моль.

Отв е т. $K = 24$.

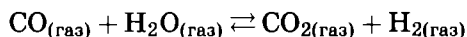
17. Константа равновесия реакции



при некоторой температуре равна 15. Смешали 1 моль водорода, 1 моль иода и 5 моль иодоводорода. В каком направлении — прямом или обратном — пойдёт реакция?

Отв е т. В обратном.

18. Константа равновесия реакции



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

Отв е т. $\chi(\text{H}_2\text{O}) = 0,674$.

19. Смешали по три моля веществ A, B и C. После установления равновесия $2\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{C}$ в системе обнаружили 4,2 моль вещества C. Найдите равновесные количества остальных веществ и константу равновесия.

Отв е т ы. 4,2 моль B; 0,6 моль A; $K = 49$.

20. Константа равновесия реакции $\text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_{2(\text{газ})} \rightleftharpoons \text{CH}_{4(\text{газ})}$ при некоторой температуре равна $K_p = 0,11$. Чему равны равновесные давления газов при этой температуре и общем давлении 10 бар?

Отв е т ы. $P(\text{H}_2) = 6,0$ бар; $P(\text{CH}_4) = 4,0$ бар.

21. В обратимой реакции $\text{A}_2 + \text{B}_2 \rightleftharpoons 2\text{AB}$ константа равновесия при некоторой температуре равна 9. Вещества A_2 и B_2 смешали в мольном соотношении 1 : 1 и дождалась установления равновесия. Чему равен выход продукта?

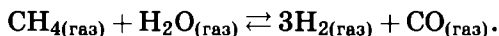
Отв е т. 60 %.

22. В обратимой реакции $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ константа равновесия при некоторой температуре равна 9. Вещества A и B сме-

шали в мольном соотношении 1 : 1 и дождалась установления равновесия. Сколько процентов вещества А прореагировало?

О т в е т. 75 %.

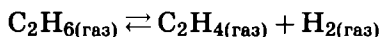
23. Метан при сильном нагревании реагирует с водяным паром по обратимой реакции:



В равновесной смеси при общем давлении 2 бар содержится 6 моль водорода, 1 моль воды, 1 моль метана и 2 моль угарного газа. Рассчитайте константу равновесия K_P для данной реакции.

О т в е т. $K_P = 17,28$.

24. Константа равновесия дегидрирования этана

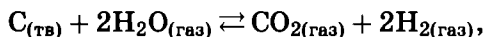


при определённой температуре равна $K_P = 0,13$. Рассчитайте парциальные давления всех газов в равновесной смеси, полученной при нагревании этана до этой температуры, если общее давление при равновесии составило 2 бар. Считайте, что другие реакции не протекают.

О т в е т ы. $P(\text{C}_2\text{H}_6) = 1,2$ бар; $P(\text{H}_2) = P(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,4$ бар.

Уровень 2

25. Система, в которой протекает эндотермическая реакция



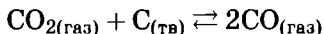
находится в равновесии. Если газы идеальные, то как повлияют на выход углекислого газа следующие факторы:

- а) повышение температуры;
 - б) повышение общего давления;
 - в) добавление инертного газа при постоянном объёме;
 - г) добавление инертного газа при постоянном общем давлении;
 - д) добавление воды при постоянном общем давлении;
 - е) добавление углерода при постоянном общем давлении?
- О т в е т ы. Увеличится — а), г), д); уменьшится — б); не изменится — в), е).

26. Если к смеси азота и водорода в мольном соотношении 1 : 3 приложить внешнее давление 10 атм, выход аммиака составит 34 % от максимального. Каков будет выход аммиака, если к такой же смеси при той же температуре приложить внешнее давление 100 атм?

Ответ. 73 %.

27. При 1273 К и общем давлении 30 атм в равновесной смеси



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

Ответы. $\chi(\text{CO}_2) = 12,5\%$; $P = 54$ атм.

28. Стирол получают обратимой реакцией дегидрирования этилбензола. При температуре 800 К и общем давлении 0,1 МПа степень конверсии составляет 21 %. Для увеличения глубины превращения сырьё разбавляют водяным паром. Во сколько раз увеличится степень конверсии при указанных выше условиях, если в реакцию вступает смесь этилбензола и воды в мольном соотношении 1 : 4? Побочными процессами в этих условиях можно пренебречь.

Ответ. В 1,86 раза.

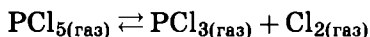
29. 1 моль смеси пропена с водородом, имеющей плотность по водороду 15, нагрели в замкнутом сосуде с платиновым катализатором при 320 °С, при этом давление в сосуде уменьшилось на 25 %. Рассчитайте выход реакции в % от теоретического. На сколько процентов уменьшится давление в сосуде, если для проведения эксперимента в тех же условиях использовать 1 моль смеси тех же газов, имеющей плотность по водороду 16?

Ответ. 83 %; на 21 %.

30. Стандартные энтальпии образования 1-, 2- и 3-хлорпропена при 298 К равны соответственно –15,0, –24,7 и –5,6 кДж/моль. Стандартные энтропии этих веществ почти равны. Рассчитайте термодинамически равновесное соотношение количеств этих веществ, получающихся при хлорировании пропена при 298 К.

Ответ. 1 : 2 : 3 = 44,5 : 2230 : 1.

31. Для реакции



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

О т в е т. $P = 18,0 \text{ бар}$.

32. При исследовании газовой реакции $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 3\text{C} + 2\text{D}$ обнаружили, что если смешать 1,00 моль А, 2,00 моль В и 1,00 моль D, то в равновесной смеси при 25°C и общем давлении 1 бар будет находиться 0,90 моль С. Рассчитайте мольную долю каждого вещества при равновесии, константу равновесия и $\Delta_r G^\circ$.

О т в е т ы. $\chi_{\text{A}} = 0,087$; $\chi_{\text{B}} = 0,370$; $\chi_{\text{C}} = 0,195$; $\chi_{\text{D}} = 0,348$;

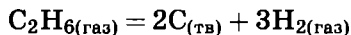
$K_p = 0,324$; $\Delta_r G^\circ = 2,80 \text{ кДж/моль}$.

33. В реакции $\text{C}_{(\text{тв})} + 2\text{H}_{2(\text{газ})} = \text{CH}_{4(\text{газ})}$ равновесная газовая смесь содержит 50 % метана по молям при температуре 1273 К. Используя справочные данные, найдите общее давление (в барах).

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
$\text{C}_{(\text{тв})}$		5,7
$\text{H}_{2(\text{газ})}$		130,7
$\text{CH}_{4(\text{газ})}$	-74,8	186,3

О т в е т. 28,3 бар.

34. Для реакции



рассчитайте изменение энтальпии, энтропии, энергии Гиббса и константу равновесия при температуре 1000 К. Какой фактор — энтальпийный или энтропийный — будет определять направление реакции при высокой температуре? Объясните.

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
$\text{C}_2\text{H}_{6(\text{газ})}$	-84,7	229,6
$\text{C}_{(\text{тв})}$		5,7
$\text{H}_{2(\text{газ})}$		130,7

Отв е т ы. $\Delta H^\circ = 84,7$ кДж/моль;

$\Delta S^\circ = 173,9$ Дж/(моль · К); $\Delta G^\circ = -89,2$ кДж/моль;

$K = 45\,700$. Энтропийный.

35. Для реакции



определите:

а) константу равновесия при 298 К;

б) направление реакции при

$P(\text{COCl}_2) = 1,00$ атм, $P(\text{Cl}_2) = 0,01$ атм, $P(\text{CO}) = 0,50$ атм;

в) давление хлора при равновесии, полученном из смеси, описанной в п. б), в сосуде постоянного объёма при 298 К.

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
$\text{CO}_{(\text{газ})}$	-110,53	197,67
$\text{Cl}_{2(\text{газ})}$		223,07
$\text{COCl}_{2(\text{газ})}$	-221,08	283,80

Отв е т ы. а) $5,98 \cdot 10^{-13}$; б) влево; в) $1,23 \cdot 10^{-12}$ атм.

36 (МГУ, 1999). Некоторое вещество вступает в параллельные обратимые реакции $A \rightleftharpoons B$ и $A \rightleftharpoons C$ с константами равновесия K_1 и K_2 соответственно. Определите равновесные концентрации веществ А, В и С, если исходная концентрация вещества А была равна a моль/л, а вещества В и С до реакции отсутствовали.

Отв е т ы. $[A] = \frac{a}{1+K_1+K_2}$; $[B] = \frac{aK_1}{1+K_1+K_2}$; $[C] = \frac{aK_2}{1+K_1+K_2}$.

37. Имеются параллельные равновесия в растворе:



Константа первого равновесия K_1 при температуре 25 °С в два раза превосходит константу второго равновесия K_2 . В равновесной смеси, полученной из 1 моль вещества А, содержится 0,6 моль В. Раствор считаем идеальным.

1. Найдите значения K_1 и K_2 при 25 °С.

2. В растворе смешали по 1 моль А, В и С. Определите состав смеси после установления равновесия при 25 °С.

3. На приведённой ниже диаграмме зависимости энергии Гиббса от координаты реакции укажите линии, которые соответствуют веществам А, В и С.



Ответы. 1. $K_1 = 6$, $K_2 = 3$.

2. 0,3 моль А, 1,8 моль В, 0,9 моль С.

3. Слева направо: С, А, В.

38 («Ломоносов», 2015). Безводные одноатомный спирт и одноосновная кислота вступают в реакцию этерификации в присутствии серной кислоты. При мольном соотношении спирт : кислота = 1 : 1 выход реакции равен b , а при соотношении 2 : 1 выход увеличивается на 25 %.

1. Найдите b .

2. Определите константу равновесия реакции этерификации.

3. Чему будет равен выход при соотношении спирт : кислота = 1 : 2?

Ответы. 1. $b = 0,7$. 2. $K = 5,44$. 3. Выход равен 87,5 %.

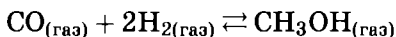
39 («Ломоносов», 2015). Безводные одноатомный спирт и одноосновная кислота вступают в реакцию этерификации в присутствии серной кислоты. Константа равновесия реакции этерификации равна 0,45. При каком мольном соотношении спирт : кислота выход реакции будет равен 45 %? При каком соотношении выход реакции будет минимальным и чему он равен?

Ответы. Спирт : кислота = 1,27 : 1. Спирт : кислота = 1 : 1, выход равен 40 %.

40 («Ломоносов», 2015). Некоторая двухосновная кислота содержит две карбоксильные группы, разделённые длинной углеводородной цепью. Константа равновесия реакции этерификации по каждой карбоксильной группе равна K . Смешали 5 моль спирта и 1 моль кислоты в присутствии катализатора. После окончания реакции в равновесной смеси содержалось в два раза больше диэфира, чем моноэфира. Найдите K и рассчитайте количества веществ в равновесной смеси.

О т в е т ы. $K = 0,80$; 0,14 моль кислоты; 3,57 моль спирта; 0,29 моль моноэфира; 0,57 моль диэфира; 1,43 моль воды.

41. Константа равновесия реакции



при 500 К равна $K_p = 6,09 \cdot 10^{-3}$. Рассчитайте общее давление, необходимое для получения метанола с 90 % -м выходом, если СО и H_2 взяты в соотношении 1 : 2.

О т в е т. $P = 231$ бар.

42. Для газовой реакции



в интервале температур 450–600 К справедлива зависимость

$$\lg K_p = \frac{9620}{T} - 18,041.$$

Рассчитайте температуру, при которой реакция будет самопроизвольной, если исходная смесь имеет следующий состав (мольные доли): $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ – 10 %, H_2 – 50 % и $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}_2\text{H}_5$ – 40 %.

О т в е т. Ниже 492 К.

43. При 25 °С энергия Гиббса образования аммиака равна

$$\Delta_f G^\circ(\text{NH}_3) = -16,5 \text{ кДж/моль}.$$

Рассчитайте $\Delta_f G(\text{NH}_3)$ при парциальных давлениях N_2 , H_2 и NH_3 , равных 3 атм, 1 атм и 4 атм соответственно. В какую сторону реакция будет при этих условиях идти самопроизвольно?

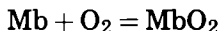
О т в е т. $\Delta_r G = -12,4$ кДж/моль;

в сторону образования NH_3 .

44. Рассчитайте степень насыщения миоглобина кислородом при $P(\text{O}_2) = 30$ мм рт. ст. (парциальное давление кислорода в лёгких)

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

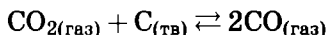
если стандартная энергия Гиббса реакции оксигенирования



при 310 К равна $-12,95$ кДж/моль.

Ответ. 86 %.

45 (МХО, 2001, Индия). Газ CO, широко использующийся в органическом синтезе, может быть получен взаимодействием CO_2 с графитом. Используя приведённые ниже данные, покажите, что при стандартных условиях (298,15 К) константа равновесия



меньше единицы.

$$\begin{aligned}\text{CO}_{2(\text{газ})}: \Delta_f H^\circ &= -393,51 \text{ кДж/моль}; \\ S^\circ &= 213,79 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{CO}_{(\text{газ})}: \Delta_f H^\circ &= -110,53 \text{ кДж/моль}; \\ S^\circ &= 197,66 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)};\end{aligned}$$

$$\text{C}_{(\text{графит})}: S^\circ = 5,74 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}.$$

Вычислите температуру, при которой приведённая выше реакция имеет константу равновесия, равную единице. При проведении расчётов считайте стандартные термодинамические величины не зависящими от температуры.

Приведённая выше реакция проводится между CO_2 и избытком горячего графита в реакторе, в котором поддерживается температура 800°C и общее давление 5,0 бар. Константа равновесия K_P при этих условиях равна 10,0. Рассчитайте парциальное давление CO в равновесной системе.

Ответы. $T = 980$ К; $P(\text{CO}) = 3,7$ бар.

46. В таблице приведены стандартные энергии Гиббса ($\Delta_r G^\circ$) различных метаболических реакций. Рассчитайте со-

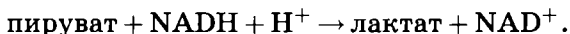
ответствующие значения $\Delta_r G^{\circ'}$ при стандартных состояниях компонентов, принятых в биохимии.

№	Реакция	$\Delta_r G^{\circ'}$, ккал·моль ⁻¹
Гликолиз и спиртовое брожение		
1	Глюкоза + АТФ ⁴⁻ → глюкозо-6-Ф ²⁻ + АДФ ³⁻ + Н ⁺	+3,9
2	Гликоген (одна единица глюкозы) + Н ₂ O → 2-лактат ⁻ + 2Н ⁺	-32,2
3	Ацетальдегид + НАД·Н + Н ⁺ → этанол + НАД ⁺	-14,90
Цикл лимонной кислоты		
4	Оксалоацетат ²⁻ + ацетил-КоА + Н ₂ O → цитрат ³⁻ + КоА + Н ⁺	+1,8
5	Изоцитрат ³⁻ + $\frac{1}{2}$ O ₂ + Н ⁺ → α-кетоглутарат ²⁻ + Н ₂ O + CO ₂	-3,9
6	Фумарат ²⁻ + Н ₂ O → малат ²⁻	-0,88
Другие реакции		
7	$\frac{1}{2}$ Бутират ⁻ + $\frac{1}{2}$ O ₂ + КоА + $\frac{1}{2}$ Н ⁺ → ацетил-КоА + Н ₂ O	-42,5
8	Пируват ⁻ + O ₂ + Н ⁺ → 3CO ₂ + 2Н ₂ O	-282,84

О т в е т ы.

№	1	2	3	4	5	6	7	8
$\Delta_r G^{\circ'}$, ккал/моль	-5,64	-51,3	-5,36	-7,7	+5,6	-0,88	-37,7	-273,3

47. В клетке при 25 °С и рН = 7 протекает реакция



Рассчитайте значение $\Delta_r G$ для приведённой выше реакции, если концентрации веществ в живой клетке следующие: пирувата — 380 мкмоль/л, NADH — 50 мкмоль/л, лактата — 3700 мкмоль/л, NAD⁺ — 540 мкмоль/л. Стандартная энергия Гиббса реакции (при рН = 7) равна

$$\Delta G^{\circ'} = -25,1 \text{ кДж/моль}.$$

В какую сторону будет смещено равновесие при указанных условиях?

О т в е т. $\Delta_r G = -13,6$ кДж/моль, равновесие смещено в сторону продуктов реакции.

48. Рассчитайте стандартную энтальпию реакции, для которой константа равновесия при изменении температуры от 298 К до 308 К:

а) увеличивается в 2 раза;

б) уменьшается в 2 раза.

О т в е т ы. а) $\Delta_r H^\circ = +53$ кДж/моль;

б) $\Delta_r H^\circ = -53$ кДж/моль.

49. При 50 °С количество нативной формы рибофлавина превышает количество денатурированной в 390 раз, а при 100 °С — в 6 раз. Рассчитайте:

а) энтальпию реакции денатурации рибофлавина;

б) равновесный состав смеси при 80 °С.

О т в е т ы. а) $\Delta_r H = 83,6$ кДж/моль;

б) $n(\text{нат.})/n(\text{денат.}) = 27$ раз.

50. Для реакции $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ константа равновесия при 298 К равна $4,73 \cdot 10^{-31}$, а при 500 К — $2,87 \cdot 10^{-18}$. Считая, что энтропия и энтальпия реакции не зависят от температуры, определите теплоту образования NO (в кДж/моль). При какой температуре выход NO из эквимольарной смеси азота и кислорода составит 10 % ?

О т в е т ы. 90,25 кДж/моль; 3600 К.

51. При нагревании CaCO_3 разлагается на CaO и CO_2 . При 840 °С равновесное давление углекислого газа над карбонатом равно 0,4 бар, а при 900 °С — 1,0 бар. Каково равновесное давление CO_2 (в барах) при 973 °С?

О т в е т. 2,71 бар.

52 (МХО, 2021). При нагревании ксилольного раствора соединения А оно претерпевает изомеризацию с образованием равновесной смеси соединений D и E. Установлены следующие молярные соотношения: D : E = 1 : 40 при 50 °С и D : E = 1 : 20 при 120 °С. Рассчитайте энтальпию превращения D в E.

О т в е т. -10,5 кДж/моль.

53. Над углеродом при некоторых температуре и давлении находится равновесная смесь метана и водорода, в которой парциальные давления газов равны. Температуру T и давление P одновременно изменяли так, что равенство парциальных давлений сохранялось. Найдите зависимость $P(T)$ и изобразите качественно её график в любых удобных вам координатах.

Газы считайте идеальными, а энтропию и энтальпию реакции не зависящими от температуры.

Отв. $\ln P = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \text{const.}$

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

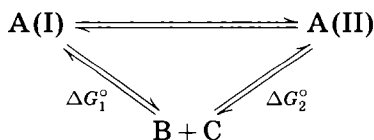
Отв. а) $K_P = 9,24$; б) $\Delta_r G^\circ = -12,9$ кДж/моль;

в) $\Delta_r H^\circ = 161,5$ кДж/моль; г) $\Delta_r S^\circ = 249$ Дж/(моль · К).

55 (ВсОШ, 2022, региональный этап). Константа равновесия реакции $\text{N}_2\text{O}_{4(\text{газ})} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(\text{газ})}$ при 25°C равна $K_P = 0,142$. В вакуумированный сосуд объёмом 5 л поместили 4,6 г N_2O_4 и выдержали при 25°C до установления равновесия. Рассчитайте степень диссоциации N_2O_4 , общее давление (в барах), парциальные давления газов, среднюю молярную массу и плотность смеси.

Отв. 31,4 %; 0,325 бар; 0,170 бар N_2O_4 ; 0,155 бар NO_2 ; 70,0 г/моль; 0,92 г/л.

56. Вещество А может находиться в двух близких по энергии формах, А(I) и А(II). Каждая из форм способна разлагаться с образованием одних и тех же продуктов, В и С:



Известно, что $\Delta G_1^\circ = 18,7$ кДж/моль, $\Delta G_2^\circ = 17,3$ кДж/моль. (Энергии Гиббса приведены для реакций разложения.)

1. Рассчитайте равновесные молярные доли форм А(I) и А(II) в веществе А при 25°C .

2. Рассчитайте кажущуюся константу равновесия разложения А (из обеих форм) на В и С при 25°C .

Отв. 1. 63,8 % А(I), 36,2 % А(II). 2. $3,36 \cdot 10^{-4}$.

57 (Университетская гимназия, 2022). Термическое разложение метана — важный промышленный процесс, который, в зависимости от условий, может приводить к различным ценным веществам.

1. При нагревании метана в замкнутом реакторе до 1000°C образуются сажа и смесь двух газов, имеющая плотность $0,652\text{ г/л}$ при общем давлении 10 бар . Определите состав смеси (в мольных процентах) и рассчитайте константу равновесия K_p .

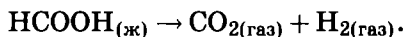
2. При более сильном нагревании образуются сажа и смесь трёх газов, один из которых — ацетилен. После установления равновесия давление в реакторе при неизменной температуре выросло в $1,6$ раза по сравнению с первоначальным, а плотность полученной смеси по водороду составила $3,5$. Сколько процентов метана превратилось в сажу, а сколько — в ацетилен?

3. Смесь из п. 2 общей массой $5,6\text{ г}$ сожгли, продукты сгорания поглотили водой при повышенном давлении и получили раствор объёмом 1 л . Чему равен pH раствора, если для угольной кислоты $\text{p}K_1 = 6,37$?

Отвeты. 1. $35\% \text{ CH}_4$, $65\% \text{ H}_2$, $K_p = 12,1$.

2. 40% и 20% . 3. $3,45$.

58. Для хранения водорода можно использовать жидкую муравьиную кислоту, которая разлагается на рутениевом катализаторе на молекулярный водород и углекислый газ:



1. Рассчитайте ρ_{H} (плотность водорода в муравьиной кислоте) при 25°C , определяемую как масса атомов водорода на единицу объёма муравьиной кислоты. При каком давлении (при температуре 25°C) содержание водорода в газообразном водороде будет таким же?

2. Рассчитайте константу равновесия реакции K_p при температуре 25°C .

3. Муравьиную кислоту массой $2,3\text{ г}$ поместили в термостатируемый сосуд объёмом 1 л , содержащий $0,1\text{ г}$ рутениевого катализатора и азот при температуре 25°C и давлении 1 атм . В газовой фазе сначала был только молекулярный азот. Определите конечное давление в сосуде.

Справочные данные.

Плотность жидкой муравьиной кислоты равна 1,22 кг/л.

	$\text{HCOOH}_{(\text{ж})}$	$\text{CO}_{2(\text{газ})}$	$\text{H}_{2(\text{газ})}$	$\text{N}_{2(\text{газ})}$
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-425,09	-393,51		
S_m° , Дж/(моль·К)	131,84	213,79	130,68	191,61

Ответы. 1. $\rho_{\text{H}} = 53 \text{ кг/м}^3$; $P = 656 \text{ бар}$.

2. $K_P = 3,73 \cdot 10^5$. 3. $P = 3,45 \text{ атм}$.

59 (МХО, 2021, Япония). В реакции $\text{H}_2 + \text{DI} \rightleftharpoons \text{HD} + \text{HI}$ изменение энтальпии положительное. Рассчитайте константу равновесия этой реакции при очень низкой ($T \rightarrow 0$) и очень высокой ($T \rightarrow \infty$) температуре. Считайте, что газы идеальные, а $\Delta_f H$ не зависит от температуры.

Ответы. $T \rightarrow 0$, $K \rightarrow 0$; $T \rightarrow \infty$, $K \rightarrow e^{\Delta S/R} = 2$.

60 (МХО, 2023, сборы). Для реакции $2\text{HD} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{D}_2$ известно, что $\Delta H^\circ = -628 \text{ Дж/моль}$.

1. Определите предел константы равновесия:

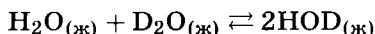
а) при $T \rightarrow 0$; б) при $T \rightarrow \infty$.

2. При какой температуре константа равновесия будет равна 0,300?

3. Равновесную при высокой температуре смесь изотопологов молекулярного водорода охладили до температуры, при которой константа равновесия $2\text{HD} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{D}_2$ равна 0,300. Во сколько раз выросла молярная доля D_2 ?

Ответы. 1. а) ∞ ; б) $1/4$. 2. 414 К. 3. В 1,2 раза.

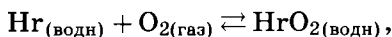
61. Для реакции



известно, что $K_c(298) = 3,86$. Рассчитайте состав равновесной смеси (в молярных долях), полученной смешением 20 мл чистой D_2O и 80 мл чистой H_2O при 298 К. Плотности чистых H_2O и D_2O равны 997,05 и 1104,36 кг/м³, молярные массы — 18,015 и 20,028 г/моль.

Ответы. 64,19 % H_2O , 4,07 % D_2O , 31,74 % HOD .

62. Для реакции оксигенирования



где H_r — гемеритрин (кислородпереносящий пигмент *Golfingia gouldii*), константы равновесия имеют следующие значения.

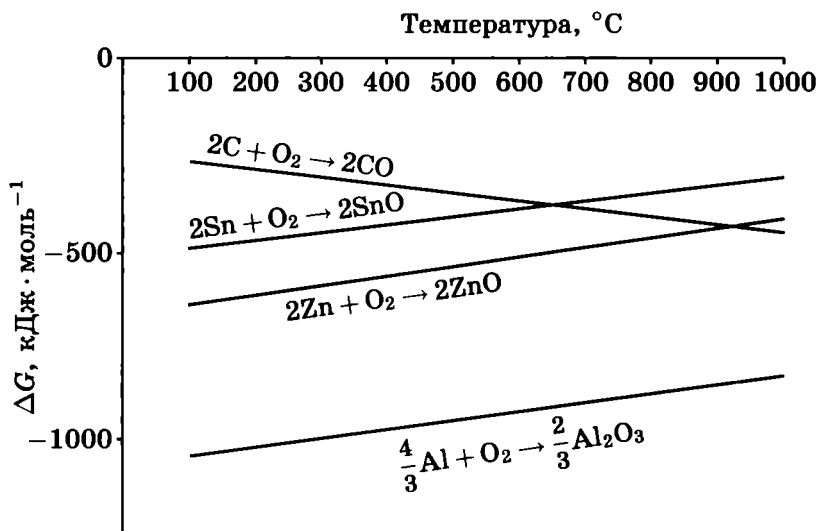
$t, ^\circ\text{C}$	K
0	9 120
25	380

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

Ответы. $\Delta_r H^\circ = -86,0$ кДж/моль,

$\Delta_r S^\circ = -239,1$ Дж/(моль · К).

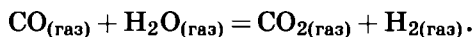
63. Даны графики зависимости энергии Гиббса от температуры для четырёх реакций образования оксидов.



Используя эти графики, определите по три реакции с участием C, но без участия O₂, которые термодинамически возможны: а) при 500°C ; б) при 1000°C . Объясните, почему наклоны трёх прямых почти одинаковы.

Уровень 3

64. Важной стадией промышленного получения водорода является реакция сдвига:



Если смешать CO и H₂O в мольном соотношении 1 : 2, то в равновесной смеси эти вещества окажутся в мольном соотношении 1 : 3. Если же смешать CO и H₂O в мольном соотношении 1 : 4, то в равновесной смеси эти вещества окажутся в мольном соотношении 1 : x . Найдите x .

Отв. 9,3.

65. Определите стандартную энтропию гидроксид-иона при 25 °С. Ионное произведение воды при этой температуре равно $1,0 \cdot 10^{-14}$.

Частица	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
H ⁺ _(водн)	0	0
OH ⁻ _(водн)	-229,9	?
H ₂ O _(ж)	-285,8	69,95

Отв. -10,5 Дж/(моль · К).

66. 1,0 моль сложного эфира, образованного двухатомным спиртом и уксусной кислотой, смешали с 1,4 моль воды в присутствии катализатора и нагрели. В полученной равновесной смеси обнаружили равные количества спирта и моноэфира. Константа гидролиза сложного эфира по первой ступени равна 0,25.

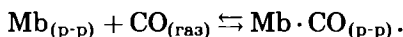
1. Рассчитайте количества всех веществ в равновесной смеси и константу гидролиза моноэфира.

2. Сколько молей воды надо добавить к равновесной смеси, чтобы количество спирта после установления нового равновесия в два раза превысило количество моноэфира? Чему после этого станет равна степень полного гидролиза?

Отв. 1. 0,8 моль воды, по 0,6 моль кислоты и диэфира, по 0,2 моль моноэфира и спирта. $K_2 = 0,75$.

2. 2,67 моль H₂O. Степень гидролиза - 4/9.

67 (ВсОШ, 2014, региональный этап). Монооксид углерода — сильный яд. В организме он способен присоединяться к некоторым белкам, предназначенным для связывания кислорода, например к миоглобину Mb:



Давление CO , при котором доля связанного миоглобина составляет 50 %, равно $P_{1/2} = 0,018$ мм рт. ст. (750 мм рт. ст. = 1 бар = 10^5 Па).

1. а) Запишите выражение для константы равновесия и рассчитайте её значение.

б) Сколько процентов миоглобина будет связано с CO при давлении $P_{\text{CO}} = 2P_{1/2}$?

2. Определите зависимость доли связанного миоглобина

$$\alpha = \frac{[\text{Mb} \cdot \text{CO}]}{[\text{Mb}] + [\text{Mb} \cdot \text{CO}]}$$

от давления CO и постройте (качественно) график этой зависимости.

3. Константа связывания O_2 миоглобином в 220 раз меньше, чем константа связывания CO . Пусть в отравленном воздухе содержится 2 объёмных % CO . Во сколько раз в этом случае число молекул миоглобина, связанных с O_2 , будет меньше, чем число молекул, связанных с CO ?

Температура принимается одной и той же во всех случаях.

Ответы. 1. а) $K = 41\,700$; б) 67 %. 2. $\alpha = \frac{KP_{\text{CO}}}{1 + KP_{\text{CO}}}$.

3. В 22 раза.

68. В железную ёмкость объёмом 1,50 л ввели монооксид углерода, давление которого при температуре 28°C составило 100 бар. Сосуд нагрели до 150°C и затем поддерживали при постоянной температуре. Давление начало падать и в конце концов понизилось до 46,9 бар.

1. Запишите уравнение протекающей в сосуде реакции и найдите давления веществ в полученной газовой смеси.

2. Рассчитайте плотность полученной смеси по воздуху.

3. а) Запишите выражение для константы равновесия, установившегося в сосуде, и определите её значение. (Можете использовать давления или концентрации.)

б) Изменится ли это значение, если: i) начальное давление CO составит 1000 бар; ii) реакция будет происходить при температуре 190°C ?

4. Полученную газовую смесь перенесли в другой реактор, где её выдерживали при 250°C до полного разложения одного из веществ. Сколько граммов чистого железа удалось получить?

5. Если бы при тех же условиях эксперимента сосуд был сделан не из железа, а из чугуна, то каким было бы конечное давление: больше 46,9 бар, меньше 46,9 бар или ровно 46,9 бар? Кратко объясните.

Ответы. 1. По 23,45 бар. 2. 3,86. 3. $3,3 \cdot 10^{-6}$.

4. 56 г. 5. Больше 46,9 бар.

69 (ВсОШ 2015, региональный этап). Получение сверхчистого никеля. В никелевый сосуд объёмом 20,2 л ввели монооксид углерода, давление которого при температуре 30 °C составило 2,0 бар. Сосуд нагрели до 105 °C и затем поддерживали при постоянной температуре. Давление начало падать и в конце концов понизилось до 1,0 бар.

1. Запишите уравнение протекающей в сосуде реакции и найдите давления веществ в полученной газовой смеси.

2. Рассчитайте плотность полученной смеси по воздуху.

3. Запишите выражение для константы равновесия, установившегося в сосуде, и определите её значение. (Можете использовать давления или концентрации.) Изменится ли это значение, если:

а) начальное давление CO составит 10,0 бар;

б) реакция будет происходить при температуре 90 °C?

4. Полученную газовую смесь перенесли в другой реактор, где её нагрели до 250 °C. Сколько граммов сверхчистого никеля удалось получить?

5. Если бы при тех же условиях эксперимента сосуд был сделан не из никеля, а из сплава железа с никелем, то каким было бы конечное давление: больше 1,0 бар, меньше 1,0 бар или ровно 1,0 бар? Кратко объясните. Учтите, что железо при этих условиях не реагирует с CO.

Ответы. 1. CO и $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — по 0,5 бар.

2. $D_{\text{возд}} = 3,55$.

3. $K_p = 8,0$ ($K_c = 2,5 \cdot 10^4$); а) не изменится; б) изменится.

4. 18,9 г.

5. Общее равновесное давление будет больше 1,0 бар.

70 (ВсОШ, 2015, региональный этап). Разложение оксидов азота. 21,6 г оксида азота (V) полностью разлагается в атмосфере 0,2 моль кислорода в сосуде объёмом 10 л при постоянной температуре. После окончания реакции давление

в сосуде увеличилось в 4 раза. В сосуде устанавливается следующее химическое равновесие: $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$.

1. В каком агрегатном состоянии (твёрдом или газообразном) находится оксид азота (V) при этой температуре? Обоснуйте ответ с помощью расчёта.

2. Определите степень разложения NO_2 , мольные доли газов в полученной смеси и плотность смеси по водороду.

3. В другом опыте взяли иное количество оксида азота (V), остальные условия не изменились. В результате N_2O_5 разложился полностью, а степень разложения NO_2 составила 40 %. Сколько молей N_2O_5 было взято и во сколько раз равновесное давление оказалось больше первоначального?

Отв е т ы. 1. В твёрдом.

2. Степень разложения — 50 %.

По 25 % NO и NO_2 , 50 % O_2 . Плотность по водороду — 17,5.

3. 0,778 моль N_2O_5 . В 12,3 раза.

71 (ВсОШ, 2023, региональный этап). Изомерные комплексы молибдена. Карбонильные комплексы переходных металлов и их производные представляют большой интерес с точки зрения органического катализа. Один из таких комплексов — X — был синтезирован из гексакарбонила молибдена посредством нескольких последовательных реакций замещения.

1. а) Установите формулу комплекса, если известно, что:

- комплекс мооядерный;
- массовая доля молибдена равна 21,6 %;
- в комплексе имеются лиганды только двух типов: CO

и PR_3 , где R — алкил;

- комплекс имеет пространственные изомеры.

б) Укажите валентность и степень окисления металла в комплексе X.

2. Сколько пространственных изомеров есть у данного комплекса? Какой из них самый устойчивый? Кратко объясните.

3. Менее устойчивый изомер X_1 получили по реакции замещения в кипящем CH_2Cl_2 при 40 °С. Навеску X_1 растворили в гептане, нагрели раствор до 65 °С и выдерживали его при этой температуре в течение 4 ч, при этом X_1 превращался в более устойчивый изомер X_2 . За ходом реакции следили, измеряя оптическую плотность раствора, D , на определённой

длине волны, при которой поглощает только X_1 . Результаты представлены в таблице.

t , ч	0	1	2	3	4
D	0,87	0,28	0,17	0,15	0,15

а) Рассчитайте константу равновесия реакции $X_1 = X_2$.

б) Оцените энтальпию реакции изомеризации, используя средние значения энергии связи: $E(\text{Mo}-\text{CO}) = 150$ кДж/моль, $E(\text{Mo}-\text{PR}_3) = 100$ кДж/моль.

4. Опыт, описанный в п. 3, повторили с той же навеской X_1 , но при 80°C . Как изменятся показания оптической плотности раствора через 1 ч и 4 ч по сравнению с первым опытом? Поставьте знаки «>», «<» или «=» в соотношения:

$$D(1 \text{ ч}, 80^\circ\text{C}) \quad 0,28,$$

$$D(4 \text{ ч}, 80^\circ\text{C}) \quad 0,15.$$

5. Какой фактор — энтальпийный, энтропийный или и тот и другой — определяет(ют) бóльшую устойчивость изомера X_2 ? Объясните.

Ответы. 1. а) $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2$; б) валентность VI, с. о. 0.

2. Два изомера. *Транс*-изомер устойчивее.

3. а) $K = 4,8$; б) $\Delta H^\circ \approx 0$.

4. D (1 ч) уменьшится, D (4 ч) не изменится.

5. Энтропийный.

72 (МХО, 2019, сборы). Разложение муравьиной кислоты.

	$\text{CO}_{(\text{газ})}$	$\text{CO}_{2(\text{газ})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$	$\text{H}_{2(\text{газ})}$	$\text{HCOOH}_{(\text{ж})}$	$\text{HCOOH}_{(\text{газ})}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	-110,5	-393,5	-285,8	-241,8		-425	-379
S_{298}° , Дж/(моль · К)	197,66	213,79	69,95	188,84	130,68	131,8	248,7

Используем приближение Эллингема — энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры.

1. Рассчитайте нормальную температуру кипения муравьиной кислоты. Объясните отклонение полученного результата от экспериментального значения 101°C .

2. Чему равно равновесное давление пара (в Торр) муравьиной кислоты при 25 °С?

3. Жидкая муравьиная кислота может разлагаться с образованием устойчивых продуктов по двум направлениям. Напишите уравнения двух реакций и определите с помощью расчёта или оценки, какой из путей преобладает при термодинамическом контроле.

4. Эти же реакции возможны в газовой фазе. При какой температуре константы обоих равновесий станут одинаковыми? Чему они равны при этой температуре? Рассчитайте состав равновесной смеси (в мольных процентах), полученной из чистой муравьиной кислоты. Найдите плотность смеси (в г/л) при данной температуре и стандартном давлении.

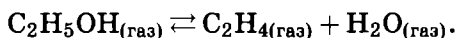
5. При какой температуре равновесная смесь, полученная из чистой муравьиной кислоты в газовой фазе, будет содержать 40 мольных % водорода?

Ответы. 1. 393,5 К. 2. 8,3 Торр.

3. Решает энтропийный фактор.

4. 980 К, $K_p = 5,92 \cdot 10^5$, $\rho = 0,282$ г/л. 5. 633 К.

73 (Университетская гимназия, 2021). При некотором нагревании в газовой фазе этанол обратимо разлагается на этилен и воду:



Для этой реакции известны следующие данные.

- При температуре 400 К и общем давлении 1 бар степень разложения этанола составляет 91,7 %.

- Измерены средние энергии связей:

Связь	C—C	C=C	C—O	C—H	O—H
Энергия связи, кДж/моль	348	612	360	412	463

1. Чему равна абсолютная плотность (в г/л) и относительная плотность по водороду равновесной смеси при 400 К и 1 бар?

2. Какой будет степень разложения этанола при этой же температуре и давлении 10 бар?

3. Рассчитайте энтальпию реакции и определите, при какой температуре степень разложения этанола составит 99 %. Считайте, что энтальпия реакции не зависит от температуры.

4. Равновесную смесь из п. 1 сконденсировали при комнатной температуре, а затем снова довели до температуры 400 К и давления 1 бар. Какова будет степень разложения этанола в этом случае? Считайте, что этилен нерастворим в водно-этанольной смеси.

Ответы. 1. 0,722 г/л; 12. 2. 58,8 %.

3. 45 кДж/моль; 479 К. 4. 85,1 %.

74 (ВсОШ, 2022, региональный этап). Оксид азота N_2O_3 в газовой фазе подвергается термической диссоциации по реакции $\text{N}_2\text{O}_{3(\text{газ})} \rightleftharpoons \text{NO}_{(\text{газ})} + \text{NO}_{2(\text{газ})}$. Образующийся в этой реакции оксид азота NO_2 димеризуется с образованием N_2O_4 : $2\text{NO}_{2(\text{газ})} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_{4(\text{газ})}$. При температуре 33 °С константа равновесия первой реакции $K_{P1} = 3,0$. В вакуумированный реактор объёмом 1,25 л поместили 15,7 г чистого оксида N_2O_3 , нагрели до 33 °С и дождалась установления равновесия. Равновесное давление NO оказалось равно 3,5 бар. Рассчитайте равновесные парциальные давления всех газов (в барах) и общее равновесное давление газов в реакторе, а также константу равновесия второй реакции K_{P2} .

Ответы. $P(\text{N}_2\text{O}_3) = 0,7$ бар, $P(\text{NO}_2) = 0,6$ бар,

$P(\text{N}_2\text{O}_4) = 1,45$ бар, $P_{(\text{общ})} = 6,25$ бар; $K_{P2} = 4,0$.

75 (МХО, 2022, Китай). Даны стандартные энтальпии образования и стандартные энтропии веществ при 298,15 К.

Вещество	$\text{NO}_{(\text{газ})}$	$\text{O}_{2(\text{газ})}$	$\text{NO}_{2(\text{газ})}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	91,3		33,1
S_{298}° , Дж/(моль · К)	210,8	205,2	240,1

Будем считать, что стандартная энтальпия реакции и стандартное изменение энтропии в реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ не зависят от температуры. Все газы идеальные.

1. Рассчитайте термодинамическую константу равновесия (K_P) этой реакции при 600 К.

2. Рассчитайте стандартное изменение внутренней энергии (в кДж/моль) в этой реакции при 600 К.

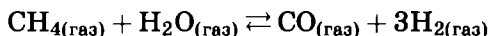
3. Рассчитайте константу равновесия, выраженную через концентрации (K_c), для этой реакции при 600 К.

4. Газообразный NO_2 ввели в сосуд постоянного объёма, в котором поддерживали температуру 600 К, и выдержали до установления равновесия. 20 % реагента превратилось в NO и O_2 . Рассчитайте общее давление в сосуде, создаваемое равновесной смесью.

Ответы. 1. 299,2. 2. $-111,4$ кДж/моль.

3. 14 900. 4. 58,8 кПа.

76. Реакцию конверсии метана



проводят при температурах 800–900 °С в присутствии катализатора, благодаря которому в реакционной смеси уже за короткое время устанавливается равновесие.

Термодинамические данные.

	$\text{H}_{2(\text{газ})}$	$\text{CH}_{4(\text{газ})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$	$\text{CO}_{(\text{газ})}$
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль		$-74,8$	$-241,8$	$-110,5$
S°_{298} , Дж/(моль · К)	130,7	188,7	188,8	197,7
C_p , Дж/(моль · К)	28,8	34,9	33,5	29,2

1. Рассчитайте $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, $\Delta_r G^\circ$ и K_p для данной реакции при температуре 800 °С.

2. Найдите равновесную степень конверсии метана (в %), если реакцию проводить при постоянной температуре T , равной 800 °С, и постоянном общем давлении $P = 1$ бар, используя стехиометрическую смесь реагентов.

3. При каком давлении степень конверсии метана станет равной 80 % ?

4. Какой будет степень конверсии, если заполнить сосуд стехиометрической смесью метана и водяного пара при $T = 800$ °С и общем давлении $P = 1$ бар, но затем поддерживать постоянным объём, а не давление?

Ответы. 1. $\Delta_r H^\circ = 242,7$ кДж/моль;

$\Delta_r S^\circ = 272,8$ Дж/(моль · К); $\Delta_r G^\circ = -50,0$ кДж/моль, $K_p = 272$.

2. 92,9 %. 3. 3,57 бар. 4. 87,8 %.

77. Для реакции синтеза метана из простых веществ:

а) рассчитайте стандартную энергию Гиббса и константу равновесия K_P при температуре 1273 К;

б) найдите парциальные давления H_2 и CH_4 при общем давлении 10 бар и 100 бар.

в) При каком общем давлении в смеси будет 50 % CH_4 ?

г) При общем давлении 10 бар содержание метана в равновесной смеси равно 50 %. Чему равна температура смеси?

Термодинамические данные.

Вещество	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/(моль · К)
C		5,74
H_2		130,1
CH_4	-74,8	186,3

Считайте, что энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры.

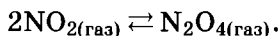
О т в е т ы. а) $\Delta G_{1273}^\circ = 26,6$ кДж/моль, $K_P = 0,0811$;

б) 10 бар: $P(H_2) = 6,54$ бар, $P(CH_4) = 3,46$ бар;

100 бар: $P(H_2) = 29,5$ бар, $P(CH_4) = 70,5$ бар;

в) при $P = 24,7$ бар; г) $K_P = 0,2$ при $T = 1129$ К.

78 (МХО, 1992, США). Парамагнитный газ NO_2 димеризуется в диамагнитный газ N_2O_4 :



1. Изобразите льюисовы структуры молекул NO_2 и N_2O_4 , используя при необходимости резонансные формы.

2. При температуре 298 К энергии Гиббса образования для NO_2 и N_2O_4 равны 51,84 кДж/моль и 98,28 кДж/моль соответственно. Имеется 1 моль $N_2O_{4(газ)}$ при 298 К и 1 атм. Рассчитайте, какая доля вещества разложится при этой температуре, если общее давление поддерживать равным 1 атм.

3. Энтальпия реакции разложения диамагнитного газа N_2O_4 равна 53,03 кДж/моль. При какой температуре степень разложения N_2O_4 будет в два раза больше, чем в п. 2?

О т в е т ы. 2. 16,6 %. 3. 320 К.

79 (МХО, 2005, Тайвань). Сворачивание белков. Белки существуют в двух формах — нативной (N) и денатурирован-

ной (U , от слова *unfolded*). Равновесие между этими формами описывается уравнением $N \rightleftharpoons U$ с константой равновесия $K(T)$.

1. Чему равна константа равновесия, если нативная и денатурированная формы присутствуют в равновесной смеси в равных количествах?

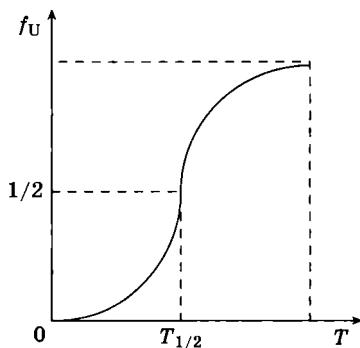
2. Чему равно стандартное изменение энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ$ процесса, если нативная и денатурированная формы присутствуют в равновесной смеси в равных количествах?

3. Пусть $(C_N)_{eq}$ и $(C_U)_{eq}$ — равновесные концентрации форм N и U в растворе, а C — общая концентрация белка в растворе. Тогда доля денатурированной формы при равновесии задаётся выражением

$$f_U = \frac{(C_U)_{eq}}{C}.$$

Выразите f_U через константу равновесия K .

Зависимость доли денатурированной формы от температуры имеет следующий вид.



Точку $T = T_{1/2}$, при которой $f_U = 1/2$, называют температурой денатурации.

4. Какой знак имеет $\Delta_r G^\circ(T)$ при температуре:

а) ниже $T_{1/2}$; б) выше $T_{1/2}$?

5. Как изменяется $\Delta_r G^\circ(T)$ в следующих случаях:

- при повышении температуры от $T_{1/2}$;
- при понижении температуры от $T_{1/2}$?

Выберите вариант ответа:

- а) уменьшается в обоих случаях;
- б) увеличивается в обоих случаях;

- в) увеличивается в первом случае, уменьшается во втором;
г) уменьшается в первом случае, увеличивается во втором.

Ответы. 1. $K = 1$. 2. $\Delta_r G^\circ = 0$. 3. $f_U = \frac{K}{K+1}$.

4. а) > 0 ; б) < 0 . 5. г).

80 (МХО, 2006, Корея). Энтальпия, энтропия и устойчивость. Все химические реакции в живой и неживой природе подчиняются законам термодинамики. Константа равновесия любой химической реакции определяется изменением стандартной энергии Гиббса, которая, в свою очередь, зависит от изменения энтальпии, изменения энтропии и температуры.

1. Для каждого из утверждений а)—е) укажите все величины из перечисленных ниже, для которых данное утверждение справедливо:

- константа равновесия K_{eq} ;
- изменение энтропии $\Delta_r S$;
- изменение энтальпии $\Delta_r H$;
- изменение энергии Гиббса $\Delta_r G$

а) сильно зависит от температуры;

б) определяется энергией связи;

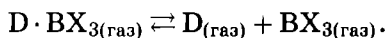
в) описывает изменение меры беспорядка;

г) выражается через количества реагентов и продуктов;

д) описывает меру самопроизвольности реакции;

е) описывает количество поглощаемой или выделяемой теплоты.

2. Рассмотрим равновесие в реакциях разложения донорно-акцепторных соединений бора в газовой фазе:



Константы диссоциации (K_P) для $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BMe}_3$ и $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{BMe}_3$ при 100°C равны 0,472 и 0,128 атм соответственно. Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса этих реакций при 100°C . Какое соединение более устойчиво в этих условиях?

3. Стандартное изменение энтропии диссоциации $\Delta_r S^\circ$ для $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BMe}_3$ и для $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{BMe}_3$ составляет 45,7 кал/(моль \cdot К) и 40,0 кал/(моль \cdot К) соответственно. Рассчитайте стандартное изменение энтальпии для обеих реакций разложения. В каком соединении центральная связь прочнее? Считайте, что $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ не зависят от температуры.

4. Какой фактор — энтропийный ($T\Delta_r S$) или энтальпийный ($\Delta_r H$) — определяет общую устойчивость этих комплексов?

5. При какой температуре $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{VMe}_3$ будет более термодинамически стабилен, чем $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{VMe}_3$? Считайте, что $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ не зависят от температуры.

Ответы. 1. а) K_{eq} , ΔG ; б) ΔH ; в) ΔS ; г) K_{eq} ;

д) ΔG ; е) ΔH .

2. $\Delta G^\circ = 0,56$ ккал/моль для $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{VMe}_3$ и $1,52$ ккал/моль для $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{VMe}_3$.

3. $\Delta H^\circ = 17,6$ ккал/моль для $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{VMe}_3$ и $16,4$ ккал/моль для $\text{Me}_3\text{P} \cdot \text{VMe}_3$.

5. $T < 210$ К.

81 (МХО, 2006, тренировочные сборы). Константа равновесия реакции $\text{N}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ равна $2,57 \cdot 10^{12}$, $9,55 \cdot 10^9$, $1,38 \cdot 10^8$ при температурах 227°C , 427°C , 727°C соответственно.

1. Определите энтальпию реакции при температуре 250°C .

2. Какой знак имеет величина ΔC_p для этой реакции?

3. При температуре 727°C реакция идёт самопроизвольно слева направо в стационарном режиме при давлениях

$P(\text{O}_2) = 0,5$ бар, $P(\text{N}_2) = 104$ мм рт. ст., $P(\text{N}_2\text{O}) = 10^{-7}$ бар.

В какое минимальное число раз нужно изменить давление кислорода, чтобы реакция самопроизвольно пошла в противоположную сторону?

Ответы. 1. $\Delta_r G = -81,4$ кДж/моль. 2. $\Delta C_p < 0$.

3. Увеличить в $2,14$ раза.

82. При температуре 1396 К и общем давлении 1 бар степень диссоциации водяного пара на простые вещества равна $5,67 \cdot 10^{-5}$, а степень диссоциации диоксида углерода на монооксид и молекулярный кислород — $1,55 \cdot 10^{-4}$.

1. Определите состав водяного газа, образовавшегося из равных количеств монооксида углерода и водяного пара при этих условиях.

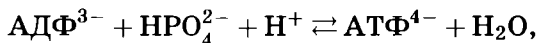
2. Найдите парциальное давление молекулярного кислорода в системе, описанной в п. 1.

3. При какой температуре степени диссоциации H_2O и CO_2 станут одинаковыми?

Ответы. 1. По 16,0 % CO_2 и H_2 , по 34,0 % CO и H_2O .

2. $4,2 \cdot 10^{-13}$ бар. 3. при 976 К.

83. В энергетическом балансе живых организмов особую роль играет аденозин-5'-трифосфат (АТФ). При синтезе этого вещества из аденозин-5'-дифосфата (АДФ) затрачивается энергия, которая затем может высвобождаться при гидролизе. Константа равновесия синтеза АТФ



при 25 °С равна 41.

1. а) Напишите выражения для констант синтеза и гидролиза АТФ.

б) Рассчитайте константу гидролиза АТФ до АДФ.

2. а) Рассчитайте стандартные энергии Гиббса реакций синтеза и гидролиза АТФ. Какая из реакций возможна при стандартных условиях?

б) Рассчитайте $\Delta_r G$ реакций синтеза и гидролиза АТФ при концентрациях ионов, близких к нормальным физиологическим значениям:

$$[\text{АДФ}^{3-}] = [\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{АТФ}^{4-}] = 10^{-4} \text{ моль/л}, \quad \text{pH} = 7.$$

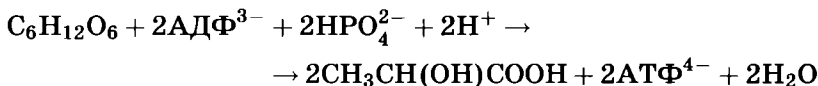
Какая из реакций возможна при этих условиях?

3. Важным источником энергии живых клеток является глюкоза. В анаэробных клетках энергия выделяется при брожении глюкозы, а в аэробных — при её полном окислении кислородом воздуха. В нейтральной среде изменение энергии Гиббса при молочнокислом брожении равно -218 кДж/моль, а при полном окислении глюкозы -2880 кДж/моль.

а) Напишите уравнения указанных реакций.

б) Сколько молекул АТФ может быть синтезировано за счёт энергии, запасённой в одной молекуле глюкозы, в аэробных и анаэробных клетках?

в) Рассчитайте изменение энергии Гиббса в реакции



при стандартных концентрациях глюкозы и молочной кислоты и физиологических концентрациях ионов.

г) Почему число молекул АТФ, реально синтезируемое в аэробных и анаэробных клетках (38 и 2 на одну молекулу глюкозы), меньше теоретически рассчитанного в п. 3 б)?

Ответы. 1. $K_{\text{гидр}} = 0,024$.

2. а) $\Delta_r G^\circ_{\text{синт}} = -9\,200$ Дж/моль, $\Delta_r G^\circ_{\text{гидр}} = 9\,200$ Дж/моль,

б) $\Delta_r G_{\text{синт}} = 53,5$ кДж/моль, $\Delta_r G_{\text{гидр}} = -53,5$ кДж/моль.

3. б) В аэробных клетках — 53 молекулы АТФ, в анаэробных — 4 молекулы.

в) $\Delta_r G = -111$ кДж/моль глюкозы.

84 (ВсОШ, 2004). Энергетика гликолиза. Один из биохимических путей переноса энергии в живых организмах включает гликолиз — расщепление глюкозы до более простых веществ. Этот процесс начинается с фосфорилирования глюкозы аденозинтрифосфатом (АТФ) и изомеризации образующегося сложного эфира.

		$\Delta_r G^\circ$, кДж/моль
1	Глюкоза + АТФ ⁴⁻ → глюкозо-6-Ф ²⁻ + АДФ ³⁻ + Н ⁺	+16,3
2	Глюкозо-6-Ф ²⁻ → фруктозо-6-Ф ²⁻	+1,7

1. Изобразите структуру иона глюкозо-6-Ф²⁻ в проекции Хеурса для β -формы.

2. Рассчитайте $\Delta_r G^\circ'$ для приведённых выше двух реакций.

Энергетика биохимических реакций сильно зависит от концентрации реагентов и продуктов. Предположим, что в клетке созданы следующие концентрации веществ:

$$c(\text{АДФ}^{3-}) = c(\text{АТФ}^{4-}) = 100 \text{ мкмоль/л,}$$

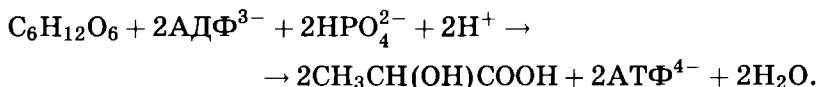
$$c(\text{глюкоза}) = 500 \text{ мкмоль/л,}$$

$$c(\text{глюкозо-6-Ф}^{2-}) = 5000 \text{ мкмоль/л.}$$

3. При каком минимальном значении рН реакция фосфорилирования глюкозы станет термодинамически возможной?

4. Определите константу равновесия между фосфатами глюкозы и фруктозы и найдите процентное содержание фруктозо-6-фосфата в равновесной смеси. Объясните, зависит ли это содержание от исходной концентрации фосфатов.

5. При молочнокислом брожении суммарное уравнение гликолиза имеет вид



Используя закон Гесса, рассчитайте изменение энергии Гиббса в этой реакции при стандартных концентрациях глюкозы и молочной кислоты, $\text{pH} = 7$ и концентрации остальных ионов 100 мкмоль/л . Известно, что для гидролиза АТФ



стандартная биохимическая энергия Гиббса равна

$$\Delta_r G^\circ = -30,5 \text{ кДж/моль}.$$

Необходимая информация. Температура — 298 К ; стандартные энергии Гиббса образования в растворе:

$$\Delta_f G^\circ (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -910 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f G^\circ (\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3) = -518 \text{ кДж/моль}.$$

О т в е т ы.

2. $\Delta_r G_1^{\circ'} = -23,6 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G_2^{\circ'} = +1,7 \text{ кДж/моль}$.

3. $\text{pH} = 3,86$.

4. $K = 0,504$, $x(\text{ФФ}) = 33,5 \%$ не зависит от исходного состава.

5. $\Delta_r G(\text{гликолиза}) = -19,4 \text{ кДж/моль}$.

85 (ВсОШ, 2007). Конкурирующие равновесия в растворах олигонуклеотидов. Синтетические олигонуклеотиды, которые имеют комплементарные концы, способны образовывать в растворах различные циклические структуры. В растворе олигонуклеотида АААААА—ССССССUUUUUU (А — аденин, С — цитозин, U — урацил) устанавливаются конкурирующие равновесия:



где X — линейная форма олигонуклеотида, Y — его циклическая форма, называемая «шпилькой», X_2 — циклический димер.

1. Как изменяются энтальпия и энтропия при образовании циклических структур? Определите знаки ΔH и ΔS для реакций.

2. Запишите выражения для констант равновесия K_1 и K_2 . Как изменяются значения этих констант при нагревании?

3. Константы равновесия K_1 и K_2 известны при двух температурах.

$t, ^\circ\text{C}$	K_1	K_2, M^{-1}
25	0,86	$1,0 \cdot 10^{-2}$
37	0,51	$8,4 \cdot 10^{-3}$

Определите стандартные тепловые эффекты обеих реакций ΔH_1° и ΔH_2° .

4. Установите структуры соединений Y и X_2 , если известно, что общая энергия водородных связей между двумя комплементарными нуклеотидами в среднем равна 5,6 кДж/моль.

5. Рассмотрим соотношение между шпильками и димерами: $[Y]/[X_2]$. Как изменяется это соотношение при:

а) увеличении равновесной концентрации олигонуклеотида $[X]$ при постоянной температуре;

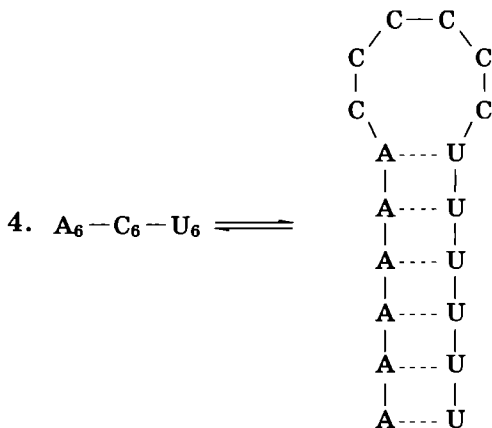
б) нагревании при постоянной концентрации $[X]$?

Во всех расчётах считаем, что ΔH и ΔS не зависят от температуры.

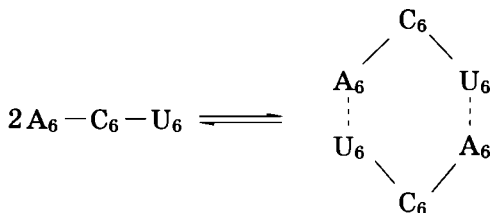
О т в е т ы. 1. В обеих реакциях $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$.

2. K_1 , K_2 уменьшаются при нагревании.

3. $\Delta H_1^\circ = -33,4$ кДж/моль, $\Delta H_2^\circ = -11,2$ кДж/моль.

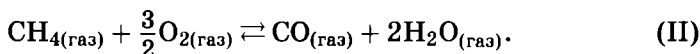
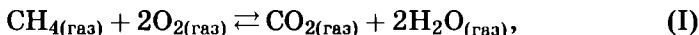


Циклический димер:



5. а) Уменьшается; б) уменьшается.

86 (МХО, 1993, Италия). Параллельные равновесия. В задаче оценивается риск отравления монооксидом углерода. ПДК для СО в воздухе составляет от 5 до 50 ppm. При сгорании метана происходят параллельные реакции:



Справочные данные.

Соединение	CH ₄	O ₂	CO ₂	CO	H ₂ O
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-74,9	0	-393,5	-110,5	-241,8
S° , Дж/(моль · К)	186,2	205,0	213,6	197,6	188,7

1. Рассчитайте константы обоих равновесий при $T = 1500$ К, предполагая, что энтальпия и энтропия обеих реакций не зависят от температуры.

2. Воздух (80 % N₂ и 20 % O₂) смешали с метаном так, что мольное соотношение CH₄ : O₂ равно 1 : 2. Найдите мольное отношение кислорода и монооксида углерода в равновесной смеси при $T = 1500$ К и $P = 1$ атм.

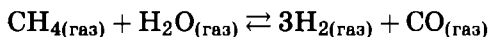
3. Рассчитайте равновесную мольную долю монооксида углерода СО при условиях п. 2. Считайте, что эта доля очень мала по сравнению с CO₂ и, следовательно, общее число молей при горении не изменяется.

4. Повторите расчёты п. 3 при условии, что воздуха взято в два раза больше.

5. Рассчитайте концентрации СО (в ppm по объёму) после конденсации водяного пара при условиях п. 2 и 4. Считайте, что состав газовой смеси не меняется при охлаждении от 1500 К до комнатной температуры.

- Отв еты. 1. $K_1 = 4,62 \cdot 10^{27}$, $K_2 = 2,13 \cdot 10^{22}$. 2. 1 : 2.
 3. $x(\text{CO}) = 7,06 \cdot 10^{-5}$. 4. $x(\text{CO}) = 7,11 \cdot 10^{-7}$.
 5. 86 и 0,8 ppm.

87. Водород в промышленности получают конверсией водяного пара с метаном:



(газы идеальные, энтропия и энтальпия не зависят от температуры). Константа равновесия для этой реакции составляет

$$K_P = 1,450 \cdot 10^{-25} \quad \text{при } 298,15 \text{ К,}$$

$$K_P = 26\,640 \quad \text{при } 1580 \text{ К.}$$

1. Определите ΔH , ΔS , ΔG и K_P этой реакции при 1000 К.
2. В замкнутом сосуде смешали 1,000 моль CH_4 и 1,000 моль H_2O при 400 К, общее давление составило 1,600 бар. Сосуд нагрели до 1100 К (константа равновесия при этой температуре равна 28,50). Рассчитайте равновесное давление в сосуде и степень конверсии (в %) метана.

3. Если реакцию проводить при 1100 К с теми же начальными количествами реагентов при постоянном давлении 1,600 бар, степень конверсии будет отличаться от п. 2. Увеличится она или уменьшится? Объясните качественно.

4. В результате реакции в условиях п. 3 объём увеличился в 1,750 раза по сравнению с исходным. Рассчитайте степень конверсии метана.

5. Как можно удалить CO из реакционной смеси для получения чистого водорода?

- Отв еты. 1. 205,9 кДж/моль, 215,1 Дж/(моль · К),
 –9200 кДж/моль, 3,025.

2. 49 %.

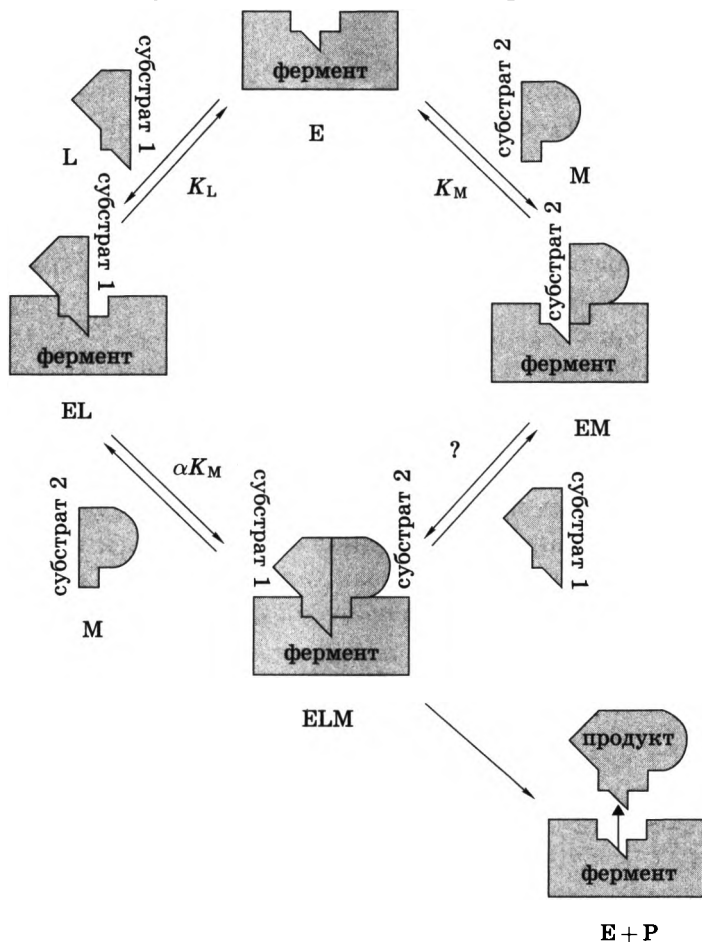
3. Увеличится (принцип Ле Шателье, уменьшение давления). 4. 75 %.

88 (ВсОШ, 2011). Кооперативный эффект. Ферменты — это биомолекулы, выполняющие функции катализаторов. Для этого они связываются со вступающими в реакцию молекулами (субстратами), чтобы облегчить их дальнейшие превращения. Существуют ферменты, которые могут связывать не одну, а несколько молекул. Рассмотрим реакцию между двумя

субстратами L и M,

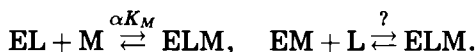


которая протекает в присутствии такого фермента E. Для того чтобы образовывался продукт, необходимо, чтобы фермент связал оба субстрата, неважно в каком порядке.



Связывание каждого субстрата — обратимая реакция, характеризующаяся своей константой равновесия (константой связывания), причём последняя зависит от того, свободен ли фермент или уже занят одним субстратом. Это явление называют кооперативным эффектом. Таким образом, в данной

системе существуют следующие равновесия:



1. Напишите выражение для константы равновесия K_L .

2. Даны K_L , K_M , α . Найдите неизвестную константу равновесия, обозначенную вопросительным знаком.

3. Параметр α описывает кооперативный эффект, т. е. влияние связанного субстрата на константу связывания фермента с другим субстратом. При каких значениях α :

а) активные центры фермента не зависят друг от друга;

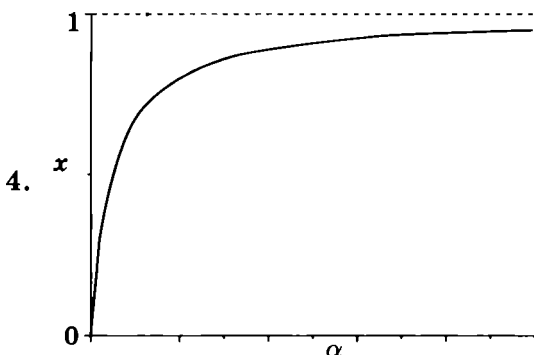
б) кооперативный эффект отрицателен, т. е. первый субстрат затрудняет связывание второго;

в) кооперативный эффект положителен?

4. Скорость катализируемой реакции зависит от доли полностью связанного фермента, $x = [ELM]/[E]_0$, где $[E]_0$ — начальная концентрация фермента. Предположим, что концентрации субстратов $[L]$ и $[M]$ поддерживаются постоянными. Постройте (качественно) график зависимости доли связанного фермента x от параметра α в диапазоне α от 0 до ∞ .

5. Выведите формулу, выражающую долю связанного фермента x через константы равновесия и текущие концентрации субстратов $[L]$ и $[M]$.

Ответы. 2. $K_? = \alpha K_L$. 3. а) $\alpha = 1$; б) $\alpha < 1$; в) $\alpha > 1$.



$$5. x = \frac{[ELM]}{[E]_0} = \frac{\alpha K_L K_M [L][M]}{1 + K_L [L] + K_M [M] + \alpha K_L K_M [L][M]}.$$

89 (ВсОШ, 2013). Получение ароматических углеводородов. Для получения ароматического углеводорода жидкое вещество **X**, содержащее 84,0 мас. % углерода, нагрели до 500 °С и ввели в проточный реактор, содержащий катализатор. Степень превращения **X** в ароматический углеводород **Y** в этом реакторе составляет 15 %. Смесь, вышедшую из реактора, охладили до 20 °С, газообразный продукт отделили, а полученную жидкость снова нагрели до 500 °С и опять ввели в реактор.

1. Установите формулу **X** и напишите уравнение реакции его превращения в **Y**.

2. Сколько раз надо повторить описанную выше процедуру, чтобы степень превращения **X** составила:

а) более 29 %; б) более 50 % ?

Описанный выше процесс проводили при давлении, близком к атмосферному, и в неравновесных условиях. Реальный промышленный процесс происходит при давлении в несколько десятков атмосфер. В реактор объёмом 1,0 м³, содержащий катализатор конверсии, ввели 10 кг вещества **X**. Через некоторое время при температуре 500 °С установилось давление 27 бар (1 бар = 100 кПа).

3. Считая, что в реакторе происходит только превращение **X** в **Y**, определите: а) парциальные давления (в барах) газов, находящихся в реакторе после установления равновесия; б) степень конверсии **X**; в) константу равновесия $X \rightleftharpoons Y + \dots$, выраженную через давления.

4. Предположите, почему при высоком давлении степень конверсии оказалась выше, чем при атмосферном, хотя, казалось бы, это противоречит принципу Ле Шателье.

5. Смесь, полученную в реакторе (п. 3), нагрели до 600 °С и добавили катализатор – смесь оксидов кремния и алюминия. Вещество **Y** превратилось в свой ближайший гомолог **Z**, имеющий значительно большее практическое применение, чем **Y**. Напишите уравнение реакции и рассчитайте степень превращения, если константа равновесия $Y + \dots = Z + \dots$ равна 1,7. (Оставшееся вещество **X** и продукты его разложения не участвуют в этом процессе.)

6. В каком соотношении надо смешать **Y** и водород, чтобы при указанных в п. 5 условиях 95 % **Y** превратилось в **Z**?

Отв еты. 1. X — гептан, C_7H_{16} , Y — толуол, $C_6H_5CH_3$.

2. а) 3; б) 5.

3. а) $P(H_2) = 20,6$ бар, $P(C_7H_8) = 5,1$ бар, $P(C_7H_{16}) = 1,3$ бар;
б) 80 %; в) $K_P = 7,1 \cdot 10^5$.

4. При атмосферном давлении нет равновесия.

5. Z — C_6H_6 . Степень превращения — 86 %.

6. $\nu(C_7H_8) : \nu(H_2) = 1 : 11,6$.

90 (МХО, 2013, Москва). Простое равновесие. Газообразные вещества A_2 и B_2 смешали в мольном соотношении 2 : 1 в закрытом сосуде при температуре T_1 . После установления равновесия $A_{2(газ)} + B_{2(газ)} \rightleftharpoons 2AB_{(газ)}$ число гетероядерных молекул в газовой фазе оказалось равно общему числу гомоядерных молекул.

1. Рассчитайте константу равновесия K_1 для приведённой выше реакции.

2. Во сколько раз гетероядерных молекул будет больше при равновесии, чем гомоядерных, если исходные вещества смешать в равных количествах при температуре T_1 ?

Равновесную смесь, полученную из исходной смеси с соотношением реагентов $A_2 : B_2 = 2 : 1$, нагрели, так что константа равновесия уменьшилась в два раза: $K_2 = K_1/2$.

3. Сколько вещества B_2 (в процентах от исходного количества) надо добавить в реакционный сосуд, чтобы равновесные количества веществ A_2 и AB остались такими же, как при температуре T_1 ?

Рассмотрим выход реакции $\eta = \frac{n_{eq}(AB)}{n_{max}(AB)}$ как функцию исходного мольного соотношения $A_2 : B_2 = x : 1$ при некоторой фиксированной температуре (n_{max} — теоретически возможное количество продукта, рассчитанное по уравнению реакции). Ответьте на следующие вопросы качественно, не прибегая к расчётам равновесного состава.

4. При каком x выход будет иметь экстремальное значение (минимум или максимум)?

5. Чему равен выход при: а) $x \rightarrow \infty$; б) $x \rightarrow 0$?

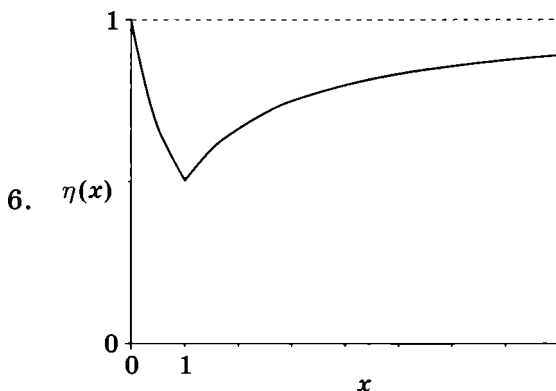
6. Изобразите график функции $\eta(x)$.

Далее, рассмотрим мольное соотношение $A_2 : B_2 = x : 1$ при фиксированном общем давлении.

7. При каком x будет получено максимальное количество продукта АВ?

Ответы. 1. $K_1 = 7,2$. 2. В 1,34 раза. 3. 25 %.

4. При $x = 1$. 5. а) 1; б) 1.



7. $x = 1$.

91. В системе, содержащей газообразные CO , H_2 и CH_3OH , установилось равновесие при общем давлении 100 бар. Равновесные количества веществ: 1,2 моль CO , 0,4 моль H_2 , 0,4 моль CH_3OH .

1. Рассчитайте константу равновесия K_P . При какой температуре установилось равновесие?

2. В сосуд добавили 0,5 моль CO , общее давление и температуру оставили на прежнем уровне. В какую сторону пойдёт реакция?

3. Рассчитайте количества веществ в новой равновесной смеси.

Термодинамические функции веществ
(считаем, что они не зависят от температуры)

	$\Delta H_{\text{обр}}^\circ$, кДж/моль	S° , Дж/(моль · К)
CO	-110,5	197,5
H_2		130,5
$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{газ})}$	-205,0	226,2

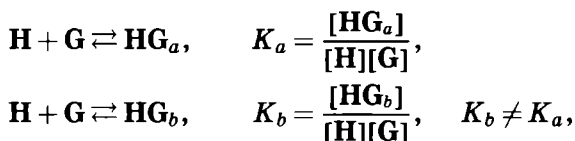
Ответы. 1. $K_P = 8,33 \cdot 10^{-4}$; 545 К.

2. Справа налево.

3. 0,391 моль CH_3OH , 1,709 моль CO , 0,417 моль H_2 .

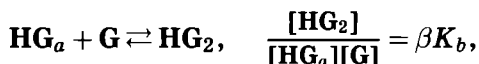
92 (МХО, 2015, Азербайджан). Два центра связывания — конкуренция или кооперация? Во многих химических реакциях, происходящих в живых организмах, образуются комплексы типа «гость—хозяин». При образовании таких комплексов молекула-хозяин обратимо присоединяет одну или несколько молекул-гостей.

Рассмотрим молекулу-хозяина H , которая имеет два центра связывания a и b . Эти центры обладают различным сродством к молекуле-гостю G :



где HG_a и HG_b — комплексы, в которых молекула-гость связана с центром a и b соответственно, K_a и K_b — константы равновесия реакций связывания молекулы гостя с центрами a и b , квадратными скобками обозначены молярные концентрации.

Присоединение одной молекулы G к H может влиять на связывающую способность второго центра. Изменение сродства второго центра описывают «фактором взаимодействия» β , который определяют следующим образом:



где HG_2 — комплекс, в котором к молекуле-хозяину присоединены две молекулы-гостя.

1. Укажите интервалы значений фактора взаимодействия β (или одно значение), которые соответствуют трём возможным типам взаимодействия центров связывания:

а) положительная кооперативность (связывание молекулы гостя с одним центром повышает сродство второго центра к молекуле-гостю);

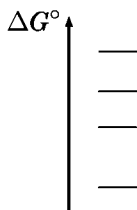
б) отрицательная кооперативность (связывание молекулы гостя с одним центром снижает сродство второго центра к молекуле-гостю);

в) центры связывания независимы (связывание молекулы гостя с одним центром не влияет на сродство второго центра к молекуле-гостю).

2. Выведите выражение, связывающее константу равновесия реакции $\text{HG}_b + \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}_2$ с константой (константами) равновесия реакции (реакций) связывания молекул гостя с центром (центрами) и фактором взаимодействия β .

3. Приготовили раствор, в котором начальные концентрации молекул гостя и хозяина составляли $[\text{H}]_0 = 1 \text{ М}$ и $[\text{G}]_0 = 2 \text{ М}$. После установления равновесия концентрация H снизилась в 10 раз, а концентрация G — в 4 раза. Для этой пары гость—хозяин $K_b = 2K_a$. Рассчитайте равновесные концентрации всех комплексов в растворе, константу связывания K_a и фактор взаимодействия β .

4. Найдите правильный порядок изменения стандартных мольных энергий Гиббса реакций образования из H и G хозяина H и всех комплексов гость—хозяин. На приведённой ниже схеме запишите формулы соответствующих соединений возле каждой линии.



5. Некоторое количество вещества G добавили к 1 моль H и растворением в воде получили 1 литр раствора. При равновесии количество молекул HG_2 равно суммарному количеству HG во всех формах. Рассчитайте начальное количество вещества G (в молях). Константы K_a и K_b и фактор β такие же, как в вопросе 3.

6. Каким будет равновесный состав раствора, если: а) $\beta = 0$; б) $\beta \rightarrow \infty$? Константы K_a и K_b и начальные концентрации H и G такие же, как в вопросе 3.

О т в е т ы. 2. $K = \beta K_a$.

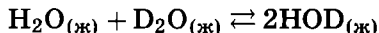
3. $[\text{HG}_a] = 0,1 \text{ М}$, $[\text{HG}_b] = 0,2 \text{ М}$, $[\text{HG}_2] = 0,6 \text{ М}$. $K_a = 2$, $\beta = 3$.

5. $n_0(\text{G}) = 1,375 \text{ моль}$.

6. а) $[\text{H}] = 0,129 \text{ М}$, $[\text{G}] = 1,129 \text{ М}$, $[\text{HG}_a] = 0,290 \text{ М}$,
 $[\text{HG}_b] = 0,580 \text{ М}$, $[\text{HG}_2] = 0$;

б) $[\text{H}] = 0$, $[\text{G}] = 0$, $[\text{HG}_a] = 0$, $[\text{HG}_b] = 0$, $[\text{HG}_2] = 1 \text{ М}$.

93 (МХО, 2023, сборы). Для реакции изотопного обмена



константа равновесия составляет $K_C(298) = 3,86$.

1. Рассчитайте стандартное изменение энтропии, энтальпии и энергии Гиббса для этой реакции при 298 К.

2. Запишите выражение, описывающее зависимость равновесной мольной доли $\chi_{\text{HOD}}(T)$, считая энтальпию и энтропию реакции постоянными. Предложите координаты, в которых данная зависимость будет линейной.

О т в е т ы. 1. $\Delta_r S_{298}^\circ = 11,5 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$;

$\Delta_r G_{298}^\circ = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln 3,86 = -3346 \text{ Дж}/\text{моль}$;

$\Delta_r H_{298}^\circ = 81 \text{ Дж}/\text{моль}$.

2. $\chi_{\text{HOD}} = \frac{\sqrt{K_C}}{2 + \sqrt{K_C}} = 1 - \frac{2}{2 + \sqrt{K_C}} = 1 - \frac{2}{2 + \sqrt{e^{\Delta S^\circ/R} \cdot e^{-\Delta H^\circ/(RT)}}}$.

94 (МХО, 2023, сборы). Равновесие разложения при различных условиях. При нагревании газообразный диоксид азота обратимо разлагается на два вещества, одно из которых простое. При температуре 450 °С и общем давлении 1 бар степень разложения составляет 58,1 %.

1. Чему равны константы равновесия K_p и K_C для реакции с минимальными целочисленными коэффициентами при этой температуре?

2. 0,100 моль NO_2 ввели в вакуумированный реактор объёмом 1,00 л, нагрели до 450 °С и выдерживали при этой температуре до тех пор, пока давление не перестало изменяться. Сколько процентов NO_2 разложилось при этих условиях?

3. 0,100 моль NO_2 , нагретого до 450 °С, ввели в адиабатически изолированный реактор объёмом 1,00 л и выдерживали до тех пор, пока давление не перестало изменяться и составило 6,63 бар. Степень разложения оказалась равной 30,0 %. Найдите конечную температуру в реакторе и энтальпию реакции разложения NO_2 .

4. Изобразите графически (качественно) в любых удобных вам координатах зависимости K_p для реакции разложения от температуры и общего давления.

5. 0,200 моль NO_2 ввели в вакуумированный сосуд объемом 1,00 л, содержащий 6,54 г порошка цинка, нагрели до 450°C и выдерживали при этой температуре до тех пор, пока давление не перестало изменяться. Стандартная энтальпия образования ZnO равна $-350,6$ кДж/моль.

а) Определите энтальпию реакции между Zn и NO_2 . Зависимостью энтальпии от давления можно пренебречь.

б) Рассчитайте равновесное давление в реакторе.

Ответы. 1. $K_p = 0,433$, $K_C = 7,20 \cdot 10^{-3}$. 2. 38,1 %.

3. 693 К, 139 кДж/моль.

5. а) $-281,1$ кДж/моль; б) 12,3 бар.

95 (ВсОШ 2022, тур по выбору). Физхимия без чисел. Самая простая реакция. Физхимия без чисел — это уравнения, функции и графики. Они характеризуют зависимость свойств химических систем от существенных параметров, в первую очередь температуры и времени.

Рассмотрим обратимую реакцию изомеризации $A \rightleftharpoons P$, протекающую при постоянной температуре, с поглощением теплоты и увеличением энтропии. Известно, что ΔH° и ΔS° в этой реакции не зависят от температуры, а вначале в системе присутствовал только изомер А. Константу равновесия обозначим K , а температуру, при которой в равновесии количества изомеров равны, обозначим T_+ .

1. Как связана T_+ с термодинамическими функциями реакции?

2. Найдите равновесную долю продукта χ_P .

3. Как зависит равновесная доля χ_P от температуры? Изобразите качественно график функции $\chi_P(T)$ в диапазоне температур от $T \ll T_+$ до $T \gg T_+$. Объясните особенности графика.

4. Чему равно предельное значение χ_P при очень высокой температуре?

5. При какой температуре — очень высокой или очень низкой — реакция $A \rightarrow P$ будет практически необратимой? Объясните.

6. В ходе реакции термодинамические функции системы изменяются и, значит, зависят от времени. Для реакции $A \rightarrow P$ (неважно, обратимой или необратимой) постройте качественный график зависимости полной энергии Гиббса системы $A + P$

от времени. Начальное значение можно выбрать произвольным, поскольку у энергии Гиббса нет единой точки отсчёта. Объясните вид графика.

Ответы. 1. $T_{\infty} = \Delta H^{\circ} / \Delta S^{\circ}$. 2. $\chi_P = \frac{K}{K+1}$.

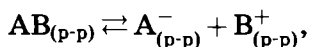
3. $\chi_P(T) = \frac{e^{\Delta S^{\circ}/R}}{e^{\Delta S^{\circ}/R} + e^{\Delta H^{\circ}/(RT)}}$, функция — монотонно возрастающая, с перегибом.

4. $\chi_P(\infty) = \frac{e^{\Delta S^{\circ}/R}}{1 + e^{\Delta S^{\circ}/R}}$. 5. при очень высокой.

6. $G(t)$ — монотонно убывающая функция, с выходом на предел.

§ 5. Ионные равновесия в растворах

Частный случай химического равновесия — обратимая электролитическая диссоциация. Для электролита АВ, диссоциирующего по уравнению



константа диссоциации имеет вид

$$K = \frac{[A^{-}] \cdot [B^{+}]}{[AB]},$$

где квадратные скобки обозначают равновесную концентрацию частиц (в моль/л). Как и любая константа равновесия, константа диссоциации (в отличие от степени диссоциации) не зависит от концентраций веществ, участвующих в равновесии. Диапазон констант равновесия для разных ионных реакций очень большой — от 10^{-50} до 10^{50} .

Связь между константой диссоциации и степенью диссоциации можно найти следующим образом. Рассмотрим электролит АВ и обозначим его молярную концентрацию через C . По определению степени диссоциации в реакцию диссоциации вступит αC моль/л вещества АВ, и при этом образуется по αC моль/л ионов A^{-} и B^{+} . Равновесные концентрации веществ составляют

$$[AB] = C - \alpha C = (1 - \alpha)C, \quad [A^{-}] = [B^{+}] = \alpha C \text{ моль/л.}$$

Константа диссоциации равна

$$K = \frac{[A^{-}] \cdot [B^{+}]}{[AB]} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C.$$

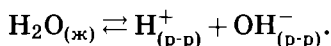
Полученное соотношение называют законом разведения Оствальда.

Для слабых электролитов степень диссоциации мала и в знаменателе ей можно пренебречь по сравнению с единицей:

$$K \approx \alpha^2 C, \quad \alpha \approx \sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Отсюда видно, что степень диссоциации электролитов увеличивается с разбавлением.

Диссоциация (автоионизация) воды описывается упрощённым уравнением



Константа диссоциации воды равна

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}.$$

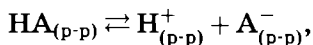
Вода — очень слабый электролит, поэтому её концентрация $[\text{H}_2\text{O}]$ остаётся практически постоянной при диссоциации, а следовательно, остаётся постоянной и величина

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-],$$

которую называют *ионным произведением воды*. Ионное произведение воды зависит только от температуры: в водных растворах $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ при 25°C .

Слабые кислоты (основания) характеризуются константой кислотности (основности) K_a (K_b). Число таких констант равно числу ступеней диссоциации: одна для одноосновных кислот, две — для двухосновных и т. д. Как правило, хотя и не всегда, константы диссоциации по соседним ступеням отличаются на несколько порядков.

Для расчёта равновесного состава в растворах электролитах используют выражения для констант равновесия, а также условия материального баланса и электронейтральности раствора. Рассмотрим, например, диссоциацию слабой одноосновной кислоты:



где А — кислотный остаток. Пусть начальная концентрация кислоты равна C , тогда для нахождения трёх равновесных

концентраций $[HA]$, $[H^+]$ и $[A^-]$ можно составить систему из трёх уравнений:

$$\begin{cases} K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} & \text{— закон действующих масс,} \\ C = [A^-] + [HA] & \text{— материальный баланс,} \\ [H^+] = [A^-] & \text{— условие электронейтральности.} \end{cases}$$

Используя эти уравнения, константу диссоциации можно выразить через единственную концентрацию — $[H^+]$:

$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]}$$

Во многих случаях при расчёте ионных равновесий можно использовать приближённые формулы. Так, если степень диссоциации кислоты не превышает нескольких процентов, а это справедливо для большинства слабых кислот в не очень разбавленных растворах, то концентрацией ионов H^+ в знаменателе можно пренебречь:

$$K_a \approx \frac{[H^+]^2}{C},$$

откуда следует, что

$$[H^+] \approx \sqrt{K_a C}.$$

Пример 1 (МГУ, 2002). Константа диссоциации уксусной кислоты равна $1,75 \cdot 10^{-5}$. Вычислите:

- а) pH 0,1 М раствора этой кислоты;
- б) pH раствора, содержащего 0,1 моль/л этой кислоты и 0,1 моль/л ацетата натрия.

Решение. а) Уравнение диссоциации уксусной кислоты имеет вид $CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$. Константа диссоциации составляет

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

Поскольку $[H^+] = [CH_3COO^-]$, можно выразить

$$[H^+]^2 = K_a \cdot [CH_3COOH].$$

Уксусная кислота — слабый электролит, поэтому равновесная концентрация непродиссоциировавшей кислоты практически равна исходной концентрации: $[CH_3COOH] = C_{CH_3COOH}$.

Получаем

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a \cdot C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1,32 \cdot 10^{-3};$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 2,88.$$

б) Ацетат натрия в растворе диссоциирует полностью:



Увеличение концентрации ацетат-ионов подавляет диссоциацию кислоты, поэтому

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] \approx C_{\text{CH}_3\text{COOH}}, \quad [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx C_{\text{CH}_3\text{COONa}}.$$

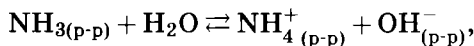
Отсюда получаем

$$[\text{H}^+] = \frac{K_a \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}}{10^{-1}} = 1,75 \cdot 10^{-5};$$

$$\text{pH} = 4,76. \quad \square$$

Ответы. а) $\text{pH} = 2,88$; б) $\text{pH} = 4,76$.

Аналогичные выражения описывают диссоциацию слабых оснований, но в этом случае H^+ заменяется на OH^- . Так, в водном растворе аммиака имеется равновесие



для которого

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C - [\text{OH}^-]},$$

где K_b — константа основности аммиака, C — концентрация NH_3 . Растворы аммиака с $C > 0,1$ М хорошо описываются приближёнными формулами:

$$K_b \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{C}, \quad [\text{OH}^-] \approx \sqrt{K_b C}.$$

Для констант диссоциации, а также концентраций ионов H^+ и OH^- часто используют специальное представление через отрицательный десятичный логарифм:

$$\text{p}K = -\lg K, \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}^+], \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-].$$

Величины $\text{p}K_{a(b)}$ и pH называют показателем кислотности (основности) и водородным показателем соответственно. Их

удобно использовать, так как константы диссоциации и концентрации ионов могут принимать значения, отличающиеся на много порядков величины, зато их логарифмы — это небольшие положительные или отрицательные числа. Чем больше показатель, тем меньше соответствующая ему величина. Это следует из очевидных соотношений:

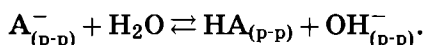
$$K = 10^{-pK}, [H^+] = 10^{-pH}, [OH^-] = 10^{-pOH}.$$

Применяя показатели, некоторые из приведённых выше формул можно представить в виде, удобном для вычислений:

$$pH + pOH = pK_w = 14, \quad pH = \frac{1}{2}(pK_a - \lg C),$$

$$pOH = \frac{1}{2}(pK_b - \lg C).$$

К изменению кислотности среды может приводить не только диссоциация кислот и оснований, но и взаимодействие солей с водой — так называемый гидролиз. Рассмотрим в качестве примера гидролиз солей слабых кислот. Остатки слабых кислот способны отнимать у воды ион водорода и тем самым выступать в роли оснований, создавая щелочную среду:



Для расчёта состава раствора необходимо знать константу гидролиза

$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]},$$

которая легко выражается через ионное произведение воды и константу диссоциации кислоты HA :

$$K_h = \frac{[HA]}{[A^-][H^+]} \cdot ([H^+][OH^-]) = \frac{K_w}{K_a(HA)}.$$

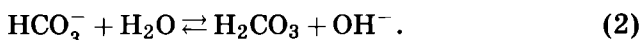
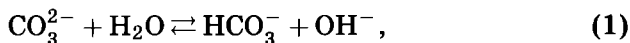
Константа диссоциации кислоты стоит в знаменателе, поэтому чем слабее кислота, тем сильнее идёт гидролиз её соли. Это проявление общего правила.

Чем сильнее кислота HA , тем слабее сопряжённое ей основание A^- , и наоборот.

Из неорганических солей сильнее всего гидролизуются растворимые фосфаты и силикаты. Равновесия гидролиза по катиону рассматривают аналогично гидролизу по аниону.

Пример 2 (МГУ, 2000). Имеются водные растворы карбоната и гидрокарбоната натрия с концентрациями 0,1 моль/л. В каком из растворов pH будет больше? Дайте обоснованный ответ.

Решение. Рассмотрим уравнения реакций гидролиза в ионном виде:



Чем слабее кислота, тем сильнее гидролиз её соли. Поскольку H_2CO_3 – более сильная кислота, чем HCO_3^- , второе равновесие сильнее смещено влево, чем первое, и концентрация ионов OH^- больше в первой реакции, следовательно, pH больше в растворе Na_2CO_3 . Количественно этот вывод можно обосновать с помощью констант гидролиза:

$$K_h^I = \frac{K_w}{K_a(\text{HCO}_3^-)}, \quad K_h^{II} = \frac{K_w}{K_a(\text{H}_2\text{CO}_3)}.$$

Константа гидролиза связана со степенью гидролиза законом разбавления Оствальда:

$$K_h = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}.$$

При одинаковых концентрациях α увеличивается с увеличением K_h :

$$\begin{aligned} K_a(\text{H}_2\text{CO}_3) > K_a(\text{HCO}_3^-) &\Rightarrow K_h^I > K_h^{II} \Rightarrow \\ &\Rightarrow \alpha^I > \alpha^{II} \Rightarrow [\text{OH}^-]^I > [\text{OH}^-]^{II} \Rightarrow [\text{H}^+]^I < [\text{H}^+]^{II}. \end{aligned}$$

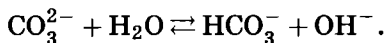
Водородный показатель: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH}^I > \text{pH}^{II}$. □

О т в е т. pH больше в растворе карбоната натрия.

Пример 3 («Ломоносов», 2017). Навеску кристаллогидрата карбоната натрия массой 50,00 г растворили в воде и объём раствора довели до 1,000 л. В полученном растворе pH = 11,82. Определите формулу кристаллогидрата. Константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени равна

$$K_a(\text{HCO}_3^-) = 4,8 \cdot 10^{-11}.$$

Решение. В растворе происходит гидролиз карбоната (учитываем только первую ступень) равна



Константа равновесия гидролиза:

$$K = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C - [\text{OH}^-]},$$

где C — исходная концентрация карбонат-иона. Константу гидролиза найдём через константу диссоциации и ионное произведение воды, а $[\text{OH}^-]$ — из pH:

$$K = \frac{K_w}{K_a(\text{HCO}_3^-)} = \frac{10^{-14}}{4,8 \cdot 10^{-11}} = 2,08 \cdot 10^{-4},$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{\text{pH} - 14} = 10^{-2,18} = 6,607 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

С помощью этих величин рассчитаем молярную концентрацию карбоната в растворе:

$$C = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K} + [\text{OH}^-] = 0,216 \text{ М.}$$

С учётом того, что объём раствора равен 1,000 л, получаем

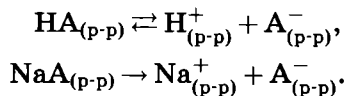
$$\nu(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = 0,216 \text{ моль,}$$

$$M(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}) = \frac{50,00}{0,216} = 232 \text{ г/моль, } x = 7. \quad \square$$

Отв е т. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Раствор, содержащий смесь слабой кислоты HA и сопряжённого ей основания A^- (в виде соли), обладает буферными свойствами. Эта смесь способна реагировать как с кислотами, так и с основаниями; в результате добавление к такому раствору сильной кислоты или основания не вызовет резкого изменения кислотности среды.

Кислотность буферного раствора зависит от соотношения концентраций кислоты и соли. Рассмотрим диссоциацию в растворе кислоты и её натриевой соли:



Добавление соли к раствору кислоты увеличивает концентрацию аниона $[\text{A}^-]$ и тем самым смещает равновесие диссоциации кислоты влево, подавляя её диссоциацию. В результате равновесная концентрация кислоты практически равна её

начальной концентрации, $[HA] = C_{HA} - [H^+] \approx C_{HA}$, а в концентрации аниона подавляющий вклад вносит диссоциация соли: $[A^-] = [H^+] + C_{NaA} \approx C_{NaA}$. Подставим эти соотношения в константу равновесия:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]C_{NaA}}{C_{HA}}.$$

Зная концентрации соли и кислоты, находим концентрацию ионов водорода:

$$[H^+] = \frac{K_a C_{HA}}{C_{NaA}}$$

и водородный показатель буферного раствора:

$$pH = -\lg\left(\frac{K_a C_{HA}}{C_{NaA}}\right) = pK_a + \lg\left(\frac{C_{NaA}}{C_{HA}}\right).$$

Пример 4 (МХО, 2006, Корея). Кислотно-основные равновесия.

1. Рассчитайте равновесные концентрации $[H^+]$, $[OH^-]$, $[HSO_4^-]$ и $[SO_4^{2-}]$ в $1,0 \cdot 10^{-7}$ М растворе серной кислоты ($K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$, $K_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$ при 25°C).

2. Рассчитайте объем 0,80 М раствора NaOH, который нужно добавить к 250 мл водного раствора, приготовленного из 3,48 мл концентрированного водного раствора фосфорной кислоты, чтобы получить буферный раствор с $pH = 7,4$.

Справочные данные.

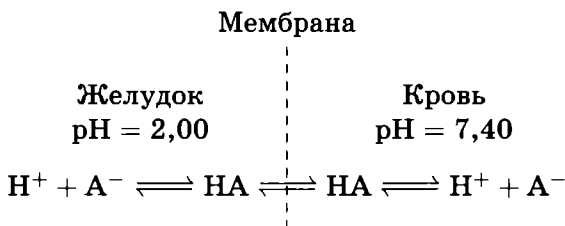
Концентрированная фосфорная кислота: массовая доля H_3PO_4 — 85 %, плотность раствора — 1,69 г/мл, молярная масса H_3PO_4 — 98,00 г/моль. Показатели констант диссоциации H_3PO_4 :

$$pK_1 = 2,15, \quad pK_2 = 7,20, \quad pK_3 = 12,44.$$

Эффективность лекарств сильно зависит от их способности попадать в кровь. Кислотно-основные равновесия играют важную роль в поглощении лекарств.

Рассмотрим поглощение кровью слабокислотного лекарства аспирина (ацетилсалициловой кислоты, $pK = 3,52$). Мембрана непроницаема для анионов кислоты A^- , а нейтральные молекулы HA легко проникают через неё. В условиях равно-

весия в фазах крови и желудка равновесные концентрации недиссоциированных форм (НА) одинаковы.

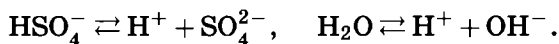


3. Рассчитайте отношение общей концентрации всех форм аспирина в крови к общей концентрации всех форм аспирина в желудке.

4. Предположим, что после принятия пищи рН в желудке возрастает до 5,0 и сохраняется примерно в течение 30 мин. Рассчитайте отношение концентраций всех форм аспирина в крови и желудке при этом рН.

Решение. 1. При расчёте состава такого разбавленного раствора надо учесть диссоциацию воды. Серная кислота по первой ступени диссоциирована полностью, поэтому молекул H_2SO_4 в растворе нет.

Рассмотрим два равновесия:



Пусть продиссоциировало x моль/л HSO_4^- и y моль/л H_2O , тогда концентрации частиц в растворе составляет (М)

$$\begin{aligned} [\text{HSO}_4^-] &= 10^{-7} - x, & [\text{SO}_4^{2-}] &= x, \\ [\text{OH}^-] &= y, & [\text{H}^+] &= 10^{-7} + x + y. \end{aligned}$$

При таком выборе переменных уравнения материального баланса

$$[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] = 10^{-7}$$

и электронейтральности

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}]$$

выполняются автоматически. Значения x и y можно найти, решив систему уравнений для констант равновесия:

$$K_2 = \frac{[\text{SO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{x \cdot (10^{-7} + x + y)}{10^{-7} - x} = 1,2 \cdot 10^{-2},$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = y \cdot (10^{-7} + x + y) = 1,0 \cdot 10^{-14}.$$

Систему можно решить методом последовательных приближений. Но есть и другой вариант. Введём вспомогательные переменные:

$$\alpha = 10^{-7} - x, \quad \beta = 10^{-7} - y.$$

По химическому смыслу α — концентрация непродиссоциировавшего гидросульфата, β — уменьшение концентрации гидроксид-ионов по сравнению с чистой водой. Так как серная кислота сильная даже по второй ступени, особенно в разбавленном растворе, почти весь гидросульфат диссоциирует, поэтому $\alpha \ll \beta$ и $\alpha \ll 10^{-7}$ М. Перепишем систему в новых переменных и учтём малость α :

$$K_2 = \frac{(10^{-7} - \alpha) \cdot (3 \cdot 10^{-7} - \alpha - \beta)}{\alpha} = \frac{10^{-7} \cdot (3 \cdot 10^{-7} - \beta)}{\alpha} = 1,2 \cdot 10^{-2},$$

$$\begin{aligned} K_w &= (10^{-7} - \beta) \cdot (3 \cdot 10^{-7} - \alpha - \beta) = \\ &= (10^{-7} - \beta) \cdot (3 \cdot 10^{-7} - \beta) = 1,0 \cdot 10^{-14}. \end{aligned}$$

Из второго уравнения находим $\beta = 5,9 \cdot 10^{-8}$. Подставляя это значение в первое уравнение, получаем $\alpha = 2,0 \cdot 10^{-12}$. Концентрации частиц в искомом растворе составляют

$$[\text{HSO}_4^-] = \alpha = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ М},$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-7} - \alpha = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ М},$$

$$[\text{OH}^-] = 10^{-7} - \beta = 4,1 \cdot 10^{-8} \text{ М},$$

$$[\text{H}^+] = 3 \cdot 10^{-7} - \alpha - \beta = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ М}.$$

2. Сначала найдём исходное количество фосфорной кислоты:

$$\nu(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3,48 \cdot 1,69 \cdot \frac{0,85}{98,00} = 0,051 \text{ моль}.$$

Теперь определим, каково соотношение ионов фосфорной кислоты в растворе с рН = 7,4. Из выражения для второй констан-

ты диссоциации фосфорной кислоты

$$K_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}$$

следует, что при

$$\text{pH} = \text{p}K_2 = 7,2$$

концентрации кислых фосфатов равны:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-].$$

У нас раствор чуть менее кислый, поэтому гидрофосфата немного больше:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] > [\text{H}_2\text{PO}_4^-].$$

Пусть $\nu(\text{HPO}_4^{2-}) = x$ моль, $\nu(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = y$ моль. Для x и y записываем уравнения материального баланса:

$$x + y = 0,051$$

и действующих масс:

$$\frac{x}{y} = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_2} = 1,59,$$

$x = 0,031$, $y = 0,020$. Для того чтобы получить такие количества фосфатов нейтрализацией H_3PO_4 , необходимо затратить

$$\nu(\text{NaOH}) = 2 \cdot 0,031 + 0,020 = 0,082 \text{ моль.}$$

Объём раствора NaOH равен

$$V = \frac{0,082}{0,8} = 0,103 \text{ л} = 103 \text{ мл.}$$

3. Из константы диссоциации ацетилсалициловой кислоты

$$K = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HA}]}$$

можно найти отношение концентраций аниона и непродиссоциировавшей кислоты:

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{K}{[\text{H}^+]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_2}.$$

В крови $\text{pH} = 7,40$,

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{7,40 - 3,52} = 7586, \quad [\text{A}^-] + [\text{HA}] = 7587[\text{HA}].$$

В желудке $\text{pH} = 2,00$,

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{2,00-3,52} = 0,03, \quad [\text{A}^-] + [\text{HA}] = 1,03[\text{HA}].$$

В крови общее количество всех форм аспирина больше, чем в желудке, в $\frac{7587}{1,03} = 7370$ раз.

4. Расчёты аналогичны приведённым в п. 2—3. Оставляем их в качестве упражнения. \square

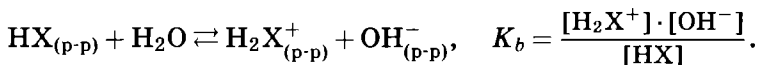
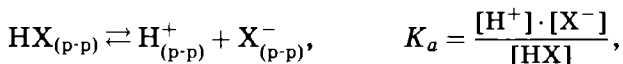
Ответы. 1. $[\text{H}^+] = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ М}$, $[\text{OH}^-] = 4,1 \cdot 10^{-8} \text{ М}$,
 $[\text{HSO}_4^-] = 2,0 \cdot 10^{-12} \text{ М}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ М}$.

2. 103 мл. 3. 7370.

4. 243 (часть аспирина остаётся в желудке).

Некоторые частицы способны как принимать ион водорода, так и отдавать его. Тем самым они проявляют свойства как кислот, так и оснований. Такие вещества называют амфолитами. Их растворы обладают интересным свойством: pH раствора при определённых условиях не зависит от концентрации, а определяется только значениями констант. Докажем это и определим необходимые условия.

Обозначим амфолит HX и запишем равновесия, характеризующие его кислотные и основные свойства:



Составим уравнения материального баланса по X :

$$C(\text{HX}) = [\text{HX}] + [\text{X}^-] + [\text{H}_2\text{X}^+]$$

и электронейтральности:

$$[\text{X}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{X}^+].$$

Выразим концентрации аниона и катиона через константы равновесия и подставим в последнее уравнение:

$$\frac{K_a \cdot [\text{HX}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = [\text{H}^+] + \frac{K_b \cdot [\text{HX}]}{K_w} [\text{H}^+].$$

Если раствор HX не очень разбавленный, а константы кислотности и основности не слишком малы, то $K_a[\text{HX}] \gg K_w$

и $K_b[\text{HX}] \gg K_w$, и в левой части можно пренебречь вторым слагаемым, а в правой — первым:

$$\frac{K_a \cdot [\text{HX}]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_b \cdot [\text{HX}]}{K_w} [\text{H}^+].$$

Отсюда следует, что

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot \frac{K_w}{K_b}}$$

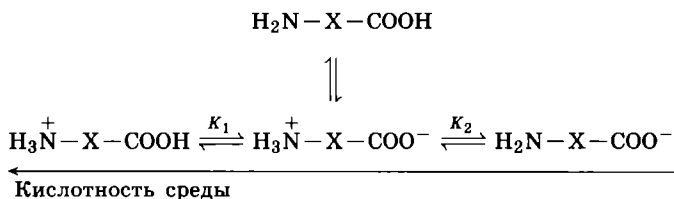
и $[\text{H}^+]$ не зависит от $C(\text{HX})$. Действительно, мы совсем не использовали уравнение материального баланса. Водородный показатель раствора амфолита равен

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \text{p}K_b) + 7.$$

Проверим это уравнение. Если кислотные свойства амфолита преобладают над основными, то $\text{p}K_a < \text{p}K_b$ и $\text{pH} < 7$. Если преобладают основные свойства, то $\text{pH} > 7$, так как $\text{p}K_a > \text{p}K_b$.

Хорошим примером амфолитов являются природные аминокислоты.

Пример 5. Многие свойства растворов аминокислот и белков определяются зарядом растворённых частиц. В кислой среде аминокислоты находятся преимущественно в протонированной форме, в щелочной — в виде анионов:



При некотором значении pH , называемом изоэлектрической точкой, средний заряд молекул аминокислоты в растворе будет равен 0, т. е. число отрицательно заряженных молекул будет равно числу положительно заряженных.

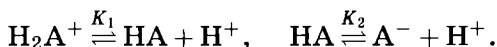
1. Найдите изоэлектрическую точку для простых аминокислот, содержащих одну аминогруппу и одну карбоксильную группу, если известны константы кислотной диссоциации протонированной формы K_1 и нейтральной молекулы K_2 .

2. Составьте уравнение для определения концентрации $[\text{H}^+]$, соответствующей изоэлектрической точке, для более

сложного случая аминокислоты с одной аминогруппой и двумя карбоксильными группами.

3. Зависит ли изоэлектрическая точка от концентрации раствора в обоих случаях?

Решение. 1. Обозначим нейтральную молекулу аминокислоты HA (неважно, будет ли это биполярный ион или обычная молекула) и рассмотрим равновесия



Из определения констант равновесия можно найти равновесные концентрации протонированной и диссоциированной форм аминокислоты:

$$[\text{H}_2\text{A}^+] = \frac{[\text{HA}] \cdot [\text{H}^+]}{K_1}, \quad [\text{A}^-] = \frac{K_2 \cdot [\text{HA}]}{[\text{H}^+]}.$$

В изоэлектрической точке $[\text{H}_2\text{A}^+] = [\text{A}^-]$, откуда следует, что $[\text{H}^+]^2 = K_1 \cdot K_2$, а значение pH равно

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2},$$

где $\text{p}K$ — показатель кислотности: $\text{p}K = -\lg K$.

2. Аналогично рассмотрим случай аминокислоты с двумя карбоксильными группами. Нейтральную молекулу обозначим H_2A и рассмотрим равновесия



Из определения констант равновесия можно найти равновесные концентрации $[\text{H}_3\text{A}^+]$, $[\text{HA}^-]$ и $[\text{A}^{2-}]$:

$$[\text{H}_3\text{A}^+] = \frac{[\text{H}_2\text{A}] \cdot [\text{H}^+]}{K_1}, \quad [\text{HA}^-] = \frac{K_2 \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]},$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{K_2 \cdot K_3 \cdot [\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

Подставляя эти концентрации в условие равенства количества положительных и отрицательных зарядов

$$[\text{H}_3\text{A}^+] = [\text{HA}^-] + 2 \cdot [\text{A}^{2-}],$$

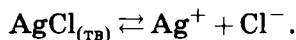
получим следующее кубическое уравнение для концентрации $[H^+]$ в изоэлектрической точке:

$$[H^+]^3 = K_1 \cdot K_2 \cdot [H^+] + 2K_1 \cdot K_2 \cdot K_3.$$

Это уравнение можно точно решить численными итерационными методами. Приближённое решение возможно, если третья константа диссоциации K_3 очень мала; в этом случае вторым слагаемым в правой части уравнения можно пренебречь, и мы получим $[H^+]^2 = K_1 \cdot K_2$, как и для одноосновной аминокислоты.

3. В обоих случаях изоэлектрическая точка определяется только константами диссоциации аминокислоты, которые не зависят от концентрации раствора. \square

Диссоциацию малорастворимых веществ характеризуют с помощью специальной константы — *произведения растворимости*. Рассмотрим в качестве примера равновесие в насыщенном растворе $AgCl$:



Константа равновесия для этого процесса равна

$$K = \frac{[Ag^+] \cdot [Cl^-]}{[AgCl_{(тв)}]}.$$

Концентрация твёрдого вещества $[AgCl_{(тв)}]$ остаётся при диссоциации постоянной, следовательно, постоянным является и произведение $[Ag^+][Cl^-]$, которое называют произведением растворимости и обозначают $PP(AgCl)$. Его используют для расчёта растворимости веществ в различных условиях.

Пример 6 («Ломоносов», 2015). Произведение растворимости $PbBr_2$ при $25^\circ C$ равно $4,5 \cdot 10^{-6}$. Рассчитайте растворимость (в моль/л) $PbBr_2$: а) в чистой воде; б) в $0,1$ М растворе $Pb(NO_3)_2$.

Решение. $PbBr_2 \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2Br^-.$

а) Пусть растворимость $PbBr_2$ в чистой воде равна x моль/л. Тогда

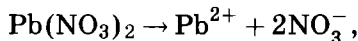
$$[Pb^{2+}] = x, \quad [Br^-] = 2x,$$

$$PP(PbBr_2) = [Pb^{2+}][Br^-]^2 = x \cdot (2x)^2 = 4x^3 = 4,5 \cdot 10^{-6}.$$

Отсюда находим

$$x = \sqrt[3]{\frac{IP}{4}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

б) Пусть растворимость $PbBr_2$ в 0,1 М растворе $Pb(NO_3)_2$ равна y моль/л. Тогда концентрации ионов, образовавшихся в результате диссоциации соли составляют $[Pb^{2+}] = y$, $[Br^-] = 2y$. Кроме того, ещё 0,1 моль/л ионов Pb^{2+} образуется в результате диссоциации нитрата свинца:



$$IP(PbBr_2) = [Pb^{2+}][Br^-]^2 = (y + 0,1) \cdot (2y)^2 = 4,5 \cdot 10^{-6}.$$

Это кубическое уравнение можно упростить, если предположить, что $y \ll 0,1$. Тогда

$$0,1 \cdot (2y)^2 = 4,5 \cdot 10^{-6}, \quad y = 3,4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \quad \square$$

Ответы. а) $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л; б) $3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Задачи для самостоятельного решения

Уровень 1

1 (МГУ, 2008). К 750 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора КОН добавили $3 \cdot 10^{-2}$ г неизвестной щёлочи. pH полученного раствора равен 11,3. Считая, что процесс смешения происходит без изменения объёма, установите формулу щёлочи.

Ответ. NaOH.

2 (МГУ, 2015). К 250 мл раствора гидроксида калия с pH = 13 прибавили 15 мл 10 %-го раствора азотной кислоты плотностью 1,06 г/мл при 25 °С. Определите pH полученного раствора. Считайте, что при смешении растворов их объёмы можно суммировать.

3. Ионное произведение воды при некоторой температуре равно $1,6 \cdot 10^{-13}$. Найдите pH чистой воды при этой температуре.

Ответ. 6,4.

4 (МГУ, 2006). Какую надо создать молярную концентрацию гидроксида аммония, для того чтобы в полученном растворе pH был равен 10? Константа диссоциации гидроксида аммония равна $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Ответ. $C = 6,6 \cdot 10^{-4}$ М.

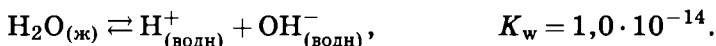
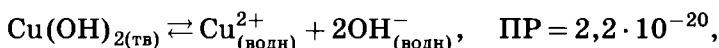
5 (МГУ, 2006). В каком объёме воды можно растворить 4,2 г карбоната магния, если произведение растворимости MgCO_3 составляет $2,1 \cdot 10^{-5}$ моль²/л².

Ответ. 10,9 л.

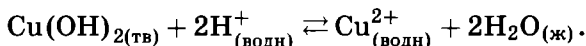
6. В 50 мл насыщенного раствора Ag_2CrO_4 содержится $6,7 \cdot 10^{-6}$ моль ионов Ag^+ . Вычислите растворимость соли в моль/л и произведение растворимости Ag_2CrO_4 .

Ответы. $6,7 \cdot 10^{-5}$ М; $\text{ПР} = 1,2 \cdot 10^{-12}$.

7. Даны константы равновесия:



Рассчитайте константу равновесия реакции



Ответ. $2,2 \cdot 10^8$.

Уровень 2

8. Какую надо создать концентрацию уксусной кислоты ($K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$), чтобы:

а) степень диссоциации составила 1 %;

б) pH раствора был равен 2,0?

Ответы. а) 0,178 М; б) 5,57 М.

9. Какой объём воды надо добавить к 200 мл раствора хлорноватистой кислоты, чтобы увеличить степень диссоциации кислоты в два раза? На сколько и в какую сторону при этом изменится pH раствора?

Ответы. 600 мл; pH увеличится на 0,3.

10 (МГУ, 2006). Определите pH 0,06 %-го раствора CsOH (плотность 1 г/мл). Рассчитайте молярную концентрацию раствора аммиака, имеющего такое же значение pH. Константа диссоциации NH_4OH составляет $1,8 \cdot 10^{-5}$.

Ответы. pH = 11,6; $C = 0,893$ М.

11. Определите молярную массу и формулу слабой одноосновной кислоты, если известно, что её константа диссоциации равна $K_d = 6,8 \cdot 10^{-4}$, а pH 0,10 %-го раствора кислоты (плотность 1,0 г/мл) равен 2,26.

Ответ. 20 г/моль, HF.

12 (МГУ, 2002). Константа диссоциации фтороводородной кислоты равна $6,8 \cdot 10^{-4}$. Вычислите: а) рН 0,01 М раствора этой кислоты; б) рН раствора, содержащего 0,01 моль/л этой кислоты и 0,1 моль/л фторида натрия.

Ответы. а) 2,64; б) 4,17.

13 (МГУ, 2004). Рассчитайте степень диссоциации сероводородной кислоты по первой ступени:

а) в 0,01 М растворе H_2S ;

б) в 0,01 М растворе H_2S , содержащем 0,1 М HCl .

Константа диссоциации H_2S по первой ступени составляет

$$K_1 = 1,0 \cdot 10^{-7}.$$

Ответы. а) $\alpha = 3,2 \cdot 10^{-3}$; б) $\alpha = 1,0 \cdot 10^{-6}$.

14 (МГУ, 2003). Константа диссоциации гидроксида аммония равна $1,8 \cdot 10^{-5}$. Определите массу хлорида аммония, которую необходимо добавить к 500 мл 0,1 М раствора гидроксида аммония, чтобы понизить концентрацию ионов OH^- в растворе в 50 раз.

Ответ. $m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1,792$ г.

15. Рассчитайте рН 0,1 М водных растворов хлорида аммония и карбоната натрия. Определите степень гидролиза. Константа диссоциации $\text{NH}_4^+ \text{OH}^-$ составляет $1,8 \cdot 10^{-5}$, а H_2CO_3 по II ступени — $4,7 \cdot 10^{-11}$.

Ответы. NH_4Cl : рН = 5,1, $\alpha = 7,5 \cdot 10^{-5}$;

Na_2CO_3 : рН = 11,7, $\alpha = 4,6 \cdot 10^{-2}$.

16 (МГУ, 2016). Имеются водные растворы двух кислот одинаковой концентрации — уксусной и соляной. В первом растворе рН = 2,3. Найдите концентрацию кислот и рН соляной кислоты. Чему равен рН раствора, полученного смешением равных объёмов этих кислот? Константа диссоциации уксусной кислоты составляет

$$K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Ответы. $C = 1,4$ М; рН = -0,15; рН = 0,16.

17 (МГУ, 2015). Серная кислота двухосновная: в разбавленных растворах по первой ступени она диссоциирует необратимо, а по второй — обратимо. Константа диссоциации по второй ступени составляет $K(\text{HSO}_4^-) = 1,0 \cdot 10^{-2}$.

а) При какой исходной концентрации H_2SO_4 раствор будет содержать в 2 раза больше гидросульфат-ионов, чем сульфат-ионов?

б) При какой исходной концентрации H_2SO_4 степень диссоциации по второй ступени составит 50 % ?

Ответы. а) 0,015 М; б) $6,7 \cdot 10^{-3}$ М.

18. Фосфористая кислота двухосновная, $\text{p}K_1 = 1,3$, $\text{p}K_2 = 6,7$. При каком рН количество молекул кислоты в растворе будет равно количеству двухзарядных анионов? Во сколько раз будет больше однозарядных анионов при этом рН?

Ответы. рН = 4,0; в 500 раз.

19. Рассчитайте рН раствора фосфата калия с концентрацией 0,2 моль/л. Выберите ту из констант диссоциации фосфорной кислоты, которая необходима в расчётах: $K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,3 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-12}$.

Ответ. рН = 12,5.

20. Рассчитайте рН раствора карбоната натрия с концентрацией 0,5 моль/л. Выберите ту из констант диссоциации угольной кислоты, которая необходима в расчётах: $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,7 \cdot 10^{-11}$.

Ответ. рН = 12,0.

21 («Ломоносов», 2017). Навеску кристаллогидрата цианида натрия массой 20,0 г растворили в воде и объём раствора довели до 500 мл. В полученном растворе рН = 11,44. Определите формулу кристаллогидрата. Константа диссоциации циановодородной кислоты составляет $K_a(\text{HCN}) = 6,17 \cdot 10^{-10}$.

Ответ. $\text{NaCN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

22 («Ломоносов», 2017). Навеску кристаллогидрата фосфата натрия массой 100,0 г растворили в воде и объём раствора довели до 2,000 л. В полученном растворе рН = 12,77. Определите формулу кристаллогидрата. Константа диссоциации фосфорной кислоты по третьей ступени составляет $K_a(\text{HPO}_4^{2-}) = 2,08 \cdot 10^{-13}$.

Ответ. $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

23. По российским санитарным нормам рН питьевой воды должен находиться в диапазоне от 6,0 до 9,0.

а) Сколько миллиграммов гипохлорита натрия можно растворить в 1 л воды, чтобы не выйти за допустимые границы

pH? Показатель кислотности хлорноватистой кислоты составляет $pK_a = 7,54$.

б) Наилучшая очистка воды достигается, когда концентрации ионной и протонированной формы гипохлорита одинаковые. При каком pH это достигается?

Ответы. а) 22 мг; б) pH = 7,54.

24 (МГУ, 2008). Произведение растворимости Ag_2CO_3 при $25^\circ C$ составляет $1,2 \cdot 10^{-12}$ моль³/л³. Рассчитайте концентрацию соли (в моль/л и в г/л) в насыщенном водном растворе.

Ответ. $5,7 \cdot 10^{-5}$ М, 0,018 г/л.

25 (МГУ, 1999). Серебро может образовывать комплексные соединения в 1 М растворе тиосульфата натрия, если концентрация ионов Ag^+ превышает $4 \cdot 10^{-12}$ г/л. Какие из перечисленных осадков будут растворяться в 1 М растворе $Na_2S_2O_3$: $AgCl$ (ПР = $1,8 \cdot 10^{-10}$), $AgCN$ (ПР = $7,0 \cdot 10^{-15}$), Ag_2S (ПР = $7,2 \cdot 10^{-50}$)? Ответ подтвердите расчётами.

Ответ. $AgCl$, $AgCN$.

26. Произведение растворимости гидроксида железа (III) равно $4 \cdot 10^{-38}$. При каком pH начнётся выпадение осадка $Fe(OH)_3$ из сантимолярного раствора хлорида железа (III)?

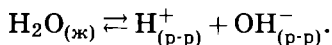
Ответ. 2,2.

27. Произведение растворимости иодата серебра равно $3,02 \cdot 10^{-8}$. Константа диссоциации иодноватой кислоты равна $1,77 \cdot 10^{-1}$. Сколько миллиграммов иодата серебра можно растворить в 1,00 л 0,100 М раствора азотной кислоты?

Ответ. 61,5 мг.

Уровень 3

28. Рассмотрим термодинамику автоионизации воды



Имеются следующие данные.

Частица	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	S° , Дж/(моль · К)
$H_{(p-p)}^+$	0	0
$OH_{(p-p)}^-$	-229,9	?
$H_2O_{(ж)}$	-285,8	69,95

Ионное произведение равно $1,0 \cdot 10^{-14}$ при 25°C .

1. Рассчитайте ΔH° , ΔG° , ΔS° для автоионизации воды при 25°C . Объясните знак энтропии.

2. Найдите абсолютную энтропию иона OH^- в водном растворе.

3. Рассчитайте K_w при 50°C .

4. При какой температуре рН чистой воды будет равен 6,1?

Ответы. 1. $+55,9$ кДж/моль, $+79,9$ кДж/моль, $-80,54$ Дж/(моль \cdot К).

2. $-10,59$ Дж/(моль \cdot К). 3. $5,7 \cdot 10^{-14}$. 4. 365 К.

29 (МХО, 1996, Москва). рН 0,226 %-го водного раствора одноосновной кислоты равен 2,536. При разбавлении раствора в 2 раза рН увеличивается до 2,692.

1. Определите константу диссоциации кислоты.

2. Определите молярную концентрацию кислоты в исходном растворе.

3. Определите молярную массу и формулу кислоты, если плотность исходного раствора равна 1,00 г/мл.

4. На сколько может увеличиться рН раствора любой одноосновной кислоты при разбавлении в n раз? Установите верхнюю и нижнюю границы для ΔpH . Диссоциацией воды при решении задачи можно пренебречь.

Ответы. 1. $K = 1,83 \cdot 10^{-4}$. 2. $C = 0,0492$ М.

3. HCOOH . 4. $\frac{1}{2} \lg n < \Delta\text{pH} < \lg n$.

30 (МХО, 2008, Венгрия). В колбе находится разбавленный водный раствор кислоты. Этикетка на колбе повреждена, можно прочесть только молярную концентрацию кислоты. С помощью рН-метра измерили молярную концентрацию ионов водорода в растворе. Оказалось, что она совпадает с концентрацией кислоты, указанной на этикетке.

1. Напишите формулы четырёх кислот, растворы которых могли бы находиться в колбе, если известно, что при разбавлении водных растворов этих кислот в 10 раз значение рН меняется на 1.

2. Мог ли в колбе находиться разбавленный раствор серной кислоты? Если да, то рассчитайте рН раствора. (Для серной кислоты определено значение $\text{p}K_{a2} = 1,99$.)

3. Мог ли в колбе находиться разбавленный раствор уксусной кислоты? Если да, то рассчитайте pH раствора. (Для уксусной кислоты $pK_a = 4,76$.)

4. Мог ли в сосуде находиться раствор ЭДТА (этилендиаминтетрауксусной кислоты)? Если да, то рассчитайте молярную концентрацию кислоты (c). При решении задачи можете использовать разумные упрощающие приближения. (Для ЭДТА $pK_{a1} = 1,70$, $pK_{a2} = 2,60$, $pK_{a3} = 6,30$, $pK_{a4} = 10,60$.)

Ответы. 1. HCl , HBr , HNO_3 , $HClO_4$. 2. Нет.

3. Да, $pH = 6,25$. (Необходимо учесть диссоциацию воды.)

4. Да, $c(\text{ЭДТА}) = 7,08 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

31 (МХО, 2014, Вьетнам). Конкурирующие равновесия. В растворе X содержатся две слабые одноосновные кислоты: $HA(K_{HA} = 1,74 \cdot 10^{-7})$ и $HВ(K_{HB} = 1,34 \cdot 10^{-7})$. Значение pH в растворе X равно 3,75.

1. На титрование 100 мл раствора X необходимо затратить 100 мл 0,220 М раствора $NaOH$. Рассчитайте общую (аналитическую, C) концентрацию каждой из кислот в растворе X.

2. При добавлении большого количества воды к раствору X образуется очень разбавленный раствор, в котором общая (аналитическая) концентрация кислот близка к нулю. Рассчитайте степень диссоциации (в %) каждой из кислот в полученном бесконечно разбавленном растворе.

Ответы. $C(HA) = 0,053 \text{ М}$, $\alpha(HA) = 63,5 \%$;

$C(HB) = 0,167 \text{ М}$, $\alpha(HB) = 57,3 \%$.

32 (МХО, 2001, Индия). Фосфорная кислота используется в производстве минеральных удобрений. Кроме того, фосфорная кислота и её различные соли применяются при обработке металлов, в пищевой промышленности, при изготовлении моющих средств и зубной пасты.

1. Даны значения pK для трёх последовательных стадий диссоциации фосфорной кислоты при 25°C :

$$pK_{1a} = 2,12, \quad pK_{2a} = 7,21, \quad pK_{3a} = 12,32.$$

Запишите формулу основания, сопряжённого с дигидрофосфат-ионом, и рассчитайте для этого основания значение pK_b .

2. Очень часто небольшие количества фосфорной кислоты добавляют в безалкогольные напитки типа «Колы» для прида-

ния напиткам кислого или терпкого привкуса. «Кола» (плотность 1,00 г/мл) содержит 0,050 мас. % фосфорной кислоты.

Вычислите pH «Колы» (в расчётах не учитывайте вторую и третью стадии диссоциации фосфорной кислоты). Можно считать, что кислотность среды обусловлена только фосфорной кислотой.

3. В сельском хозяйстве фосфорная кислота используется как удобрение. Фосфорная кислота концентрацией $1,00 \cdot 10^{-3}$ М добавлена к водной суспензии почвы; обнаружено, что pH этой суспензии равен 7,00. Вычислите мольную долю каждой из фосфорсодержащих частиц, присутствующих в растворе. При расчётах допустите, что ни один из компонентов почвы не взаимодействует ни с одним фосфорсодержащим компонентом.

4. Цинк — важный микроэлемент, который необходим растениям для роста. Растения могут поглощать цинк только в водорастворимой форме. В некотором образце почвенной воды, имеющей pH = 7,0, единственным источником цинка и фосфата является фосфат цинка. Рассчитайте концентрацию ионов Zn^{2+} и PO_4^{3-} в данном растворе, если $\text{PP}(\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2) = 9,1 \cdot 10^{-33}$.

Ответы. 1. $\text{p}K_{2b} = 6,79$. 2. $\text{pH} = 2,46$.

3. $\chi(\text{H}_3\text{PO}_4) = 8,10 \cdot 10^{-6}$, $\chi(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0,618$,

$\chi(\text{HPO}_4^{2-}) = 0,382$, $\chi(\text{PO}_4^{3-}) = 1,83 \cdot 10^{-6}$.

4. $[\text{Zn}^{2+}] = 9,0 \cdot 10^{-5}$ М, $[\text{PO}_4^{3-}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$ М.

§ 6. Распределения по энергии и скорости

Системы, находящиеся в равновесии, характеризуются определёнными значениями термодинамических параметров — температуры, энергии, объёма. Такие параметры называют *макроскопическими*, они описывают всю систему в целом. Если рассматривать отдельные частицы, образующие систему, то у них есть свои параметры — *микроскопические*: энергия, скорость, координата.

Все частицы в системе имеют разные значения микроскопических параметров, однако весь набор частиц характеризуется некоторым распределением параметров. Средние значе-

ния по таким распределениям определяют макроскопические свойства системы.

Существует два типа распределений — дискретные и непрерывные. В первом случае переменная x может принимать только дискретные значения x_i , где индекс i принимает только целые значения, например $i = 1, 2, \dots, N$. Распределение характеризуется набором вероятностей p_i , с которыми x принимает значения x_i . Вероятности p_i удовлетворяют двум основным условиям:

- 1) $p_i \geq 0$ (вероятность — неотрицательная величина);
- 2) $\sum_i p_i = 1$ (условие нормировки).

Среднее значение величины x по этому распределению определяется суммированием по всем значениям x_i с учётом их вероятностей:

$$\langle x \rangle = \sum_i p_i x_i.$$

В непрерывном случае величина x принимает непрерывный ряд значений в некотором интервале, а распределение характеризуется плотностью вероятности $\rho(x)$. Вероятность того, что переменная примет значение от x до $x + dx$, равна $\rho(x) dx$. Плотность вероятности в непрерывном распределении обладает двумя основными свойствами, аналогичными свойствам вероятности в дискретном распределении:

- 1) $\rho(x) \geq 0$ (вероятность — неотрицательная величина);
- 2) $\int \rho(x) dx = 1$ (условие нормировки).

Среднее значение величины x по этому распределению определяется интегрированием по всей области изменения x с учётом плотности вероятности:

$$\langle x \rangle = \int x \rho(x) dx.$$

В качестве примера мы рассмотрим два равновесных распределения — по энергии и по скорости. Представим себе, что термодинамическая система состоит из молекул, каждая из которых может находиться на одном из энергетических уровней E_n , $n = 1, 2, \dots, \infty$. Система находится в термодинамическом равновесии при температуре T . Тогда доля молекул, находящихся на i -м уровне, описывается *распределением Больц-*

мана:

$$p_i = \frac{N_i}{N} = \frac{\exp \left\{ -\frac{E_i}{kT} \right\}}{\sum_i \exp \left\{ -\frac{E_i}{kT} \right\}}$$

(N — общее число частиц, $k = \frac{R}{N_A}$ — постоянная Больцмана). Числитель этого распределения называют больцмановским фактором (множителем). Иногда это распределение записывают в другом виде: если существует несколько уровней с одинаковой энергией E_i , то их объединяют в одну группу путём суммирования больцмановских множителей:

$$p_i = \frac{N_i}{N} = \frac{g_i \exp \left\{ -\frac{E_i}{kT} \right\}}{\sum_i g_i \exp \left\{ -\frac{E_i}{kT} \right\}}$$

(g_i — вырожденность энергетического состояния, т. е. число уровней с одной и той же энергией E_i).

Макроскопические параметры системы, находящейся в тепловом равновесии с окружающей средой, можно вычислить с помощью распределения Больцмана. Средняя энергия определяется как среднее по уровням энергии с учётом их статистических весов (вероятности):

$$\langle E \rangle = \sum_i p_i E_i = \frac{N_i}{N} = \frac{\sum_i E_i g_i \exp \left\{ -\frac{E_i}{kT} \right\}}{\sum_i g_i \exp \left\{ -\frac{E_i}{kT} \right\}}.$$

Распределение Больцмана является дискретным, так как уровни энергии могут принимать лишь дискретные значения.

Пример 1. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 300 см^{-1} . Какова вероятность того, что молекула будет находиться на верхнем уровне при 250°C ($1 \text{ см}^{-1} = 12,0 \text{ Дж/моль} = 1,99 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}$)?

Решение. Применим распределение Больцмана:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\exp \left\{ -\frac{1,99 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 523} \right\}}{1 + \exp \left\{ -\frac{1,99 \cdot 10^{-23} \cdot 300}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 523} \right\}} = 0,304. \quad \square$$

Ответ. 0,304.

Пример 2. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 или на одном из трёх уровней с энергией E . При какой температуре:

- а) все молекулы будут находиться на нижнем уровне;
- б) число молекул на нижнем уровне будет равно числу молекул на верхних уровнях;
- в) число молекул на нижнем уровне будет в три раза меньше, чем число молекул на верхних уровнях?

Решение. Для расчёта числа молекул на нижнем уровне воспользуемся распределением Больцмана:

$$\frac{N_0}{N} = \frac{1}{1 + 3 \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\}}.$$

а) Имеем $\frac{N_0}{N} = 1$; $\exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} = 0$; $T = 0$. При понижении температуры все молекулы накапливаются на нижнем уровне.

б) Имеем $\frac{N_0}{N} = \frac{1}{2}$; $\exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} = \frac{1}{3}$; $T = \frac{E}{[k \ln(3)]}$.

в) Имеем $\frac{N_0}{N} = \frac{1}{4}$; $\exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} = 1$; $T = \infty$. При высоких температурах молекулы равномерно распределены по уровням энергии, так как все больцмановские множители почти одинаковы и близки к 1. \square

Ответы. а) $T = 0$; б) $T = \frac{E}{[k \ln(3)]}$; в) $T = \infty$.

Для молекул идеальных газов, находящихся в тепловом равновесии, известно другое — уже непрерывное — распределение: по скорости. Его называют *распределением Максвелла*. Плотность вероятности этого распределения имеет вид

$$\rho(v) = 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot v^2 \exp \left\{ -\frac{mv^2}{2kT} \right\}$$

(m — масса молекулы газа). Выражение $\rho(v) dv$ описывает вероятность того, что молекула имеет абсолютное значение скорости в интервале от v до $v + dv$. Графики функции $\rho(v)$ при различных значениях температуры и массы молекул приведены на рис. 3.7.

Скорость, соответствующую максимуму функции распределения, называют наиболее вероятной скоростью молекул:

$$v_{\max} = \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} = \left(\frac{2RT}{M} \right)^{1/2}$$

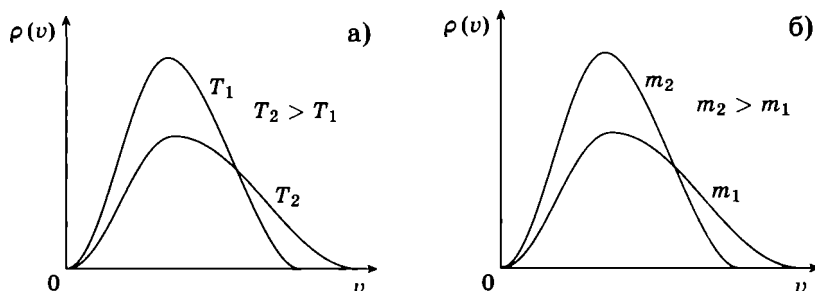


Рис. 3.7. Функция распределения Максвелла по скоростям: а) при одной и той же массе и разных температурах; б) при разных массах и одной и той же температуре

(M — молярная масса газа), а средняя скорость определяется выражением

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v \rho(v) dv = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2}.$$

Чем тяжелее газ, тем медленнее двигаются его молекулы.

Задачи для самостоятельного решения

Уровень 1

1. Приведите примеры дискретных и непрерывных распределений в окружающей жизни.

2. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 100 см^{-1} . Какова вероятность того, что молекула будет находиться на низшем уровне при 25°C ?

Отв. $p = 0,619$.

3. Молекула может находиться на двух уровнях с энергиями 0 и 600 см^{-1} . При какой температуре на верхнем уровне будет в два раза меньше молекул, чем на нижнем?

Отв. $T = 1248 \text{ К}$.

4. В равновесной смеси α - и β -глюкозы содержание β -аномера равно 64 % при температуре 25°C . Оцените разность энергий между этими изомерами.

Отв. $E_\alpha - E_\beta = 1430 \text{ Дж/моль}$.

5. Рассчитайте наиболее вероятную скорость молекул углекислого газа при температуре 300 К.

Ответ. $337 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

6. Рассчитайте среднюю скорость атомов гелия при нормальных условиях.

Ответ. $\langle v \rangle = 1200 \text{ м/с}$.

7. При какой температуре средняя скорость молекул кислорода равна 500 м/с?

Ответ. $T = 378 \text{ К}$.

8. При некоторых условиях средняя скорость молекул кислорода равна $400 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Чему равна средняя скорость молекул водорода при этих же условиях?

Ответ. $\langle v \rangle = 1600 \text{ м/с}$.

9. При температуре 25°C средняя скорость молекул некоторого газа равна 274 м/с. Чему равна средняя скорость молекул этого газа при температуре 250°C ?

Ответ. $\langle v \rangle = 363 \text{ м/с}$.

10. При какой температуре средняя скорость молекул азота равна средней скорости атомов неона, находящихся при 0°C ?

Ответ. При 109°C .

11. Определите формулу газа, средняя скорость молекул которого при температуре 298 К равна 628 м/с.

Ответ. CH_4 .

Уровень 2

12. Молекула может находиться на уровне с энергией 0 или на одном из трёх уровней с энергией E . Найдите среднюю энергию молекул:

а) при очень низких температурах;

б) при очень высоких температурах.

Ответы. а) $\langle E \rangle = 0$; б) $\langle E \rangle = \frac{3E}{4}$.

13. В системе имеются два уровня энергии. При температуре 298 К нижний уровень заселён на 90 %. При какой температуре он будет заселён на 70 %?

Ответ. 596 К.

14. Равновесная смесь содержит два изомера при 25°C . Во сколько раз одного изомера больше, чем другого, если разница в энергии между ними составляет:

а) 1 кДж/моль; б) 5 кДж/моль; в) 10 кДж/моль?

О т в е т ы. а) $\frac{n_1}{n_2} = 1,5$; б) $\frac{n_1}{n_2} = 7,5$; в) $\frac{n_1}{n_2} = 57$.

Уровень 3

15. Пусть система может иметь только дискретные уровни энергии nE ($n = 0 \div 5$). Рассчитайте вероятность обладания системой энергии nE (заселённость каждого уровня) и среднюю энергию при низкой температуре $kT = 0,2E$, средней температуре $kT = E$, высокой температуре $kT = 5E$.

О т в е т.

	p_0	p_1	p_2	p_3	p_4	p_5	$\langle E \rangle$
$kT = 0,2E$	0,993	0,007	0	0	0	0	$0,007E$
$kT = E$	0,634	0,233	0,086	0,032	0,012	0,004	$0,567E$
$kT = 5E$	0,259	0,212	0,174	0,142	0,117	0,095	$1,931E$

16. Пользуясь распределением Максвелла, рассчитайте среднюю кинетическую энергию движения молекул массой m при температуре T . Равна ли эта энергия кинетической энергии при средней скорости?

О т в е т ы. $\langle E_{\text{кин}} \rangle = \frac{3kT}{2}$. Не равна.

17. Постоянная (число) Авогадро — одна из фундаментальных постоянных в химии. Сейчас её значение постулируют, основываясь на измеренных в прошлом значениях. Сам Авогадро (1776–1856) не знал её точного значения. В середине XIX века по измерениям коэффициентов диффузии и вязкости газов число Авогадро оценили как $5 \cdot 10^{22}$. Более точное значение $6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ было получено в начале XX века. Рассмотрим один из способов измерения числа Авогадро.

В состоянии теплового равновесия при температуре T вероятность найти молекулу с массой m на высоте h пропорциональна фактору Больцмана $\exp(-mgh/(k_B T))$, где mgh — потенциальная энергия в гравитационном поле Земли, $g = 9,81 \text{ м/с}^2$, k_B — постоянная Больцмана. Плотность на высоте

h описывается барометрической формулой:

$$\frac{\rho(h)}{\rho(h_0)} = \exp\left[-\frac{mg(h-h_0)}{k_B T}\right].$$

1. Сферические частицы диаметром 0,5 мкм и плотностью 1,10 г/см³ взвешены в воде (плотность воды — 1,00 г/см³) при 20 °С. Вычислите эффективную массу каждой частицы (m) с поправкой на плавучесть.

2. Плотность взвешенных частиц (с эффективной массой) подчиняется барометрической формуле. При исследовании распределения частиц по высоте выяснилось, что на высоте h их плотность снизилась в e раз по сравнению с плотностью на высоте h_0 . Разность высот составляет 64 мкм. Вычислите постоянную Больцмана и постоянную Авогадро, используя значение универсальной газовой постоянной $R = 8,314$ Дж/(моль·К).

Ответы. 1. $6,54 \cdot 10^{-15}$ г.

2. $k_B = 1,40 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, $N_A = 5,94 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

§ 7. Электрохимические цепи

Термодинамические характеристики многих реакций можно измерить экспериментально с помощью электрохимических цепей — систем, состоящих из двух электродов, помещённых в раствор электролита или в два разных раствора, находящиеся в контакте друг с другом. Электрохимические цепи, способные вырабатывать электрическую энергию, называют *химическими источниками тока*.

В *химических цепях* источником электрической энергии является энергия Гиббса протекающей в системе окислительно-восстановительной химической реакции. Реакции окисления и восстановления в них протекают на разных электродах, т. е. разделены в пространстве. Электрод, на котором происходит окисление, называют *анодом*; а электрод, на котором происходит восстановление, — *катодом*. Электроны, образовавшиеся в процессе окисления на аноде, перемещаются по внешней цепи к катоду, на котором они участвуют в процессе восстановления. Разность потенциалов на концах цепи называют *электродвижущей силой* (ЭДС).

Химический источник тока одноразового действия называют *гальваническим элементом*. Если гальванический элемент работает обратимо при постоянных температуре и давлении, то его ЭДС E однозначно связана с энергией Гиббса ΔG протекающей в нём химической реакции:

$$\Delta G = -nFE,$$

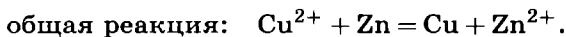
где n — число электронов, участвующих в реакции, а $F = 96\,500$ Кл/моль — постоянная Фарадея, равная заряду одного моля электронов.

Для гальванического элемента принята следующая форма записи (на примере элемента Даниэля—Якоби):



где сплошная вертикальная линия $|$ обозначает границу раздела между разными фазами, пунктирная вертикальная линия $| \cdots |$ — границу между разными растворами, а двойная сплошная вертикальная линия $||$ — солевой мостик. Гальванический элемент принято записывать так, чтобы анод находился слева.

Реакции на отдельных электродах (как окислительные, так и восстановительные) обычно записывают как реакции восстановления, поэтому общая реакция в гальваническом элементе записывается как разность между реакциями, протекающими на катоде и аноде:



ЭДС элемента равна разности потенциалов катода и анода:

$$E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}}.$$

Если ЭДС элемента положительна, то реакция (так, как она записана в элементе) протекает самопроизвольно, поскольку для неё $\Delta G < 0$. Если ЭДС элемента отрицательна, то самопроизвольно протекает обратная реакция.

Потенциал любого электрода зависит от концентраций окисленной и восстановленной форм. Эта зависимость описывается уравнением Нернста:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}},$$

где c_{Ox} и c_{Red} — концентрации окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в электродной реакции, E° — стандартный потенциал электрода (при $c_{\text{Ox}} = c_{\text{Red}} = 1 \text{ М}$), R — газовая постоянная, T — абсолютная температура. При 25°C получаем

$$E = E^\circ + \frac{0,0257}{n} \ln \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}} = E^\circ + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}.$$

Стандартная ЭДС гальванического элемента равна разности стандартных потенциалов катода и анода:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{к}} - E^\circ_{\text{а}}$$

и связана со стандартной энергией Гиббса ΔG° протекающей в нём химической реакции:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

Абсолютное значение электродного потенциала определить невозможно. На практике измеряют разность потенциалов исследуемого электрода и стандартного электрода сравнения. Стандартные электродные потенциалы измеряют в условиях, когда концентрации всех участников реакции, протекающей на исследуемом электроде, равны единице, а давление газа (для газовых электродов) равно 1 бар (10^5 Па). Для водных растворов в качестве электрода сравнения используют стандартный водородный электрод, потенциал которого при всех температурах принят равным нулю. Стандартный электродный потенциал E° электрода равен стандартной ЭДС электрохимической цепи, составленной из исследуемого электрода и стандартного водородного электрода.

Зная значения стандартных потенциалов, можно рассчитать стандартную ЭДС гальванического элемента. Например, для элемента Даниэля—Якоби стандартная ЭДС равна

$$\begin{aligned} E^\circ &= E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \\ &= +0,337 - (-0,763) = +1,100 \text{ В}. \end{aligned}$$

ЭДС элемента и электродные потенциалы являются интенсивными свойствами, т. е. не зависят от количества раствора. При умножении уравнения электродной реакции на постоянный

коэффициент ΔG и число участвующих в ней электронов изменяются в одинаковое число раз, поэтому электродные потенциалы и ЭДС элемента не изменяются.

Определение термодинамических характеристик

Зная стандартную ЭДС гальванического элемента, можно рассчитать ΔG° и константу равновесия протекающей в элементе реакции:

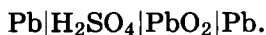
$$K = \exp \left\{ \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{nFE^\circ}{RT} \right\}.$$

Измеряя ЭДС элемента при нескольких температурах, находят производную $\frac{dE}{dT}$ — температурный коэффициент ЭДС, зная который можно рассчитать ΔS и ΔH для реакции, протекающей в гальваническом элементе:

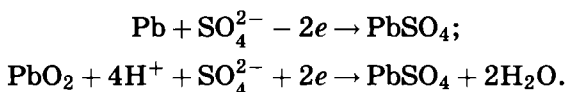
$$\Delta S = nF \frac{dE}{dT}, \quad \Delta H = \Delta G + T\Delta S = -nFE + nFT \frac{dE}{dT}.$$

Химические источники тока

Химические источники тока подразделяют на гальванические элементы, аккумуляторы и топливные элементы. *Гальванические элементы* — это источники тока одноразового действия, поскольку после израсходования реагентов в процессе разряда они становятся неработоспособными. *Аккумуляторы* можно использовать многократно, так как при пропускании через них постоянного тока от внешнего источника происходит регенерация израсходованных реагентов (зарядка аккумулятора). Наиболее распространённым является свинцовый аккумулятор:



Один электрод аккумулятора состоит из свинца, а другой из свинца, покрытого слоем PbO_2 . Электролитом служит 30 %-й водный раствор H_2SO_4 . На электродах аккумулятора протекают следующие процессы:



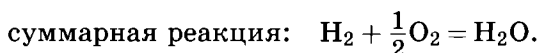
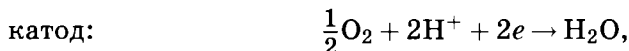
Суммарная реакция:



При разряде аккумулятора эта реакция протекает слева направо, а при зарядке — справа налево.

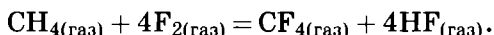
Топливные элементы способны непрерывно работать в течение длительного времени благодаря тому, что к электродам постоянно подводятся реагенты. В качестве окислителя в топливных элементах обычно используют кислород или воздух, а в качестве восстановителя (топлива) — водород, гидразин, метанол, углеводороды и т. п.

Наиболее известным является водородно-кислородный топливный элемент, в котором используются пористые угольные электроды с нанесённым катализатором (мелкодисперсная платина), а в качестве электролита — 100 %-я H_3PO_4 . На электродах элемента протекают следующие реакции:



Широкому практическому применению топливных элементов препятствует отсутствие доступных катализаторов.

Пример 1. В топливном элементе протекает реакция



Пользуясь приведёнными ниже данными, рассчитайте ЭДС данного топливного элемента при 298 К и давлениях участников реакции 1 бар.

	$\text{CH}_{4(\text{газ})}$	$\text{F}_{2(\text{газ})}$	$\text{CF}_{4(\text{газ})}$	$\text{HF}_{(\text{газ})}$
$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	−74,9		−930,0	−273,3
S_{298}° , Дж/(моль · К)	186,3	202,8	261,4	173,8

Решение. По условию требуется найти стандартную ЭДС, а для этого надо рассчитать стандартную энергию Гиббса

реакции через энтальпию и энтропию реакции:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{298}^\circ &= \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CF}_4) + 4\Delta_f H_{298}^\circ(\text{HF}) - \Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_4) = \\ &= -930,0 + 4 \cdot (-273,3) - (-74,9) = -1948,3 \text{ кДж/моль};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_{298}^\circ &= S_{298}^\circ(\text{CF}_4) + 4S_{298}^\circ(\text{HF}) - S_{298}^\circ(\text{CH}_4) - 4S_{298}^\circ(\text{F}_2) = \\ &= 261,4 + 4 \cdot 173,8 - 186,3 - 4 \cdot 202,8 = \\ &= -40,9 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)};\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_{298}^\circ &= \Delta_r H_{298}^\circ - T\Delta_r S_{298}^\circ = -1948,3 - 298 \cdot (-40,9) \cdot 10^{-3} = \\ &= -1936,1 \text{ кДж/моль}.\end{aligned}$$

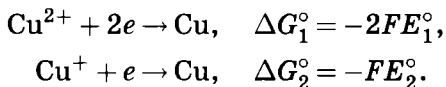
В расчёте на 1 моль данной реакции от восстановителя CH_4 к окислителю F_2 переносится $n = 8$ моль электронов. Стандартную ЭДС рассчитываем по формуле

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = \frac{1936,1 \cdot 10^3}{8 \cdot 96\,500} = 2,51 \text{ В.} \quad \square$$

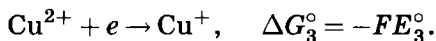
Отв. 2,51 В.

Пример 2. Определите стандартный электродный потенциал электрода $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, если известны стандартные электродные потенциалы для Cu^{2+}/Cu и Cu^+/Cu .

Решение. Имеем



Вычитая из первого уравнения второе, получаем

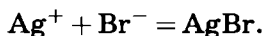


Так как

$$\Delta G_3^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_2^\circ,$$

находим $E_3^\circ = 2E_1^\circ - E_2^\circ$. □

Пример 3. Составьте схему гальванического элемента, в котором протекает реакция



Рассчитайте стандартную ЭДС элемента при 25°C , ΔG° , константу равновесия реакции и растворимость AgBr в воде.

Необходимые данные об электродных потенциалах возьмите из химических справочников.

Решение. Схема элемента имеет вид



катод: $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}, \quad E^\circ = 0,799 \text{ В};$

анод: $\text{AgBr} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-, \quad E^\circ = 0,073 \text{ В};$

общая реакция: $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}, \quad E^\circ = 0,726 \text{ В}.$

Далее,

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= -nFE^\circ = -(96\,500 \text{ Кл/моль}) \cdot (0,726 \text{ В}) = \\ &= -70,06 \text{ кДж/моль},\end{aligned}$$

$$K = \exp \left\{ \frac{-\Delta G^\circ}{RT} \right\} = \exp \left\{ \frac{70\,060}{8,314 \cdot 298} \right\} = 1,87 \cdot 10^{12},$$

$$\frac{1}{K} = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Br}^-) = c^2.$$

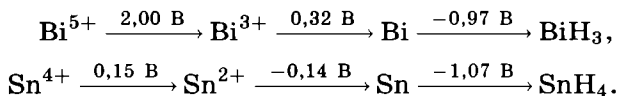
Отсюда получаем

$$c = 7,31 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.} \quad \square$$

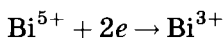
Отв е т. $E^\circ = 0,726 \text{ В}, \Delta G^\circ = -70,06 \text{ кДж/моль},$

$K = 1,87 \cdot 10^{12}, c = 7,31 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}.$

Пример 4 (МХО, 2013, Москва, подготовительный комплект). Определите, что произойдёт, если в 1 М раствор дихлорида олова добавить 1 М раствор трихлорида висмута в 1 М соляной кислоте. Рассчитайте константу равновесия этой реакции. Для расчёта воспользуйтесь приведёнными ниже диаграммами Латимера:

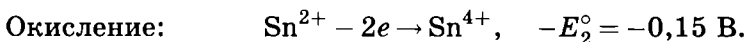
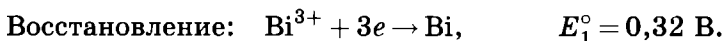


Решение. Диаграммы Латимера показывают стандартные электродные потенциалы для переходов между соседними степенями окисления одного и того же элемента в кислой или щелочной среде. И висмут (III), и олово (II) могут быть как окислителями, так и восстановителями. Однако электродный потенциал полуреакции



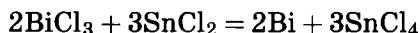
очень большой, 2,00 В, поэтому для того, чтобы окислить Bi (III) до висмута (V), требуется очень сильный окислитель, каковым дихлорид олова не является; наоборот, он сильный восстановитель. Следовательно, SnCl_2 не окисляет, а восстанавливает BiCl_3 .

Составим уравнения полуреакций.



(Минус перед стандартным потенциалом стоит потому, что мы записали полуреакцию как окисление, тогда как все стандартные потенциалы относят к полуреакциям восстановления.)

Полное уравнение реакции имеет вид



или (в избытке HCl)



В реакции от восстановителя к окислителю переносится 6 электронов.

Стандартная ЭДС равна

$$E^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ = 0,32 - 0,15 = 0,17 \text{ В.}$$

Константа равновесия равна

$$K = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{6 \cdot 96\,500 \cdot 0,17}{8,314 \cdot 298}\right) = 1,8 \cdot 10^{17}. \quad \square$$

Ответ. $1,8 \cdot 10^{17}$.

Пример 5 («Сириус», 2023). Полезные свойства гидразина. Гидразин N_2H_4 — перспективный (хотя и очень ядовитый) источник энергии и водорода.

1. Составим топливный элемент, выбрав в качестве топлива чистый гидразин, окислителя — воздух, электролита — протонпроводящий полимер. Запишите уравнения полуреакций на аноде и катоде, суммарное уравнение и рассчитайте стандартные потенциалы и ЭДС при 298 К.

2. Что изменится и как, если в топливном элементе заменить кислотный электролит на щелочной? Заполните таблицу.

Величина	Увеличится	Уменьшится	Не изменится
Стандартный потенциал анода			
Стандартный потенциал катода			
Стандартная ЭДС			
Стандартная энергия Гиббса образования гидразина			

3. Найдите стандартную энтальпию сгорания гидразина при 298 К.

Справочные данные:

$$\Delta_{\text{обр}} G_{298}^{\circ}(\text{N}_2\text{H}_{4(\text{ж})}) = 149,4 \text{ кДж/моль},$$

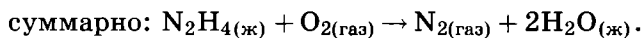
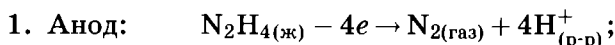
$$\Delta_{\text{обр}} G_{308}^{\circ}(\text{N}_2\text{H}_{4(\text{ж})}) = 152,7 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{обр}} G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -237,1 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_{\text{обр}} G_{308}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -235,5 \text{ кДж/моль}.$$

Считайте, что энтальпии и энтропии реакций не зависят от температуры.

Решение.



Энергия Гиббса суммарной реакции равна

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{298}^{\circ} &= 2\Delta_{\text{обр}} G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta_{\text{обр}} G_{298}^{\circ}(\text{N}_2\text{H}_{4(\text{ж})}) = \\ &= 2 \cdot (-237,1) - 149,4 = -623,6 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Стандартная ЭДС равна $E^{\circ} = -\frac{\Delta_r G_{298}^{\circ}}{4F} = \frac{623\,600}{4 \cdot 96\,500} = 1,62 \text{ В}.$

Катодный потенциал можно найти из реакции образования воды при 298 К:

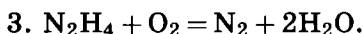
$$\Delta_{\text{обр}} G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) = -2F(E^{\circ}(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) - E^{\circ}(\text{H}^+/\text{H}_2)) = \\ = -2FE^{\circ}(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}),$$

$$E_{\text{катод}}^{\circ} = E^{\circ}(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = \frac{23\,7100}{2 \cdot 96\,500} = 1,23 \text{ В},$$

$$E_{\text{анод}}^{\circ} = E_{\text{катод}}^{\circ} - E^{\circ} = 1,23 - 1,62 = -0,39 \text{ В}.$$

2. В полуреакции на катоде H^+ находится в левой части, поэтому при уменьшении $[\text{H}^+]$ равновесие смещается влево, потенциал уменьшается. ЭДС и $\Delta_r G^{\circ}$ при этом не меняются (суммарный процесс рН-независимый), поэтому анодный потенциал уменьшается ровно на такую же величину.

Величина	Увеличится	Уменьшится	Не изменится
Стандартный потенциал анода		+	
Стандартный потенциал катода		+	
Стандартная ЭДС			+
Стандартная энергия Гиббса образования гидразина			+



Энтальпию сгорания находим по температурной зависимости энергии Гиббса реакции:

$$\Delta_r G_{298}^{\circ} = 2\Delta_{\text{обр}} G_{298}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta_{\text{обр}} G_{298}^{\circ}(\text{N}_2\text{H}_{4(\text{ж})}) = \\ = 2 \cdot (-237,1) - 149,4 = -623,6 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r G_{308}^{\circ} = 2\Delta_{\text{обр}} G_{308}^{\circ}(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}) - \Delta_{\text{обр}} G_{308}^{\circ}(\text{N}_2\text{H}_{4(\text{ж})}) = \\ = 2 \cdot (-235,5) - 152,7 = -623,7 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_r S_{298}^{\circ} = (\Delta_r G_{298}^{\circ} - \Delta_r G_{308}^{\circ})/10 = 10 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

$$\Delta_r H_{298}^{\circ} = \Delta_r G_{298}^{\circ} + 298 \cdot \Delta_r S_{298}^{\circ} =$$

$$= -623,6 + 298 \cdot 10 \cdot 10^{-3} = -620,6 \text{ кДж/моль}. \quad \square$$

Отв еты. 1. $E^{\circ} = 1,62 \text{ В}$, $E^{\circ}_{\text{катод}} = 1,23 \text{ В}$, $E^{\circ}_{\text{анод}} = -0,39 \text{ В}$.

2. Изменяются только электродные потенциалы.

3. $-620,6 \text{ кДж/моль}$.

Пример 6 (МХО, 2006, Корея). Молекулы воды весьма устойчивы, из-за чего долгое время воду считали химическим элементом. Но в 1800 г. Николсону и Карлайлю удалось электролизом разложить воду на водород и кислород.

1. Воду можно рассматривать как продукт окисления водорода кислородом. Водород из воды можно выделить, подвергая электролизу водный раствор сульфата натрия. На платиновом электроде, присоединённом к отрицательному полюсу аккумулятора, происходит восстановление молекул воды с выделением водорода. Среда раствора в приэлектродном пространстве становится щелочной. Запишите уравнение полуреакции восстановления воды.

2. Воду можно рассматривать и как продукт восстановления кислорода водородом. При электролизе кислород получают окислением воды на платиновом электроде, присоединённом к положительному полюсу. Запишите уравнение полуреакции окисления воды.

3. Если оба электрода изготовлены из меди, газ на начальной стадии электролиза выделяется только на одном электроде. Запишите уравнение полуреакции, происходящей на электроде, на котором не выделяется газ.

Ещё один компонент раствора, который можно восстановить, — это ион натрия. В водном растворе ион натрия до металлического натрия не восстанавливается, поскольку первой восстанавливается вода. Однако металлический натрий можно получить электролизом расплава хлорида натрия.

4. На основе описанных выше фактов установите соответствие между уравнениями полуреакций и стандартными электродными потенциалами.

Восстановление иона водорода	0,000 В.
Восстановление кислорода	-2,710 В.
Восстановление воды	-0,830 В.
Восстановление иона Na^+	+0,340 В.
Восстановление иона Cu^{2+}	+1,230 В.

На значение электродного потенциала влияют реакции, происходящие около него. Потенциал электрода Cu^{2+}/Cu в растворе с концентрацией ионов Cu^{2+} 0,100 моль/л меняется при осаждении $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

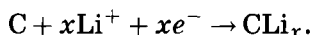
5. Осаждение $\text{Cu}(\text{OH})_2$ из такого раствора начинается при $\text{pH} = 4,84$. Рассчитайте произведение растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

6. Рассчитайте стандартный электродный потенциал полуреакции $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{тв})} + 2e \rightarrow \text{Cu}_{(\text{тв})} + 2\text{OH}^-$.

7. Рассчитайте электродный потенциал медного электрода при указанной выше концентрации ионов меди и $\text{pH} = 1,00$.

8. Значение потенциала медного электрода оказалось равно 0,0144 В. Определите pH раствора.

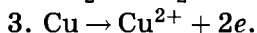
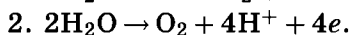
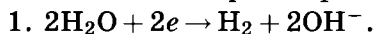
В литиевых аккумуляторах действующим компонентом положительных электродов служит смешанный оксид лития и кобальта, а отрицательных — углерод. Проводящей основой является графит. В циклах зарядки/разрядки происходят следующие обратимые полуреакции:



Электрическую ёмкость аккумуляторных батарей принято измерять в $\text{мА} \cdot \text{ч}$ (миллиампер · час).

9. Места для размещения ионов и атомов лития располагаются между слоями графита, причём стехиометрическое отношение углерод : литий составляет 6 : 1. Рассчитайте электрическую ёмкость литий-графитового материала. Ответ с тремя значащими цифрами выразите в $\text{мА} \cdot \text{ч}$ в расчёте на 1,00 г графита.

Решение. Первые три вопроса элементарны.



4. Чем меньше стандартный потенциал, тем слабее окислитель и тем сильнее соответствующий ему восстановитель. Из перечисленных окислителей самый слабый — Na^+ , поэтому наиболее отрицательный потенциал $-2,710$ В соответствует окислительно-восстановительной паре Na^+/Na . Самый сильный окислитель из упомянутых в данной задаче — O_2 , его вос-

становлению соответствует наиболее положительный потенциал $+1,230$ В.

Осталось две полуреакции: восстановление воды и восстановление Cu^{2+} . В водном растворе солей меди (II) на катоде выделяется медь, т. е. Cu^{2+} восстанавливается легче, чем вода, следовательно, реакция $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ имеет больший стандартный потенциал, чем восстановление воды, т. е. $+0,340$ В. Восстановление воды до водорода характеризуется стандартным потенциалом $-0,830$ В.

5. В растворе с $\text{pH} = 4,84$ концентрация гидроксид-ионов равна

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-4,84}} = 6,92 \cdot 10^{10} \text{ М.}$$

Произведение растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ равно

$$\text{ПР}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 0,100 \cdot (6,92 \cdot 10^{-10})^2 = 4,79 \cdot 10^{-20}.$$

6. Реакцию $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{тв})} + 2e \rightarrow \text{Cu}_{(\text{тв})} + 2\text{OH}^-$ можно представить как сумму двух реакций:



Найдём стандартные энергии Гиббса этих реакций. В первом случае энергия Гиббса рассчитывается через константу равновесия, т. е. произведение растворимости:

$$\Delta G_1^\circ = -RT \ln \text{ПР} = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln(4,79 \cdot 10^{-20}) = 110,2 \text{ кДж/моль.}$$

Во втором случае энергия Гиббса связана со стандартным электродным потенциалом:

$$\Delta G_2^\circ = -nFE^\circ = -2 \cdot 96\,500 \cdot 0,340 = -65,6 \text{ кДж/моль.}$$

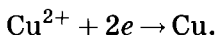
Стандартная энергия Гиббса искомой реакции равна

$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ = 110,2 - 65,6 = 44,6 \text{ кДж/моль.}$$

Стандартный потенциал полуреакции равен

$$E_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}}^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{44\,600}{2 \cdot 96\,500} = -0,231 \text{ В.}$$

7. При $\text{pH} = 1$ гидроксид меди не осаждается, поэтому рассматриваем электродный потенциал полуреакции

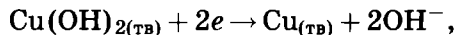


Применяем уравнение Нернста:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{Cu}^{2+}] =$$

$$= 0,340 + \frac{8,314 \cdot 298}{2 \cdot 96\,500} \ln 0,1 = 0,310 \text{ В.}$$

8. Значение 0,0144 В ближе к стандартному потенциалу для реакции



чем для реакции $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}_{(\text{тв})}$. Применим к первой из указанных реакций уравнение Нернста:

$$E_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}(\text{OH})_2/\text{Cu}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln [\text{OH}^{-}]^2,$$

$$0,0144 = -0,231 - \frac{8,314 \cdot 298}{96\,500} \ln [\text{OH}^{-}], \quad [\text{OH}^{-}] = 7,06 \cdot 10^{-5},$$

$$\text{pH} = 14 + \lg(7,06 \cdot 10^{-5}) = 9,85.$$

9. 1,00 г графита содержит $\frac{1,00}{12} = 0,0833$ моль углерода и может разместить $\frac{0,0833}{6} = 0,0139$ моль лития. Для того чтобы получить такое количество лития, необходим заряд $0,0139 \cdot 96\,500 = 1\,340$ Кл. Осталось перевести кулоны в миллиампер-часы:

$$1 \text{ мА} \cdot \text{ч} = 10^{-3} \text{ А} \cdot 3\,600 \text{ с} = 3,60 \text{ Кл.}$$

Электрическая ёмкость материала в расчёте на 1,00 г графита составляет $\frac{1\,340}{3,60} = 372 \text{ мА} \cdot \text{ч}$. \square

О т в е т ы.

4. $\text{O}_2(+1,230)$, $\text{H}_2\text{O}(-0,830)$, $\text{Na}^{+}(-2,710)$, $\text{Cu}^{2+}(+0,340)$.

5. $\text{ПР} = 4,79 \cdot 10^{-20}$. 6. $E^{\circ} = -0,231 \text{ В}$.

7. $E = 0,310 \text{ В}$. 8. $\text{pH} = 9,85$. 9. $Q = 372 \text{ мА} \cdot \text{ч/г}$.

Задачи для самостоятельного решения

Для решения некоторых задач этого параграфа необходимы справочные данные. Их можно найти, например, в приложении к книге: *Еремин В.В. и др. Основы физической химии.* — М.: Бинوم, 2021.

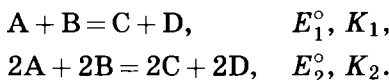
Уровень 1

1. Установите соответствие между полуреакциями и стандартными электродными потенциалами:

- | | |
|--|-------------------------|
| а) $\text{Ag}^+ + e \rightarrow \text{Ag}$; | 1) $-0,828 \text{ В}$; |
| б) $\text{Cd}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cd}$; | 2) $-0,403 \text{ В}$; |
| в) $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$; | 3) $+0,073 \text{ В}$; |
| г) $\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$; | 4) $+0,588 \text{ В}$; |
| д) $2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$; | 5) $+0,799 \text{ В}$; |
| е) $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$; | 6) $+1,23 \text{ В}$; |
| ж) $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$; | 7) $+1,51 \text{ В}$. |

2. В метано-кислородном топливном элементе протекает реакция $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. В качестве электролита используется раствор кислоты. Запишите уравнения полуреакций, протекающих на электродах.

3. Реакцию в гальваническом элементе можно записывать по-разному:



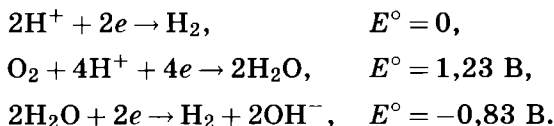
Как связаны между собой E_1° и E_2° , K_1 и K_2 ?

Отв е т ы. $E_1^\circ = E_2^\circ$, $K_2 = K_1^2$.

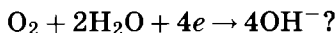
4. Определите стандартный электродный потенциал электрода Fe^{3+}/Fe по данным для электродов Fe^{2+}/Fe и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

Отв е т. $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^\circ = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 2E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\circ}{3}$.

5. Даны стандартные окислительно-восстановительные потенциалы следующих процессов:

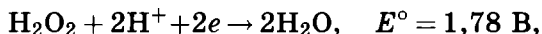


Чему равен стандартный потенциал полуреакции

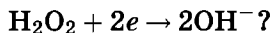


Отв е т. $0,40 \text{ В}$.

6. Даны стандартные окислительно-восстановительные потенциалы следующих процессов:

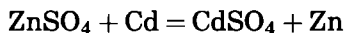


Чему равен стандартный потенциал полуреакции



Отв. 0,95 В.

7. Рассчитайте константу равновесия реакции



при 25 °С по данным о стандартных электродных потенциалах.

Отв. $K = 6,75 \cdot 10^{-13}$.

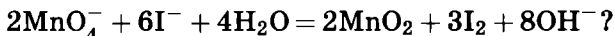
8. Три гальванических элемента имеют стандартные ЭДС соответственно 0,01, 0,1 и 1,0 В при 25 °С. Рассчитайте константы равновесия реакций, протекающих в этих элементах, если количество электронов для каждой реакции $n = 1$.

Отв. $K = 1,48$; $K = 49,0$; $K = 8,0 \cdot 10^{16}$.

9. Рассчитайте потенциал водородного электрода в чистой воде при 25 °С.

Отв. $E = -0,414 \text{ В}$.

10. В каком диапазоне рН в водном растворе возможно протекание реакции



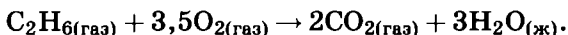
Все концентрации, кроме $[\text{OH}^-]$, считайте стандартными.

Отв. $\text{pH} < 14,7$.

11. Водородный электрод в растворе с $\text{pH} = 3$ имеет потенциал $-0,130 \text{ В}$. Рассчитайте равновесное парциальное давление водорода в этой системе.

Отв. 0,0251 атм.

12. Рассчитайте стандартную ЭДС топливного элемента, в котором протекает реакция



Необходимые термодинамические данные возьмите в справочниках.

Отв. $E^\circ = 1,086 \text{ В}$.

13. Водородно-кислородный топливный элемент работает при 25 °С и давлениях кислорода и водорода, равных 3 бар. Чему равна ЭДС элемента, если считать газы идеальными?

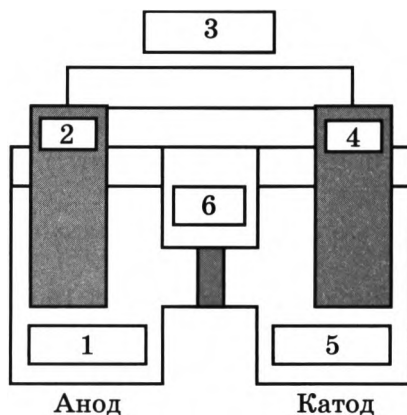
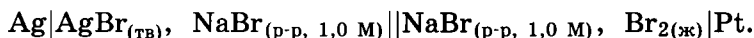
Ответ. $E = 1,250$ В.

14. В этанольно-кислородном топливном элементе с кислотным электролитом стандартная ЭДС равна 1,15 В. Сколько электроэнергии (в виде работы электрического тока) можно получить из одного моля этанола в топливном элементе? Чему равен стандартный потенциал анода?

Электричество из этанола можно также получить с помощью двигателя внутреннего сгорания, соединённого с генератором. Каким должен быть КПД такой системы, чтобы она могла конкурировать с топливным элементом? Теплота сгорания этанола равна 1370 кДж/моль.

Ответ. 1331 кДж. 0,08 В. 97 %.

15. Электрохимическая ячейка описывается схемой



На схеме запишите:

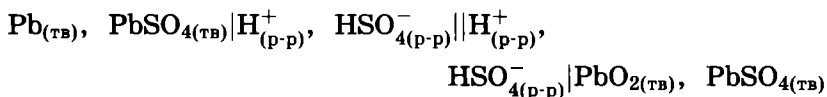
- 1) вещество(-а) в анодном пространстве;
- 2) материал анода;
- 3) направление движения электронов;
- 4) материал катода;
- 5) вещество(-а) в катодном пространстве;

6) направление движения ионов через раствор.

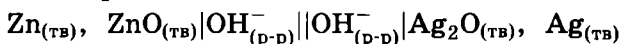
Запишите суммарное уравнение реакции в ячейке. Найдите стандартную ЭДС и ЭДС цепи после установления равновесия.

О т в е т ы. $E^\circ = 1,004 \text{ В}$. $E = 0$.

16. Объясните, почему напряжение свинцового аккумулятора ($E^\circ = 2,05 \text{ В}$)

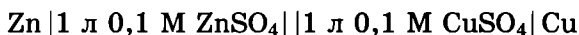


снижается при разрядке источника тока, а напряжение цинк-серебряной батареи



при разрядке не изменяется. У к а з а н и е: рассмотрите зависимость ЭДС от концентрации частиц в растворе.

17. Медно-цинковый гальванический элемент



имеет ЭДС 1,11 В. Какой будет ЭДС этого элемента, когда реакция в нём пройдёт на 90 % ?

О т в е т. 1,07 В.

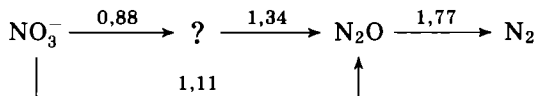
18 («Ломоносов», 2025). Электролиз раствора, содержащего 0,1 М CuSO_4 и 0,5 М H_2SO_4 , проводили в течение 105 мин при силе тока 7,5 А с медным анодом. В ходе всего процесса на катоде выделилось 5,38 л газа (25 °С, 1 атм), а на аноде газы не выделялись. Запишите уравнения всех процессов, протекающих на катоде и на аноде. Как и на сколько изменилась масса катода и анода?

О т в е т. Масса анода уменьшится на 15,68 г, масса катода увеличится на 10,56 г.

19 («Ломоносов», 2025). Электролиз раствора, содержащего 0,1 М CuSO_4 и 0,5 М H_2SO_4 , проводили в течение 105 мин при силе тока 6,6 А с платиновым анодом. В ходе всего процесса на катоде выделилось 1,47 л газа (25 °С, 1 атм). Запишите уравнения всех процессов, протекающих на катоде и на аноде. Как и на сколько изменилась масса катода? Сколько литров газа (и какого?) выделилось на аноде?

О т в е т ы. Масса катода увеличится на 9,92 г. На аноде выделится 2,41 л O_2 .

20. Имеется фрагмент диаграммы Латимера для азота в кислой среде:

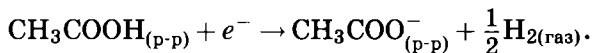


Определите формулу неизвестного вещества и рассчитайте стандартный потенциал его восстановления до N_2 .

Ответ. HNO_2 , $E^\circ = 1,48 \text{ В}$.

Уровень 2

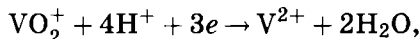
21. Определите стандартный электродный потенциал полуреакции



при 25°C . Константа кислотности уксусной кислоты равна $1,76 \cdot 10^{-5}$.

Ответ. $-0,281 \text{ В}$.

22. Определите стандартный потенциал полуреакции



если известны стандартные потенциалы редокс-пар:

$$\text{V}^{2+}/\text{V}, \quad E_1^\circ = -1,20 \text{ В},$$

$$\text{V}^{3+}/\text{V}, \quad E_2^\circ = -0,89 \text{ В},$$

$$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+/\text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}, \quad E_3^\circ = +0,34 \text{ В},$$

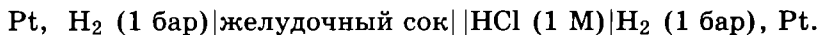
$$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+/\text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}, \quad E_4^\circ = +1,00 \text{ В}.$$

Ответ. $0,36 \text{ В}$.

23. ЭДС элемента $\text{Pt}|\text{H}_2|\text{HCl}|\text{AgCl}|\text{Ag}$ при 25°C равна $0,322 \text{ В}$. Чему равен pH раствора HCl ?

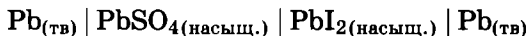
Ответ. $\text{pH} = 0,84$.

24. С целью определения кислотности желудочного сока измеряли ЭДС цепи



При 25°C ЭДС равна $0,082 \text{ В}$. Найдите pH желудочного сока.

Ответ. $1,39$.

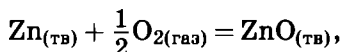
25. Рассчитайте ЭДС концентрационного элемента

при температуре 298 К, если

$$\text{ПР}(\text{PbSO}_4) = 1,6 \cdot 10^{-8}, \quad \text{ПР}(\text{PbI}_2) = 8,0 \cdot 10^{-9}.$$

Отв. $E = 0,029$ В. Подсказка: $E^\circ = 0$.

26 (МХО, 2021, Япония). Металлический цинк используется в качестве электродного материала в цинк-воздушных гальванических элементах. В батарее происходит реакция



стандартная ЭДС при 25 °С равна 1,65 В. Батарея при разряде давала ток 20 мА в течение 24 ч. Как и на сколько изменилась масса анода?

Отв. Увеличилась на 0,14 г.

27 (МХО, 2021, Япония). Рассчитайте ЭДС цинк-воздушного гальванического элемента на вершине горы Фудзи (3776 м) при температуре –38 °С. При этой температуре

$$\Delta_f G^\circ(\text{ZnO}) = -326 \text{ кДж/моль},$$

воздух содержит 21 мольных % кислорода, а зависимость давления от высоты h (м) и температуры T (°С) описывается формулой

$$P(\text{бар}) = 1,013 \cdot \left(1 - \frac{0,0065h}{T + 0,0065h + 273,15}\right)^{5,257}.$$

Отв. 1,68 В.

28. Составьте схему элемента, состоящего из двух хромовых электродов, помещённых в растворы $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрациями $1,0 \cdot 10^{-2}$ М и $1,0 \cdot 10^{-3}$ М соответственно.

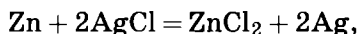
1. Запишите электродные реакции и общее уравнение реакции, протекающей в элементе.

2. Какой из электродов является анодом?

3. Чему равна ЭДС элемента при 25 °С?

4. Чему равна константа равновесия протекающей в элементе реакции при 25 °С?

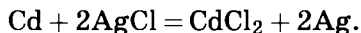
Отв. 3. $E = 0,0197$ В. 4. $K = 1$.

29. Вычислите тепловой эффект реакции

протекающей в гальваническом элементе при 273 К, если ЭДС элемента составляет $E = 1,015$ В и температурный коэффициент ЭДС равен $-4,02 \cdot 10^{-4}$ В/К.

О т в е т. $\Delta_r H = -217$ кДж/моль.

30. В гальваническом элементе при температуре 298 К обратимо протекает реакция



Рассчитайте изменение энтропии реакции, если стандартная ЭДС элемента $E^\circ = 0,6753$ В, а стандартные энтальпии образования CdCl_2 и AgCl равны $-389,7$ и $-126,9$ кДж/моль соответственно.

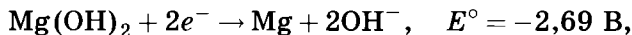
О т в е т. $\Delta_r S = -18,75$ Дж/(моль · К).

31. ЭДС гальванического элемента

равна 4,2 мВ при 25 °С. Когда исходный буфер заменили на другой, изменилась полярность элемента и значение ЭДС: $E = -21,75$ мВ. Рассчитайте pH обоих буферных растворов.

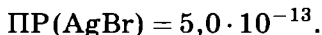
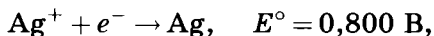
О т в е т. $\text{pH}_1 = 7,37$, $\text{pH}_2 = 6,93$.

32. Определите ПР($\text{Mg}(\text{OH})_2$) исходя из следующих данных:

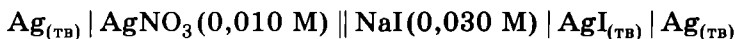


О т в е т. $2,2 \cdot 10^{-11}$.

33. Рассчитайте стандартный электродный потенциал бром-серебряного электрода $\text{AgBr} + e \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$ при 298 К, используя следующие данные:



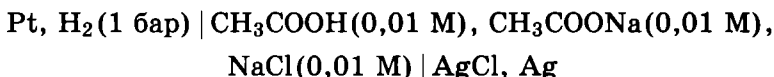
О т в е т. $E^\circ = 0,073$ В.

34. ЭДС ячейки

оказалась равна $-0,742$ В. Запишите суммарное уравнение реакции, рассчитайте стандартную ЭДС и найдите произведение растворимости AgI при 298 К.

О т в е т. $E^\circ = -0,950$ В, $\text{PP}(\text{AgI}) = 8,6 \cdot 10^{-17}$.

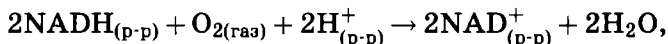
35. При 25°C ЭДС цепи



равна $0,622$ В. Рассчитайте константу кислотности CH_3COOH , если считать, что соли в растворе диссоциируют полностью. $E^\circ(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0,222$ В.

О т в е т. $1,71 \cdot 10^{-5}$.

36. Рассчитайте константу равновесия реакции



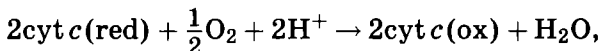
если при 25°C и $\text{pH} = 7$ стандартные электродные потенциалы полуэлементов составляют

$$E^\circ(\text{NADH}, \text{NAD}^+, \text{H}^+) = -0,32 \text{ В},$$

$$E^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+, \text{H}_2\text{O}) = +0,82 \text{ В}.$$

О т в е т. $K = 3,6 \cdot 10^{38}$.

37. Ферментативная цепь дыхания заканчивается цитохромоксидазой, переносящей электроны на активированный кислород. Суммарная реакция может быть представлена в виде



$$E^\circ(25^\circ\text{C}, \text{pH} = 7) = +0,562 \text{ В}.$$

Рассчитайте стандартную биохимическую энергию Гиббса этой реакции. В каком направлении пойдёт реакция при изменении кислотности раствора до:

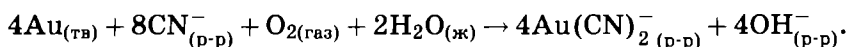
а) $\text{pH} = 4$; б) $\text{pH} = 9$?

О т в е т ы. $\Delta_r G'^\circ = -108,4$ кДж/моль;

а), б) — направление процесса не изменится.

38 (МХО, 2005, Тайвань). Золотая столица Азии. Город Чиуфен на северо-востоке Тайваня называют Золотой столицей Азии: в древности там находилось крупнейшее месторождение золота. Извлечение золота из руды основано на его вза-

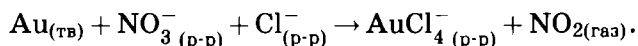
имодействии с растворами цианидов в присутствии воздуха:



1. Изобразите структурную формулу иона $\text{Au}(\text{CN})^-_2$ с указанием пространственного расположения всех атомов.

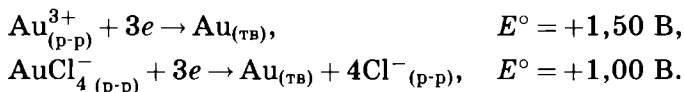
2. Какая масса (в граммах) KCN необходима для полного извлечения 20 г золота из руды?

Растворение золота в царской водке описывается следующей упрощённой схемой:



3. Запишите уравнения полуреакций окисления и восстановления для этого процесса и составьте полное уравнение реакции. Какое вещество в этой реакции является окислителем, а какое — восстановителем?

Даны стандартные окислительно-восстановительные потенциалы:



Из этих двух окислительно-восстановительных пар можно составить гальванический элемент.

4. Рассчитайте константу равновесия K для образования иона AuCl^-_4 при 25 °C: $K = \frac{[\text{AuCl}^-_4]}{[\text{Au}^{3+}][\text{Cl}^-]^4}$.

5. HCl является источником ионов Cl^- . В чём заключается роль Cl^- в приведённой выше реакции?

Отв. 4. $K = 2,35 \cdot 10^{25}$.

39 (МХО, 2022, Китай). Литий-серный аккумулятор — перспективная система хранения энергии, поскольку его теоретическая плотность энергии выше, чем у обычных литий-ионных аккумуляторов. Суммарное уравнение реакции, протекающей в литий-серном аккумуляторе, упрощённо записывается в виде $16\text{Li} + \text{S}_8 \rightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$. При разрядке аккумулятора сера является активным материалом катода, а металлический литий — анода.

1. Запишите уравнения полуреакций, протекающих при разрядке аккумулятора: а) на катоде; б) на аноде.

2. Литий-ионный аккумулятор (ЛИА), имеющий среднее рабочее напряжение 3,8 В и электрическую ёмкость 3110 мА · ч, даёт энергию, достаточную для просмотра видеофайлов на телефоне в течение 22 ч. ЛИА заменили на идеальный литий-серный аккумулятор с рабочим напряжением 4,2 В, содержащий 23 г серы в качестве активного материала электрода. Сколько часов можно смотреть видео на телефоне при использовании такого аккумулятора, если вначале аккумулятор был полностью заряжен?

Ответ. 2. 306 ч.

40 (МХО, 2008, США). Раствор, содержащий сульфат меди(+2) и серную кислоту, имеет объём 0,500 л и pH = 1. Раствор подвергли электролизу при силе тока 0,120 А. В первые 10,0 мин газ выделялся только на аноде, затем начал выделяться на катоде.

Справочные данные.

Полуреакция	E° , В	Полуреакция	E° , В
$\text{Cu}^+_{(\text{водн})} + e = \text{Cu}_{(\text{тв})}$	0,518	$\text{Cu}^{2+}_{(\text{водн})} + 2e = \text{Cu}_{(\text{тв})}$	0,337
$\text{O}_{2(\text{газ})} + 2\text{H}^+_{(\text{водн})} + 2e = \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1,780	$\text{O}_{2(\text{газ})} + 4\text{H}^+_{(\text{водн})} + 4e = 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	1,229
$2\text{H}^+_{(\text{водн})} + 2e = \text{H}_{2(\text{газ})}$	0,000		

1. Запишите суммарное уравнение реакции, первоначально протекавшей при электролизе.

2. Сколько молей соли было в растворе до электролиза?

3. Чему равна начальная ЭДС цепи? Считайте, что воздух содержит 20 объёмных % O_2 .

4. Как меняется ЭДС цепи по мере протекания электролиза?

5. Через какое время после начала электролиза объёмы газов на катоде и аноде сравняются?

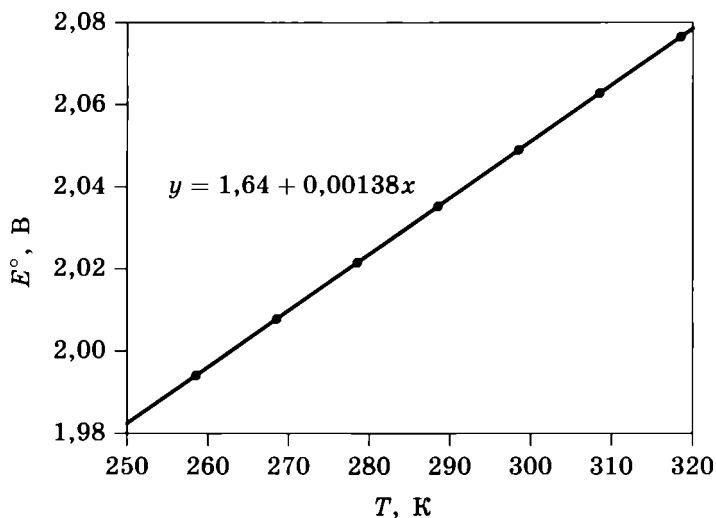
Ответы. 2. $3,73 \cdot 10^{-4}$ моль. 3. -0,915 В.

4. Становится более отрицательной. 5. 20 мин.

41 (МХО, 2016, США). В свинцовом аккумуляторе протекает реакция



Зависимость стандартной ЭДС от температуры приведена на графике.



1. Изобразите схему цепи аккумулятора в режиме разрядки.
 2. Рассчитайте ΔG° реакции при 298 К.
 3. Рассчитайте ΔS° реакции при 298 К.
 4. Рассчитайте ΔH° реакции при 298 К.
 5. Рассчитайте ЭДС при 5 °С, $\text{pH} = 5,0$ и $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,10$ М.
- Отв еты. 2. $E^\circ = 2,05$ В, $\Delta G^\circ = -396$ кДж/моль.
 3. $\Delta S^\circ = 266$ Дж/(моль · К). 4. $\Delta H^\circ = -317$ кДж/моль.
 5. $E = 1,42$ В.

42. При употреблении алкоголя этанол растворяется в крови и затем распределяется по организму. Этанол — летучее вещество. В лёгких он переходит из жидкой в газовую фазу и выдыхается вместе с воздухом. Поскольку концентрация паров в лёгких пропорциональна его концентрации в крови, последнюю можно измерить с помощью анализатора дыхания. В газоанализаторах старой конструкции выдыхаемый воздух пропускали через раствор дихромата калия, который окисляет этанол до уксусной кислоты. При этом цвет меняется с оранжевого на зелёный, детектор регистрирует изменение цвета, по которому судят о доле алкоголя в выдыхаемом воздухе.

При окислении спирта дихроматом калия в гальваническом элементе измеряется сила тока или ЭДС.

1. Напишите уравнение реакции окисления этанола дихроматом калия в кислой среде.

2. Стандартный потенциал восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до Cr^{3+} равен 1,330 В, а восстановления уксусной кислоты до этанола 0,058 В. Рассчитайте стандартную ЭДС реакции окисления этанола дихроматом и покажите, что она идёт самопроизвольно при 25 °С и 1,0 бар.

3. В газоанализаторе на этанол объём раствора равен 10,0 мл. При пропускании воздуха через анализатор в течение 60 с зарегистрирован ток 0,10 А. Рассчитайте массу спирта в единице объёма раствора.

4. При расчёте концентрации алкоголя в крови по его содержанию в воздухе используют соотношение «2100:1». Оно означает, что 2100 мл выдыхаемого воздуха содержит такое же количество этанола, как 1 мл крови. Объём воздуха в п. 3 составил 60,0 мл. Рассчитайте массу алкоголя в 1 мл крови.

5. В щелочной среде Cr^{3+} осаждается в виде $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Произведение растворимости $\text{Cr}(\text{OH})_3$ равно $6,3 \cdot 10^{-31}$ при 25 °С. Рассчитайте стандартный потенциал восстановления $\text{Cr}(\text{OH})_3$ до Cr при $\text{pH} = 14$. Стандартный потенциал восстановления Cr^{3+} до Cr равен -0,74 В.

Отв еты. 2. $E^\circ = 1,272$ В. 3. 71,5 мкг/мл.

4. 20,4 мкг. 5. $E^\circ = -1,34$ В.

Уровень 3

43. Вычислите ионное произведение этилового спирта при 25 °С, используя следующие данные (Na-Hg — амальгама натрия).

Цепь	E° , В
$\text{Cu} \text{Pt}, \text{H}_2(\text{газ}) \text{HCl} (\text{раствор в } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{тв})}, \text{Hg} \text{Cu}$	-0,0216
$\text{Cu} \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{тв})}, \text{Hg} \text{NaCl} (\text{раствор в } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \text{Na-Hg} \text{Cu}$	-1,8562
$\text{Cu} \text{Na-Hg} \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} (\text{раствор в } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \text{Pt}, \text{H}_2(\text{газ}) \text{Cu}$	+0,7458

Отв ет. $K_{\text{спирта}} = 7,315 \cdot 10^{-20}$.

44 (МХО, 1985, Чехословакия). ЭДС гальванического элемента



измерена при нескольких температурах. Результаты приведены в таблице.

$t, ^\circ\text{C}$	10	20	30
$E, \text{В}$	1,5784	1,5675	1,5566

1. Напишите суммарное уравнение реакции, протекающей в гальваническом элементе.

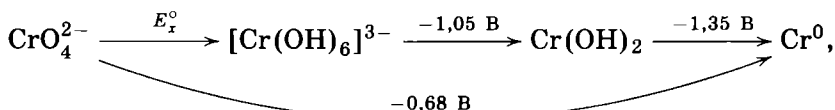
2. Рассчитайте ЭДС при температуре 298 К.

3. Определите $\Delta_r G_{298}$ и $\Delta_r H_{298}$ для суммарной реакции.

Ответы. 2. 1,562 В.

3. $\Delta_r G_{298} = -301$ кДж/моль, $\Delta_r H_{298} = -364$ кДж/моль.

45. Используя диаграмму Латимера ($\text{pH} = 14$)



ответьте на следующие вопросы.

1. Рассчитайте неизвестное значение E_x° .

2. Оцените термодинамическую возможность диспропорционирования $\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-}$ в водном растворе ($\text{pH} = 14$) без доступа воздуха на $\text{Cr}(\text{VI})$ и $\text{Cr}(\text{II})$. Ответ подтвердите расчётом $\Delta_r G^\circ$.

3. Будет ли $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ в растворе окисляться бромом при $\text{pH} = 14$? Ответ подтвердите расчётом $\Delta_r G^\circ$. Напишите уравнение реакции.

Ответы. 1. $-0,11$ В. 2. Не диспропорционирует.

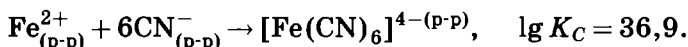
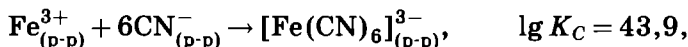
3. Будет.

46 (МХО, 2009, Англия, подготовительный комплект).

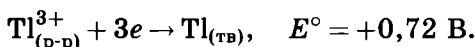
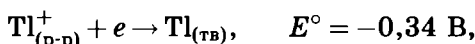
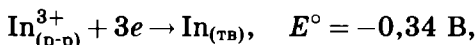
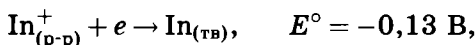
1. Рассчитайте стандартный электродный потенциал пары $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в водном растворе исходя из следую-

щих данных:

$$E^\circ(\text{Fe}_{(\text{p-p})}^{3+}|\text{Fe}_{(\text{p-p})}^{2+}) = +0,770 \text{ В},$$



2. Известны значения следующих стандартных электродных потенциалов:



Рассчитайте константы равновесия реакций диспропорционирования $3\text{M}_{(\text{p-p})}^+ \rightarrow \text{M}_{(\text{p-p})}^{3+} + 2\text{M}_{(\text{тв})}$ для $\text{M} = \text{In}$ и Tl .

Ответы. 1. 0,356 В.

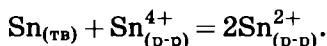
2. Для In : $K = 4,5 \cdot 10^{10}$. Для Tl : $K = 1,6 \cdot 10^{-54}$.

47 (МХО, 2010, Япония, подготовительный комплект).

Даны справочные значения стандартных электродных потенциалов E° .

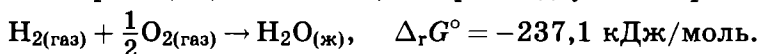
Полуреакция	E° , В (298 К)
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightarrow 2\text{Hg}$	+0,79
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0,27

1. Рассчитайте константу равновесия K при 298 К для реакции



2. Рассчитайте растворимость Hg_2Cl_2 в воде при 298 К (в моль \cdot кг $^{-1}$). В водной фазе ртуть находится в виде катиона Hg_2^{2+} .

3. Рассчитайте ЭДС цепи E° в топливном элементе, где протекает реакция, включающая перенос двух электронов:



Ответы. 1. $K = 6,47 \cdot 10^9$. 2. $8,62 \cdot 10^{-7}$ М. 3. 1,23 В.

48 (МХО, 2006, Корея). Электрохимический метод определения числа Авогадро. Рекомендованное в 2002 г. CODATA (Committee on Data for Science and Technology) значение числа Авогадро составляет $6,0221415(10) \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, в круглых скобках дана погрешность определения последних двух цифр.

Число Авогадро можно определить электрохимически. Число электронов, прошедших через электрохимическую ячейку, определяют, измерив силу тока и время:

$$Q = I \cdot t.$$

Суть эксперимента состоит в электролизе 0,5 М H₂SO₄ на медных электродах. В процессе электролиза медь анода переходит в раствор в виде ионов, а на катоде происходит выделение водорода. В эксперименте были получены следующие результаты.

Уменьшение массы анода: 0,3554 г.

Сила тока: 0,601 А.

Время электролиза: 1802 с.

Заряд электрона равен $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл.

1. Напишите уравнения полуреакций, протекающих на катоде и аноде.

2. Рассчитайте полный заряд, прошедший через ячейку.

3. Рассчитайте число электронов, участвующих в электролизе.

4. Рассчитайте массу атома меди.

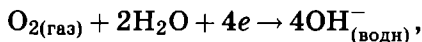
5. Рассчитайте число Авогадро. Молярная масса меди равна 63,546 г/моль.

Ответы. 2. $Q = 1\,083$ Кл. 3. $N(e) = 6,760 \cdot 10^{21}$.

4. $m(\text{Cu}) = 1,051 \cdot 10^{-22}$ г. 5. $N_A = 6,046 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

49 (МХО, 2002, Голландия). Топливные элементы. Топливный элемент — это источник тока, в который реагенты подаются непрерывно. В топливных элементах для производства электроэнергии используется реакция горения. Реагенты раздельно вступают в полуреакции на электродах, а электроны передаются по внешней цепи. Электроды разделены жидким электролитом с ионной проводимостью или же расплавленным или твёрдым электролитом. Электродные полуреакции для водородно-кислородного топливного элемента с концентрированным раствором гидроксида калия в качестве электролита

имеют вид



Суммарное уравнение реакции в топливном элементе:

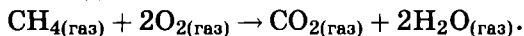


КПД реакции около составляет 50–60 %, а её продуктом является вода!

1. Какая из реакций происходит на катоде?
2. Какая из реакций происходит на аноде?
3. Приведите электродные реакции для случая, когда электролитом является фосфорная кислота.

4. Стандартный электродный потенциал для $\text{O}_{2(\text{газ})}$ при 25 °С равен +1,23 В. Рассчитайте ΔG° для реакции в топливном элементе в кислой среде.

Производство энергии путём сжигания различного топлива — чрезвычайно неэффективный процесс. Современные электростанции способны использовать только лишь 35–40 % энергии, теоретически запасённой в природном газе. Однако в высокотемпературных керамических топливных элементах с твёрдыми оксидными электролитами с ионной проводимостью природный газ может быть использован с высокой степенью превращения (75 %). Суммарная реакция в топливном элементе имеет вид



5. Приведите уравнения реакций, происходящих на аноде и катоде.

В другом высокотемпературном топливном элементе в качестве электролита с ионной проводимостью используется расплавленный карбонат. Топливом служит водород, а кислород смешан с CO_2 .

6. Приведите уравнения полуреакций на аноде и катоде, а также суммарное уравнение реакции для такого топливного элемента.

Ответ. 4. $\Delta_r G^\circ = 474,8$ кДж.

50 (МХО, 2002, Голландия). Аккумуляторы для транспорта. В настоящее время в качестве источников энергии

для транспорта всё шире используют свинцово-кислотные аккумуляторы. При правильной перезарядке свинцово-кислотный аккумулятор способен генерировать до 45 ватт-часов электроэнергии на 1 кг веса. В разработке электромобилей наиболее многообещающим решением на длительную перспективу являются перезаряжаемые лёгкие литий-ионные аккумуляторы. Они в три раза легче свинцово-кислотных аккумуляторов. В литиевых аккумуляторах отрицательным электродом является литий. В качестве материала положительного электрода используют кристаллы типа шпинели LiMn_2O_4 .

Схему гальванического элемента в свинцовом аккумуляторе записывают следующим образом:

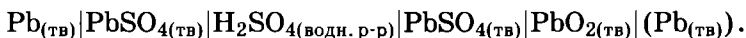
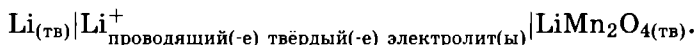


Схема гальванического элемента в литиевом аккумуляторе имеет вид



При разрядке образуется продукт внедрения состава $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. Зарядка аккумулятора ведёт к образованию продуктов $\text{Li}_{(\text{тв})}$ и LiMn_2O_4 .

1. Запишите уравнения полуреакций, происходящих на электродах свинцово-кислотного аккумулятора при разрядке.

2. Запишите уравнения полуреакций, происходящих на электродах литиевого аккумулятора при разрядке.

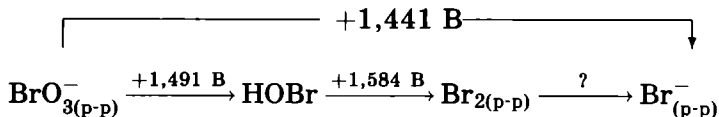
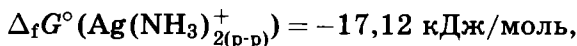
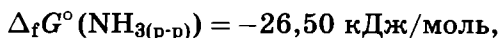
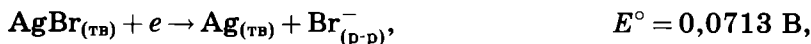
Типичный семейный автомобиль имеет массу 1000 кг. На каждые 50 км ему требуется 5 кВт·ч энергии, на что расходуется 5,0 л (3,78 кг) бензина. В бак массой 10 кг заправляют 50 л бензина, а расход топлива составляет 1 л на 10 км пути.

3. Насколько тяжелее станет такой автомобиль, если бензиновый бак заменить: а) свинцово-кислотным; б) литиевыми аккумуляторами, вырабатывающими такое же количество энергии? Производительность двигателя от типа источника энергии не зависит.

Ответы. 3. а) На 1063 кг; б) на 322 кг.

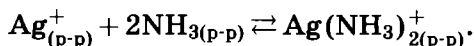
51 (МХО, 2006, Корея). Окислительно-восстановительные реакции можно использовать для измерения констант равновесия.

Справочные данные:



1. Рассчитайте $\Delta_f G^{\circ}(\text{Ag}_{(\text{p-p})}^{+})$.

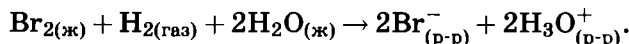
2. Рассчитайте константу равновесия следующей реакции при 25 °С:



3. Рассчитайте значение ПР для AgBr при 25 °С.

4. Рассчитайте растворимость AgBr в 0,100 М водном растворе NH₃ при 25 °С.

5. В гальваническом элементе со стандартным водородным электродом в качестве анода протекает реакция



К раствору были добавлены ионы серебра для осаждения AgBr, в результате концентрация [Ag⁺] достигла 0,0600 М. Напряжение на ячейке составило 1,721 В. Рассчитайте E° гальванического элемента.

6. Оцените растворимость Br₂ в воде при 25 °С.

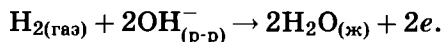
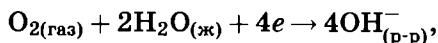
Ответы. 1. $\Delta_f G^{\circ}(\text{Ag}_{(\text{p-p})}^{+}) = 77,15 \text{ кДж/моль}$.

2. $K = 1,7 \cdot 10^7$. 3. $\text{ПР}(\text{AgBr}) = 4,9 \cdot 10^{-13}$.

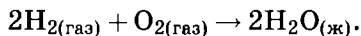
4. $C(\text{AgBr}) = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ М}$. 5. $E^{\circ} = 1,065 \text{ В}$.

6. $C(\text{Br}_2) = 0,077 \text{ М}$.

52 (МХО, 2011, Турция). Топливный элемент состоит из трёх частей: анод, электролит и катод. Водород используется в качестве топлива, кислород — окислителя. На электродах протекают две полуреакции:



Суммарное уравнение реакции имеет вид



Рассчитайте стандартный потенциал полуреакции, протекающей на катоде, если стандартный потенциал анодной полуреакции равен $-0,83 \text{ В}$, а $\Delta_f G^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})})$ равно -237 кДж/моль .

Рассчитайте объём воздуха (при 25°C и $1,0 \text{ атм}$), который потребуется для поддержания силы тока $2,5 \text{ А}$ в течение $3,0 \text{ ч}$ в этом топливном элементе. Считайте, что воздух содержит $20\% \text{ O}_2$ по объёму.

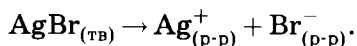
Ответы. $0,40 \text{ В}$; $8,6 \text{ л}$.

53. Для определения растворимости бромида серебра был проведён опыт. $20,0 \text{ мл}$ раствора KBr ($c = 0,0100 \text{ М}$) и $20,0 \text{ мл}$ раствора AgNO_3 ($c = 0,0100 \text{ М}$) смешали в стакане. В раствор опустили каломельный электрод сравнения и ион-селективный серебряный электрод, разность потенциалов между электродами составила $0,199 \text{ В}$.

1. Докажите с помощью расчёта, что серебряный электрод в этом растворе служит катодом.

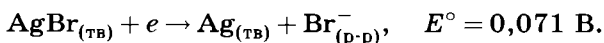
2. Рассчитайте $\text{PP}(\text{AgBr})$.

3. Рассчитайте ΔG° для реакции



4. Определите стандартный потенциал восстановления AgI до Ag .

Справочные данные:



Для каломельного электрода

$$E = 0,241 \text{ В}, \quad \text{PP}(\text{AgCl}) = 1,6 \cdot 10^{-10},$$

$$\text{PP}(\text{AgI}) = 8,12 \cdot 10^{-17}, \quad T = 298,15 \text{ К}.$$

Ответы. 2. $6,74 \cdot 10^{-13}$. 3. $70,3 \text{ кДж/моль}$. 4. $-0,152 \text{ В}$.

54 (МХО, 2009, Англия, подготовительный комплект). Электрохимия хлора. В таблице приведены значения стандартных электродных потенциалов полуреакций хлорсодер-

жащих соединений.

Щелочная среда	$E^\circ/\text{В}$	Кислая среда	$E^\circ/\text{В}$
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O}/\text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0,37	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+/\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,20
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}/\text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,30	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+/\text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,19
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O}/\text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0,68	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+/\text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}$	1,67
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O}/\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^-$	0,42	$\text{HOCl} + \text{H}^+/\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,63
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	1,36	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	1,36

Рассчитайте:

- а) ионное произведение воды, K_w ;
 б) константы равновесия реакций диспропорционирования хлора в соединениях со степенями окисления хлора +1 и -1 в кислой и щелочной средах;

в) pK_a для HOCl ;

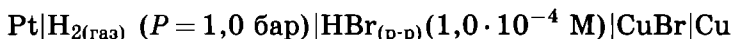
г) концентрации HOCl и ClO^- в растворе с pH 7,5 и общей концентрацией гипохлорита $0,20 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$, а также электродный потенциал восстановления этой системы до хлора (считайте, что pH 7,5, активность хлора равна 1). Указанные условия типичны для плавательного бассейна.

Ответы. а) $1,0 \cdot 10^{-14}$; б) $2,73 \cdot 10^{-5}$ и $7,95 \cdot 10^{15}$;

в) 7,53; г) 0,1036 и 0,096 мМ; 0,951 В.

55 (МХО, 2009, Англия, подготовительный комплект).

Растворимость CuBr. ЭДС гальванического элемента



равна 0,559 В при 298 К. Все вещества в элементе ведут себя как идеальные.

1. Запишите уравнения полуреакций, происходящих на правом и левом электродах, уравнение Нернста для гальванического элемента и выражение для стандартного потенциала электрода на основе CuBr.

2. Стандартный электродный потенциал пары $\text{Cu}/\text{Cu}_{(\text{p-p})}^+$ равен 0,522 В. Рассчитайте ΔG° для растворения CuBr при 298 К и произведение растворимости CuBr.

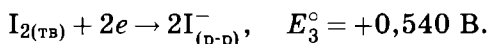
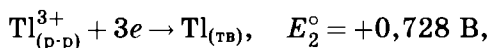
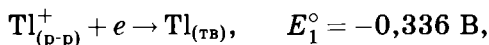
3. Рассчитайте молярную концентрацию ионов $\text{Cu}_{(\text{p-p})}^+$ в растворе в описанном выше гальваническом элементе.

4. На сколько изменится ЭДС элемента, если давление водорода увеличится вдвое?

Ответы. 2. 42,1 кДж/моль; ПР = $4,2 \cdot 10^{-8}$.

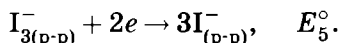
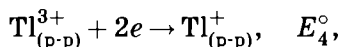
3. 0,42 мМ. 4. 0,0089 В.

56 (МХО, 2008, Венгрия). В соединениях таллий проявляет две разные степени окисления: Tl^+ и Tl^{3+} . В водных растворах иодид-ионы могут взаимодействовать с иодом, образуя трииодид-ионы I_3^- . Ниже приведены стандартные окислительно-восстановительные потенциалы для некоторых полуреакций:



Константа равновесия реакции $\text{I}_{2(\text{тв})} + \text{I}_{(\text{p-p})}^- \rightarrow \text{I}_{3(\text{p-p})}^-$ равна $K_1 = 0,459$. При решении этой задачи используйте табличную температуру $T = 298 \text{ К}$.

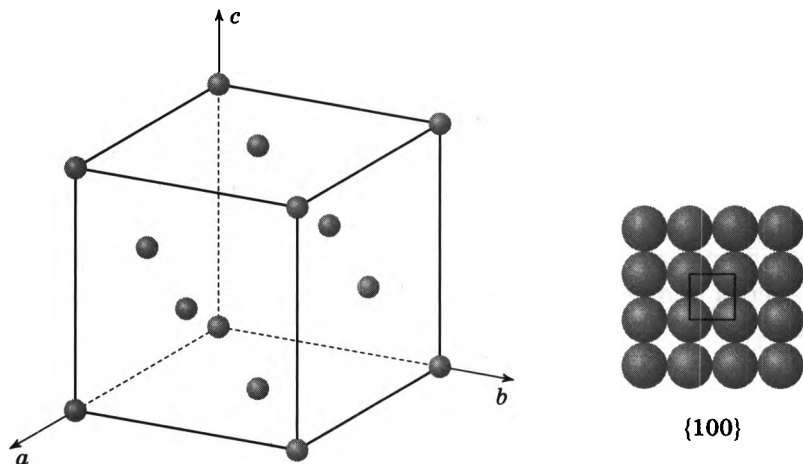
1. Рассчитайте окислительно-восстановительный потенциал для следующих полуреакций:



2. Напишите эмпирические формулы всех теоретически возможных нейтральных соединений, содержащих один катион таллия и любое число иодид- и/или трииодид-анион(ов). Среди возможных эмпирических формул есть одна, которая отражает состав двух разных веществ (изомеров). Приведите её. Используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, определите, какой из двух вышеупомянутых изомеров более устойчив при стандартных условиях. Кратко поясните. Напишите уравнение реакции изомеризации другого изомера иодида таллия.

Положение равновесия изомеризации можно сместить с помощью комплексообразования. Общая константа образования комплекса по реакции $\text{Tl}^{3+} + 4\text{I}^- \rightarrow \text{TI}_4^-$ равна $\beta_4 = 10^{35,7}$.

3. Напишите уравнение реакции, протекающей в результате прибавления избытка KI к раствору более стабильного изо-



мера иодида таллия. Рассчитайте константу равновесия (K_2) этой реакции.

Ответы. 1. 1,260 В, 0,550 В.

2. Более устойчив изомер $Tl^+I_3^-$. 3. $4,83 \cdot 10^{11}$.

57 (МХО, 1997, Канада). Раствор электролита объёмом $100,0 \text{ см}^3$ содержит H_2SO_4 и $CuSO_4$, концентрации ионов в растворе составляют $c(H^+) = 1,000 \text{ М}$, $c(Cu^{2+}) = 1,000 \cdot 10^{-2} \text{ М}$. В раствор поместили два платиновых электрода. Каждый электрод представляет собой монокристалл, причём к электролиту обращена только одна его плоскость — $\{100\}$, остальные блокированы.

Площадь поверхности каждого электрода, соприкасающаяся с поверхностью, равна $1,000 \text{ см}^2$. При электролизе через раствор между анодом и катодом прошёл заряд $2,0000 \text{ Кл}$. На катоде параллельно протекают два процесса: эпитаксиальное (послойное) осаждение Cu и выделение газа H_2 , на катоде образуется O_2 . Объём выделившегося H_2 составил $2,0000 \text{ см}^3$ при $T = 273,15 \text{ К}$ и $P(H_2) = 1,01325 \cdot 10^4 \text{ Па}$.

1. Напишите уравнения всех полуреакций.

2. Сколько молей H_2 и Cu образовалось в результате электролиза?

3. Сколько монослоёв Cu образовалось на поверхности катода $Pt \{100\}$?

Указание. При эпитаксиальном росте первого слоя каждый атом Си осаждается на одном атоме Pt, а последующие слои Си в точности повторяют первый.

Необходимые данные:

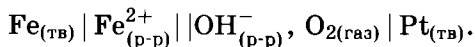
$F = 96\,485$ Кл/моль, $R = 8,3144$ Дж/(моль · К);

параметр элементарной ячейки платины: $a = 392,36$ пм.

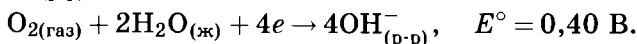
Ответы. 2. $8,9213 \cdot 10^{-6}$ моль H_2 , $1,4412 \cdot 10^{-6}$ моль Си.

3. 668 монослоёв.

58 (МХО, 2000, Дания). Дана схема гальванического элемента:



Стандартные электродные потенциалы (25°C) имеют вид



1. Запишите уравнение реакции, протекающей в элементе.

2. Напишите выражение для константы равновесия реакции и рассчитайте её значение при 25°C .

3. Элемент работал 24 ч при силе тока 0,12 А. Сколько граммов железа растворилось? Считайте, что вода и кислород даны в избытке.

4. Рассчитайте ЭДС элемента при 25°C и следующих условиях: $[\text{Fe}^{2+}] = 0,015$ М, pH раствора на катоде = 9,00, $P(\text{O}_2) = 0,700$ бар.

Ответы. 2. $K = 6,2 \cdot 10^{56}$. 3. $m(\text{Fe}) = 3,0$ г. 4. $E = 1,19$ В.

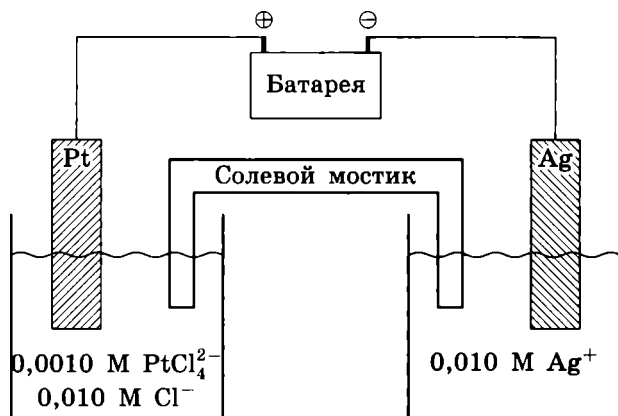
59 (МХО, 2023, США). Даны стандартные потенциалы полуреакций с участием платины и серебра.

Полуреакция	E° , В
$\text{Pt}_{(\text{р-р})}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Pt}_{(\text{тв})}$	+1,188
$\text{PtCl}_{4(\text{р-р})}^{2-} + 2e \rightarrow \text{Pt}_{(\text{тв})} + 4\text{Cl}_{(\text{р-р})}^{-}$	+0,758
$\text{PtCl}_{6(\text{р-р})}^{2-} + 2e \rightarrow \text{PtCl}_{4(\text{р-р})}^{2-} + 2\text{Cl}_{(\text{р-р})}^{-}$	+0,726
$\text{Ag}_{(\text{р-р})}^{+} + e \rightarrow \text{Ag}_{(\text{тв})}$	+0,799

1. Рассчитайте константу устойчивости PtCl_4^{2-} .

2. Рассчитайте стандартный потенциал полного восстановления гексахлороплатината.

Имеется электролитическая ячейка.



3. При каком минимальном внешнем напряжении платина начнёт растворяться с образованием PtCl_4^{2-} , а серебро осаждаться?

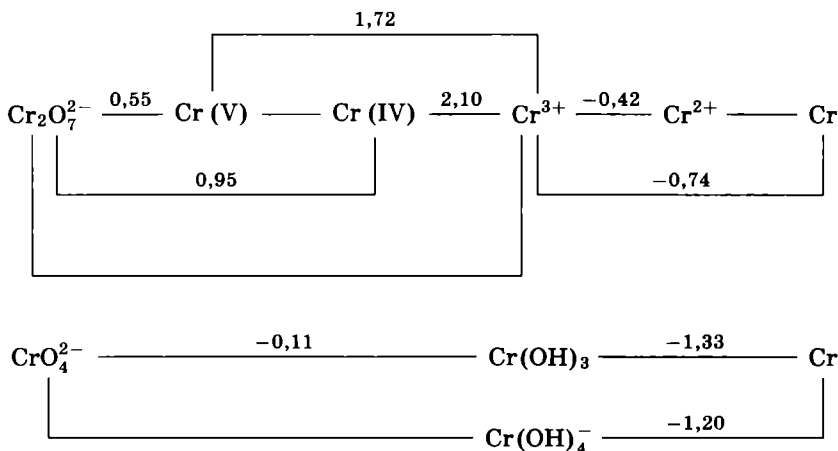
4. По мере протекания электролиза возможно ли термодинамически образование заметных количеств гексахлороплатината (IV) на аноде? Объясните.

Ответы. 1. $3,5 \cdot 10^{14}$. 2. 0,742 В. 3. 0,048 В.

4. Возможно до $[\text{PtCl}_6^{2-}] < 1,3 \cdot 10^{-3}$ М.

60 (МХО, 2008, Венгрия, подготовительный комплект).

Даны две диаграммы Латимера для хрома при $\text{pH}=0$ и $\text{pH}=14$.

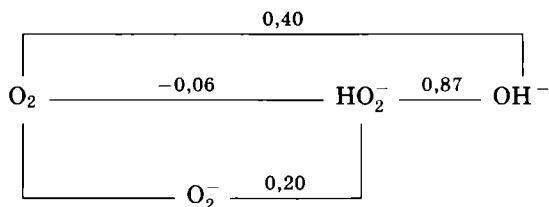
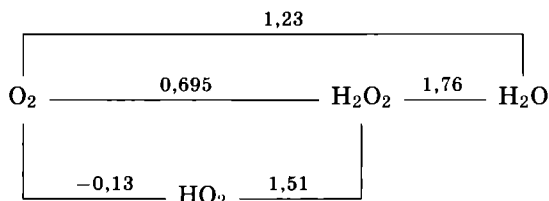


1. Найдите все недостающие значения.

2. Устойчивы ли к диспропорционированию Cr(IV) , Cr(V) ? Чему равна константа равновесия диспропорционирования Cr(2+) ?

3. Рассчитайте произведение растворимости гидроксида хрома(III) и общую константу устойчивости тетрагидроксохромата(III).

Даны диаграммы Латимера кислорода при $\text{pH} = 0$ и $\text{pH} = 14$.



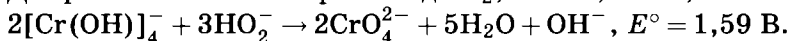
4. Что произойдёт, если в растворе, содержащем хромат(VI), Cr(III) и пероксид водорода, создать $\text{pH}=0$? А $\text{pH}=14$? Напишите уравнения реакций и рассчитайте стандартную ЭДС.

Ответы. 1. 1,35 В, 1,33 В, -0,90 В, -0,24 В.

2. Неустойчивы, $K = 5,91 \cdot 10^{-17}$.

3. $\text{PR} = 1,16 \cdot 10^{-30}$, $K_{\text{уст}} = 2,2 \cdot 10^{23}$.

4. Дихромат окисляет перекись до O_2 , $E^\circ = 0,635$ В,



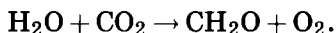
61 (МХО, 2013, Москва, подготовительный комплект).

Окислительно-восстановительные реакции в фотосинтезе.

Окислительно-восстановительные реакции составляют суть фотосинтеза. Одни из них происходят самопроизвольно, другие — только под действием света или за счёт энергии сопряжённых реакций. Первые называют экзоэргическими ($\Delta G < 0$), вторые — эндоэргическими ($\Delta G > 0$). Каждая окислительно-вос-

становительная реакция состоит из двух сопряжённых процессов (полуреакций) — окисления и восстановления. В фотосинтезе эти полуреакции часто разделены не только в пространстве, но и во времени. В живых организмах это достигается путём разбиения окислительно-восстановительных реакций на много стадий, включающих биоорганические вещества — ферменты, кофакторы и др.

Суммарное уравнение фотосинтеза в зелёных растениях и водорослях имеет вид



Вода окисляется до O_2 , а диоксид углерода восстанавливается до углеводов. Первый процесс происходит под действием света и включает так называемые световые стадии, а второй состоит только из темновых стадий, а источником энергии для него служат экзоэргические реакции. Стандартная энергия Гиббса суммарной реакции равна 480,5 кДж/моль.

1. Рассчитайте стандартный биохимический редокс-потенциал для всех полуреакций, приведённых в таблице.

Полуреакция	Стандартный редокс-потенциал, E° (В)
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	0,14
пластохинон + $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow$ пластохинон · H_2	0,52
цитохром $f(\text{Fe}^{3+}) + e \rightarrow$ цитохром $f(\text{Fe}^{2+})$	0,365
$\text{NADP}^+ + \text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{NADP} \cdot \text{H}$	−0,11
$\text{P680}^+ + e \rightarrow \text{P680}$	1,10
хлорофилл ⁺ + $e \rightarrow$ хлорофилл	0,78

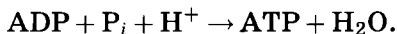
2. Определите E° и $E^{\circ'}$ для полуреакции восстановления CO_2 до CH_2O .

Некоторые бактерии превращают CO_2 в органические вещества, но не выделяют кислород. В этих организмах вместо воды при фотосинтезе окисляются другие вещества, например H_2S или H_2 .

3. Напишите суммарное уравнение фотосинтеза в зелёных серобактериях, которые окисляют сероводород до серы. Выде-

лите стадии окисления и восстановления. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса суммарной реакции при 298 К. Считая, что источником энергии для этой реакции служит только свет, определите минимальное число фотонов (840 нм), необходимое для окисления одной молекулы сероводорода.

Световые стадии в зелёных растениях приводят к окислению воды, восстановлению NADP^+ до $\text{NADP} \cdot \text{H}$ и образованию аденозинтрифосфата (АТФ) из аденозиндифосфата (АДФ) и HPO_4^{2-} (обозначение — P_i). Последняя реакция описывается уравнением



4. Напишите суммарное уравнение световых стадий фотосинтеза в зелёных растениях.

В результате световых стадий энергия света переходит в химическую энергию, хранящуюся в АТФ и $\text{NADH} \cdot \text{H}$. Эта энергия тратится затем в темновых стадиях, которые являются сильно эндоэргическими.

5. Рассчитайте энергию Гиббса суммарной реакции, характеризующей световые стадии фотосинтеза, если известно, что стандартная биохимическая энергия Гиббса образования АТФ равна +30,5 кДж/моль.

Окислительно-восстановительные свойства молекул могут сильно меняться при электронном возбуждении. Молекула в возбуждённом состоянии может быть одновременно и более сильным окислителем, и более сильным восстановителем, чем в основном состоянии.

6. Объясните качественно этот эффект, рассмотрев процесс возбуждения как электронный переход с ВЗМО на НВМО.

Во всех известных фотосинтетических организмах возбуждённые состояния — сильные восстановители.

7. Выведите уравнение, связывающее редокс-потенциал возбуждённого состояния, редокс-потенциал основного состояния и энергию возбуждения: $E_{\text{ex}} = h\nu$. Используя это уравнение, рассчитайте стандартный редокс-потенциал для процессов



где * обозначает возбуждённое электронное состояние.

О т в е т ы.

	Полуреакция	$E^{\circ'} \text{ (В)}$
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	0,82
	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	-0,27
1.	пластохинон + $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow$ пластохинон · H_2	0,11
	цитохром $f(\text{Fe}^{3+}) + e \rightarrow$ цитохром $f(\text{Fe}^{2+})$	0,365
	$\text{NADP}^+ + \text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{NADP} \cdot \text{H}$	-0,32
	$\text{P680}^+ + e \rightarrow \text{P680}$	1,10
	хлорофилл $^+ + e \rightarrow$ хлорофилл	0,78

2. $E^{\circ} = -0,01 \text{ В}$, $E^{\circ'} = -0,42 \text{ В}$.

3. $\Delta G^{\circ} = 57,9 \text{ кДж/моль}$. Один фотон.

5. $\Delta G^{\circ} = 250,5 \text{ кДж/моль}$.

7. $E_{\text{Оx/R}}^{\circ} = E_{\text{Оx/R}}^{\circ} - \frac{E_{\text{ex}}}{F} = E_{\text{Оx/R}}^{\circ} - \frac{hcN_A}{\lambda F}$,
 $E_{\text{P680}^+/\text{P680}}^{\circ} = -0,72 \text{ В}$, $E_{\text{Chl}^+/\text{Chl}}^{\circ} = -1,04 \text{ В}$.

62 (МХО, 2013, Москва). Прерванный фотосинтез. Реакция Хилла. В истории исследований фотосинтеза были яркие эксперименты, которые сильно расширяли границы наших представлений об этом невероятно сложном процессе. Один из таких экспериментов был проведён в 1930-е гг. английским биохимиком Робертом Хиллом.

Основная часть фотосинтеза происходит в хлоропластах — органеллах растительных клеток, которые поглощают свет. Хилл выделил хлоропласты из клеток путём перетирания листьев в растворе сахарозы. Внеклеточные хлоропласты не выделяют кислород под действием света даже в присутствии CO_2 . Однако кислород начал выделяться при добавлении к суспензии хлоропластов раствора феррооксалата калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, причём CO_2 для этого не понадобился.

1. Напишите уравнение реакции Хилла, если известно, что количество кислорода в этой реакции в четыре раза меньше количества израсходованного феррооксалата, а реакция происходила в присутствии избытка оксалата калия.

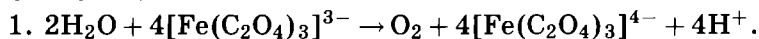
2. Используя таблицу стандартных окислительно-восстановительных потенциалов, рассчитайте:

а) стандартную ЭДС реакции Хилла;

б) её энергию Гиббса при $T = 298$ К, давлении кислорода 1 ммрт.ст., $pH = 8$ и стандартных концентрациях комплексных ионов.

Полуреакция	E° , В
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	+1,23
$CO_2 + 4H^+ + 8e \rightarrow CH_2O + H_2O$	-0,01
$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$	+0,77
$Fe^{3+} + 3e \rightarrow Fe^0$	-0,04
$[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + e \rightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$	+0,05
$[Fe(C_2O_4)_3]^{4-} + 2e \rightarrow Fe + 3C_2O_4^{2-}$	-0,59

Отв еты.



2. а) $E^\circ = -1,18$ В; б) $\Delta G = 257$ кДж/моль.

§ 8. Термодинамические свойства растворов

При смешивании двух или более веществ может получить-ся однородная или неоднородная смесь. В первом случае образуется *раствор*, во втором — *гетерогенная система*. Таким образом, существуют два отличительных признака раствора: 1) это однородная (гомогенная) система; 2) он содержит не менее двух веществ. Как правило, вещество, которого в растворе больше, принято считать растворителем, остальные компоненты называют растворёнными веществами. В зависимости от агрегатного состояния растворителя растворы бывают жидкие, твёрдые и газообразные. Наиболее часто встречаются жидкие растворы.

Способность веществ образовывать растворы изменяется в очень широких пределах и зависит от их агрегатного состояния и строения.

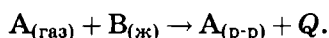
1. Газы неограниченно смешиваются друг с другом. Растворимость газов в жидкостях и твёрдых телах бывает разная: например, водород плохо растворим в воде (0,02 объёма на один объём воды при нормальных условиях), но очень хорошо растворим в твёрдом палладии (850 объёмов на один объём

металла); напротив, аммиак очень хорошо растворим в воде (1000 объёмов на один объём воды при нормальных условиях), но плохо растворим в тяжёлых металлах.

2. Жидкости также могут неограниченно смешиваться друг с другом. Примеры: вода и уксусная кислота, бензол и толуол, ацетон и вода. Жидкости разной природы, например бензол и вода, обычно плохо растворимы друг в друге.

3. Твёрдые вещества всегда ограниченно растворимы в жидкостях, хотя бывают очень хорошо растворимые вещества. Так, растворимость неорганических солей в воде меняется от 10^{-15} г (сульфиды тяжёлых металлов) до сотен граммов (AgNO_3) на 100 г воды.

Растворимость вещества в конкретном растворителе зависит от температуры и давления. Растворимость газов в жидкостях всегда увеличивается с ростом давления и почти всегда уменьшается с ростом температуры. Это можно объяснить с помощью принципа Ле Шателье, если растворение газа в жидкости описать уравнением



Теплота растворения обычно больше 0, поэтому при нагревании равновесие смещается влево и растворимость газа уменьшается. Реакция растворения идёт с уменьшением объёма, поэтому при увеличении давления равновесие смещается вправо и растворимость газа увеличивается.

Растворимость почти всех твёрдых и жидких веществ в жидких растворителях увеличивается с повышением температуры и практически не зависит от давления.

Раствор, находящийся в равновесии с растворяемым веществом, называют *насыщенным*. Насыщенный раствор содержит максимально возможное при данных условиях количество растворённого вещества, поэтому в нём это вещество больше раствориться не может. Раствор, в котором можно растворить добавочное количество вещества, называют *ненасыщенным*. Существуют также пересыщенные растворы, которые представляют собой очень неустойчивые системы, способные самопроизвольно выделять избыток растворённого вещества и превращаться в насыщенный раствор.

Состав растворов обычно выражают в массовых процентах, в молях растворённого вещества на литр раствора (молярность) или на килограмм растворителя (моляльность), а также в мольных долях. Формулы для расчёта различных концентраций приведены в таблице.

Массовая доля w_i (g_i — масса i -го вещества)	$w_i = \frac{g_i}{\sum g_i}$
Мольная доля x_i (n_i — количество i -го вещества в молях)	$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$
Моляльность m_i — количество i -го компонента (в молях) в 1000 г растворителя	$m_i = \frac{1000n_i}{g_1}$
Молярность c_i — количество i -го компонента (в молях) в 1 л раствора	$c_i = \frac{n_i}{V}$

Для пересчёта концентраций можно воспользоваться следующими соотношениями (индекс 1 относится к растворителю, 2 — к растворённому веществу):

$$\text{молярность} \rightarrow \text{моляльность: } m = \frac{1000c}{1000\rho - cM_2};$$

$$\text{моляльность} \rightarrow \text{мольная доля: } x_i = \frac{m_i}{m_i + 1000/M_1},$$

где ρ — плотность раствора, M_i — молярная масса i -го компонента раствора.

Все величины, выражающие состав раствора, не зависят от общей массы раствора, т.е. они являются относительными, а не абсолютными. Концентрации и доли определяются только отношением числа молекул растворителя к числу молекул растворённого вещества, но не их абсолютным количеством.

При образовании раствора из чистых веществ сохраняется общая масса, но происходит изменение объёма, которое особенно велико для газообразных веществ. Например, если в 1 л воды растворить при нормальных условиях 300 л хлороводорода, то получится раствор объёмом 1,28 л, т.е. общий объём уменьшится в $\frac{300+1}{1,28} = 235$ раз. При образовании раствора из жидких веществ изменение объёма не так заметно: при смешивании 500 мл воды и 500 мл этилового спирта образуется

раствор общим объёмом 985 мл, при этом уменьшение объёма составляет всего 1,5 %.

Удобной моделью для изучения свойств растворов является *идеальный раствор*. Под идеальным обычно понимают раствор, для компонентов которого при всех составах и температурах выполняется *закон Рауля*: давление пара растворителя P_1 над раствором пропорционально мольной доле растворителя x_1 в растворе:

$$P_1 = P_1^s x_1,$$

где P_1^s — давление насыщенного пара над чистым растворителем (символ «s» означает «насыщенный» — «saturated»). Для бинарного раствора закон Рауля можно представить в следующем виде:

$$\frac{P_1^s - P_1}{P_1^s} = 1 - x_1 = x_2,$$

т.е. относительное понижение давления пара растворителя над раствором равно мольной доле x_2 растворённого вещества.

Общее давление пара над раствором равно сумме *парциальных давлений* P_1 и P_2 :

$$P = P_1 + P_2 = P_1^s x_1 + P_2^s x_2 = P_2^s + (P_1^s - P_2^s) x_1,$$

т.е. давление пара линейно зависит от состава раствора.

В *реальных предельно разбавленных* растворах для растворителя выполняется закон Рауля, а для растворённого вещества — *закон Генри*: давление газа над раствором прямо пропорционально его мольной доле в растворе

$$P_2 = K_H x_2,$$

где K_H — константа Генри. В идеальных растворах закон Генри совпадает с законом Рауля ($K_H = P_2^s$). В реальных растворах могут наблюдаться различные отклонения от закона Рауля.

При образовании идеального раствора тепловой эффект равен 0, а объём раствора равен сумме объёмов чистых веществ:

$$\Delta_f H = 0, \quad \Delta_f V = 0.$$

Это означает, что идеальный раствор может образоваться только из веществ одинаковой плотности.

Энтропия образования идеального раствора всегда положительна:

$$\Delta_f S = -R[(1-x) \ln(1-x) + x \ln x]$$

(x — мольная доля растворённого вещества), а энергия Гиббса отрицательна:

$$\Delta_f G = RT[(1-x) \ln(1-x) + x \ln x].$$

Большинство газовых растворов ведут себя идеально при небольших давлениях (до нескольких атмосфер). Жидкие и твёрдые растворы почти идеальны, если компоненты схожи по химической природе и имеют близкие молекулярные размеры, например, в смесях оптически активных изомеров или компонентов, различающихся только по изотопному составу, как H_2O и D_2O .

При охлаждении идеального жидкого раствора ниже температуры плавления одного из компонентов раствора начинается кристаллизация — из раствора выпадает осадок чистого вещества и устанавливается равновесие между твёрдой фазой и насыщенным жидким раствором. Зависимость мольной доли вещества (x) в насыщенном жидком растворе от температуры описывается *уравнением Шрёдера*:

$$\ln x = -\frac{\Delta_{\text{пл}} H}{RT} + \text{const},$$

где $\Delta_{\text{пл}} H$ — энтальпия плавления чистого вещества. Значение константы определяется условием $x = 1$ при $T = T_{\text{пл}}$. С учётом этого уравнение Шрёдера можно записать в виде

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

Очевидно, что оно справедливо только при $T < T_{\text{пл}}$.

Свойства идеальных или очень разбавленных растворов, зависящие только от количества растворённого вещества, называют *коллигативными*. К ним относятся понижение давления пара растворителя над раствором (закон Рауля), повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания раствора, а также осмотическое давление.

Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора по сравнению с чистым растворите-

лем описываются формулами

$$\Delta T_{\text{пл}} = \frac{RT_{\text{пл}}^2 x_2}{\Delta H_{\text{пл}}} = \frac{RT_{\text{пл}}^2 M_1 m_2}{\Delta H_{\text{пл}}} = K_{\text{К}} \cdot m_2,$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 x_2}{\Delta H_{\text{исп}}} = \frac{RT_{\text{кип}}^2 M_1 m_2}{\Delta H_{\text{исп}}} = K_{\text{Э}} \cdot m_2,$$

где m_2 — моляльность раствора, $K_{\text{К}}$ и $K_{\text{Э}}$ — криоскопическая и эбулиоскопическая постоянные растворителя, x_2 — мольная доля растворённого вещества, $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta H_{\text{исп}}$ — энтальпии плавления и испарения растворителя, $T_{\text{пл}}$ и $T_{\text{кип}}$ — температуры плавления и кипения растворителя, M_1 — молярная масса растворителя.

Осмотическое давление π в разбавленных растворах можно рассчитать по уравнению Вант-Гоффа:

$$\pi = cRT,$$

где c — молярность раствора.

Пример 1. Рассчитайте состав раствора бензол — толуол, который при нормальном давлении кипит при температуре 100°C , а также состав образующегося пара. Раствор считайте идеальным. Давления пара чистых бензола и толуола при 100°C равны 1350 Торр и 556 Торр соответственно.

Решение. Мольную долю бензола в растворе находим по закону Рауля (нормальное давление — 760 Торр):

$$760 = 556 + (1350 - 556) \cdot x_1,$$

откуда получаем $x_1 = 0,257$. Мольная доля толуола в растворе равна $x_2 = 1 - x_1 = 0,743$.

Мольная доля бензола в паре равна

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{x_1 P_1^\circ}{P} = \frac{0,257 \cdot 1350}{760} = 0,456.$$

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

Отв е т. В растворе 25,7% бензола, в газовой фазе — 45,6%.

Пример 2. Раствор 20 г гемоглобина в 1 л воды имеет осмотическое давление $7,52 \cdot 10^{-3}$ атм при 25°C . Определите молярную массу гемоглобина.

Решение. Используем уравнение Вант-Гоффа для осмотического давления:

$$M = \frac{mRT}{V\pi} = \frac{20 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot 0,08206 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 298,15 \text{ К}}{1 \text{ л} \cdot 7,52 \cdot 10^{-3} \text{ атм}} = 65 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad \square$$

Ответ. $M = 65 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$.

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

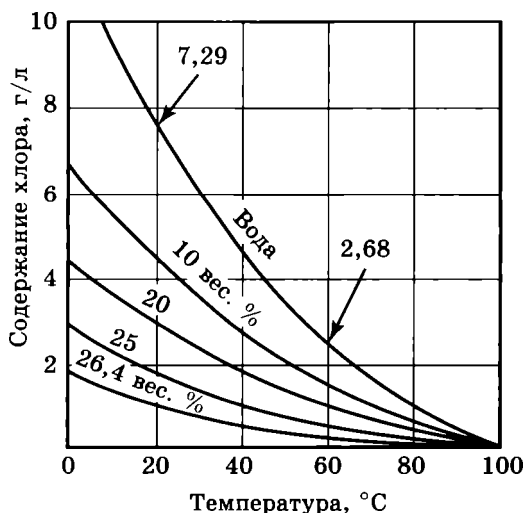
Решение. Применим уравнение для повышения температуры кипения раствора:

$$M_2 = \frac{K_3 \cdot g_2 \cdot 1000}{\Delta T_{\text{кип}} \cdot g_1}, \quad M_2 = \frac{4,8 \cdot 1,263 \cdot 1000}{(349,954 - 349,91) \cdot 500} = 280,1.$$

Индекс n находим, решая уравнение $12n + 2n - 3 + 45 = 280$, $n = 17$. Была исследована линолевая кислота $C_{17}H_{31}COOH$. \square

Ответ. $C_{17}H_{31}COOH$.

Пример 4. Растворы и гидраты. На графике приведена зависимость растворимости газа X в воде и растворах NaCl (в граммах на литр растворителя) от температуры при давлении 1 бар (100 кПа).



Известно, что при 20°C в одном объёме воды растворяется 2,5 объёма X .

1. Установите формулу X .

2. Напишите уравнение взаимодействия X с водой. Объясните, почему добавление NaCl к воде уменьшает растворимость газа.

3. При каком примерно содержании NaCl в воде растворимость газа составит 1 объём X на 1 объём раствора NaCl при 20°C ?

4. Сколько граммов X выделится при нагревании 500 г насыщенного при 20°C раствора до 60°C ?

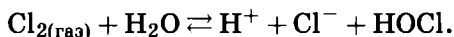
5. При охлаждении водного раствора X до температуры ниже 9°C из раствора выпадает белый осадок, содержащий 39,7 % X по массе. Установите формулу осадка.

Решение. 1. Имеем $V(X) = 2,5$ л,

$$\nu(X) = \frac{2,5 \cdot 100}{8,314 \cdot 293} = 0,103, \quad M(X) = \frac{7,29}{0,103} = 71 \text{ г/моль} - \text{это}$$

Cl_2 .

2. В хлорной воде устанавливается равновесие:



Добавление ионов Cl^- смещает равновесие влево и уменьшает растворимость Cl_2 .

3. При соотношении объёмов 1 : 1 растворимость газа при 20°C составит

$$\frac{7,29}{2,5} = 2,9 \text{ г/л.}$$

Судя по графику, такая растворимость имеет место в 20 %-м растворе NaCl .

4. 500 г насыщенного при 20°C раствора содержат

$$\frac{500 \cdot 7,29}{1007,29} = 3,62 \text{ г } \text{Cl}_2$$

и 496,38 г воды. При 60°C в таком количестве воды растворяется $\frac{2,68 \cdot 496,38}{1000} = 1,33$ г Cl_2 . Из раствора выделится $3,62 - 1,33 = 2,29$ г Cl_2 .

5. На 1 моль Cl_2 приходится $\frac{71}{39,7} \% \cdot 60,3 \% = 108$ г другого вещества, что соответствует 6 моль воды. Формула гидрата хлора — $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. \square

Задачи для самостоятельного решения*Уровень 1*

1. 100 мл дистиллированной воды смешали с 1 л этанола (96 объёмных %). При образовании раствора объём уменьшается на 1 %. Чему равна молярная концентрация воды в полученном растворе (в моль/л)?

Ответ. 7,14 М.

2. Аммиак лучше всех остальных газов растворим в воде. При 20 °С и нормальном давлении массовая доля аммиака достигает 30 % (плотность такого раствора равна 0,892 г/мл). Чему равна молярная концентрация аммиака в таком растворе? Сколько объёмов аммиака растворяется в одном объёме воды при этих условиях?

Ответ. 15,74 М, 606 объёмов.

3. Как зависит растворимость хлорида натрия в воде от давления, если известно, что плотность твёрдой соли равна 2,16 г/см³, а плотность её насыщенного раствора, содержащего 21,8 % соли, равна 1,197 г/см³?

Ответ. Увеличивается с ростом давления.

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

Ответы. $y(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2) = 0,803$, $x(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2) = 0,425$.

5. Этанол и метанол при смешении образуют почти идеальные растворы. При 20 °С давление пара этанола равно 5,93 кПа, а метанола — 11,83 кПа. Рассчитайте давление пара раствора, состоящего из 100 г этанола и 100 г метанола, а также состав (в мольных долях) пара над этим раствором при 20 °С.

Ответы. $P = 9,41$ кПа, $y(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,741$.

6. Давления пара чистых бензола и толуола при 60 °С равны 51,3 и 18,5 кПа соответственно. При каком давлении заки-

пит при 60°C раствор, состоящий из 1 моль бензола и 2 моль толуола? Каков будет состав пара?

Ответ. $P = 29,4$ кПа, $y(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,581$.

7. Температура кипения смеси вода—нафталин (несмешивающиеся жидкости) при давлении 97,7 кПа равна $98,0^{\circ}\text{C}$. Давление пара воды при этой температуре равно 94,3 кПа. Рассчитайте массовую долю нафталина в дистилляте.

Ответ. 20,4 %.

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

Ответ. $m(\text{CO}_2) = 3,4 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot кг $^{-1}$.

9. Для газирования воды в домашних условиях используют сифон, в котором создаётся давление двуокиси углерода 5,0 атм. Оцените молярную концентрацию образующейся содовой воды.

Ответ. $C(\text{CO}_2) = 0,17$ М.

10. 10 г полистирола растворено в 1 л бензола. Высота столбика раствора (плотностью $0,88$ г/см 3) в осмометре при 25°C равна 11,6 см. Рассчитайте молярную массу полистирола.

Ответ. $M = 24,8$ кг \cdot моль $^{-1}$.

11. Белок сывороточный альбумин человека имеет молярную массу 69 кг/моль. Рассчитайте осмотическое давление раствора 2 г белка в 100 см 3 воды при 25°C в Па и в мм столбика раствора. Примите плотность раствора равной $1,0$ г/см 3 .

Ответ. $\pi = 719$ Па (73,4 мм).

12. При 30°C давление пара водного раствора сахарозы равно 31,207 Торр. Давление пара чистой воды при 30°C равно 31,824 Торр. Плотность раствора равна $0,99564$ г/см 3 . Чему равно осмотическое давление этого раствора?

Ответ. $\pi = 26,9$ атм.

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

Ответ. $\pi = 7,7$ атм.

14. Раствор, содержащий 0,217 г серы и 19,18 г CS_2 , кипит при 319,304 К. Температура кипения чистого CS_2 рав-

на 319,2 К. Эбулиоскопическая постоянная для CS_2 равна 2,37 К/(кг·моль). Сколько атомов серы содержится в молекуле серы, растворённой в CS_2 ?

Ответ. 8.

15. Раствор, содержащий 0,81 г углеводорода $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{H}$ и 190 г бромистого этила, замерзает при 9,47 °С. Температура замерзания бромистого этила 10,00 °С, криоскопическая постоянная равна 12,5 К/(кг·моль). Рассчитайте n .

Ответ. $n = 7$.

16. Изменение температуры замерзания разбавленных водных растворов бензойной кислоты описывается уравнением $\Delta T = iK_{\text{кр}}m$, где $i < 1$. Объясните неравенство. Каково минимально возможное значение i ?

Ответ. 1/2.

Уровень 2

17. Известно, что «тяжёлый» лёд состава D_2O (плотность 1018 кг/м³) тонет в обычной воде H_2O (плотностью 1000 кг/м³) и плавает в «тяжёлой» воде D_2O (плотностью 1104 кг/м³). Считая, что плотность растворов D_2O в H_2O прямо пропорциональна доле D_2O , определите состав жидкой смеси D_2O и H_2O , в которой «тяжёлый» лёд не будет ни тонуть, ни всплывать. В ответе укажите мольную долю D_2O и число молекул H_2O , приходящееся на одну молекулу D_2O .

На Марсе нашли воду, в которой содержание «тяжёлой» воды в 5 раз превышает её содержание в воде на Земле. Используя литературные данные о составе земной воды, определите, будет ли лёд, состоящий из D_2O , тонуть в воде, найденной на Марсе?

Ответы. $\chi(\text{D}_2\text{O}) = 0,173$, $N(\text{H}_2\text{O}) : N(\text{D}_2\text{O}) = 4,78$. Будет тонуть.

18. Смешали два летучих жидких вещества. Раствор, содержащий 20 мольных процентов первого вещества, кипит при 714,8 Торр, а раствор, содержащий 20 мольных процентов второго вещества, — при 1191,2 Торр.

а) Рассчитайте давления пара чистых веществ.

б) В каком мольном соотношении надо смешать эти вещества, чтобы раствор закипел при нормальном атмосферном давлении?

Ответы. а) $P_1 = 1350$ Торр, $P_2 = 556$ Торр; б) 1 : 2,89.

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

Ответ. 67 % N_2 и 33 % O_2 .

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

Ответ. $\Delta T = 2,3 \cdot 10^{-3}$ К.

21. В каком отношении: а) по мольной доле; б) по массе следует смешать гексан и гептан, чтобы достичь наибольшего значения энтропии смешения?

Ответы. а) 1 : 1; б) 43 : 50.

22. 3,13 г оранжевого бинарного вещества, при сгорании которого на воздухе образуются только газообразные при 25 °С продукты, растворили в 79 г бензола. Температура замерзания такого раствора оказалась ниже температуры замерзания чистого бензола на 1,10 °С. Определите состав данного вещества. Криоскопическая постоянная бензола равна $5,12$ К·кг/моль.

Ответ. S_4N_4 .

23. В 100 мл воды растворили 892 мг вещества с брутто-формулой $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Температура замерзания полученного раствора оказалась ниже температуры замерзания чистой воды на 0,187 °С. Сколько миллиграммов осадка выпадет при добавлении к данному раствору избытка раствора нитрата серебра? Криоскопическая постоянная воды равна $1,86$ К·кг/моль.

Ответ. 961 мг.

24. Молярную массу липида определяют по повышению температуры кипения. Липид можно растворить в метаноле или в хлороформе. Температура кипения метанола равна

64,7 °С, теплота испарения равна 262,8 кал/г. Температура кипения хлороформа равна 61,5 °С, теплота испарения равна 59,0 кал/г. Рассчитайте эбулиоскопические постоянные метанола и хлороформа. Какой растворитель лучше использовать, чтобы определить молярную массу с большей точностью?

Отв е т. $K_{\text{э}}=0,86$ для метанола, $K_{\text{э}}=3,76$ для хлороформа.

25. При растворении 1,4511 г дихлоруксусной кислоты в 56,87 г четырёххлористого углерода точка кипения повышается на 0,518 °С. Температура кипения CCl_4 равна 76,75 °С, теплота испарения равна 46,5 кал/г. Какова кажущаяся молярная масса кислоты? Чем объясняется расхождение с истинной молярной массой?

Отв е т ы. $M = 129$ г/моль, $M_{\text{экс}} = 258$ г/моль.

26. Некоторое количество вещества, растворённое в 100 г бензола, понижает точку его замерзания на 1,28 °С. То же количество вещества, растворённое в 100 г воды, понижает точку её замерзания на 1,395 °С. Вещество имеет в бензоле нормальную молярную массу, а в воде полностью диссоциировано. На сколько ионов вещество диссоциирует в водном растворе? Криоскопические постоянные для бензола и воды равны 5,12 и 1,86 К·кг/моль соответственно.

Отв е т. 3.

27. Молярную массу гемоглобина определяли, растворяя его в воде и измеряя высоту столбика раствора в осмометре при 20 °С. Плотность растворителя равна 999,8 кг/м³. Рассчитайте молярную массу гемоглобина, если получены следующие результаты.

c , г/л	0,5	1	2	3,5
h , см	0,270	0,690	2,030	5,160

Отв е т. $M = 65$ кг/моль.

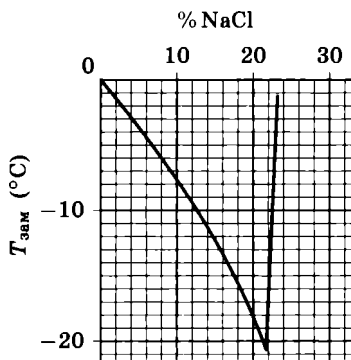
28 (МХО, 2003, Греция). Химикам часто приходится работать с температурами ниже температуры плавления воды (0 °С) и значительно выше температуры сублимации CO_2 (−78 °С). Для создания таких температур смешивают лёд при температуре его плавления и NaCl. В зависимости от соотношения компонентов можно достичь температур вплоть до −20 °С.

1. В термостате приготовили ледяную баню. Для этого при 0°C к 1 кг льда добавили 150 г NaCl. Укажите, правильными или неправильными являются следующие утверждения:

а) процесс смешивания компонентов является самопроизвольным;

б) изменение энтропии в процессе смешивания отрицательное.

2. На рисунке изображена зависимость температуры замерзания водного раствора NaCl от состава раствора (отложенные массовые доли соли в процентах). При какой температуре замерзает раствор, приготовление которого описано выше?



3. Готовя ледяную баню, вместо NaCl использовали MgCl_2 такой же массы. Будет ли в этом случае температура замерзания раствора выше? Приведите расчёт.

Отв е т ы. 1. Правильное утверждение — а).

2. $T_{\text{зам}} = -9^\circ\text{C}$. 3. Будет выше.

29. Бактерия *Azotobacter chroococcum* получает весь необходимый ей азот путём фиксации атмосферного N_2 . Растворимость азота в воде определяется равновесием $\text{N}_{2(\text{p-p})} = \text{N}_{2(\text{газ})}$, константа равновесия практически не зависит от температуры и равна 1600 (атм·л/моль).

1. Чему равна концентрация N_2 в воде при атмосферном давлении 1,0 атм и температуре 30°C ?

2. Культура содержит 0,84 мг сухого веса бактерии на мл, содержание азота в бактерии равно 7,0 % по массе. Какой минимальный объём воздуха (1 атм, 30°C) потребовался для

бактерий, содержащихся в одном литре такой культуры, при условии, что они поглотили весь азот из воздуха?

Ответы. 1. $4,9 \cdot 10^{-4}$ М. 2. 67,0 мл.

Уровень 3

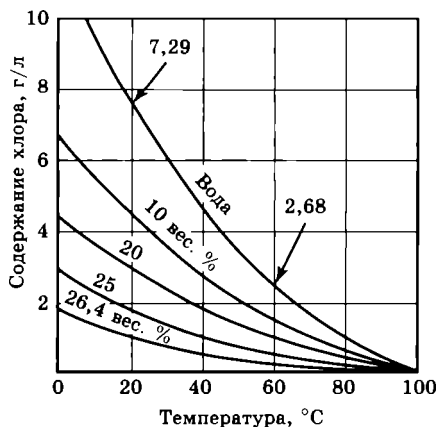
30. Энтальпия плавления нафталина равна 19,3 кДж/моль, а температура плавления равна $+80^\circ\text{C}$. Энтальпия плавления бензола равна 10,0 кДж/моль, температура плавления $+5,5^\circ\text{C}$. Сколько граммов бензола нужно взять, чтобы приготовить из 100 г нафталина насыщенный при 20°C раствор?

Ответ. 173,4 г.

31 (МХО, 2023, тренировочные сборы). Жидкий водород содержит 0,20 мольных процентов HD и пренебрежимо малое количество D_2 . Для изотопного обогащения жидкий водород медленно испаряли при 14,1 К, при этой температуре отношение давлений паров чистых HD и H_2 равно 0,4. Пусть 2,002 г жидкого водорода ввели в вакуумированный сосуд объёмом 12,0 л при температуре 14,1 К, после чего водород медленно испарялся до достижения давления 53,0 мм. рт. ст. Найдите равновесную мольную долю HD в жидкой фазе.

Ответ. 0,353 %.

32. Равновесие в растворе газа. На графике приведена зависимость растворимости хлора в воде и растворах NaCl (в граммах на литр растворителя) от температуры при давлении 1 бар (100 кПа).



1. Сколько объёмов хлора растворяется в одном объёме воды при 20°C ? Чему равна молярная концентрация хлора в насыщенном при этой температуре хлорной воде? Считайте, что объём раствора практически равен объёму воды.

2. Напишите уравнение взаимодействия хлора с водой. Объясните, почему добавление NaCl к воде уменьшает растворимость газа.

3. При каком примерно содержании NaCl в воде растворимость хлора в растворе NaCl составит 1 : 1 по объёму при 20°C ?

4. При какой примерно температуре растворимость хлора в воде составит 1 : 1 по объёму?

5. Константа равновесия диспропорционирования хлора в водном растворе при 20°C , выраженная через концентрации $K_C = 4,2 \cdot 10^{-4}$ (диссоциация кислот не учитывается). Определите pH насыщенного хлорной воды и степень диспропорционирования при этой температуре.

Ответы. 1. 2,5 объёма; 0,103 М. 3. 20 %. 4. 61°C .

5. $\text{pH} = 2,20$. Степень диспропорционирования – 6,2 %.

33 (МХО, 2006, Корея). Белки-антифризы. На Земле есть много мест, где температура опускается ниже 0°C . Как могут выжить организмы в условиях, при которых вода замерзает? В организмах насекомых, обитающих в холодных регионах, синтез веществ-криопротекторов начинается ранней осенью, а в начале весны эти соединения полностью исчезают. На рисунке 3.8 представлены сезонные колебания содержания глицерина в организме насекомого.

1. Каково содержание глицерина (в массовых процентах) в насекомом, если ему удалось не замёрзнуть при -20°C только благодаря наличию глицерина? Считайте, что раствор глицерина является идеальным. Каким будет осмотическое давление раствора при данной концентрации глицерина?

2. Каково действительное содержание глицерина в насекомом в январе? При какой температуре кристаллизуется раствор с такой концентрацией глицерина?

3. У некоторых животных, помимо глицерина, для предотвращения замерзания жидкости задействованы специальные «белки-антифризы». Механизм их действия заключается в ингибировании роста мельчайших кристалликов льда. Если в та-

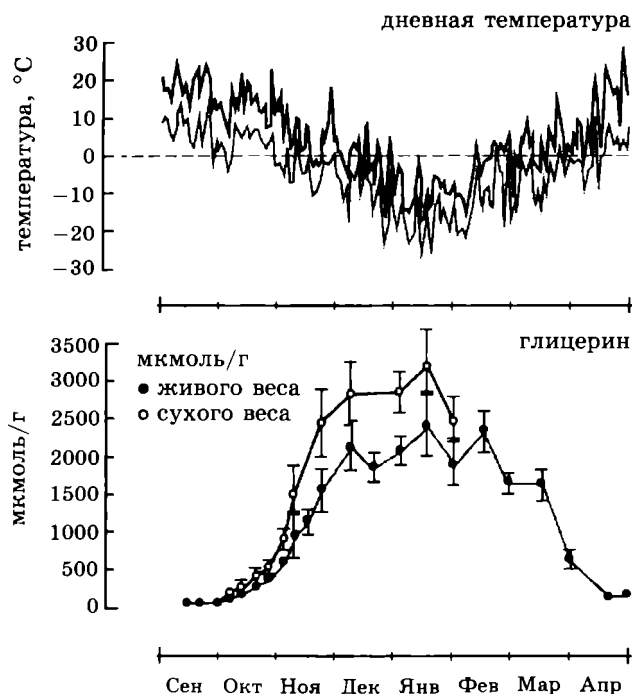
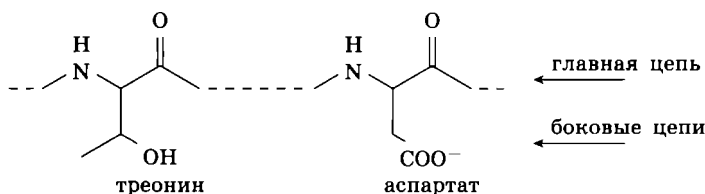


Рис. 3.8. Максимумы и минимумы дневной температуры и содержание глицерина в личинках ночной бабочки, обитающей на золотарнике. (Storey K.B., Storey J.M. *Physiol. Rev.* 1988. V. 68, № 27)

ком белке химически модифицировать боковые цепи треонина или аспартата, то его антифризная активность исчезает. Какой тип взаимодействия между «белками-антифризами» и микрокристаллами льда отвечает за антифризную активность белка?

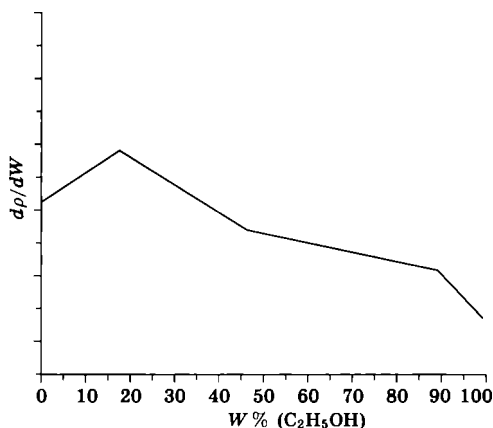


Ответы. 1. $\omega(\text{глиц.}) = 50\%$; $\pi = 223$ атм.

2. $\omega(\text{глиц.}) = 18,7\%$; $T_{\text{зам}} = -4,7^\circ\text{C}$. 3. Водородные связи.

34 (МХО, 2007, Москва, подготовительные задачи). Дмитрий Иванович Менделеев — что кроме периодического закона? Говорят и пишут, что Менделеев принял деятельное участие в разработке рецепта знаменитой русской водки. Мы имеем возможность проверить эту легенду.

Учёный действительно посвятил свою докторскую диссертацию изучению системы этанол — вода. Он измерял плотность растворов ρ при различных весовых соотношениях компонентов. Результаты были представлены в виде зависимости производной плотности раствора $d\rho/dW$ от массовой доли спирта в смеси W (%).



Зависимость имеет сложный вид. Дмитрий Менделеев выделил на графике особые точки и назвал соответствующие составы «гидратами спирта».

1. Какую химическую формулу имеют «гидраты спирта» по Менделееву?

2. Совпадает ли состав какого-нибудь из гидратов с составом водки (40 объёмных процентов C_2H_5OH и 60 объёмных процентов воды)? Плотность этанола равна $0,794 \text{ г/см}^3$. Решите сами, имеет ли Дмитрий Менделеев отношение к изобретению водки.

Ответы. 1. $C_2H_5OH \cdot 12H_2O$, $C_2H_5OH \cdot 3H_2O$, $3C_2H_5OH \cdot H_2O$.

2. Не совпадает; не имеет.

35. В одном из демонстрационных опытов в школьном курсе химии нитрат аммония массой 80 г растворили в 1000 г

воды в термически изолированном от окружающей среды сосуде. В результате часть воды замёрзла. Определите массу образовавшегося льда и конечную температуру системы. Исходные вещества находились при 0°C . Считайте, что NH_4NO_3 во льду нерастворим.

Справочные данные

Теплоёмкость жидкой воды — $75,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$;

энтальпия плавления воды — $6,01 \text{ кДж/моль}$;

энтальпия растворения нитрата аммония в воде —

$25,69 \text{ кДж/моль}$,

криоскопическая постоянная воды — $1,86 \text{ К} \cdot \text{кг/моль}$.

От в е т. Конечная температура равна $-3,83^{\circ}\text{C}$,

масса льда — $28,94 \text{ г}$.

§ 9. Нанохимия

Нанохимия — раздел химии, изучающий способы получения и свойства наночастиц и наноматериалов. Наночастицами

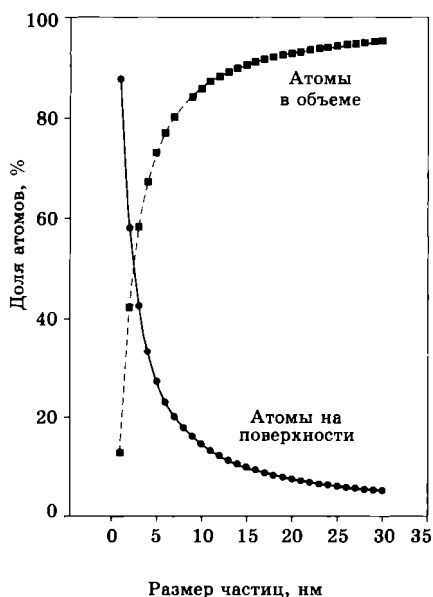


Рис. 3.9. Зависимость доли атомов в объеме и на поверхности от размера частиц

Таблица 3.2

Классификация нанокластеров металлов по размерам

Число атомов	Диаметр, нм	Доля атомов на поверхности, %	Число внутренних слоёв	Тип кластера
1	0,24–0,34	100	0	—
2	0,45–0,60	100	0	—
3–12	0,55–0,80	100	0	малый
13–100	0,8–2,0	92–63	1–3	средний
10^2 – 10^4	2–10	63–15	4–18	большой
10^4 – 10^5	10–30	15–2	> 18	гигантский
> 10^6	> 30	< 2	много	коллоидная частица

принято называть объекты, состоящие из атомов, ионов или молекул и имеющие размер меньше 100 нм хотя бы в одном из измерений. Такие частицы отличаются по свойствам как от отдельных молекул (ионов), так и от более крупных порций вещества — так называемой объёмной фазы. Это отличие вызвано в первую очередь поверхностными эффектами — ведь по мере уменьшения размера частиц всё бóльшая доля атомов (молекул, ионов) оказывается на поверхности (рис. 3.9).

Существуют различные способы классификации наночастиц. Один из наиболее общих способов — классификация по размерам. В таблице 3.2 она приведена на примере наночастиц металлов — их называют кластерами.

Изучив эту таблицу, мы ещё раз убеждаемся, что по мере увеличения размера частиц роль поверхности по сравнению с внутренним объёмом уменьшается. Это приводит к важнейшему эффекту — *размерному*: все свойства наночастиц — физические, химические, физико-химические (термодинамические и кинетические) — зависят от размера частиц. С точки зрения термодинамики размерный эффект объясняется тем, что атомы (молекулы) внутри наночастиц испытывают дополнительное поверхностное давление, которое изменяет их энергию Гиббса и тем самым приводит к изменению температур плавления.

ления, кипения, констант равновесия. Рассмотрим в качестве примера давление пара над наночастицами.

При равновесии «жидкость — газ» молярные энергии Гиббса равновесных фаз равны:

$$G_{\text{ж}} = G_{\text{г}}. \quad (1)$$

Зависимость энергии Гиббса газа от его давления имеет вид

$$G_{\text{г}} = G_{\text{г}}^{\circ} + RT \ln P, \quad (2)$$

где $G_{\text{г}}^{\circ}$ — стандартная молярная энергия Гиббса газа при стандартном давлении $P = 1$ бар.

Вещество, заключённое внутри малого сферического объёма, находится под повышенным давлением, обусловленным поверхностным натяжением (закон Лапласа):

$$P_{\text{пов}} = \frac{2\sigma}{r}, \quad (3)$$

где r — радиус сферического образца, σ — поверхностное натяжение на границе раздела «жидкость — газ». Увеличение внутреннего давления приводит к увеличению молярной энергии Гиббса вещества $G_{\text{ж}}^*$ в сферическом образце по сравнению с макрофазой $G_{\text{ж}}$ на величину $P_{\text{пов}}V_{\text{м}}$:

$$G_{\text{ж}}^* = G_{\text{ж}} + P_{\text{пов}}V_{\text{м}} = G_{\text{ж}} + \frac{2\sigma V_{\text{м}}}{r}, \quad (4)$$

где $V_{\text{м}}$ — молярный объём вещества в жидком состоянии. Давление насыщенного пара над сферической частицей P^* определяется равенством энергий Гиббса частицы и газа:

$$G_{\text{ж}}^* = G_{\text{г}} = G_{\text{г}}^{\circ} + RT \ln P^*, \quad (5)$$

где P^* — давление насыщенного пара над сферической частицей радиусом r .

Из уравнений (1), (2), (4) и (5) находим зависимость давления пара над сферическими наночастицами P^* от радиуса частиц r :

$$P^* = P \exp\left(\frac{2\sigma V_{\text{м}}}{rRT}\right).$$

Это давление всегда выше, чем давление пара над объёмной фазой.

Аналогичный подход используется при выводе уравнения, связывающего температуру плавления и радиус r наночастиц, — его называют уравнением Гиббса—Томсона (см. пример 2 в § 4 гл. 1):

$$T_{\text{пл}}(r) = T_{\text{пл}}(\infty) \left(1 - \frac{2\sigma_{\text{тв-ж}}}{\Delta H_{\text{пл}} \rho_{\text{тв}} r} \right),$$

где $T_{\text{пл}}(\infty)$ — температура плавления обычного вещества (объёмной фазы), $\sigma_{\text{тв-ж}}$ — поверхностное натяжение между жидкой и твёрдой фазами, $\Delta H_{\text{пл}}$ — удельная теплота плавления (на единицу массы), $\rho_{\text{тв}}$ — плотность твёрдого вещества.

Пример 1. Используя уравнение Гиббса—Томсона, оцените, начиная с какого размера температура плавления наночастиц золота будет отличаться от температуры плавления обычного золота более чем на 1 %.

Справочные данные.

Для золота

$$\Delta H_{\text{пл}} = 63,71 \text{ Дж/г}, \quad \rho_{\text{тв}} = 19,3 \text{ г/см}^3, \quad \sigma_{\text{тв-ж}} = 0,55 \text{ Н/м}.$$

Решение. Необходимо решить неравенство

$$1 - \frac{2\sigma_{\text{тв-ж}}}{\Delta H_{\text{пл}} \rho_{\text{тв}} r} < 0,99 \quad \text{или} \quad \frac{2\sigma_{\text{тв-ж}}}{\Delta H_{\text{пл}} \rho_{\text{тв}} r} > 0,01.$$

Выражая плотность и теплоту плавления в единицах СИ, запишем

$$\frac{2 \cdot 0,55 \text{ Н/м}}{63\,710 \text{ Дж/кг} \cdot 19\,300 \text{ кг/м}^3 \cdot r} > 0,01,$$

$$r < 8,95 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 89,5 \text{ нм}.$$

Эта оценка отлично коррелирует со значением 100 нм, которое обычно используют, говоря о предельных размерах наночастиц. Разумеется, здесь мы не учитывали зависимость теплоты плавления от температуры и поверхностного натяжения от размера частиц, а последний эффект может быть вполне значимым, о чём говорят последние научные исследования. Таким образом, 100 нм — предельный размер частиц вещества, ниже которого обычно проявляется размерный эффект. \square

Ответ. $r < 89,5 \text{ нм}$.

Рассмотрим кратко методы синтеза наночастиц. Существует два основных подхода к синтезу наночастиц:

1) «снизу вверх» — из отдельных атомов и молекул, используя преимущественно химические реакции;

2) «сверху вниз» — механическим или иным дроблением более крупных частиц. Рассмотрим более подробно первый подход.

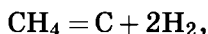
Все методы «снизу вверх» можно разделить на два больших класса: 1) осаждение наночастиц из газовой фазы и 2) образование наночастиц в коллоидном растворе. Если осаждение из газовой фазы происходит с изменением состава вещества, его называют химическим (CVD — chemical vapor deposition), если химической реакции при осаждении нет, его именуют физическим (PVD — physical vapor deposition).

Физическое осаждение из газовой фазы обычно используют для получения наночастиц простых веществ — преимущественно металлов и некоторых неметаллов. Для этого вещество испаряют, полученный пар переносят в место осаждения и охлаждают. Для испарения используют разнообразные способы — нагревание импульсным лазером высокой интенсивности (лазерная абляция), бомбардировку пучком электронов в высоком вакууме, воздействие газоразрядной плазмой, нагревание в электрической дуге.

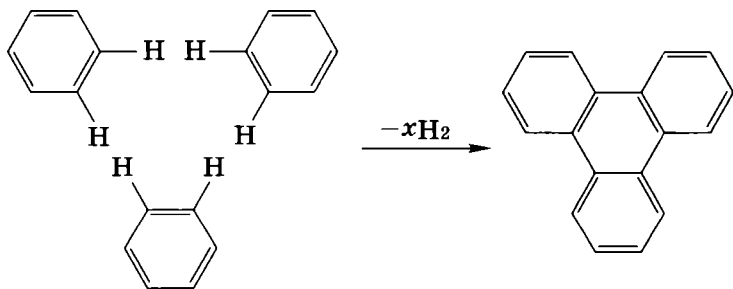
При охлаждении атомы или молекулы из газовой фазы осаждаются в виде наночастиц на специальной поверхности — подложке (субстрате), роль которой могут играть кристаллы, тонкие плёнки и др. Размер и форма образующихся наночастиц сильно зависят от условий осаждения (температуры, давления, скорости потока газа) и свойств подложки. Так получают нанокластеры металлов — серебра, золота, платиновых металлов, железа, кобальта, а также оксидов металлов, например ZnO , TiO_2 и др. Изменяя условия осаждения, можно получать одномерные металлические нити или более сложные наноансамбли.

При химическом осаждении из газовой фазы на поверхности подложки адсорбируются атомы и молекулы веществ, образующихся в результате химических реакций, которые протекают, как правило, при высокой температуре, от 600 до 1000 °C. Реагенты, используемые для химического осаждения, называют прекурсорами (что означает — предшественни-

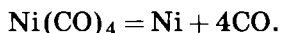
ки) для синтезируемых наночастиц. В типичном эксперименте прекурсор испаряют при нагревании и под давлением инертного газа направляют в реакционную зону, где и происходит его превращение в нанопродукт. Многие реакции химического осаждения требуют присутствия катализатора, который играет роль затравки для кристаллизации. Для углеродных нанотрубок прекурсорами служат метан или бензол. При диссоциации метана в присутствии катализатора (наночастиц переходных металлов) образуются атомы углерода:



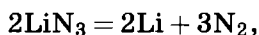
которые последовательно, один за одним, формируют углеродную трубку, причём катализатор выступает в роли зародыша. Вместо метана для химического осаждения углерода можно использовать и другие доступные углеводороды — этилен, ацетилен, этан. При разложении бензола трубка формируется уже не из атомов, а из углеродных шестиугольников (гексагонов), которые соединяются друг с другом путём отщепления молекул водорода. Для этой реакции используют те же катализаторы, что и для ароматизации (дегидроциклизации) алканов.



Для получения нанокластеров металлов обычно используют летучие соединения, которые разлагаются на атомы металла и молекулы газа. Примером может служить карбонил никеля $\text{Ni}(\text{CO})_4$ — бесцветная жидкость, которая при нагревании легко превращается в металлический никель:

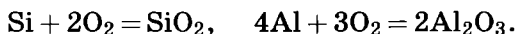


Другой пример — разложение азиды лития

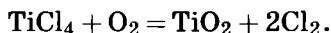


которое позволяет получить кластеры металла диаметром менее 5 нм. Отдельные нанокластеры металлов легко вступают в реакции и поэтому неустойчивы. Чтобы их стабилизировать, к атомам, находящимся на поверхности, прикрепляют органические молекулы — лиганды.

Наночастицы оксидов более устойчивы к внешним воздействиям. Их обычно получают не разложением, а сжиганием веществ в пламени. Распыляя в пламени мелкие порошки кремния, алюминия и других металлов, получают наночастицы оксидов этих элементов:

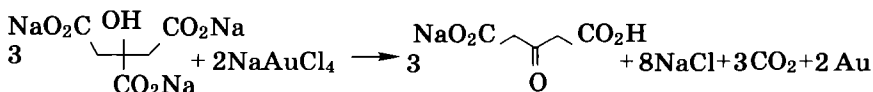


При окислении паров хлорида титана (IV) кислородом образуются наночастицы оксида титана:

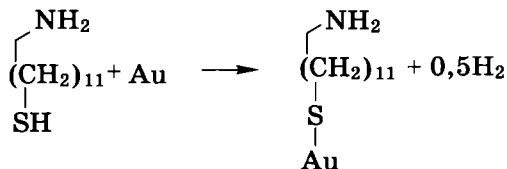


Во всех этих реакциях сначала образуются отдельные зародыши оксидов, а затем более крупные наночастицы. Важно, чтобы частицы оксидов находились в зоне реакции незначительное время — порядка тысячных долей секунды, иначе они укрупняются настолько, что намного превзойдут «наноуровень».

Наночастицы можно получать и в гораздо более мягких условиях, например в жидкой фазе. Именно так первые коллоидные растворы золота были получены М. Фарадеем более 150 лет назад. Обычно наночастицы золота получают восстановлением различных соединений золота (III), например солей. Один из стандартных методов заключается в восстановлении NaAuCl_4 цитратом натрия (средней натриевой солью лимонной кислоты) в присутствии 12-аминододецилтиола, $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{SH}$. При этом остаток лимонной кислоты теряет одну карбоксильную группу (происходит декарбоксилирование), а вторичная спиртовая группа $\text{CH}-\text{OH}$ окисляется в кетонную $\text{C}=\text{O}$. Уравнение реакции:



Молекулы аминотиола покрывают поверхность наночастиц за счёт реакции с атомами золота:



и защищают их от взаимодействия друг с другом и укрупнения до макроразмеров. Кроме того, аминогруппы на поверхности наночастиц делают их «растворимыми» в воде — разумеется, этот раствор не истинный, а коллоидный. Ковалентная связь Au—S довольно прочная, поэтому наночастицы устойчивы в растворе. Размер наночастиц зависит от концентрации стабилизирующего вещества (12-аминододецилтиола).

Для получения наночастиц золота в органическом растворителе используют более современный способ, который связывают с именами химиков Брюста и Шифрина. Водный раствор HAuCl_4 смешивают с избытком раствора бромида тетраоктиламмония $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4]^+\text{Br}^-$ в толуоле. Последнее вещество в органическом растворителе образует «нанореактор» — коллоидную частицу (обращённую мицеллу), внутренняя часть которой гидрофильна, а наружная — гидрофобна. Во внутреннем объёме таких частиц растворяется золотохлористоводородная кислота, которая тем самым из водной фазы переходит в органическую. К полученной смеси добавляют боргидрид натрия NaBH_4 , который служит восстановителем. Внутри обращённой мицеллы HAuCl_4 восстанавливается до атомов золота, которые слипаются в наночастицы, покрытые слоем $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4]^+\text{Br}^-$. Размер образующихся наночастиц — от 2 до 6 нм в зависимости от концентрации исходных растворов. При желании можно получить наночастицы в твёрдом виде — для этого надо просто испарить органический растворитель при небольшом нагревании. Атомы золота не очень прочно связаны с четвертичной аммониевой солью, поэтому для повышения устойчивости наночастиц в раствор добавляют серосодержащее органическое вещество, например додецилтиол $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$.

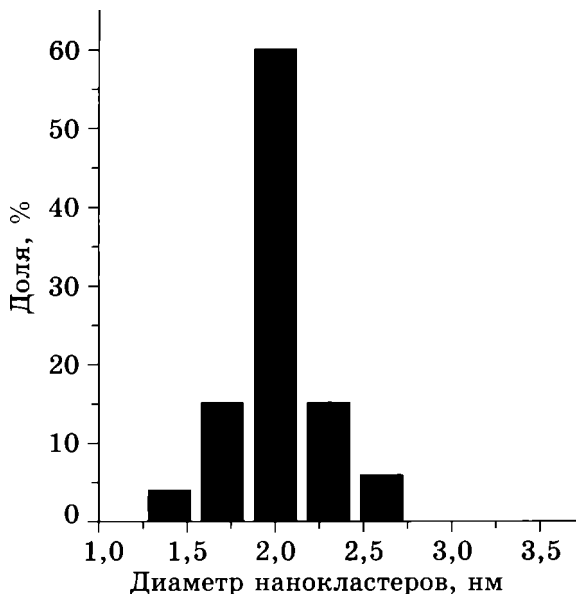
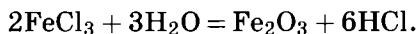


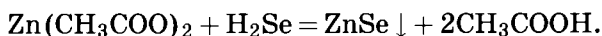
Рис. 3.10. Распределение нанокластеров Pd по размерам

Для получения наночастиц оксидов в растворах часто прибегают к гидролизу при повышенной температуре. Так, нагреванием раствора хлорида железа (III) при 95 °С получают нанопорошок оксида железа (III):



Гидролиз в данном случае протекает необратимо, так как образующийся хлороводород плохо растворим в очень горячей воде и выделяется в виде газа. В результате равновесие гидролиза смещается вправо. Образующийся при гидролизе гидроксид железа (III) разлагается с образованием оксида.

Наночастицы полупроводниковых материалов осаждают из растворов, используя обменные реакции. Например, наночастицы селенида цинка получают, пропуская ток селеноводорода через слабый раствор ацетата цинка:



Для того чтобы предотвратить слипание частиц и образование крупнокристаллического осадка, в раствор соли добавляют поверхностно-активные вещества, например олеиновую кислоту. Именно так получают квантовые точки — миниатюрные кристаллы полупроводников, ограниченные во всех трёх пространственных измерениях.

Надо отметить, что все перечисленные методы синтеза приводят к образованию наночастиц, характеризующихся некоторым распределением по размерам. Чем уже это распределение, тем выше качество синтетического метода. Например, при восстановлении соединений палладия (II) водородом образуются кластеры диаметром от 1,3 до 2,6 нм, а средний диаметр составляет 2,0 нм (рис. 3.10).

Пример 2 (Наноолимпиада, 2009). «Старение» наночастиц золота. При восстановлении HAuCl_4 борогидридом натрия в присутствии додецилтиола $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ образуются наночастицы золота диаметром 3,9 нм, покрытые монослоем тиола. При стоянии на воздухе этот раствор постепенно «стареет». При этом средний диаметр наночастиц золота увеличивается до 6,2 нм.

1. Какая часть (в %) молекул додецилтиола при «старении» перейдёт в раствор? В виде каких соединений они будут находиться в растворе?

Другой метод получения наночастиц золота заключается в восстановлении NaAuCl_4 цитратом натрия (тринатриевой солью 3-гидрокси-3-карбоксипентандиовой кислоты) в присутствии 12-аминододецилтиола $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{SH}$.

2. Рассчитайте объём углекислого газа (н. у.), выделившегося при образовании 1 г наночастиц золота.

3. Обе указанные реакции проводили в двухфазной системе октанол—вода. В какой фазе будут находиться полученные «растворы» наночастиц золота?

Решение. 1. Молекулы додецилтиола находятся на поверхности наночастиц. Найдём, как изменится поверхность при «старении». Радиусы наночастиц составляют $r_1 = 1,95$ нм, $r_2 = 3,1$ нм. Пусть было x см³ золота. Поскольку $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, начальное число наночастиц равно $\frac{x}{(4/3)\pi r_1^3}$. Площадь поверх-

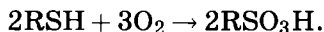
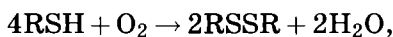
ности одной частицы равна $4\pi r_1^2$. Общая площадь поверхности равна

$$\frac{4\pi r_1^2 x}{(4/3)\pi r_1^3} = \frac{3x}{r_1}.$$

Аналогично суммарная площадь поверхности частиц после «старения» равна $3x/r_2$. Отношение этой величины к исходной площади составляет

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{1,95}{3,1} = 0,63 = 63 \, \%.$$

Следовательно, 37 % додецилтиола перешло в раствор. На воздухе додецилтиол окисляется с образованием дисульфида или додецилсульфоновой кислоты:



2. Первая реакция — восстановление тетрахлораурата цитратом. Кроме него будет протекать реакция тиола с поверхностью частиц золота. Оба уравнения приведены выше в теоретической части. Согласно первому уравнению реакции образование 2 моль (394 г) золота сопровождается выделением 3 моль (67,2 л) CO_2 . Следовательно, при образовании 1 г наночастиц золота выделится $\frac{67,2}{394} = 0,17$ л CO_2 .

3. В первом случае на поверхности наночастиц золота находятся гидрофобные группы $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$. Поэтому наночастицы золота будут смачиваться толуолом с образованием «раствора» в толуоле. Во втором случае на поверхности наночастиц будут находиться заместители, содержащие терминальные аминогруппы, что делает наночастицы «растворимыми» в воде. В обоих случаях мы имеем дело не с истинным, а с коллоидным раствором, но это не влияет на ответ. □

Материалы, состоящие из наночастиц и обладающие особыми свойствами, обусловленными присутствием этих частиц, называют наноматериалами. Среди огромного числа существующих наноматериалов мы кратко рассмотрим только простые вещества, образованные углеродом. Таких материалов — аллотропных форм углерода — уже известно довольно много, благодаря тому что атомы углерода способны образовывать между собой очень прочные ковалентные связи.

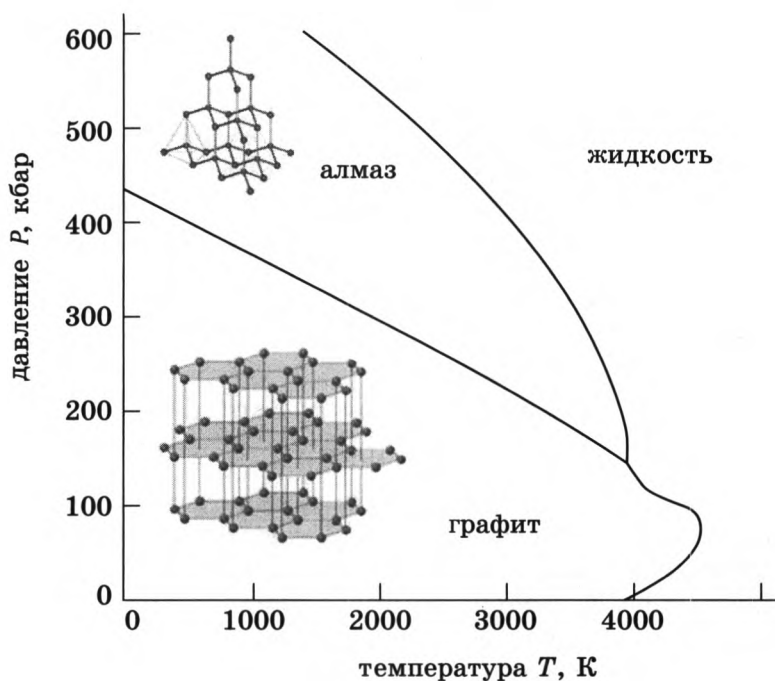


Рис. 3.11. Диаграмма состояния углерода

Устойчивых аллотропных форм углерода только две — графит и алмаз. Об этом говорит диаграмма состояния углерода, которая на плоскости « $P-T$ » показывает области существования термодинамически стабильных состояний вещества (рис. 3.11).

Мы видим, что на этой диаграмме состояния нет «наноформ» углерода — ни фуллеренов, ни нанотрубок. Всё это — неравновесные, или термодинамически нестабильные формы углерода. Ни при каких условиях они не могут быть устойчивее графита или алмаза.

Среди всех «наноформ» углерода ближе всего к его природному состоянию наноалмазы. Это кристаллы алмаза размером до 10 нм. Они имеют такую же кристаллическую структуру, как и обычный алмаз: все атомы в объёме кристалла находят-

ся в sp^3 -гибридном состоянии. Однако поверхностные атомы наноалмаза обладают свободными валентностями, которые могут замыкаться друг на друга с образованием поверхностных 5- и 6-членных циклов. Эти циклы соединены между собой так же, как и в структуре фуллерена C_{60} , которую мы рассмотрим позже. Таким образом, при комнатной температуре наночастица алмаза имеет «алмазное ядро» и фуллереновую поверхность.

Большая доля поверхностных связей приводит к тому, что поверхность наноалмазов очень активна и благодаря этому реакционная способность нанокристаллов алмаза намного выше, чем у кристаллов обычных размеров. Обычный алмаз переходит в графит при нагревании в инертной атмосфере до 1800°C , а наноалмаз — всего до 1000°C . Обычный алмаз окисляется на воздухе только при температуре выше 900°C , а наноалмаз — уже при 450°C .

Размер частиц влияет не только на химические, но и на термодинамические свойства алмаза. Так, при комнатной температуре обычный алмаз считается эндотермическим веществом, так как теплота реакции его образования из графита отрицательная (см. таблицу 3.3). Напротив, алмаз с диаметром частиц 5 нм — экзотермическое вещество.

Таблица 3.3

Теплоты образования алмаза и наноалмаза

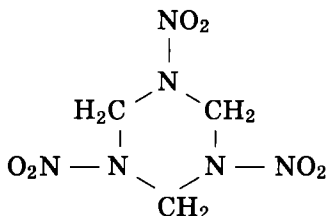
	$Q_{\text{обр}}(298\text{ К}),$ кДж/моль	$\Delta H_{\text{обр}}(298\text{ К}),$ кДж/моль
$C_{\text{алм}}$	–1,8	+1,8
$C_{\text{алм}}(5\text{ нм})$	+4,0	–4,0

Получают наноалмазы главным образом детонационным синтезом: при взрыве смеси тротила и гексогена в отсутствие кислорода в эпицентре взрыва создаётся температура более 3000°C , а давление — более 200 тысяч атмосфер. В этих условиях более устойчивой формой углерода оказывается не графит, а алмаз, поэтому образовавшийся при разложении ор-

ганических веществ углерод превращается в сверхтонкий порошок, содержащий смесь примерно равных количеств алмаза и графита. Время реакции составляет всего 100–500 наносекунд — за такой малый промежуток крупные кристаллы алмаза не успевают сформироваться, поэтому большинство кристаллов представляют собой наночастицы. Для удаления графита полученную смесь нагревают до 250 °С со смесью концентрированных азотной и серной кислот. Кислоты-окислители растворяют графит, но не действуют на алмаз. Чистота получаемых наноалмазов достигает 99,5 %. Интересно, что диаметр кристаллов почти не зависит от условий детонации и составляет всегда от 2 до 8 нм.

Пример 3 (ВсОШ, 2009). Наноалмазы. Алмазы нанометрового размера получают детонационным синтезом.

1. Напишите уравнение реакции разложения гексогена



если известно, что среди продуктов реакции — углерод, азот и вода.

2. Напишите уравнения реакций углерода с концентрированными азотной и серной кислотами. Почему графит вступает в эти реакции, а алмаз — нет?

3. Оцените диаметр наноалмаза, содержащего 275 атомов.

Вследствие малых размеров многие свойства наноалмазов отличаются от обычных алмазов.

4. Рассчитайте теплоту сгорания обычного алмаза и наноалмаза диаметром 5 нм, если известно, что теплота сгорания графита составляет 393,5 кДж/моль.

5. Одно из применений наноалмазов связано с их хорошими адсорбционными свойствами. Считая, что наноалмаз состоит только из сферических частиц диаметром 5 нм, оцените удельную поверхность материала (в м²/г).

Плотность алмаза: $\rho = 3,52 \text{ г/см}^3$.

Решение. 1. $2\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6 = 6\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{C} + 3\text{CO}_2$ или
 $4\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6 = 9\text{N}_2 + 12\text{H}_2\text{O} + 12\text{C} + 6\text{NO}_2$.

2. $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$,

$\text{C} + 4\text{HNO}_{3(\text{конц})} = \text{CO}_2 + 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Алмаз — более инертное вещество, чем графит, и поэтому труднее окисляется.

3. Молярный объём алмаза: $V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{12}{3,52} = 3,41 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Объём, приходящийся на 275 атомов, равен

$$V = V_m \frac{N}{N_A} = 3,41 \cdot \frac{275}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,56 \cdot 10^{-21} \text{ см}^3 = 1,56 \text{ нм}^3.$$

Радиус частицы равен

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = 0,719 \text{ нм}.$$

Диаметр наноалмаза равен

$$d = 2 \cdot 0,719 = 1,44 \text{ нм}.$$

4. Теплота образования графита равна 0, поэтому 393,5 кДж/моль — это теплота образования CO_2 . Применим закон Гесса к уравнениям сгорания алмаза и наноалмаза до CO_2 :

$$\begin{aligned} Q_{\text{сгор}}(\text{алм.}) &= Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{алм.}) = \\ &= 393,5 - (-1,8) = 395,3 \text{ кДж/моль}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{сгор}}(\text{наноалм.}) &= Q_{\text{обр}}(\text{CO}_2) - Q_{\text{обр}}(\text{наноалм.}) = \\ &= 393,5 - 4,0 = 389,5 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

5. Найдём объём и площадь поверхности наноалмаза диаметром 5 нм, т.е. радиусом 2,5 нм:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi \cdot 2,5^3 = 65,4 \text{ нм}^3,$$

$$S = 4\pi r^2 = 4\pi \cdot 2,5^2 = 78,5 \text{ нм}^2.$$

1 грамм наноалмазов имеет объём

$$\frac{1}{3,52} = 0,284 \text{ см}^3 = 2,84 \cdot 10^{20} \text{ нм}^3$$

и содержит $\frac{2,84 \cdot 10^{20}}{65,4} = 4,34 \cdot 10^{18}$ частиц. Общая поверхность этих частиц равен

$$S = 4,34 \cdot 10^{18} \cdot 78,5 = 3,41 \cdot 10^{20} \text{ нм}^2/\text{г} = 341 \text{ м}^2/\text{г}. \quad \square$$

Ответы. 3. 1,44 нм.

4. 395,3 кДж/моль, 389,5 кДж/моль. 5. 341 м²/г.

Одним из самых изучаемых объектов в химии за последние 20 лет стали фуллерены. Так называют аллотропные модификации углерода состава C_n ($n > 20$), молекулы которых имеют форму сферических многогранников. Самой устойчивой из них является молекула, содержащая 60 атомов углерода, C_{60} , которую и называют собственно фуллереном^{*)}. Фуллерен обладает многими необычными физическими и химическими свойствами, которые делают его очень перспективным объектом как для научных исследований, так и для создания нанотехнологий.

Свойства веществ определяются их строением. Рассмотрим сначала строение молекулы фуллерена. Её называют «самой круглой молекулой, найденной в природе»: все атомы углерода располагаются на поверхности сферы в вершинах пятиугольников (пентагонов) и шестиугольников (гексагонов). Всего имеется 20 гексагонов и 12 пентагонов, причём все пентагоны окружены только гексагонами, т. е. изолированы друг от друга. Радиус сферы составляет 0,357 нм. По форме молекула совершенно аналогична футбольному мячу. Молекулы других фуллеренов имеют значительно менее симметричную форму и термодинамически менее устойчивы, чем C_{60} . Это обстоятельство имеет важное значение для получения C_{60} .

Все атомы углерода в C_{60} находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Каждый атом соединён с тремя соседями одинарными σ -связями. На это уходят три из четырёх валентных электронов. Четвёртый электрон участвует в образовании общей π -электронной системы молекулы. Однако в отличие от бензола, где электроны полностью делокализованы, а длины связей одинаковы, в фуллерене можно выделить двойные и одинарные связи, их длины составляют 0,138 и 0,145 нм соответственно. Поэтому, а также в силу неплоской структуры, фуллерен не считают ароматической молекулой. Напротив, его рассматривают как сферический полиалкен, так как он содержит 30 двойных связей, слабо сопряжённых между

^{*)} Более строго — [60]фуллереном.

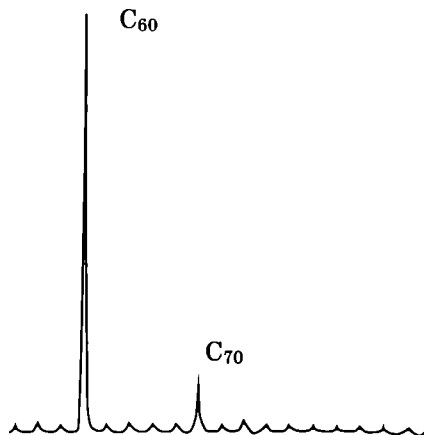


Рис. 3.12. Масс-спектр, доказывающий образование молекул C_{60} и C_{70} . Большой пик соответствует молекулярной массе 720, маленький — 840 (из статьи: Kroto H.W., et al. C_{60} : Buckminsterfullerene // Nature. 1985. V. 318, № 14)

собой. Все они сосредоточены исключительно в шестичленных циклах.

Впервые молекулы C_{60} были обнаружены в 1985 г. английским учёным Г. Крото и его коллегами в плазме, образовавшейся при лазерном испарении графита. В их экспериментах лазерный луч направляли на графитовую мишень в форме диска, находящуюся в печи при температуре 1200°C . Образующиеся пары углерода уносились потоком гелия и осаждались на стенках камеры. Анализ продуктов осаждения, проведённый с помощью масс-спектрометрии (рис. 3.12), показал, что в них содержатся вещества с молекулярной массой 720 и 840, — это и были первые фуллерены C_{60} и C_{70} .

В самом первом эксперименте выход фуллерена оказался очень низким. Через несколько лет фуллерен в макроколичествах был синтезирован группой немецких учёных. Предложенный ими метод синтеза оказался очень простым. Они использовали электрическую дугу, возникающую между двумя угольными электродами при подаче тока. В дуге температура достигает нескольких тысяч градусов, что приводит к испарению графита с электродов. В более холодных частях уста-

новки, вне дуги, газообразный углерод оседает в виде сажи, которая содержит до 12 % фуллеренов, в основном C_{60} с добавками C_{70} . Среди других циклических форм углерода эти два вида фуллеренов обладают наименьшей энергией, поэтому из газовой фазы осаждаются именно они, наряду с графитом.

При добавлении к саже толуола или других органических растворителей фуллерены переходят в раствор. Отделить C_{60} от C_{70} можно на хроматографической колонке. Электродуговой метод в различных модификациях и поныне остаётся основным способом лабораторного и промышленного получения фуллеренов, причём выхода выше 12 % получить в промышленных масштабах не удаётся. В природе фуллерены пока не найдены. Сообщения о том, что они содержатся в минерале шунгите, не подтвердились.

Твёрдый фуллерен имеет молекулярную кристаллическую решётку, в узлах которой находятся молекулы C_{60} . Они неполярны, поэтому ван-дер-ваальсова связь между ними обусловлена дисперсионным взаимодействием (притяжением наведённых дипольных моментов). Элементарная ячейка имеет форму куба: молекулы расположены в вершинах куба и в серединах его граней — такую ячейку называют кубической гранецентрированной (ГЦК). Между молекулами в решётке имеются довольно объёмные пустоты, в которые могут встраиваться атомы щелочных металлов, образуя соединения с фуллереном состава M_3C_{60} , где $M = K, Rb, Cs$. Эти соединения называют фуллеридами. Фуллериды, в отличие от самого фуллерена, имеют ионную кристаллическую решётку.

При нагревании в инертной атмосфере фуллерен возгоняется, не плавясь, а при охлаждении до 260 К происходит изменение кристаллической структуры: образуется твёрдая фаза с примитивной кубической решёткой. Плотность фуллерена составляет $1,7 \text{ г/см}^3$, что значительно меньше, чем у алмаза и графита. Это неудивительно — ведь в фуллерене много пустот как внутри молекул C_{60} , так и между ними. Будучи неполярным, фуллерен очень плохо растворим в воде и гораздо лучше (несколько граммов на литр) — в неполярных органических растворителях. Это единственная аллотропная форма углерода, которая хоть в чем-то растворима!

Имея в составе молекулы 30 двойных связей, фуллерен обладает довольно высокой реакционной способностью и способен к реакциям присоединения. В принципе, молекула C_{60} может присоединить до 60 одновалентных атомов или групп атомов, однако полное присоединение практически не наблюдается, так как при этом очень сильно искажается углеродный скелет и продукт присоединения становится неустойчивым. Из простых веществ фуллерен в различных условиях присоединяет водород и галогены. Наиболее насыщенные водородом и фтором соединения имеют состав $C_{60}H_{36}$ и $C_{60}F_{48}$ соответственно.

Реакции присоединения сложных веществ позволяют, во-первых, вводить различные функциональные группы в фуллереновое ядро и тем самым менять его химическую природу, например, получать хорошо растворимые в воде биологически активные производные фуллерена. Во-вторых, с помощью подобных реакций фуллерен можно включать в сложные супрамолекулярные комплексы различной архитектуры.

Очень важны для приложений электронные свойства фуллерена. Будучи электронодефицитным соединением, фуллерен служит хорошим акцептором электронов. Он способен принимать от одного до шести электронов. В качестве доноров могут выступать активные металлы, комплексные соединения переходных металлов или органические молекулы. Многие органические молекулы проявляют донорные свойства в возбуждённом электронном состоянии, куда они переходят, поглотив свет. Объединив в одном комплексе такие молекулы с акцепторами электронов типа фуллерена, получают устройства для преобразования световой энергии в электрическую.

Пример 4 (Наноолимпиада, 2009). Бакминстерфуллерен C_{60} : легендарная публикация. Масс-спектр из работы Г. Крото и его коллег, доказывающий существование индивидуальных молекул C_{60} и C_{70} , приведён на рис.3.12. Однако это масс-спектр низкого разрешения.

1. В масс-спектре высокого разрешения можно обнаружить сигналы от изотопно-замещённых молекул. Сколько всего линий теоретически должен содержать масс-спектр C_{60} ?

2. Интенсивность линии в масс-спектре пропорциональна числу частиц данной массы. Рассчитайте отношение высоты пиков для двух самых интенсивных линий в масс-спектре C_{60} . Каково соотношение интенсивностей для самой лёгкой и самой тяжёлой молекул C_{60} ?

3. Если бы в наномире в футбол играли бакминстерфуллереном, то с какого расстояния пробивался бы пенальти?

Справочные данные.

Углерод имеет два стабильных изотопа ^{12}C (98,9 %) и ^{13}C (1,1 %). Длина окружности футбольного мяча — 70 см, диаметр молекулы фуллерена — 0,7 нм.

Решение. 1. Каждый пик соответствует одной молекулярной массе. Всего у молекул C_{60} возможна 61 молекулярная масса — от $^{12}C_{60}$ до полностью изотопно-замещённого $^{13}C_{60}$, т.е. 61 пик.

2. Самая интенсивная линия соответствует $^{12}C_{60}$, вторая — молекуле, в которой один изотоп ^{13}C с вероятностью $\frac{0,011}{0,989}$ занимает любое из 60 возможных положений. Отношение интенсивностей равно

$$^{12}C_{60} : ^{12}C_{59} ^{13}C = 1 : \frac{60 \cdot 0,011}{0,989} = 1 : 0,67.$$

В спектре низкого разрешения эти две интенсивные линии сливаются в один пик.

Самая слабая линия — у полностью изотопно-замещённого $^{13}C_{60}$. Отношение интенсивностей равно

$$^{12}C_{60} : ^{13}C_{60} = 1 : \left(\frac{0,011}{0,989} \right)^{60} = 1,7 \cdot 10^{117}.$$

3. Диаметр футбольного мяча больше диаметра фуллерена в $\frac{70/\pi \text{ см}}{0,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}} = 3,2 \cdot 10^8$ раз. Расстояние от ворот до одиннадцатиметровой отметки равно $\frac{11 \text{ м}}{3,2 \cdot 10^8} = 34 \text{ нм}$. \square

Ответы. 1. 61 пик. 2. 1 : 0,67; $1,7 \cdot 10^{117}$. 3. 34 нм.

Фуллеренам близка по структуре ещё одна аллотропная форма углерода — нанотрубки. Чтобы представить себе их строение, обратимся к самой устойчивой форме углерода — графиту. Он состоит из отдельных плоских слоёв, образованных правильными шестиугольниками. Каждый такой слой

называют графеном. В 2004 г. группе учёных из Англии и России удалось выделить графен из монокристалла графита и разместить его в виде плёнки на поверхности кремниевой подложки.

Если из графенового слоя вырезать прямоугольник и соединить его противоположные края, получится полый цилиндр. Объекты такой формы называют одностенными или однослойными углеродными нанотрубками. Типичные трубки имеют диаметр несколько нанометров и длину от одного до нескольких микрон, что позволяет считать их одномерными структурами. Трубки могут быть вложены одна в другую наподобие матрёшки — такие трубки называют многостенными или многослойными.

Нанотрубки были открыты не в результате целенаправленного научного поиска, а случайно. В 1991 г. японский учёный С.Иджима испарял графит в электрической дуге и получил на катоде осадок, состоящий из микроскопических нитей и волокон. Исследование осадка с помощью электронного микроскопа показало, что диаметр нитей составляет несколько нанометров, а длина достигает микрон. Это и были первые нанотрубки. Они содержали разное количество графеновых слоёв и были многостенными. А через два года Иджима предложил способ получения одностенных нанотрубок.

Поверхность идеальных одностенных нанотрубок содержит только правильные шестиугольники из атомов углерода. Такие нанотрубки представляют собой цилиндры, открытые с обоих концов. Их можно замкнуть с одной или двух сторон полусферами фуллеренового типа или другой поверхностью, но такие трубки уже не будут идеальными — кроме правильных шестиугольников их поверхность будет содержать пятиугольники или треугольники (рис. 3.13).

Как и наноалмазы, нанотрубки обладают высокой удельной поверхностью (от 100 до 1000 м²/г), они являются непло-

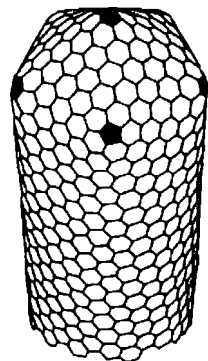


Рис. 3.13. Закрытые нанотрубки содержат пятичленные циклы

хими адсорбентами и могут служить гетерогенными катализаторами. Наличие пор внутри трубок позволяет использовать их для хранения газообразных веществ или в качестве капсул для активных молекул.

Пример 5 (Наноолимпиада, 2008). Нанотрубки для водородной энергетики. На пути к широкому практическому использованию водорода в энергетике надо решить ряд глобальных технических проблем, главная из которых — компактное и безопасное хранение водорода.

Идеальное устройство для хранения водорода должно содержать большой процент водорода в небольшом объёме и легко отдавать его по мере необходимости. Было предложено несколько принципиально разных подходов к хранению водорода, один из которых основан на использовании углеродных материалов, в частности нанотрубок.

1. В каком химическом соединении массовая доля водорода максимальна? Чему она равна? Рассматриваются только наиболее распространённые изотопы элементов.

2. Один из механизмов поглощения водорода нанотрубками — хемосорбция, т.е. адсорбция водорода H_2 на поверхности трубки с последующей диссоциацией и образованием химических связей C–H. Чему равна максимально возможная массовая доля водорода в нанотрубках, которая может быть получена путём хемосорбции? Чему равна доля связанных с водородом атомов углерода, если массовая доля водорода составляет 6,5 %?

3. Хемосорбция не очень удобна для связывания водорода, так как трудно извлечь связанный водород: связи C–H полностью разрываются лишь при $600^\circ C$. Гораздо более удобным механизмом для связывания является обратимая физическая адсорбция молекулярного водорода посредством ван-дер-ваальсова взаимодействия. Используя геометрические представления, оцените, какова будет массовая доля водорода H_2 , плотно заполнившего внутреннюю полость длинной углеродной нанотрубки диаметром d нм и длиной l нм ($l \gg d \gg 1$). Поверхность нанотрубки образована правильными шестиугольниками со стороной 0,142 нм. Молекулу водорода считайте шаром диаметром 0,3 нм.

Решение. 1. Наибольшая массовая доля водорода — в метане CH_4 . Она составляет 25 %.

2. Каждый атом углерода в графене или нанотрубке может присоединить один атом водорода. В этом случае массовая доля водорода максимальна и равна $\frac{1}{1+12} = 0,077 = 7,7\%$.

Пусть 1 моль С присоединил x моль Н, тогда массовая доля водорода составит

$$\omega(\text{H}) = \frac{x}{x+12} = 0,065,$$

откуда находим $x = 0,83$. Доля связанных атомов углерода составит 83 %, т. е. примерно $\frac{5}{6}$.

3. Нанотрубка имеет форму цилиндра длиной l и диаметром d . Объём трубки составляет $V = \frac{\pi d^2 l}{4}$, её поверхность составляет $S = \pi dl$. Число шестиугольников на поверхности трубки равно отношению площади трубки к площади шестиугольника:

$$N_{\text{шестиуг.}} = \frac{S}{S_{\text{шестиуг.}}} = \frac{\pi dl}{\frac{3\sqrt{3}}{2} \cdot 0,142^2} = 60dl.$$

Каждый атом углерода принадлежит трём шестиугольникам, следовательно, на один шестиугольник приходится $6/3 = 2$ атома углерода, значит, общее число атомов С в нанотрубке равно $N_{\text{C}} = 120dl$.

Найдём число молекул водорода. Известно, что шары при плотнейшей упаковке занимают 74 % от объёма пространства. Число шаров в полости трубки равно отношению 74 % объёма трубки к объёму молекулы:

$$N_{\text{H}_2} = \frac{0,74 \cdot V}{V_{\text{H}_2}} = \frac{0,74 \cdot \frac{\pi d^2 l}{4}}{\frac{1}{6} \cdot \pi \cdot 0,3^3} = 41d^2 l.$$

Массовая доля водорода равна

$$\omega(\text{H}_2) = \frac{2N_{\text{H}_2}}{2N_{\text{H}_2} + 12N_{\text{C}}} = \frac{82d^2 l}{82d^2 l + 1440dl} = \frac{d}{d + 17,6},$$

где d выражено в нм. При диаметре 3 нм массовая доля водорода внутри трубки может достигать 15 %. \square

Ответы. 1. CH_4 , 25 %. 2. 83 %. 3. $\omega(\text{H}_2) = \frac{d \text{ (нм)}}{d \text{ (нм)} + 17,6}$.

Мы рассмотрели три основные «наноформы» углерода. Несмотря на большое разнообразие свойств, у них есть и ряд похожих черт. Во-первых, ни одна из наноформ углерода не существует в природе: на Земле нет условий, при которых они могли бы образоваться, потому что ни при каких температурах и давлениях эти формы не являются термодинамически стабильными. Их можно получить только в сильно неравновесных, специально подобранных условиях.

Методы получения разных наноформ углерода в целом также имеют много общего: сначала при высокой температуре получают газообразный углерод, из которого при быстром охлаждении («закалке») образуются фуллерены, наноалмазы или нанотрубки. К сожалению, общего способа направленного и селективного синтеза не существует — во всех случаях образуется смесь веществ, которую необходимо разделять. Поэтому «чистые» углеродные наноматериалы пока ещё довольно дороги, что ограничивает их широкое применение.

В то же время каждая наноформа углерода обладает целым комплексом уникальных физических и химических свойств, причём этими свойствами можно управлять, например, меняя размеры наноалмазов и нанотрубок или химически модифицируя поверхность фуллерена. Нанохимия дала химикам новый управляющий параметр — размер!

Задачи для самостоятельного решения

Уровень 1

1. Определите формулу наночастицы золота Au_n , которая в 344 раза тяжелее атома серы ($A_r(Au) = 196,97$, $A_r(S) = 32,06$).

Ответ. Au_{56} .

2. Масса одного наноалмаза составляет $2,59 \cdot 10^{-19}$ г. Сколько атомов углерода входит в состав этой частицы?

Ответ. 13 тысяч.

3. Масса одной молекулы гигантского фуллерена составляет $2,39 \cdot 10^{-20}$ г. Сколько атомов углерода входит в состав молекулы?

Ответ. 1200.

4. Масса одного листа графена составляет $1,85 \cdot 10^{-19}$ г. Сколько атомов углерода входит в состав листа?

Ответ. 9290.

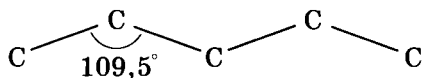
5. Наночастица состоит из 240 атомов, больше половины которых — атомы кислорода, а остальные — ещё одного элемента. Масса всех атомов кислорода в 1,5 раза меньше массы всех атомов другого элемента. Установите молекулярную формулу наночастицы.

Ответ. $(\text{TiO}_2)_{80}$.

6. В реакции фуллерена C_{60} с избытком монохлорида иода ICl образовалось вещество, молекула которого тяжелее исходного фуллерена на 49,3 %. Установите формулу продукта реакции.

Ответ. $\text{C}_{60}\text{Cl}_{10}$.

7. В молекулах органических соединений атомы углерода связаны между собой. Какое минимальное число атомов должна содержать молекула, чтобы её размер превышал 1 нм? Расстояние между соседними, связанными между собой атомами углерода равно 0,154 нм. Учтите, что атомы углерода располагаются не в прямую линию, а в ломаную: угол между соседними связями равен $109,5^\circ$:



Ответ. 9.

8. Сколько наночастиц Au_{55} теоретически можно получить из 1,0 нг хлорида золота AuCl_3 (1 а.е.м. = $1,66 \cdot 10^{-24}$ г, $A_r(\text{Cl}) = 35,5$)?

Ответ. $3,61 \cdot 10^{10}$.

9. Задача 2, §4, гл. 1.

10. Задача 3, §4, гл. 1.

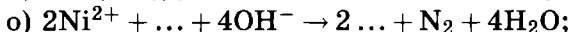
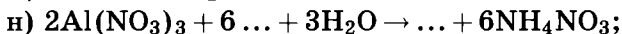
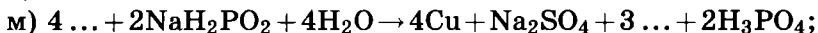
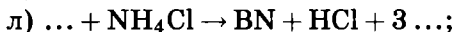
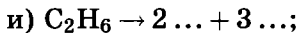
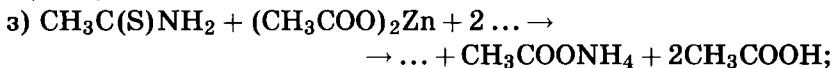
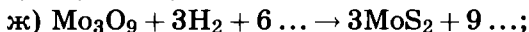
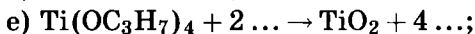
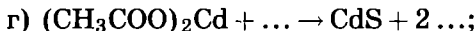
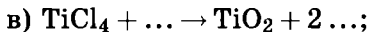
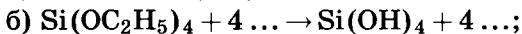
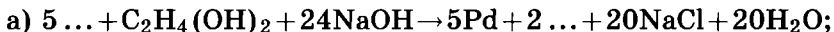
11. Порошок диоксида титана имеет удельную поверхность $110 \text{ м}^2/\text{г}$. Считая, что порошок состоит из сферических частиц одного и того же размера, рассчитайте их радиус. Сколько атомов титана входят в состав одной наночастицы? Плотность TiO_2 равна $3,6 \text{ г}/\text{см}^3$.

Ответ. 7,6 нм; 50 000.

12. В 27 г нанотрубок неизвестного бинарного вещества состава XY содержится столько же атомов, сколько их содержится в 8 г углеродных нанотрубок. О нанотрубках какого вещества идёт речь?

О т в е т. ZnO .

13. Ниже приведены уравнения реакций получения различных наночастиц. Все коэффициенты расставлены. Завершите эти уравнения, заполнив пропуски:



14. При восстановлении графена водородом получен материал, содержащий 1,64 масс. % водорода. Сколько процентов атомов углерода соединено с атомами водорода в этом материале?

О т в е т. 20 %.

15. При окислении графена получен материал, содержащий 16,7 масс. % кислорода, остальное углерод. Какая часть атомов углерода (от общего их количества) соединена с атомами кислорода в этом материале? Считайте, что каждый атом кислорода связан с двумя атомами углерода.

О т в е т. 30 %.

16. Двумерный наноматериал графан представляет собой полностью гидрированную графитовую плоскость. Определите брутто-формулу графана. Чему равен объём водорода (при

25 °С и 100 кПа), который необходим для полного гидрирования 100 мг графена?

Ответ. СН; 103 мл.

17. Площадь России. Россия — страна с самой большой территорией, её площадь оценивается в 17,1 млн км². Чему равна масса графена такой же площади? Если весь этот графен получен из графитового куба, чему равна сторона куба? Необходимые справочные данные найдите самостоятельно.

Ответ. 13 000 т; 18 м.

18. При сжигании 600 млрд углеродных нанотрубок образовался газ, при пропускании которого через известковую воду выпал осадок массой 1 мг. Сколько атомов углерода в среднем содержала одна нанотрубка?

Ответ. 10 млн.

19. Графан предлагается использовать для хранения водорода. Важнейшая характеристика метода хранения — это отношение массы «сохраняемого водорода» к массе «контейнера». Чем больше это отношение, тем лучше. Где выгоднее хранить водород — в графене или в стальном баллоне весом 12 кг, объёмом 30 л под давлением 100 бар при комнатной температуре?

Ответ. В графене.

Уровень 2

20. Задача 4, § 4, гл. 1.

21. Задача 5, § 4, гл. 1.

22. Задача 6, § 4, гл. 1.

23. Рассчитайте массу графенового квадрата размером 10 мм × 10 мм. Длину связи С—С примите равной 0,142 нм. Сколько атомов углерода содержит такой квадрат?

Ответ. $7,61 \cdot 10^{-8}$ г; $3,82 \cdot 10^{15}$.

24. Температуру плавления золота измерили для наночастиц разных радиусов и получили следующие значения.

Радиус r , нм	$T_{\text{пл}}$, К
2,5	1080
5,0	1210

Рассчитайте температуру плавления обычного золота $T_{\text{пл}}(\infty)$.

Ответ. 1340 К.

25. Найдите расстояние между центрами соседних молекул фуллерена в его низкотемпературной модификации (плотность $1,7 \text{ г/см}^3$), которая имеет примитивную кубическую решётку, где молекулы находятся только в вершинах кубической элементарной ячейки.

Отв е т. $0,89 \text{ нм}$.

26. Рассчитайте радиус капли воды, при котором давление паров над ней при 25°C на 1% больше, чем над объёмной фазой. Сколько молекул содержится в такой капле? Поверхностное натяжение воды на границе раздела «вода — насыщенный пар» при этой температуре равно $0,072 \text{ Дж/м}^2$.

Отв е т. 105 нм ; 162 млн молекул .

27 (Наноолимпиада, 2008). Оксид цинка, выращенный в виде цилиндрических наностержней диаметром $20\text{--}150 \text{ нм}$, способен выступать в роли миниатюрного полупроводникового источника лазерного излучения. Эффективность работы такого устройства в целом зависит от формы и взаимного расположения стержней друг относительно друга. Форма и размеры нанокристаллов оксида цинка зависят от скорости испарения вещества и положения подложки — основы, на которой происходит рост кристаллов. Добиться параллельного расположения наностержней оксида цинка удаётся, используя метод газофазного химического транспорта паров оксида цинка на подложку из нитрида галлия, покрытую тонким слоем золота.

1. Оцените, сколько атомов цинка входит в состав наностержня диаметром 20 нм и длиной 1 мм , если известно, что плотность оксида цинка равна $5,75 \text{ г/см}^3$.

2. Предложите не менее 4 методов получения оксида цинка.

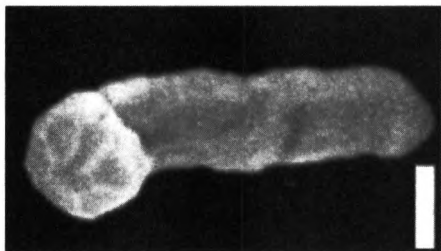
3. Оксид цинка очень тугоплавкий ($t_{\text{пл}} \sim 2000^\circ\text{C}$). Как можно получить пары этого вещества? Предложите как минимум два способа.

Отв е т. $1,134 \cdot 10^{10}$.

28. Фотосинтез полупроводника. Рост наночастиц предложено контролировать с помощью лазера. Для синтеза полупроводниковых нанонитей, состоящих из простого вещества X , используют лазерное облучение наночастиц золота диаметром 140 нм , нанесённых на мембрану из нитрида кремния и находящихся в атмосфере аргона с $0,2\%$ содержанием газа Y .

1. Установите формулы веществ X и Y , если известно, что Y — бинарное соединение, содержащее 96,00 % элемента X по массе.

2. Напишите уравнение реакции, происходящей при синтезе. Предположите роль лазерного излучения. Как называется данный метод синтеза наночастиц?



Электронное изображение нанонити X
(длина вертикального отрезка 100 нм)

3. Оцените длину нанонити и число атомов X в ней. Плотность вещества X найдите самостоятельно.

Ответы. 1. X — Ge. 2. Примерно 140 миллионов атомов.

29. Пористый изолятор. Пористый материал на основе бинарного вещества X был приготовлен следующим образом. Твёрдое вещество Y с высоким содержанием водорода (19,6 % по массе) испарили при нагревании, и пары (они оказались легче кислорода) выдерживали в течение часа над нагретым до 1000 °С пористым никелем. Полученный материал покрыли тонким слоем полимера (ПММА), затем выдержали в 3 М соляной кислоте, тщательно промыли дистиллированной водой и отожгли в течение часа при 700 °С для удаления полимера.

Получили сверхлёгкий пористый материал с плотностью 1,6 мг/см³, обладающий очень низкой электропроводностью.

1. Установите формулы веществ X и Y , напишите два уравнения реакций, происходящих при синтезе материала.

2. При каких температурах этот материал будет легче воздуха (давление нормальное)?

3. Считая радиусы атомов, входящих в состав X , примерно равными 0,1 нм, оцените долю пустого пространства в полученном материале.

Ответы. 1. X — BN. 2. $T < 221$ К. 3. 99,97 %.

30 (Наноолимпиада, 2014). Очистка наноалмазов. Алмазы нанометрового размера получают с помощью взрыва. При детонации некоторых взрывчатых веществ, содержащих углерод, происходит их разложение с образованием сажи, содержащей смесь алмаза и графита. Для удаления графита полученную смесь нагревают со смесью концентрированных азотной и серной кислот.

1. Сколько литров концентрированной азотной кислоты (68 %, плотность 1,42 г/мл) потребуется для получения 1 кг наноалмазов из сажи, содержащей 40 % алмазов по массе?

Более дешёвый и экологический чистый способ получения наноалмазов состоит в обработке сажи озоном. Графит при этом окисляется до оксидов углерода. Алмазы сохраняются, но их поверхность покрывается функциональными группами. После озоновой обработки наноалмазы приобретают ряд новых свойств. Например, они легко образуют кислые коллоидные растворы. Золь, содержащий 10 % алмазов по массе, имеет $pH = 1,6$.

2. Какие функциональные группы (не более трёх) присутствуют на поверхности наноалмазов, если известно, что при их сильном нагревании (400–700 °C) без доступа воздуха выделяются CO и CO₂?

3. Элементный состав одного из наноалмазов – такой: C – 81,3 масс. %, H – 1,1 %, O – 17,6 %. Известно, что все поверхностные атомы углерода связаны с единственной функциональной группой. Какая доля от общего числа атомов углерода находится на поверхности в этом алмазе?

4. В Алмазном фонде Московского Кремля есть карта бывшего СССР в масштабе примерно 1 : 40 000 000, полностью покрытая алмазами. Сколько потребуется наноалмазов диаметром 5 нм, для того чтобы покрыть карту России с таким же масштабом? Чему равна их общая масса (в граммах и в каратах)? Необходимые справочные данные найдите самостоятельно.

Ответы. 1. 32,6 л.

2. Кислотные функциональные группы: –ОН, –COOH, –CO–O–CO–. 3. 16 %.

4. $6,0 \cdot 10^{14}$ наноалмазов общей массой 0,14 мг, или 0,0007 карат.

Уровень 3

31. Гигантские шары фуллеренов могут парить в воздухе. При каком минимальном числе атомов n фуллерен C_n будет иметь такую же плотность, как и воздух при комнатной температуре и атмосферном давлении? Каков радиус такого фуллерена? Считайте, что фуллерен имеет форму шара. Среднюю длину связи $C-C$ примите равной 0,142 нм.

Отвeты. 1,77 млрд атомов. Радиус — 1,92 мкм.

32. Для очистки нефти от серосодержащих соединений предложено использовать нанокатализаторы, состоящие из частиц молибдена, нанесённых на поверхность золота. Катализатор получают методом химического осаждения из газовой фазы.

1. Нанокластеры Мо получены разложением $Mo(CO)_6$ при температуре 500 К и давлении 10^{-7} мбар. Они занимают 5,5 % поверхности золота. Средний диаметр кластера — 2 нм, плотность молибдена — 10,3 г/см³, относительная атомная масса — 96.

а) Рассчитайте число кластеров, которое можно получить из 1 л $Mo(CO)_6$ при указанных условиях.

б) Оцените число кластеров на фотографии.

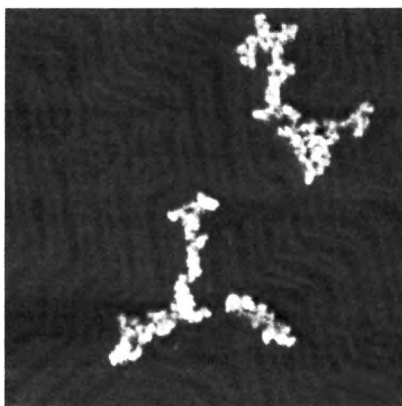


Фото. СТМ изображение кластеров Мо на поверхности золота

Размер области 54 нм × 54 нм.




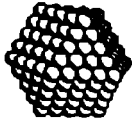
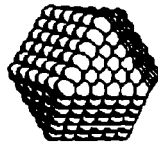
(Zhen S., Tanhong C., Jose A.R., Jan H., Ally S., Chan Y., Cynthia M., Friend M. // J. Phys. Chem. B. 2003. Vol. 107, № 4. P. 1036–1043)

2. В одном из экспериментов эквимольную смесь метилмеркаптана $\text{CH}_3\text{SH}_{(\text{газ})}$ и сероводорода пропустили над молибденовым катализатором и на выходе получили смесь четырёх газов с плотностью по водороду, равной 8,5. Напишите уравнения реакций конверсии CH_3SH и H_2S . Рассчитайте степень конверсии при условии, что для обоих газов она одинаковая.

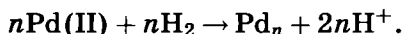
Ответы. 1. а) 5,3 млрд; б) 50. 2. 75 %.

33 (МХО, 2003, Греция, подготовительный комплект).

Нанокластеры палладия. Нанокластеры металлов представляют собой почти монодисперсные металлические частицы, имеющие диаметр менее 10 нм. Кластеры металлов создаются путём последовательной упаковки слоёв или оболочек атомов металла вокруг центрального атома. Кластеры с законченной, регулярной внешней геометрией называют «магическими» или кластерами с заполненной оболочкой. Общее число атомов металла, содержащееся в n -й оболочке, равно $10n^2 + 2$ ($n = 1, 2, 3, \dots$).

«Магические кластеры»					
Число оболочек	1	2	3	4	5
Число атомов в кластере	$1 + 12 = 13$	$13 + 42 = 55$	$55 + 92 = 147$	$147 + 162 = 309$	$309 + 252 = 561$

1. Нанокластеры $\text{Pd}(0)$ получают прямой реакцией комплекса $\text{Pd}(\text{II})$ -полимер (1 мМ водный раствор) с газообразным водородом:



Просвечивающая электронная микроскопия показывает, что изолированные нанокластеры Pd_n представляют собой сферические частицы, защищённые полимером, со средним диаметром 2,05 нм. Рассчитайте число атомов палладия (N) в кластере. Имеют ли эти кластеры полностью заполненную оболочку?

ку? Рассчитайте число оболочек (n) в нанокластерах. Плотность палладия составляет $\rho = 12,02 \text{ г/см}^3$.

Каталитическая активность нанокластеров $\text{Pd}(0)_n$, стабилизированных полимером, наблюдается в реакции каталитического гидрирования олефинов, например циклогексена:



В реактор высокого давления общим объёмом 400 см^3 поместили образец стабилизированного полимером Pd_n , содержащий 50 мкмоль Pd и растворённый в 50 см^3 ацетона; к раствору добавили $5,0 \text{ см}^3$ циклогексена. Затем реактор продули несколько раз очищенным H_2 и создали давление H_2 около 4 атм. В течение реакции раствор непрерывно перемешивали при постоянной температуре 30°C . График зависимости давления водорода от времени вплоть до окончания реакции приведён на рисунке.

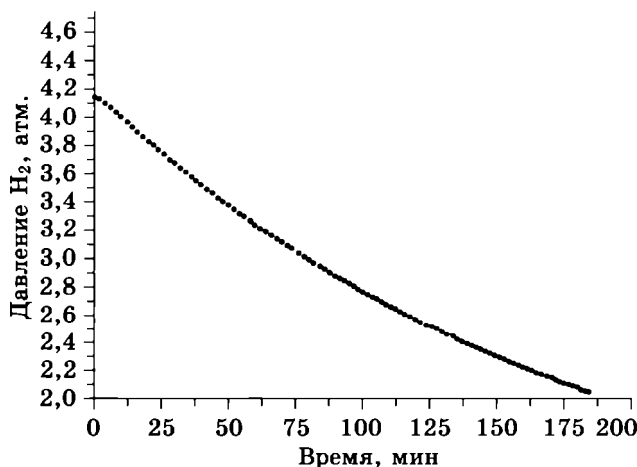


Рис. 3.14. Кривая поглощения водорода. Температура 30°C , 50 мкмоль Pd , $5,0 \text{ см}^3$ циклогексена

2. Рассчитайте степень конверсии (%) циклогексена. Плотность C_6H_{10} составляет $\rho = 0,81 \text{ г/см}^3$.

3. Считая, что только каталитическую активность проявляют только атомы Pd, находящиеся на поверхности нанокластеров, рассчитайте:

а) число оборотов (TON):

$$\text{TON} = \frac{\text{количество израсходованного } \text{H}_2 (\text{моль})}{\text{количество каталитически активного Pd (моль)}};$$

б) частоту оборотов (TOF):

$$\text{TOF} = \frac{\frac{\text{количество израсходованного } \text{H}_2 (\text{моль})}{\text{количество каталитически активного Pd (моль)}}}{\text{время реакции (мин)}}.$$

Отв е т ы. 1. $N = 307$, $n = 4$. 2. 59 %.

3. $\text{TON} = 1110$; $\text{TOF} = 6,0 \text{ мин}^{-1}$.

34 (Наноолимпиада, 2007). Дендримеры – искусственные фотоантенны. Одни из наиболее эффективных природных наноструктур – светособирающие фотоантенны, которые играют ключевую роль на ранних стадиях фотосинтеза. Антенны состоят из нескольких десятков пигментов порфиринового типа, находящихся в белковом окружении. При поглощении света антенна переходит в возбуждённое состояние и направляет полученную энергию к реакционному центру фотосинтеза, где она используется для последующих окислительно-восстановительных реакций.

В искусственных фотосинтетических устройствах роль фотоантенн играют супермолекулы-дендримеры, имеющие иерархическую структуру. Рассмотрим один из классов дендримеров.

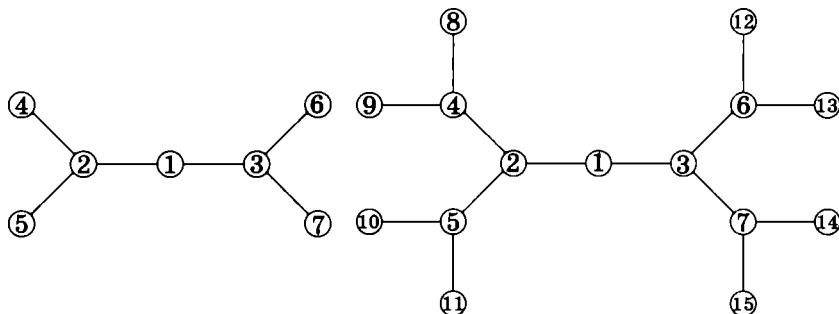


Рис. 3.15. Дендримеры 2-го и 3-го поколений. 1 – реакционный центр

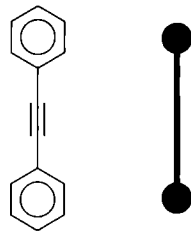
Молекулы этого класса состоят из одного реакционного центра (РЦ) и некоторого количества пигментов, причём РЦ соединён с двумя пигментами, а каждый пигмент (кроме внешних) — с тремя соседями.

1. Сколько пигментов включает дендример n -го поколения?

2. Будем считать, что при поглощении света с равной вероятностью возбуждается любой из пигментов, а миграция энергии происходит только в сторону РЦ по кратчайшему пути, причём время миграции между любыми двумя элементами структуры одно и то же, обозначим его t . Рассчитайте среднее время, за которое возбуждение дойдёт до РЦ в дендримере n -го поколения.

3. При миграции энергии от пигментов к РЦ часть энергии теряется. Эффективность фотоантенны определяется долей энергии, дошедшей от исходного возбуждённого пигмента до РЦ. Пусть доля энергии, которая передаётся на каждом шаге, равна p ($p \leq 1$). Рассчитайте среднюю эффективность дендримера n -го поколения, считая, что все маршруты миграции энергии равновероятны.

4. Пусть пигменты — это бензольные кольца, соединённые тройной связью.



Сколько поколений пигментов уместятся в супермолекуле диаметром 10 нм, если диаметр РЦ составляет 4 нм? Каково среднее время возбуждения РЦ в такой молекуле, если $t = 5$ пс? Чему равна эффективность такого дендримера, если $p = 0,95$?

Ответы. 1. 2^n . 2. $\langle t \rangle = \frac{2^n(n-1)-1}{2^n-1}t$.

3. $\langle E \rangle = \frac{p}{2p-1} \frac{(2p)^n - 1}{2^n - 1}$. 4. 6 поколений; 25 пс; 0,77.

35 (Наноолимпиада, 2014). Размерный эффект — как улучшить растворимость в воде и кислотах. При уменьшении размера наночастиц меняются различные свойства вещества — оптические, электронные, химические, термодинамические. Последние — благодаря тому что маленькие частицы находятся под дополнительным, поверхностным давлением, которое для

сферических частиц радиусом r равно

$$P_{\text{пов}} = \frac{2\sigma}{r},$$

где σ — поверхностное натяжение на границе с окружающей средой. Это давление увеличивает энергию Гиббса на величину $P_{\text{пов}}V$ и, как следствие, влияет на температуры плавления, кипения, растворимость, окислительно-восстановительные свойства.

1. В какую сторону смещается равновесие в насыщенном растворе $X_{(\text{тв})} \rightleftharpoons X_{(\text{р-р})}$ при измельчении частиц $X_{(\text{тв})}$ до нанометровых размеров?

Зависимость растворимости наночастиц в воде от их радиуса описывается уравнением

$$s(r) = s(\infty) \exp\left(\frac{P_{\text{пов}}V_m}{RT}\right),$$

где $s(\infty)$ — обычная растворимость объёмной фазы вещества, V_m — молярный объём.

2. Используя приведённые ниже данные, определите, при каком размере частиц пирита его растворимость превысит растворимость обычной объёмной фазы:

а) на 1 %; б) в 1000 раз.

3. Каков должен быть размер частиц AgBr, чтобы его растворимость (в моль/л) стала такой же, как у AgCl (объёмной фазы)?

Поверхностное давление влияет и на окислительно-восстановительные свойства твёрдой фазы. При уменьшении размера частиц металла стандартный электродный потенциал Me^{n+}/Me уменьшается и восстановительная способность металла растёт:

$$E^\circ(r) = E^\circ(\infty) - \frac{P_{\text{пов}}V_m}{nF},$$

где $F = 96\,500$ Кл/моль — постоянная Фарадея.

4. Каков должен быть размер частиц серебра, чтобы оно растворялось в кислотах при $\text{pH} = 0$ с выделением водорода? Для серебра стандартный электродный потенциал составляет

$$E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,800 \text{ В.}$$

Справочные данные (температура – 298 К).

Вещество	σ , Дж/м ²	ρ , г/см ³	ПР
AgCl _(ТВ)			$1,8 \cdot 10^{-10}$
AgBr _(ТВ)	0,104	6,48	$4,9 \cdot 10^{-13}$
FeS _{2(ТВ)}	4,73	5,02	
Ag _(ТВ)	0,89	10,50	

Отвeты. 1. Вправо. 2. а) 9,17 мкм; б) 13,2 нм.

3. 0,83 нм. 4. 0,24 нм.

36. Вот блин! Плёнки с контролируемыми физическими свойствами можно использовать в качестве сенсоров на влажность, температуру, наличие тех или иных веществ. Один из способов получения таких плёнок – использование сополимеров, имеющих блочную структуру.

Сополимер стирола и 2-винилпиридина, в котором каждый блок имеет молекулярную массу 190 кДа, путём самосборки образует на стеклянной или силиконовой подложке плёнку, по структуре напоминающую стопку блинов (такие структуры называют ламеллярными). В этой плёнке чередуются гидро-

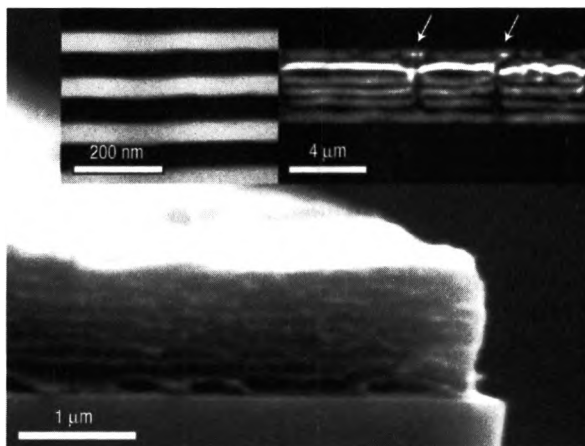


Рис. 3.16. Микрофотография сухой плёнки сополимера X на силиконовой подложке. В верхних вставках изображены структуры сухой (слева) и набухшей (справа) плёнок

фильные и гидрофобные слои полимера примерно равной толщины.

1. Напишите формулу сополимера, указав для каждого блока степень полимеризации.

Плётку обрабатывают избытком этилбромида и получают сополимер X.

2. Напишите уравнение реакции образования X. Что произойдёт с исходным сополимером, если вместо этилбромида использовать 1,4-дибромбутан?

В воде или во влажной атмосфере плётка набухает. В одном из опытов в атмосфере со 100 %-й влажностью толщина плётки увеличилась с 2,9 до 18,6 мкм.

3. Как вода попадает внутрь плётки, если в её составе каждый второй слой гидрофобный? Как и во сколько раз изменилась толщина каждого слоя при набухании? Оцените, во сколько раз может измениться масса плётки при поглощении воды. Необходимые данные о плотности веществ найдите самостоятельно.

4. В концентрированном растворе NH_4Cl набухающая плётка сжимается до исходной толщины. Объясните почему.

Отв. 3. Толщина увеличится в 12 раз, масса — в 6 раз.

Литература

- Еремин В.В., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В., Дроздов А.А. Химия. 11 класс, профильный уровень (учебник). 12-е изд. — М.: Просвещение, 2025. Гл. 6.
- Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии: В 2 т. 7-е изд. — М.: Лаборатория знаний, 2023.
- Леенсон И.А. Почему и как идут химические реакции. — М.: Мир, 1995.
- Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. — М.: Мир, 2002.
- Тинок И. и др. Физическая химия. Принципы и применение к биологическим наукам. — М.: Техносфера, 2005.
- Кац Е.А. Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры: Родословная форм и идей. — М.: URSS, 2008.

Глава 4

Химическая кинетика

С помощью химической термодинамики можно определить направление любой химической реакции при произвольных условиях. Термодинамика, однако, ничего не может сказать о том, осуществима ли данная реакция практически и если да, то за какое время она закончится. Например, смесь газообразных водорода и кислорода термодинамически очень неустойчива и должна, согласно термодинамике, самопроизвольно превращаться в воду, однако без внешнего воздействия и в отсутствие катализатора водород с кислородом практически не будут реагировать даже в течение миллионов лет. Время в химию вводит *химическая кинетика*.

Химическая кинетика изучает скорости химических реакций. Она позволяет понять, от чего зависит скорость реакции и как ей можно управлять. Основные задачи химической кинетики:

1) измерение и расчёт скоростей реакций и определение кинетических кривых, т. е. зависимости концентраций реагирующих веществ от времени (*прямая задача*);

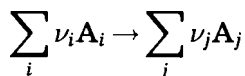
2) определение механизмов реакций по кинетическим кривым (*обратная задача*).

Основная измеряемая величина в химической кинетике — скорость химической реакции. В растворе или газовой фазе она определяется изменением числа молекул (или числа молей n) вещества в единицу времени в единице объёма:

$$r = \pm \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$$

(r от англ. *rate* — скорость). Знак плюс используют, если скорость определяют по продукту, а минус — по исходному веществу. Если реакция протекает при постоянном объёме, то скорость выражают через молярную концентрацию $c = \frac{n}{V}$, которая имеет размерность моль \cdot л $^{-1}$. Если в реакции участвует

несколько веществ, то скорость можно выражать через концентрацию любого из них, так как концентрации остальных веществ связаны с ней стехиометрическими соотношениями. Так, для реакции



скорость в момент времени t определяют через производные концентраций по времени:

$$r = -\frac{1}{\nu_i} \frac{dc_{A_i}}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{dc_{A_j}}{dt}$$

при любых i и j^*). Среднюю скорость за время Δt определяют через конечные разности:

$$\bar{r} = -\frac{1}{\nu_i} \frac{\Delta c_{A_i}}{\Delta t} = \frac{1}{\nu_j} \frac{\Delta c_{A_j}}{\Delta t}.$$

Для реакций, протекающих в газовой фазе, скорость можно определять также через парциальные давления веществ. Скорость реакции выражают в различных единицах: моль/(л·с), моль/(см³·с), Па/с и др.

Скорость реакции не остаётся постоянной в течение реакции: обычно она больше всего в начале и близка к 0 в конце реакции, когда реагентов уже почти не осталось (рис. 4.1).

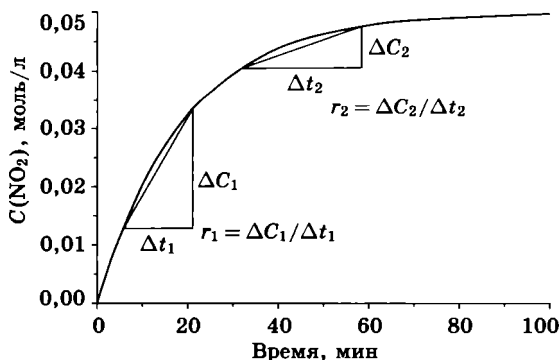


Рис. 4.1. Графическое определение скорости образования NO_2 при распаде N_2O_5 . В начале реакции скорость больше, чем в середине или конце процесса

^{*}) Текущие концентрации веществ часто обозначают квадратными скобками.

Для того чтобы знать, как протекает реакция, когда она закончится и в какой момент образуется необходимое количество продукта, нужно уметь измерять скорость реакции. Для этого надо определить зависимость концентрации хотя бы одного из участников реакции от времени. Молярную концентрацию веществ можно находить по их физическим свойствам: объёму, давлению, электропроводности, оптической активности, коэффициенту поглощения света.

§ 1. Закон действующих масс

Скорость любой химической реакции зависит от многих факторов: природы реагирующих веществ, их концентрации (для газов — давления), температуры, присутствия катализатора. В этом параграфе мы рассмотрим зависимость от концентрации.

Большинство химических реакций состоит из нескольких стадий, называемых *элементарными реакциями*. Элементарная реакция протекает в одну стадию. Под элементарной реакцией обычно понимают единичный акт образования или

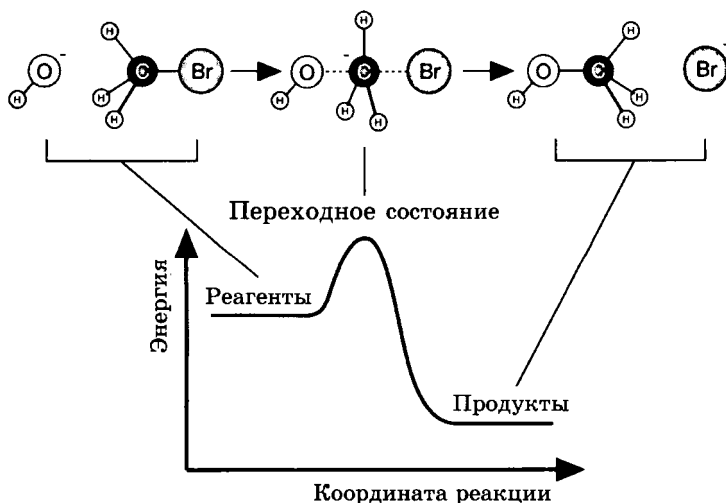


Рис. 4.2. Энергетическая кривая реакции щелочного гидролиза метилбромида

разрыва химической связи, протекающий через образование переходного комплекса. *Переходный, или активированный комплекс* — конфигурация ядер, соответствующая переходу от реагентов к продуктам. Переходному комплексу отвечает область вблизи максимума на энергетической кривой химической реакции (рис. 4.2).

Сложная реакция состоит из нескольких элементарных реакций. У сложных реакций на энергетической кривой имеется несколько максимумов, каждый из которых соответствует одной элементарной стадии. Так, реакция бромирования бензола протекает в две стадии. На первой стадии положительный ион Br^+ присоединяется к бензольному кольцу и образуется σ -комплекс (минимум на энергетической кривой), который на второй стадии отщепляет ион H^+ с восстановлением ароматической системы (рис. 4.3).

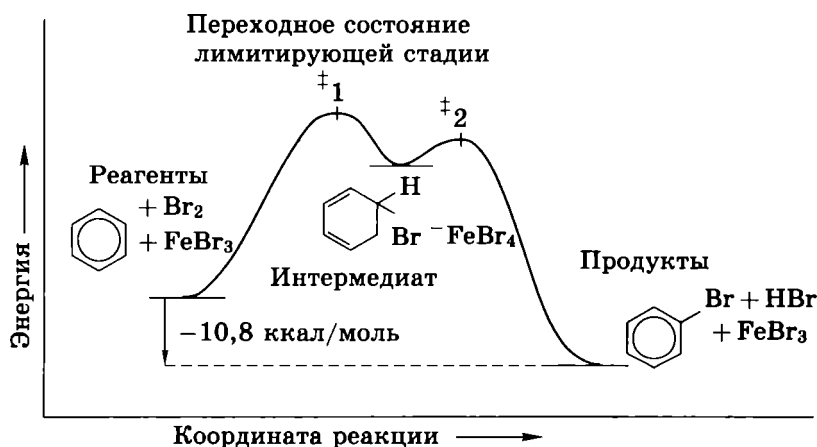
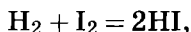


Рис. 4.3. Бромирование бензола протекает в две стадии

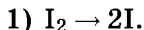
Совокупность элементарных реакций называют *механизмом* сложной реакции. «Скорость реакции», «элементарная стадия» и «механизм реакции» — основные понятия химической кинетики.

По уравнению реакции нельзя сказать, является она элементарной или сложной. Например, реакция синтеза иодово-

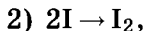
дорода из простых веществ, которая описывается уравнением



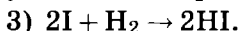
на самом деле является сложной. На первой стадии молекула иода при нагревании диссоциирует на атомы:



Образующиеся атомы могут либо обратно превратиться в молекулу иода:



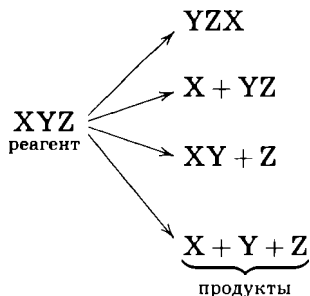
либо столкнуться с молекулой водорода и образовать две молекулы иодоводорода:



Таким образом, механизм данной реакции трёхстадийный. Интермедиатами здесь служат атомы иода. Существуют очень сложные реакции, механизмы которых включают десятки элементарных стадий.

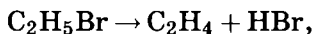
Число частиц, участвующих в элементарной реакции, называют *молекулярностью* реакции. Элементарные реакции происходят при столкновениях, а больше трёх частиц одновременно столкнуться не может, поэтому элементарных реакций более высокого порядка, чем три, не бывает, следовательно, молекулярность может принимать всего три значения: 1, 2 и 3. Соответственно элементарные реакции бывают всего трёх типов: мономолекулярные, бимолекулярные и тримолекулярные.

В мономолекулярных реакциях участвует только один реагент:



В данной схеме происходит перегруппировка атомов или разрыв связей X—Y, Y—Z или их обеих. К мономолекуляр-

ным относятся многие реакции разложения и изомеризации, например,

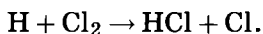


а также реакции самопроизвольного радиоактивного распада^{*)}.

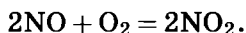
Бимолекулярные реакции происходят при столкновении двух частиц — одинаковых:



или разных:



Если две частицы столкнулись и не разлетелись сразу же, а задержались вместе на короткое время, то с ними может столкнуться третья частица. В этом случае происходит «тройное столкновение», которое может привести к тримолекулярной реакции, например,



Для элементарных реакций существует строгое соотношение между скоростью и концентрациями всех частиц, участвующих в столкновении. Эта зависимость выражается простым соотношением, которое называют *законом действующих масс*.

Скорость элементарной реакции прямо пропорциональна произведению текущих концентраций всех реагирующих частиц.

Это основной постулат химической кинетики, её главное теоретическое соотношение. Этот закон экспериментально обнаружили в 1867 г. норвежские учёные: математик К. Гульдберг (1836—1902) и химик П. Вааге (1833—1900), которые изучали обратимые реакции и нашли, что скорость реакций до установления равновесия пропорциональна действующим массам (так в то время называли концентрации) реагирующих веществ.

^{*)} Напомним, что реакции радиоактивного распада не относятся к химическим реакциям.

В зависимости от числа молекул, участвующих в элементарной реакции, закон действующих масс может иметь следующий вид:

$$r = k \cdot c(X) \quad (\text{мономолекулярные реакции});$$

$$r = k \cdot c(X) \cdot c(Y) \text{ или } r = k \cdot c(X)^2 \quad (\text{бимолекулярные реакции});$$

$$r = k \cdot c(X) \cdot c(Y) \cdot c(Z) \text{ или } r = k \cdot c(X)^2 \cdot c(Y) \quad (\text{тримолекулярные реакции}).$$

Коэффициент пропорциональности k между скоростью и произведением концентраций называют *константой скорости*. Эта величина не зависит от концентраций и от времени (отсюда название — константа), но зависит от температуры и природы реагирующих веществ. Константа скорости численно равна скорости реакции в случае, если концентрации всех реагирующих веществ равны 1 моль/л.

Сумму показателей степеней при концентрациях веществ называют общим порядком реакции. Мономолекулярные реакции имеют первый порядок ($r \sim c$), бимолекулярные — второй ($r \sim c \cdot c = c^2$), тримолекулярные — третий ($r \sim c \cdot c \cdot c = c^3$).

Для сложных реакций также можно сформулировать закон действующих масс.

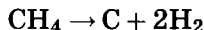
Скорость химической реакции в каждый момент времени пропорциональна текущим концентрациям реагирующих веществ, возведённым в некоторые степени:

$$r = k \cdot c_{A_1}^{x_1} \cdot \dots \cdot c_{A_n}^{x_n},$$

где k — константа скорости, x_i — некоторые числа, которые называют *порядками реакции по веществам* A_i . Экспериментально измеряемая константа скорости для сложных реакций является комбинацией констант скорости отдельных стадий и, кроме того, может зависеть не только от температуры, но и от концентрации. Порядок сложной реакции по веществу может не совпадать с коэффициентом при данном веществе в уравнении реакции. Он может быть положительным или отрицательным, целым или дробным. Порядки по веществам в сложных реакциях — это эмпирические параметры, их определяют

экспериментально. Сумму показателей степеней $x_1 + \dots + x_n$ называют *общим порядком реакции*. Размерность константы скорости зависит от общего порядка реакции.

Пример 1. Реакция термического распада метана



в присутствии водорода описывается кинетическим уравнением

$$r = -\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k \frac{[\text{CH}_4]^2}{[\text{H}_2]^3}.$$

Определите порядок реакции по метану и по водороду, а также общий порядок реакции.

Решение. Данное кинетическое уравнение необычно по двум причинам:

1) скорость реакции зависит от концентрации не только реагента — CH_4 , но и продукта — H_2 (такое бывает, когда в системе есть обратимые реакции);

2) концентрация H_2 стоит в знаменателе, следовательно, порядок по H_2 отрицательный. Это не уникальная ситуация, но всё же она встречается в кинетике не часто.

Запишем кинетическое уравнение в виде

$$r = k[\text{CH}_4]^2[\text{H}_2]^{-3}.$$

Видно, что порядок по CH_4 равен 2, порядок по H_2 равен -3 , а суммарный кинетический порядок реакции $2 + (-3) = -1$. \square

О т в е т. 2; -3 ; -1 .

Закон действующих масс — главное теоретическое соотношение для описания скоростей реакции. Это один из основных законов химии. В законе действующих масс фигурируют концентрации только исходных веществ, но не продуктов реакции. Это означает, что в химической кинетике важна только левая часть химических уравнений. Для скорости реакции важно, ЧТО сталкивается, а не ВО ЧТО всё это превращается.

Применим закон действующих масс к реакциям целого порядка и решим соответствующие кинетические уравнения.

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

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k, \quad [\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt,$$

где $[A]$ — концентрация исходного вещества. Большинство известных реакций нулевого порядка представляют собой сложные гетерогенные процессы, например, разложение на платиновой проволоке оксида азота (I) ($2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$) или аммиака ($2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$).

Пример 2 (ВсОШ, 2013, региональный этап). Скорость разложения. Реакционный сосуд объёмом 3,00 л заполнили при комнатной температуре ($25^\circ C$) неизвестным газом X , представляющим собой индивидуальное вещество, до давления 99 кПа. В сосуд внесли платиновую проволоку и нагрели газ до температуры $500^\circ C$, которую в дальнейшем поддерживали постоянной. За ходом реакции разложения следили по изменению давления.

Давление перестало меняться через 18 мин, когда достигло величины 386 кПа. После реакции в сосуде были обнаружены только два газа, входящие в состав воздуха.

1. Установите формулу газа X и напишите уравнение реакции, происходящей в сосуде.

2. Через 6 мин после начала реакции давление в сосуде составило 300 кПа, а через 12 мин — 343 кПа. Найдите парциальное давление газа X в эти моменты времени.

3. Определите, как зависит скорость разложения от давления X , и найдите кинетический порядок реакции. Рассчитайте константу скорости, выражая скорость через давление (в кПа). Найдите время полураспада X при описанных условиях.

4. Температурный коэффициент скорости γ для этой реакции равен 3. Сколько процентов газа X разложится через:
а) 1 мин; б) 2 мин, если реакцию проводить при $520^\circ C$?

Решение. 1. Исходное количество газа X равно

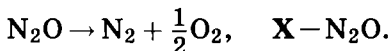
$$\nu = \frac{PV}{RT} = \frac{99 \cdot 3,00}{8,314 \cdot 298} = 0,12 \text{ моль.}$$

Общее количество продуктов реакции равно

$$\nu = \frac{PV}{RT} = \frac{386 \cdot 3,00}{8,314 \cdot 773} = 0,18 \text{ моль.}$$

Наиболее вероятные продукты реакции — N_2 и O_2 , тогда X — оксид азота. После полного разложения общее количество

вещества увеличилось в 1,5 раза. Это соответствует разложению N_2O :



2. Начальное давление N_2O при температуре реакции равно

$$P_0 = \frac{\nu RT}{V} = \frac{0,12 \cdot 8,314 \cdot 773}{3,00} = 257 \text{ кПа}.$$

Пусть давление N_2O за счёт разложения уменьшилось на ΔP , тогда парциальные давления газов в смеси составляют (давление при постоянном объёме пропорционально количеству вещества)

$$P_{N_2O} = P_0 - \Delta P, \quad P_{N_2} = \Delta P, \quad P_{O_2} = \frac{\Delta P}{2}.$$

Общее давление:

$$P = P_{N_2O} + P_{N_2} + P_{O_2} = P_0 + \frac{\Delta P}{2}.$$

1. Через 6 мин:

$$P = 300 \text{ кПа}, \quad \frac{\Delta P}{2} = 43 \text{ кПа}, \quad P_{N_2O} = 257 - 86 = 171 \text{ кПа}.$$

2. Через 12 мин:

$$P = 343 \text{ кПа}, \quad \frac{\Delta P}{2} = 86 \text{ кПа}, \quad P_{N_2O} = 257 - 172 = 85 \text{ кПа}.$$

3. Через 18 мин:

$$P = 386 \text{ кПа}, \quad P_{N_2O} = 0.$$

Добавляя это к результатам п. 2, мы видим, что за равные промежутки времени давление N_2O уменьшается на одну и ту же величину, т.е. распадается равное количество вещества. Следовательно, скорость реакции не зависит от давления N_2O , значит, реакция имеет нулевой порядок. Скорость реакции равна константе скорости:

$$v = k = -\frac{\Delta P_{N_2O}}{\Delta t} = \frac{86 \text{ кПа}}{6 \text{ мин}} = 14,3 \text{ кПа/мин}.$$

В реакциях нулевого порядка распад происходит с постоянной скоростью, поэтому время полураспада равно половине времени полного распада, т.е. $t_{1/2} = 18 : 2 = 9$ мин.

4. При нагревании на 20°C скорость реакции увеличится в $\gamma^2 = 9$ раз, следовательно, время окончания реакции при

520 °С уменьшится в 9 раз по сравнению с 500 °С и составит $18:9 = 2$ мин. Время полураспада составит 1 мин.

а) За 1 мин распадется 50 % вещества.

б) За 2 мин распадется 100 % вещества. □

Ответы. 1. N_2O . 2. 171 кПа, 85 кПа.

3. 0-й порядок; $k = 14,3$ кПа/мин; $t_{1/2} = 9$ мин.

4. а) 50 %; б) 100 %.

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

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A].$$

Решение этого уравнения — экспоненциальная функция:

$$[A] = [A]_0 \exp \{-kt\}.$$

Время, за которое распадается половина вещества A , называют *периодом полураспада* (или *полупревращения*) $\tau_{1/2}$. Это время определяется уравнением $[A] = [A]_0/2$ и равно

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

Среднее время жизни реагента в реакциях первого порядка равно обратной константе скорости:

$$\langle t \rangle = \frac{1}{k}.$$

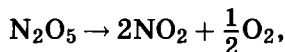
Реакции 1-го порядка обладают уникальным свойством: время превращения на любую часть, в том числе и на 50 %, не зависит от концентрации и остаётся постоянным в течение всей реакции. В самом деле, обозначим через t_α время, за которое при начальной концентрации $[A]_0$ будет достигнута степень превращения α . За это время концентрация прореагировавшего вещества A составит $\alpha[A]_0$, а останется $[A] = [A]_0 - \alpha[A]_0 = (1 - \alpha)[A]_0$. Подставив эту концентрацию в кинетическое уравнение, находим

$$t_\alpha = -\frac{\ln(1 - \alpha)}{k}.$$

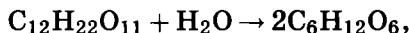
Эта величина не зависит от $[A]_0$. В частности, при $\alpha = 1/2$ получаем приведённое выше выражение для периода полураспада.

Известно довольно много реакций первого порядка:

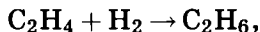
- разложение оксида азота (V) в газовой фазе и в органических растворителях



- инверсия тростникового сахара



- мутаротация глюкозы ($\alpha \rightleftharpoons \beta$),
- гидрирование этилена на никелевом катализаторе



- радиоактивный распад^{*)}.

Пример 3. Период полураспада радиоактивного изотопа ^{14}C — 5730 лет. При археологических раскопках было найдено дерево, содержание ^{14}C в котором составляет 72 % от нормального. Каков возраст дерева?

Решение. Радиоактивный распад — реакция первого порядка. Константа скорости равна

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

Время жизни дерева находим из решения кинетического уравнения с учётом того, что $[A] = 0,72 \cdot [A]_0$:

$$0,72[A]_0 = [A]_0 \exp\{-kt\},$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{0,72} = \frac{\tau_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{1}{0,72} = \frac{5730 \cdot \ln \frac{1}{0,72}}{\ln 2} = 2720 \text{ лет.} \quad \square$$

Ответ. 2720 лет.

Пример 4. В реакции разложения 1-го порядка 1 % реагента распадается за 10 с. За какое время распадётся 99 % вещества?

Решение. Зависимость концентрации вещества от времени (кинетическую кривую) для подобных задач удобно представить в логарифмическом виде:

$$kt = \ln \frac{[A]_0}{[A]}.$$

^{*)} Формально радиоактивный распад не считается химической реакцией, это ядерная реакция.

За время $t_1 = 10$ с распался 1 % вещества А, следовательно, 99 % осталось: $[A]_1 = 0,99[A]_0$. Подставим эти значения в уравнение и найдём константу скорости:

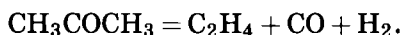
$$k = \frac{1}{10} \ln \frac{[A]_0}{0,99[A]_0} = \frac{1}{10} \ln \frac{1}{0,99} = 1,005 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}.$$

За неизвестное время t распалось 99 % вещества А, следовательно, 1 % остался: $[A]_2 = 0,01[A]_0$. Подставим в уравнение известную константу и концентрацию $[A]_2$:

$$t = \frac{1}{1,005 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{[A]_0}{0,01[A]_0} = \frac{1}{1,005 \cdot 10^{-3}} \ln \frac{1}{0,01} = 4582 \text{ с.} \quad \square$$

О т в е т. 4582 с.

Пример 5 (ВсОШ, 2001, областной этап). В замкнутый сосуд ввели 100 г ацетона и нагрели до 510°C . При этой температуре ацетон распадается по реакции первого порядка:



За 12,5 мин поглотилось 83,6 кДж теплоты.

1. Определите тепловой эффект реакции разложения ацетона.

2. Рассчитайте период полураспада ацетона и константу скорости.

3. Сколько теплоты поглотится за 50 мин?

С п р а в о ч н а я и н ф о р м а ц и я .

Теплоты образования веществ при температуре реакции:

Вещество	$Q_{\text{обр}}$, кДж/моль
CH_3COCH_3	223,7
C_2H_4	-52,3
CO	110,5

Р е ш е н и е. 1. Применим следствие из закона Гесса:

$$Q_{\text{р-ции}} = Q_{\text{обр}}(\text{C}_2\text{H}_4) + Q_{\text{обр}}(\text{CO}) - Q_{\text{обр}}(\text{CH}_3\text{COCH}_3) = \\ = (-52,3) + 110,5 - 223,7 = -165,5 \text{ кДж/моль}.$$

Реакция эндотермическая.

2. За 12,5 мин разложится

$$\frac{83,6}{165,5} = 0,505 \text{ моль, или } 0,505 \cdot 58 = 29,3 \text{ г,}$$

т. е. 29,3 % от исходного количества.

Переходя от константы скорости к периоду полураспада $\tau_{1/2}$, кинетику реакций первого порядка можно описать уравнением

$$m(t) = m(0) \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{\tau_{1/2}}}.$$

В этой формуле

$$m(0) = 100 \text{ г}, \quad m(t) = 100 - 29,3 = 70,7 \text{ г}, \quad t = 12,5 \text{ мин.}$$

Легко убедиться, что

$$0,707 = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}, \quad \text{поэтому} \quad \tau_{1/2} = 12,5 \cdot 2 = 25 \text{ мин.}$$

Константа скорости равна

$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{0,693}{25} = 2,77 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}.$$

3. 50 мин — это два периода полураспада. За это время разложится $3/4$ от исходного количества, т. е. 75 г. Количество поглощённой теплоты равно

$$Q = \left(\frac{75}{58}\right) \cdot 165,5 = 214,0 \text{ кДж.} \quad \square$$

Ответы. 1. $-165,5 \text{ кДж/моль}$.

2. 25 мин; $2,77 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. 3. 214,0 кДж.

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

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B].$$

Это уравнение имеет простое решение, если начальные концентрации веществ одинаковы, $[A]_0 = [B]_0$:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt.$$

Период полупревращения веществ А и В одинаков и равен $\tau_{1/2} = 1/k[A]_0$.

К реакциям данного типа относятся:

- разложение иодоводорода в газовой фазе $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$,
- разложение оксида азота $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$,
- разложение гипохлорит-иона в растворе $2\text{ClO}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{O}_2$,
- димеризация циклопентадиена как в жидкой, так и в газовой фазе.

Для реакции n -го порядка $nA \rightarrow D + \dots$ решение кинетического уравнения имеет вид

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} = \frac{1}{[A]_0^{n-1}} + (n-1)kt,$$

а период полупревращения обратно пропорционален $(n-1)$ -й степени начальной концентрации*):

$$\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}} \sim \frac{1}{[A]_0^{n-1}}.$$

Аналогичную зависимость от начальной концентрации имеет и время превращения на любую часть, например $3/4$. В этом случае $[A] = [A]_0/4$, а время превращения составляет

$$\tau_{3/4} = \frac{4^{n-1} - 1}{(n-1)k[A]_0^{n-1}} \sim \frac{1}{[A]_0^{n-1}}.$$

Интересно, что отношение этих двух времён (как и времён превращения на любые части) не зависит ни от концентрации, ни от температуры (через $k(T)$), а определяется только порядком реакции n :

$$\frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} = \frac{4^{n-1} - 1}{2^{n-1} - 1} = 2^{n-1} + 1.$$

Это можно использовать для определения общего порядка реакции.

Порядки реакции по отдельным веществам определяют, измерив скорость реакции при различных концентрациях. Записав уравнение закона действующих масс в виде $r = k[A]^n$, после логарифмирования получим

$$\ln r = \ln k + n \ln [A].$$

Используя это уравнение при двух концентрациях, находим порядок реакции по веществу A:

$$n = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\ln([A]_2/[A]_1)}.$$

*) Интересно, что эти два уравнения справедливы и для реакций первого порядка. В этом случае при $n=1$ получаем неопределённость вида $0/0$, раскрытие которой даёт правильные выражения для зависимости концентрации от времени и для периода полураспада.

Пример 6. Скорость реакции между газообразными веществами А и В возрастает в 27 раз при увеличении общего давления в 9 раз и возрастает в 4 раза, если давление вещества В увеличить в 4 раза, а давление вещества А оставить неизменным. Определите кинетические порядки реакции по веществам А и В.

Решение. Пусть кинетическое уравнение, выраженное через давления, имеет вид

$$r = kP_A^x P_B^y.$$

При увеличении общего давления в 9 раз парциальное давление каждого вещества также возрастет в 9 раз, а скорость будет равна:

$$r_1 = k(9P_A)^x (9P_B)^y = 9^{x+y} kP_A^x P_B^y = 9^{x+y} r,$$

откуда получаем $9^{x+y} = 27$, $x + y = 1,5$. Общий порядок реакции равен 1,5.

Из второго условия задачи следует, что скорость реакции прямо пропорциональна парциальному давлению В, поэтому порядок по В равен 1:

$$y = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\ln(P_{B,2}/P_{B,1})} = \frac{\ln 4}{\ln 4} = 1.$$

Порядок по веществу А равен $x = 1,5 - 1 = 0,5$. □

Ответ. 0,5 й порядок по А; 1-й порядок по В.

Для определения порядка реакции можно также использовать зависимость периода полупревращения от начальной концентрации. Для реакции $nA \rightarrow B$ при увеличении начальной концентрации вещества А в x раз период полупревращения уменьшается в x^{n-1} раз.

Пример 7. В некоторой реакции целого порядка $nA \rightarrow B$ концентрация исходного вещества 0,5 моль/л была достигнута за 4 мин при начальной концентрации 1 моль/л и за 5 мин при начальной концентрации 2 моль/л. Установите порядок реакции.

Решение. Из первого опыта следует, что период полупревращения вещества при начальной концентрации 1 моль/л равен 4 мин. Во втором опыте при начальной концентрации 2 моль/л период полупревращения равен 1 мин (от 2 моль/л до 0,5 моль/л — за 5 мин, из них от 1 моль/л до 0,5 моль/л — за

4 мин, следовательно, на превращение от 2 моль/л до 1 моль/л потребовалась 1 мин).

Таким образом, при увеличении начальной концентрации в 2 раза период полупревращения уменьшился в $4 = 2^{n-1}$ раза, следовательно, порядок реакции $n = 3$. \square

Задачи для самостоятельного решения

Уровень 1

1. Какая из перечисленных величин может принимать только целые значения:

- а) порядок реакции; б) скорость реакции;
- в) молекулярность реакции?

Отв е т. в).

2. Какая из перечисленных величин может принимать отрицательные значения:

- а) порядок реакции; б) скорость реакции;
- в) константа скорости реакции?

Отв е т. а).

3. Средняя скорость разложения оксида азота (V) при 67°C равна $0,25$ моль/(л · мин). Определите время полупревращения N_2O_5 при начальной концентрации 1 моль/л.

Отв е т. 2 мин.

4. Определите общий порядок сложной реакции, если константа скорости имеет размерность $\text{л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1}$.

Отв е т. $3/2$.

5. Константа скорости газовой реакции 2-го порядка при 25°C равна $1,0 \cdot 10^{-3}$ л/(моль · с). Чему равна эта константа, если кинетическое уравнение выражено через давление в барах?

Отв е т. $k = 4,0 \cdot 10^{-5}$ бар $^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

6. В реакции второго порядка $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{D}$ начальные концентрации веществ А и В равны соответственно 2,0 моль/л и 3,0 моль · л $^{-1}$. Скорость реакции равна $1,2 \cdot 10^{-3}$ моль/(л · с) при $[\text{A}] = 1,5$ моль/л. Рассчитайте константу скорости и скорость реакции при $[\text{B}] = 1,5$ моль/л.

Отв е т. $k = 3,2 \cdot 10^{-4}$ л/(моль · с); $r = 2,4 \cdot 10^{-4}$ · моль/(л · с).

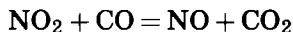
7. Периоды полураспада двух изотопов равны соответственно 10 ч и 12 ч. В исходном образце первого изотопа в 2 раза больше, чем второго. Через какое время второго изотопа станет в 2 раза больше, чем первого?

Ответ. 120 ч.

8. В реакции второго порядка $A + B \rightarrow 2D$ начальные концентрации веществ A и B равны 0,5 и 2,0 моль/л. Во сколько раз скорость реакции при $[A] = 0,1$ моль/л меньше начальной скорости?

Ответ. В 6,25 раз.

9. Реакция



протекает по бимолекулярному механизму в замкнутом сосуде при постоянной температуре и фиксированном давлении. При каком соотношении реагентов начальная скорость реакции наибольшая? При каком соотношении реагентов начальная скорость реакции меньше максимальной в 10 раз?

Ответы. 1:1. 1:38 или 38:1.

10. В элементарной реакции $A \rightarrow P$ константа скорости равна $0,28 \text{ мин}^{-1}$, а начальная концентрация $[A]_0$ равна 0,1 М. Через какое время после начала реакции скорость реакции будет в 20 раз меньше начальной скорости?

Ответ. 10,7 мин.

11. В элементарной реакции $2A \rightarrow P$ константа скорости равна $3,67 \cdot 10^{-3} \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$, а начальная концентрация $[A]_0 = 1 \text{ М}$. Через какое время после начала реакции скорость будет в 20 раз меньше начальной скорости?

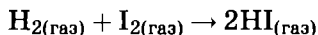
Ответ. 15,8 ч.

12 (МГУ, 2010). Элементарная реакция между веществами X и Y описывается уравнением $X + Y \rightarrow Z$. Начальные концентрации веществ X и Y составляли 0,2 и 0,6 моль/л соответственно, константа скорости при 25°C равна $0,9 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$. Найдите начальную скорость реакции и определите, чему будут равны концентрации реагентов, когда скорость реакции уменьшится в 10 раз по сравнению с начальной.

Ответы. $r = 0,108 \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{мин})$;

$[X] = 0,028 \text{ моль/л}$, $[Y] = 0,428 \text{ моль/л}$.

13 (МГУ, 2007). Реакция между водородом и иодом



и обратная ей реакция имеют второй порядок. Как изменятся скорости прямой и обратной реакций, если:

а) концентрацию H_2 увеличить в 3 раза, а концентрацию HI — в 2 раза;

б) общее давление в системе увеличить в 3 раза?

В какую сторону сместится равновесие в случаях а) и б)?

О т в е т ы. а) $r_{\text{пр}}$ увеличится в 3 раза, $r_{\text{обр}}$ увеличится в 4 раза, равновесие сместится влево;

б) $r_{\text{пр}}$ и $r_{\text{обр}}$ увеличатся в 9 раз, равновесие не изменится.

14. В реакции разложения озона исходное давление озона составляет 100 Торр. Через 10 мин после начала реакции давление стало равно 112 Торр. Температура реакционной смеси постоянна и равна -50°C . Рассчитайте среднюю скорость разложения озона за этот промежуток времени в Па/мин и моль/(л·мин).

О т в е т. $r = 320 \text{ Па/мин} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/(л·мин)}$.

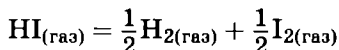
15. Реакция разложения $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ имеет второй порядок с константой скорости $k = 5,95 \cdot 10^{-6} \text{ л/(моль·с)}$. Вычислите скорость реакции при давлении иодоводорода 1 бар и температуре 600 К.

О т в е т. $r = 2,39 \cdot 10^{-9} \text{ моль/(л·с)}$.

16. Скорость реакции между бутеном-2 и бромоводородом равна $4,0 \cdot 10^{-11} \text{ моль/(л·с)}$ при температуре 100°C , давлении бромоводорода 0,25 бар и давлении бутена 0,15 бар. Рассчитайте константу скорости при этой температуре.

О т в е т. $k = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ л/(моль·с)}$.

17. Разложение иодоводорода



на золотой поверхности — реакция нулевого порядка. За 1,00 с концентрация иодоводорода уменьшилась с 0,335 М до 0,285 М. Рассчитайте константу скорости и период полупревращения при начальной концентрации иодоводорода 0,400 М.

О т в е т ы. $k = 0,050 \text{ М·с}^{-1}$; $\tau_{1/2} = 4,0 \text{ с}$.

18. В реакции первого порядка $A \rightarrow B$ концентрация реагента изменялась следующим образом.

$t, \text{с}$	0	30	50	70	100
$[A], \text{мМ}$	82	56	44	34	23

Рассчитайте константу скорости реакции.

Отв. $0,0126 \text{ с}^{-1}$.

19. Разложение сложного эфира $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ при нагревании — реакция первого порядка. Образец эфира массой 66 г нагрели до температуры реакции, и через 42 мин масса эфира составила 16,5 г. Рассчитайте период полупревращения эфира.

Отв. 21 мин.

20. Реакция разложения некоторого вещества имеет первый порядок и характеризуется периодом полупревращения 30 мин. Во сколько раз скорость реакции через два часа будет меньше начальной скорости реакции?

Отв. В 16 раз.

21. Сколько периодов полупревращения должно пройти, чтобы количество вещества в реакции 1-го порядка уменьшилось:

а) в 10 раз; б) в 100 раз; в) в 10 тыс. раз?

Отв. а) 3,3; б) 6,6; в) 13,3.

22. В реакции первого порядка за 10 мин разложилось 40 % вещества. Сколько процентов вещества разложится за 20 мин?

Отв. 64 %.

23. Реакция инверсии тростникового сахара имеет первый порядок. При некоторой температуре и кислотности раствора половина сахара гидролизует за 100 мин. За сколько минут гидролизует 25 % сахара?

Отв. 41,5 мин.

24. В реакцию 1-го порядка вступило вещество массой 25 г. Через 5 мин осталось 20 г вещества. Сколько вещества останется через 15 мин после начала реакции?

Отв. 12,8 г.

25. В реакцию 2-го порядка вступило вещество массой 25 г. Через 5 мин осталось 20 г вещества. Через сколько минут после начала реакции останется 16 г вещества?

Ответ. 11,25 мин.

26. В реакции 1-го порядка 50 % вещества распадается за 20 мин. За какое время распадается 25 % вещества?

Ответ. 8,3 мин.

27. Реакция образования фосгена COCl_2 из CO и Cl_2 описывается кинетическим уравнением

$$\frac{d[\text{COCl}_2]}{dt} = k \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]^{3/2}}{k' + k''[\text{Cl}_2]}.$$

Определите общий порядок реакции при:

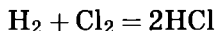
а) высоких; б) низких концентрациях хлора.

Ответы. а) 3/2; б) 5/2.

28. Для реакции с участием вещества А было проведено два измерения скорости реакции. При концентрации 0,5 моль/л скорость реакции составила 2,0 моль/(л·с), а при концентрации 2,0 моль/л — 4,0 моль/(л·с). Определите порядок реакции по веществу А.

Ответ. 0,5.

29. Скорость реакции



увеличивается в 2 раза при повышении давления водорода в 2 раза и также в 2 раза — при увеличении давления хлора в 4 раза. Каков общий порядок реакции?

Ответ. 3/2.

30. Скорость реакции между газообразными веществами А и В возрастает в 8 раз при увеличении общего давления в 4 раза и возрастает в 3 раза, если давление вещества А увеличить в 3 раза, а давление вещества В оставить неизменным. Определите кинетические порядки реакции по веществам А и В.

Ответ. 1-й — по А; 1/2-й — по В.

31. Реакция разложения вещества А имеет целый порядок. Определите этот порядок, если известно, что за 16 мин разложилось 80 % вещества, а за 32 мин — 85,7 % вещества.

Ответ. 3.

32. При изучении кинетики реакции иодирования ацетона в кислой среде



были получены следующие данные.

$[\text{CH}_3\text{COCH}_3]$, моль/л	$[\text{H}^+]$, моль/л	$[\text{I}_2]$, моль/л	r , моль/(л·с)
0,80	0,20	0,001	$4,2 \cdot 10^{-6}$
1,60	0,20	0,001	$8,2 \cdot 10^{-6}$
0,80	0,40	0,001	$8,7 \cdot 10^{-6}$
0,80	0,20	0,0005	$4,3 \cdot 10^{-6}$

Определите порядок реакции по каждому веществу.

Ответы. 1-й — по CH_3COCH_3 ; 0-й — по I_2 ; 1-й — по H^+ .

33. При изучении кинетики сложной реакции $2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ были получены следующие экспериментальные данные.

Эксперимент	$[\text{A}]$, моль/л	$[\text{B}]$, моль/л	Начальная скорость, моль/(л·мин)
1	0,1	0,1	$6,0 \cdot 10^{-3}$
2	0,3	0,2	$7,2 \cdot 10^{-2}$
3	0,3	0,4	$2,88 \cdot 10^{-1}$
4	0,4	0,1	$2,40 \cdot 10^{-2}$

Определите порядки по веществам и рассчитайте константу скорости.

Ответы. 1-й — по А, 2-й — по В; $k = 6,0 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{мин})$.

34. При изучении кинетики сложной реакции $\text{A} + \text{B} \rightarrow 2\text{C}$ были получены следующие экспериментальные данные:

Эксперимент	$[\text{A}]$, моль/л	$[\text{B}]$, моль/л	Начальная скорость, моль/(л·мин)
1	0,2	0,1	$2,0 \cdot 10^{-3}$
2	0,3	0,3	$1,35 \cdot 10^{-2}$
3	0,4	0,3	$2,4 \cdot 10^{-2}$
4	0,2	0,6	$1,2 \cdot 10^{-2}$

Определите порядки по веществам и рассчитайте константу скорости.

Отв еты. 2-й — по А, 1-й — по В; $k = 0,5 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{мин})$.

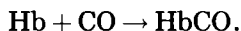
35 (МХО, 2001, Индия). Фосфид бора получают реакцией между трибромидом бора и трибромидом фосфора в атмосфере водорода при высокой температуре ($> 750^\circ\text{C}$). В таблице показана зависимость скорости реакции r от концентраций реагентов.

Температура, $^\circ\text{C}$	$[\text{BBr}_3]$, моль/л	$[\text{PBr}_3]$, моль/л	$[\text{H}_2]$, моль/л	r , моль/(л · мин)
800	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$4,60 \cdot 10^{-8}$
800	$4,50 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$9,20 \cdot 10^{-8}$
800	$9,00 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$18,4 \cdot 10^{-8}$
800	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$2,25 \cdot 10^{-6}$	0,070	$1,15 \cdot 10^{-8}$
800	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$4,50 \cdot 10^{-6}$	0,070	$2,30 \cdot 10^{-8}$
800	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,035	$4,60 \cdot 10^{-8}$
880	$2,25 \cdot 10^{-6}$	$9,00 \cdot 10^{-6}$	0,070	$19,6 \cdot 10^{-8}$

Определите порядок реакции по каждому веществу и рассчитайте энергию активации реакции.

Отв еты. $n_{\text{BBr}_3} = 1$, $n_{\text{PBr}_3} = 1$, $n_{\text{H}_2} = 0$; $E_A = 186 \text{ кДж/моль}$.

36 (МХО, 1977, Чехословакия). Токсичность угарного газа обусловлена тем, что он образует с гемоглобином крови (Hb) устойчивый комплекс — карбоксигемоглобин (HbCO):



Связанный гемоглобин не участвует в переносе кислорода. Недостаток кислорода ощущается, начиная с 50 ppm CO в воздухе, что соответствует 10 % карбоксигемоглобина в крови.

Кислород воздуха растворяется в крови в лёгких, его концентрация при обычных условиях $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$. Эта концентрация поддерживается постоянной за счёт дыхания. Концентрация гемоглобина в крови капилляров лёгких также постоянна и равна $8 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$.

1. Рассчитайте скорость образования оксигемоглобина в крови, если константа скорости $k = 2,1 \cdot 10^6 \text{ дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$ при температуре тела 37°C .

2. При отравлении угарным газом необходима повышенная скорость образования оксигемоглобина: $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$.

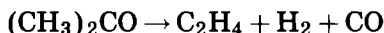
а) Рассчитайте необходимую для этого концентрацию кислорода в крови, считая, что концентрация гемоглобина не меняется.

б) При каком давлении кислорода можно достичь такой его концентрации в крови?

О т в е т ы. 1. $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})$.

2. а) $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль}/\text{дм}^3$; б) 0,86 атм.

37. Реакция разложения ацетона в газовой фазе



имеет первый порядок. На одном графике изобразите зависимость от времени: парциального давления ацетона, парциального давления водорода, общего давления. Предложите координаты, в которых зависимость общего давления от времени $P_{\text{общ}}(t)$ будет иметь линейную форму, и постройте кинетическую кривую в этих координатах. Начальное давление P_0 известно.

О т в е т. $\ln \frac{2P_0}{3P_0 - P_{\text{общ}}}$ от t .

Уровень 2

38 (МГУ, 2003). В замкнутом сосуде при температуре 298 К смешали NO и Cl_2 в молярном соотношении 2 : 1. Через 5 мин давление в системе оказалось равным $1,28 \cdot 10^5 \text{ Па}$, а скорость образования NOCl в этом промежутке времени составила $7,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{мин})$. Рассчитайте давление хлора в исходной смеси.

О т в е т. 58,2 кПа.

39. Реакция $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ играет заметную роль в химии атмосферы, загрязнённой промышленными примесями. Реакция имеет второй порядок. При начальном давлении NO_2 , равном 600 Торр, в сосуде объёмом 2,0 л и при температуре

600 °С реакция завершается на 50 % за 3 мин. Рассчитайте константу скорости.

О т в е т. $k = 30,2 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{мин})$.

40. Константа скорости для реакции первого порядка равна $5,69 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при 25 °С. Начальная концентрация вещества составляет 0,562 моль/л. Определите: а) период полураспада; б) среднее время жизни молекул; в) время распада в 10 раз; г) время полного разложения (концентрация — меньше 0,1 % от исходной); д) концентрацию вещества через 1 ч.

О т в е т ы. а) 121,8 с; б) 175,7 с; в) 404,7 с; г) 1214 с;

д) $7,14 \cdot 10^{-10} \text{ М}$.

41. Для газофазной реакции n -го порядка $nA \rightarrow B$ выразите скорость образования вещества В через суммарное давление.

О т в е т. $r_B = k \left(\frac{nP - P_0}{n - 1} \right)^n$.

42. В реакции 1-го порядка за 15 мин прореагировало определённое количество исходного вещества. За последующие 30 мин прореагировало точно такое же количество вещества. Чему равна константа скорости? Сколько времени потребуется после этого, чтобы прореагировало в два раза меньшее количество вещества?

О т в е т ы. $0,032 \text{ мин}^{-1}$; 51 мин.

43. Сосуд при 500 °С заполнен пентадиеном до давления 101 кПа. Рассчитайте отношение скорости димеризации пентадиена $2C_5H_8 \rightarrow C_{10}H_{16}$ в начальный момент времени к скорости обратной реакции при достижении равновесия, если константы скорости этих процессов равны $5,36 \cdot 10^3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $3,17 \text{ с}^{-1}$ соответственно.

О т в е т. $r_0 : r_{\text{равн}} = 1,10$.

44. Скорость газофазной реакции описывается уравнением $r = k \cdot [A]^2 \cdot [B]$. При каком соотношении между концентрациями веществ А и В начальная скорость реакции будет максимальной при фиксированном суммарном давлении?

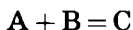
О т в е т. $[A] : [B] = 2 : 1$.

45. Пользуясь решением кинетического уравнения, докажите, что для реакций первого порядка время τ_x , за которое степень превращения исходного вещества достигает значения x , не зависит от начальной концентрации.

46. В реакции первого порядка время полураспада вещества А равно 10 годам. В реакционный сосуд ввели некоторое количество вещества. Измерения его концентрации показали, что за время от 30 до 35 мин после начала опыта распалось $2,0 \cdot 10^{10}$ частиц. Сколько частиц было в сосуде в начале опыта?

О т в е т. $N_0 = 3,0 \cdot 10^{16}$.

47. В реакции



при равных начальных концентрациях веществ А и В через 1 ч прореагировало 75 % вещества А. Сколько процентов вещества А останется через 2 ч, если реакция имеет:

- а) первый порядок по А и нулевой порядок по В;
- б) первый порядок по А и первый порядок по В;
- в) нулевой порядок по А и нулевой порядок по В?

О т в е т ы. а) 6,25 %; б) 14,3 %; в) 0.

48. Константа скорости реакции первого порядка



при 25 °С равна $3,38 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Чему равен период полупревращения N_2O_5 ? Рассчитайте давление в системе через 60 мин, если начальное давление было равно 500 Торр. Через какое время давление будет в 1,5 раза больше первоначального?

О т в е т ы. $\tau_{1/2} = 5,70 \text{ ч}$. $P = 586 \text{ Торр}$. $t = 3,33 \text{ ч}$.

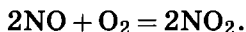
49. Газовая реакция $2A \rightarrow B$ имеет второй порядок по А и протекает при постоянных объёме и температуре с периодом полураспада 1 ч. Если начальное давление вещества А равно 1 бар, то каковы будут парциальные давления веществ А и В и общее давление:

- а) через 3 ч; б) после окончания реакции?

О т в е т ы. а) $P_A = 0,25 \text{ бар}$, $P_B = 0,375 \text{ бар}$, $P_{\text{общ}} = 0,625 \text{ бар}$;

б) $P_A = 0$, $P_B = 0,5 \text{ бар}$, $P_{\text{общ}} = 0,5 \text{ бар}$.

50. В системе при температуре 123 °С протекает тримолекулярная реакция



Общее начальное давление стехиометрической смеси равно 26,7 кПа. При этих условиях 90 % NO прореагировало за 10 мин. Вычислите константу скорости разложения NO (в $\text{Па}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$) и определите, каким должно быть общее дав-

ление стехиометрической смеси, чтобы реакция завершилась на 90 % за 5 мин.

Ответы. $k = 5,21 \cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; $P = 37,8 \text{ кПа}$.

Указание: $-\frac{dP_{\text{NO}}}{dt} = kP_{\text{NO}}^2 P_{\text{O}_2} = \frac{1}{2} kP_{\text{NO}}^3$.

51. В газофазной реакции $A + B \rightarrow D$ скорость измерялась при различных парциальных давлениях реагентов (при температуре 300 К). Получены следующие данные.

P_A , Торр	P_B , Торр	r , моль/(л·с)
4,0	15,0	$2,59 \cdot 10^{-7}$
9,0	12,0	$1,05 \cdot 10^{-6}$
13,0	9,0	$1,64 \cdot 10^{-6}$

Определите порядки реакции по веществам А и В.

Ответ. 2-й — по А; 1-й — по В.

52. В некоторой реакции при изменении начальной концентрации от 0,502 до 1,007 моль/л период полураспада уменьшился с 51 до 26 с. Определите порядок реакции.

Ответ. 2-й порядок.

53. Реакция имеет целый порядок. Отношение времён превращения составляет $\frac{\tau_{1/2}}{\tau_{1/3}} = 2$. Определите порядок реакции.

Ответ. 2-й порядок.

54. В некоторой реакции целого порядка $nA \rightarrow B$ концентрация исходного вещества 0,5 моль/л была достигнута за 2 мин при начальной концентрации 1 моль/л и за 3 мин при начальной концентрации 2 моль/л. Установите порядок реакции.

Ответ. 2-й порядок.

55. В реакции разложения 30 % вещества распалось за 8,5 мин при начальной концентрации 0,1 моль/л. За какое время распадётся 90 % от начального количества вещества, если реакция имеет: а) нулевой порядок; б) первый порядок; в) второй порядок; г) полуторный порядок по этому веществу?

Ответ. а) 25,5 мин; б) 54,9 мин;

в) 178,5 мин; г) 94,1 мин.

56. Кинетическая кривая в реакции $nA \rightarrow P$ спрямляется в координатах $1/\sqrt{c} - t$. Какой порядок имеет реакция?

О т в е т. Полуторный порядок.

57. В течение всей реакции скорость разложения вещества составляет 5 % в минуту. Чему равен порядок реакции и какова константа скорости?

О т в е т. 1-й порядок, $0,0513 \text{ мин}^{-1}$.

58. Вещество X разлагается с периодом полупревращения 20 мин. Через 40 мин концентрация вещества X уменьшилась в 3,343 раза. Определите порядок реакции.

О т в е т. Полуторный порядок.

59. В реакцию вводят равные количества иода и соли $C_6H_5C \equiv CCOONa$. За ходом реакции следят по убыванию иода, оттитровывая его периодически раствором тиосульфата. Для определения порядка реакции проведено два опыта.

Опыт 1:	Время, ч	Объём раствора $Na_2S_2O_3$, см ³
	0	24,96
	29,0	8,32

Опыт 2:	Время, ч	Объём раствора $Na_2S_2O_3$, см ³
	0	21,0
	34,5	7,00

Определите порядок реакции. Через какое время в первом опыте на титрование будет израсходовано $2,77 \text{ см}^3$ раствора?

О т в е т. 2-й порядок; 116 ч.

60. Для определения механизма реакции хлорирования хлороформа измеряли начальную скорость реакции r_0 при различных начальных давлениях реагентов. Все измерения проводились в сосуде объёмом 0,57 л при температуре 240°C .

$P_0(\text{CHCl}_3)$, атм	0,90	1,31	1,45	1,51	1,93
$P_0(\text{Cl}_2)$, атм	1,02	0,89	1,25	1,77	1,47
r_0 , атм/мин	0,031	0,042	0,055	0,069	0,080

Определите порядки по реагентам и рассчитайте константу скорости реакции (через давление в атмосферах и время в минутах).

О т в е т ы. 1-й порядок по CHCl_3 ; $\frac{1}{2}$ -й порядок по Cl_2 ;

$$k = 0,034 \text{ атм}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

61 (ВсОШ, 2014, региональный этап). Неизвестное вещество **X** массой 16,80 г внесли в вакуумированный реакционный сосуд объёмом 10,0 л, добавили катализатор разложения (металлическую медь) и нагрели сосуд до 230°C . За ходом реакции, протекающей при постоянной температуре, следили по зависимости общего давления в сосуде и количества поглощённой теплоты от времени. Экспериментальные данные представлены в таблице.

t , мин	0	10	20
$P_{\text{общ}}$, кПа	117,1	160,4	187,7
Q , кДж	0	−4,14	−6,76

Через 30 мин сосуд охладили до 0°C , давление в нём составило 47,7 кПа, а масса жидкости на дне сосуда — 16,38 г. Эта жидкость способна обесцвечивать бромную воду.

1. Установите формулу вещества **X** и напишите уравнение реакции, происходящей в сосуде.

2. Найдите состав полученной жидкости (в мольных %).

3. Определите кинетический порядок реакции разложения вещества **X** и найдите период полураспада.

4. Рассчитайте теплоту реакции разложения (в кДж/моль).

У к а з а н и е: в газовых реакциях целого порядка количество исходного вещества зависит от времени следующим образом:

$$0\text{-й порядок: } \nu(t) = \nu_0 - kt;$$

$$1\text{-й порядок: } \ln \nu(t) = \ln \nu_0 - kt;$$

$$2\text{-й порядок: } \frac{1}{\nu(t)} = \frac{1}{\nu_0} + kt.$$

О т в е т ы. 1. $\text{X} - \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

2. 25 % $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, 75 % $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$.

3. 1-й порядок; $t_{1/2} = 15$ мин. 4. $-39,9$ кДж/моль.

62 (ВсОШ, 2019, региональный этап). Порядки реакций. Вещества А, В, С, D, Е вступают в реакции разложения, одни в растворе, другие — в газовой фазе. Для первых начальная концентрация равна 0,20 моль/л, для вторых известно начальное давление — 30 кПа. При этих условиях период полураспада каждого вещества равен 2,5 мин.

Все реакции имеют целый или полуцелый кинетический порядок по реагенту. Определите порядок для каждой реакции, если известно следующее.

1. Через 2,5 мин после начала реакции скорость реакции разложения вещества А оказалась в 2,83 раза меньше, чем в начале реакции.

2. Вещество В разлагается по уравнению



при постоянном объёме. Через 5,0 мин общее давление стало равно 50 кПа.

3. При начальной концентрации 0,10 моль/л период полураспада вещества С составил 5,0 мин.

4. Вещество D практически закончилось через 5,0 мин.

5. Числа, выражающие давление вещества Е (в кПа) через 5, 10, 15 мин после начала реакции, образуют геометрическую прогрессию.

О т в е т.

Вещество	А	В	С	D	Е
Порядок реакции разложения	1,5	2	2	0	1

Уровень 3

63. В растворе с неизвестной концентрацией реагирующего вещества начальная скорость равна $2,50 \cdot 10^{-4}$ М/с. Скорость реакции уменьшилась в 2 раза за 800 с и в 4 раза по сравнению с первоначальной — за 1930 с. Определите порядок реакции, найдите начальную концентрацию и константу скорости.

О т в е т ы. 2-й порядок; $C_0 = 0,483$ М, $k = 1,07 \cdot 10^{-3} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$.

64. Кинетика взаимодействия веществ А и В изучалась при двух начальных концентрациях вещества А. При начальной концентрации 2 моль/л и стехиометрическом соотношении реагентов время полупревращения вещества А составляет

10^4 с, а при большом избытке реагента В — 240 с. Для начальной концентрации вещества А 6 моль/л времена полупревращения равны 1100 с и 80 с соответственно (избыток вещества В такой же, как и в первом случае).

1. Вычислите порядки реакции по реагентам.

2. Предложите схему реакции, согласующуюся с этими результатами.

3. Рассчитайте для этой схемы константу скорости.

4. Вычислите, какой брался избыток реагента В.

Отв еты. 1. $n_A = 2$, $n_B = 1$. 2. $2A + B \rightarrow$ продукты.

$$3. k = \frac{3}{2\tau_{1/2}[A]_0^2} = 3,8 \cdot 10^{-5} \text{ л}^2/(\text{моль} \cdot \text{с}).$$

$$4. [B]_0 = 27,4 \text{ моль/л.}$$

65 (МХО, 1983, Румыния). При изучении кинетики гидролиза хлорпроизводных были получены следующие результаты.

а) Определённый объём раствора средней калиевой соли хлорантарной кислоты смешали с равным объёмом щёлочи. Начальная концентрация каждого раствора равна 0,2 моль/л. За ходом реакции гидролиза, протекающей при 25°C , следили по зависимости концентрации щёлочи от времени. Результаты измерений приведены в таблице.

t , мин	10	20	30	45	60	80	100
$c(\text{KOH})$, М	0,085	0,074	0,065	0,056	0,049	0,042	0,036

Эксперимент с этими же растворами повторили при 35°C . Концентрация щёлочи уменьшилась в 2 раза через 21 мин.

б) При гидролизе 3-хлор-3-метилгексана гидроксидом калия концентрация щёлочи уменьшается вдвое через 32 мин при 25°C и через 11 мин при 35°C . Эти времена не зависят от начальной концентрации.

в) При щелочном гидролизе 3-хлор-2,4-диметил-3-изопропилпентана механизм реакции такой же, как в п. б), однако скорость реакции в 100 раз выше при тех же условиях.

1. Определите порядок реакции в п. а), б), в).

2. Рассчитайте константу скорости реакции из п. а) при 25°C .

3. Найдите энергии активации для реакций из п. а) и б).

4. Почему скорость реакции в п. в) намного выше, чем реакции в п. б)?

Ответы. 1. 2-й, 1-й, 1-й. 2. $0,176 \text{ М}^{-1} \text{ мин}^{-1}$.

3. 76 кДж/моль , $81,5 \text{ кДж/моль}$.

66 (ВсОШ, 2018). Реакция необычного порядка. Газообразное вещество **X** поместили в вакуумированный сосуд при 25°C и нагрели до 500°C . За ходом реакции, протекающей при постоянной температуре, следили, измеряя общее давление. Когда степень превращения достигла $51,7\%$, газ в сосуде сравнялся по плотности с воздухом (при этих же условиях). Зависимость скорости реакции от времени имеет вид

$$\frac{1}{r} = 0,40 \cdot (1,25 \cdot t + 3,3)^3,$$

где r выражено в бар/ч, а время — в часах. При добавлении паров иода скорость реакции увеличивается в $10\,000$ раз, а энергия активации уменьшается на 55 кДж/моль .

1. Определите вещество **X** (ответ подтвердите расчётом). Что с ним происходит при нагревании — ассоциация, разложение или изомеризация? Напишите уравнение реакции, если известно, что продукт(ы) реакции легче воздуха.

2. Предложите двухстадийный механизм, объясняющий каталитическое действие иода.

3. Определите порядок реакции, найдите константу скорости, начальное и конечное давление в сосуде, а также время, за которое в реакцию вступит половина исходного вещества.

4. Во сколько раз отличаются предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса для каталитической и некаталитической реакции?

5. Вещество **X** иногда можно обнаружить в организме человека. Откуда оно берётся и во что превращается?

Дополнительная информация. Зависимость давления реагента P от времени:

$$kt = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{P^{n-1}} - \frac{1}{P_0^{n-1}} \right)$$

для реакции n -го порядка ($n \neq 1$).

Уравнение Аррениуса:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right).$$

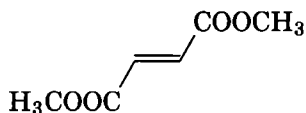
Отв еты. 1. X — ацетальдегид. Происходит разложение:
 $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CO} + \text{CH}_4$.

3. $n = 1,5$; $k = 2,5 \text{ бар}^{-1/2} \cdot \text{ч}^{-1}$; $P_0 = 0,092 \text{ бар}$;

$P_\infty = 0,184 \text{ бар}$; $t_{1/2} = 1,1 \text{ ч}$.

4. $A_{\text{кат}}/A_{\text{некат}} = 1,9$.

67 (ВсОШ, 2019). Закон действующих масс для простой и сложной реакций. При комнатной температуре циклопентадиен (обозначим А) необратимо реагирует с диметилфумаратом (В) в этилацетате.



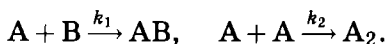
В

Кинетика реакции изучалась хроматографически при равных начальных концентрациях реагентов. В таблице приведена зависимость концентрации продукта АВ от времени.

t , мин	0	20	40	∞
$c(\text{AB})$, М	0	0,111	0,171	0,370

1. Определите общий порядок реакции и константу скорости k_1 . Известно, что порядок может быть целым или полуцелым.

При более высокой температуре наряду с присоединением параллельно происходит димеризация диена с константой скорости k_2 ,



Димеризация имеет тот же общий порядок, что и реакция присоединения. В таблице приведены значения суммарной скорости расходования этого реагента в двух реакциях в разные моменты времени.

t , мин	Суммарная скорость расходования А, r_A , М/мин	$c(\text{A})$	$c(\text{B})$	$c(\text{AB})$	$c(\text{A}_2)$
0	0,263	0,370	0,370	0	0
3	0,0296	0,102	0,267		

2. Заполните пустые места в таблице и найдите значения констант скорости k_1 и k_2 .

3. Суммарную скорость расходования диена можно выразить с помощью эмпирического закона действующих масс:

$$r_A = k_{\text{экс}}(c(A))^x.$$

Используя данные таблицы, определите эмпирический порядок x по диену А в первые 3 мин реакции. Если не сможете рассчитать порядок, предскажите его возможные границы.

Димеризация диена может приводить к двум стереоизомерам — *экзо*- и *эндо*-. При комнатной температуре образуется только *эндо*-изомер, а при 200 °С образуется смесь продуктов в соотношении *эндо* : *экзо* = 1 : 3.

4. В каком из двух направлений реакции выше энергия активации? Какой из изомеров имеет меньшую стандартную энергию Гиббса и на сколько?

О т в е т ы. 1. 2-й порядок; $k_1 = 0,0580 \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

2. $k_1 = 0,571 \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, $k_2 = 0,675 \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

3. $x = 1,70$. 4. В первом. Эндо, на 4,3 кДж/моль.

§ 2. Зависимость скорости реакции от температуры

Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры, так как при нагревании возрастает энергия сталкивающихся частиц и повышается вероятность того, что при столкновении произойдёт химическое превращение. Для количественного описания температурных эффектов в химической кинетике используют два основных соотношения — правило Вант-Гоффа и уравнение Аррениуса.

Правило Вант-Гоффа заключается в том, что при нагревании на 10 °С скорость большинства химических реакций увеличивается в 2–4 раза:

$$\frac{r(T_2)}{r(T_1)} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}},$$

где γ — температурный коэффициент скорости ($\gamma = 2 \div 4$). Это означает, что скорость реакции зависит от температуры следующим образом:

$$r(T) = \text{const} \cdot \gamma^{T/10}.$$

Правило Вант-Гоффа эмпирическое, оно было установлено опытным путём для реакций в растворах. Например, при увеличении температуры от 30 до 40 °С скорость реакции между этиловым спиртом C_2H_5OH и уксусным ангидридом $(CH_3CO)_2O$ в четырёххлористом углероде увеличивается в 2,0 раза, а скорость гидролиза сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ в присутствии кислоты — в 3,9 раза. К большинству реакций в газовой фазе правило Вант-Гоффа неприменимо (см. пример 2).

Пример 1 (МГУ, 1999). При 300 К элементарная реакция $2A + B \rightarrow D$ протекает в газовой фазе со скоростью r_0 . Давление в системе увеличили в 3 раза. Как необходимо изменить температуру реакционной смеси, чтобы скорость реакции осталась равной r_0 (температурный коэффициент реакции составит $\gamma = 2,5$)?

Решение. По закону действующих масс скорость элементарной реакции $2A + B \rightarrow D$ пропорциональна произведению трёх концентраций:

$$r = k \cdot c(A)^2 \cdot c(B).$$

При увеличении давления в 3 раза каждая из концентраций также увеличится в 3 раза, а скорость реакции увеличится в $3^3 = 27$ раз. Для того чтобы вернуть скорость к прежнему значению, надо уменьшить температуру.

По правилу Вант-Гоффа $27 = 2,5^{\Delta T/10}$, откуда получаем

$$\Delta T = 10 \cdot \frac{\lg(27)}{\lg(2,5)} = 36 \text{ К.} \quad \square$$

Отв е т. Температуру надо уменьшить на 36 К.

Гораздо более точным является *уравнение Аррениуса* ^{*)}, описывающее температурную зависимость константы скорости:

$$k(T) = A \exp \left\{ -\frac{E_A}{RT} \right\},$$

где R — универсальная газовая постоянная. Это уравнение содержит два параметра, характеризующие химическую реакцию: A — предэкспоненциальный множитель (в англоязычной литературе его иногда называют частотным фактором —

^{*)} Это уравнение первым вывел Я. Вант-Гофф, а С. Аррениус впоследствии объяснил физический смысл параметра E_A

frequency factor), который не зависит от температуры, а определяется только видом реакции; E_A — энергия активации, которую можно рассматривать как некоторую пороговую энергию, характеризующую высоту энергетического барьера на пути реакции (рис. 3.1). Энергия активации также не зависит от температуры. Для большинства реакций в растворе энергия активации составляет 50–100 кДж/моль, реакции между валентнонасыщенными молекулами в газовой фазе характеризуются энергиями активации 100–200 кДж/моль.

Экспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса можно интерпретировать как долю молекул, энергия которых превышает E_A при температуре T :

$$\frac{N(E \geq E_A)}{N_{\text{общ}}} = \exp \left\{ -\frac{E_A}{RT} \right\}.$$

Энергию активации можно определить, измерив константу скорости при двух температурах. Для этого уравнение Аррениуса записывают в логарифмической форме

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT}$$

и применяют при двух разных температурах T_1 и T_2 , что даёт равенство

$$E_A = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}.$$

Реакции, у которых предэкспоненциальный множитель A зависит от температуры, характеризуют с помощью опытной энергии активации, определяемой через дифференциальную форму уравнения Аррениуса:

$$E_{\text{эфф}} = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}.$$

Если $A = \text{const}$, то опытная энергия активации совпадает с обычной: $E_{\text{эфф}} = E_A$.

Пример 2. Пользуясь уравнением Аррениуса, оцените, при каких температурах и энергиях активации справедливо правило Вант-Гоффа.

Решение. Представим правило Вант-Гоффа как степенную зависимость константы скорости:

$$k(T) = \text{const} \cdot \gamma^{T/10}.$$

Сравним это выражение с уравнением Аррениуса:

$$\text{const} \cdot \gamma^{T/10} = A \exp \left\{ -\frac{E_A}{RT} \right\}.$$

Возьмём натуральный логарифм обеих частей этого приближённого равенства:

$$\ln \text{const} + \frac{T}{10} \ln \gamma = \ln A - \frac{E_A}{RT}.$$

Продифференцировав полученное соотношение по температуре, найдём искомую связь между энергией активации и температурой:

$$E_A = \frac{RT^2}{10} \ln \gamma.$$

Если учесть, что γ принимает значения в интервале $2 < \gamma < 4$, а $R \ln 2 \approx 5$ Дж/(моль · К), то соответствующий диапазон изменения энергий активации равен

$$\frac{T^2}{2} < E_A < T^2,$$

где E_A выражено в Дж/моль. При комнатной температуре получаем

$$45 < E_A < 90 \text{ кДж/моль},$$

что соответствует реакциям в растворах. □

Пример 3. Определите энергию активации реакции в растворе, если средний температурный коэффициент скорости в диапазоне от 10 до 50 °С равен 2,5.

Решение. В диапазоне от 283 до 323 К скорость реакции увеличивается в $2,5^{(323-283)/10} = 39,1$ раз. В растворе концентрации при нагревании остаются неизменными, поэтому увеличение скорости реакции связано только с ростом константы скорости: $\frac{k_2}{k_1} = 39,1$. Подставляя это отношение в формулу для расчёта энергии активации по температурной зависимости константы скорости, находим

$$\begin{aligned} E_A &= \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,314 \cdot 283 \cdot 323}{323 - 283} \ln(39,1) = \\ &= 69\,700 \text{ Дж/моль} = 69,7 \text{ кДж/моль}. \end{aligned}$$

Интересно, что если брать не весь диапазон температур, а только его часть, например 10 градусов, то получится немного

другое значение. Примем $\gamma = 2,5$ в интервале от 10 до 20 °С, тогда

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,314 \cdot 283 \cdot 293}{293 - 283} \ln(2,5) = 63\,200 \text{ Дж/моль} = 63,2 \text{ кДж/моль}.$$

Если взять $\gamma = 2,5$ в конце температурного интервала, от 40 до 50 °С, то

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,314 \cdot 283 \cdot 293}{293 - 283} \ln(2,5) = 77\,000 \text{ Дж/моль} = 77,0 \text{ кДж/моль}.$$

Такое различие в результатах связано с тем, что на самом деле температурный коэффициент скорости, в отличие от энергии активации, не остаётся постоянным — он немного меняется с ростом температуры. Именно поэтому в условии дано среднее значение температурного коэффициента во всём интервале от 10 до 50 °С. \square

О т в е т. 69,7 кДж/моль.

Пример 4. Для реакции термического разложения N_2O_5 параметры уравнения Аррениуса составляют

$$E_A = 103,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}, \quad A = 4,6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}.$$

Рассчитайте:

- период полупревращения реагента при -10°C ;
- время, необходимое для завершения реакции на 90 % при 50°C .

Решение. Рассчитаем константы скорости:

$$k_{263} = 4,6 \cdot 10^{13} \cdot \exp \left\{ -\frac{103\,500}{8,314 \cdot 263} \right\} = 1,28 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1},$$

$$k_{323} = 4,6 \cdot 10^{13} \cdot \exp \left\{ -\frac{103\,500}{8,314 \cdot 323} \right\} = 8,40 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}.$$

Период полупревращения при температуре -10°C равен

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{1,28 \cdot 10^{-7}} = 5,42 \cdot 10^6 \text{ с} = 62,7 \text{ сут}.$$

Время 90 %-го завершения реакции при температуре 50°C находится из условия

$$e^{-kt} = 0,1,$$

откуда следует, что

$$t = -\frac{\ln 0,1}{8,40 \cdot 10^{-4}} = 2740 \text{ с} = 45,7 \text{ мин.} \quad \square$$

Ответы. а) 62,7 сут; б) 45,7 мин.

Пример 5. Используя дифференциальную форму уравнения Аррениуса, выведите связь между энергиями активации прямой и обратной реакций в предположении, что прямая и обратная реакции элементарные.

Решение. Для обратимой реакции $A \rightleftharpoons B$ константа равновесия равна отношению констант скорости прямой и обратной реакций:

$$K = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{обр}}}.$$

Возьмём логарифм этого равенства:

$$\ln K = \ln k_{\text{пр}} - \ln k_{\text{обр}},$$

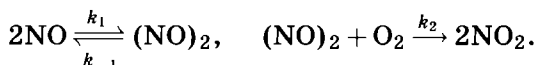
продифференцируем его по температуре и умножим на RT^2 :

$$RT^2 \frac{d \ln K}{dT} = RT^2 \frac{d \ln k_{\text{пр}}}{dT} - RT^2 \frac{d \ln k_{\text{обр}}}{dT}.$$

Левая часть представляет собой тепловой эффект (энтальпию) прямой реакции (см. уравнение изобары Вант-Гоффа, гл. 3, § 4), а правая — разность энергий активации прямой и обратной реакций:

$$\Delta H_{\text{пр}} = E_{\text{пр}} - E_{\text{обр}}. \quad \square$$

Пример 6 (ВсОШ, 2003). Необычная температурная зависимость скорости реакции. Скорость большинства реакций увеличивается с ростом температуры. Одно из немногих исключений — реакция окисления оксида азота (II) кислородом. Для объяснения необычной температурной зависимости скорости этой реакции был предложен двухстадийный механизм:



Равновесие в первой реакции устанавливается быстро. Вторая стадия медленная, она определяет скорость реакции в целом.

1. а) Напишите суммарное уравнение окисления NO по данному механизму.

б) Используя закон действующих масс, выведите выражение для скорости образования NO_2 . Определите общий порядок реакции.

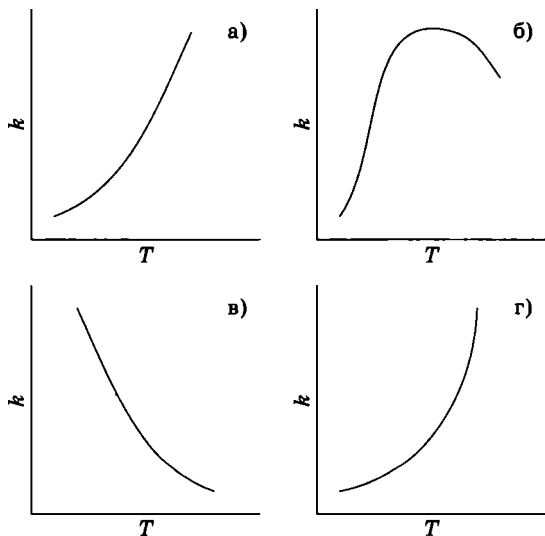
в) Выразите наблюдаемую константу скорости реакции через константы скорости отдельных стадий (k_1 , k_{-1} , k_2).

г) Какой химический смысл имеет отношение k_1/k_{-1} ?

2. а) Выразите энергию активации и предэкспоненциальный множитель суммарной реакции через соответствующие параметры отдельных стадий.

б) Объясните, почему константа скорости окисления NO кислородом уменьшается с ростом температуры.

3. На рисунках а)–г) приведены четыре зависимости $k(T)$, из которых одна обычная, а остальные аномальные.



Укажите, какой из рисунков описывает типичные реакции, а какой — реакцию $\text{NO} + \text{O}_2$. Каким типам реакций могут соответствовать два остальных рисунка?

Решение. 1. а) Суммарное уравнение реакции имеет вид

$$2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2.$$

б) Скорость этой реакции определяется скоростью самой медленной — второй — стадии:

$$r = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2[(\text{NO})_2] \cdot [\text{O}_2].$$

Концентрацию промежуточного димера $(\text{NO})_2$ можно найти из условия равновесия на первой стадии. Скорости прямой и обратной реакций на этой стадии равны:

$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[(\text{NO})_2],$$

откуда получаем

$$[(\text{NO})_2] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{NO}]^2.$$

Подставляя эту концентрацию в выражение для скорости реакции, находим окончательное выражение:

$$r = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2].$$

В это выражение входит произведение трёх концентраций, поэтому данная реакция третьего порядка.

в) Наблюдаемая константа скорости имеет вид

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}.$$

г) Отношение $\frac{k_1}{k_{-1}}$ — это константа равновесия $2\text{NO} \rightleftharpoons (\text{NO})_2$.

2. а) Применим уравнение Аррениуса в логарифмическом виде

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

к эффективной константе скорости:

$$\begin{aligned} \ln k &= \ln A - \frac{E}{RT} = \ln k_1 + \ln k_2 - \ln k_{-1} = \\ &= \left(\ln A_1 - \frac{E_1}{RT} \right) + \left(\ln A_2 - \frac{E_2}{RT} \right) - \left(\ln A_{-1} - \frac{E_{-1}}{RT} \right). \end{aligned}$$

Это тождество справедливо при любой температуре, поэтому равны друг другу зависящие и не зависящие от температуры слагаемые:

$$\ln A = \ln A_1 + \ln A_2 - \ln A_{-1}, \quad \text{или} \quad A = \frac{A_1 A_2}{A_{-1}},$$

$$E = E_1 + E_2 - E_{-1}.$$

б) Первая реакция (с константой скорости k_1) представляет собой рекомбинацию свободных радикалов NO, поэтому соответствующая энергия активации очень мала: $E_1 \sim 0$. Общая константа скорости убывает с ростом температуры, поэтому общая энергия активации отрицательна: $E < 0$. Это возможно

в том случае, когда $E_{-1} > E_2$, т.е. энергия активации распада димера превышает энергию активации окисления димера кислородом.

3. В обычных реакциях константа скорости монотонно возрастает с ростом температуры (рис. а). Аномальные зависимости $k(T)$ свидетельствуют о сложном многостадийном механизме реакции. В реакции $\text{NO} + \text{O}_2$ (две стадии) константа скорости монотонно убывает (рис. в), так как общая энергия активации отрицательна. Максимум в зависимости $k(T)$ (рис. б) может наблюдаться в ферментативных реакциях, когда слишком большое увеличение температуры приведёт к денатурации фермента и, как следствие, к уменьшению скорости реакции. Наконец, взрывное увеличение константы скорости при достижении определённой температуры (рис. г) характерно для разветвлённых цепных реакций, например, $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. □

Пример 7. Корреляционные соотношения — связь между кинетикой и термодинамикой. Химическая термодинамика описывает равновесные свойства веществ, а химическая кинетика — способность веществ к изменению. В некоторых случаях можно установить связь между этими принципиально различными подходами. Так, для радикальных реакций в газовой фазе или реакций ароматического замещения в мета- и пара-положения экспериментально обнаружена линейная зависимость между энергией активации E , которая определяет скорость реакции, и тепловым эффектом Q , который связан с константой равновесия: $E = \alpha - \beta Q$.

В таблице приведены энергии связи и энергии активации для элементарных реакций газообразного натрия с хлорпроизводными метана.

$\text{R}-\text{Cl}$	Энергия связи $\text{R}-\text{Cl}$, кДж/моль	Энергия активации, кДж/моль
CH_3Cl	349	?
CH_2Cl_2	330	21
CHCl_3	309	9
CCl_4	287	?
NaCl	411	—

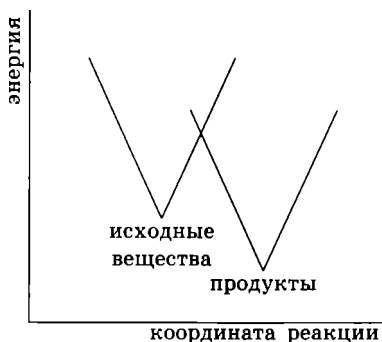
1. Напишите уравнение элементарной реакции



2. На основании данных таблицы найдите параметры α и β линейной зависимости между энергией активации и тепловым эффектом для этих реакций (считайте, что $Q > 0$ соответствует экзотермической реакции).

3. Определите неизвестные энергии активации, обозначенные в таблице знаками вопроса.

4. Для теоретического объяснения наблюдаемой линейной зависимости между E и Q используют простую модель, в которой химическую реакцию рассматривают как движение системы по координате реакции, причём зависимость энергии исходных веществ и продуктов реакции от этой координаты линейная.



а) На данном графике покажите значения энергии активации и теплового эффекта.

б) Используя геометрические или алгебраические соображения, докажите соотношение $E = \alpha - \beta Q$.

в) Найдите связь между параметром β и наклонами прямых, описывающих зависимость энергии от координаты реакции.

Решение. 1. $\text{RCl} + \text{Na} = \text{R} + \text{NaCl}$.

2. В данной реакции разрывается связь $\text{R}-\text{Cl}$ и образуется связь $\text{Na}-\text{Cl}$. Согласно одному из следствий из закона Гесса тепловой эффект реакции равен сумме энергий образующих-

ся связей за вычетом суммы энергий разрываемых связей ($R-Cl$):

$$Q = E_{св}(Na-Cl) - E_{св}(R-Cl) = 411 - E_{св}(R-Cl).$$

Из данных для CH_2Cl_2 и $CHCl_3$ получаем систему уравнений

$$21 = \alpha - \beta(411 - 330), \quad 9 = \alpha - \beta(411 - 309),$$

$$\alpha = 67 \text{ кДж/моль}, \quad \beta = 0,57.$$

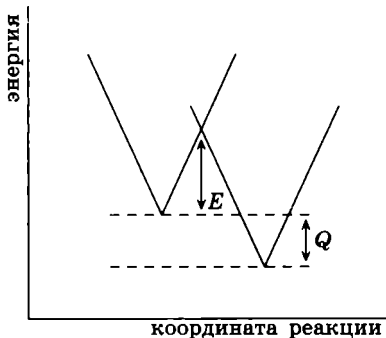
3. Имеем

$$CH_3Cl: E = 67 - 0,57 \cdot (411 - 349) = 32 \text{ кДж/моль};$$

$$CCl_4: E = 67 - 0,57 \cdot (411 - 287) = -4 = 0 \text{ кДж/моль}.$$

Последнее значение находится в пределах точности определения энергии активации.

4. а)



б)—в). *Алгебраический метод.* Пусть начало координат находится в состоянии равновесия (минимуме энергии) исходных веществ, тогда энергии исходных веществ и продуктов реакции описываются соответственно функциями $E_1(x) = a \cdot |x|$, $E_2(x) = b \cdot |x - R| - Q$. Энергия активации равна значению E_1 в точке пересечения графиков этих функций:

$$a \cdot y = b \cdot (R - y) - Q, \quad y = \frac{bR - Q}{a + b},$$

$$E = E_1(y) = \frac{abR}{a + b} - \frac{a}{a + b} \cdot Q, \quad \beta = \frac{a}{a + b}.$$

□

Ответы. 2. $\alpha = 67$ кДж/моль, $\beta = 0,57$.

3. $CH_3Cl: E = 32$ кДж/моль; $CCl_4: E = -4 = 0$ кДж/моль.

4. в) $\beta = \frac{a}{a+b}$, где a и b – параметры зависимости энергии от координаты для исходных веществ и продуктов соответственно.

Пример 8 (МХО, 2006, Корея). Химия в межзвёздном пространстве. Первые молекулы во Вселенной появились в межзвёздном пространстве. Один из возможных способов их образования – гетерогенные реакции на поверхности частиц космической пыли, которые иногда называют межзвёздными гранулами (МГ). Предположим, что атомы Н и С прореагировали на поверхности МГ с образованием СН. Продукт СН может или десорбироваться с поверхности, или мигрировать по ней, вступая в реакции с адсорбированными атомами водорода, образуя CH_2 , CH_3 и т. д.

Возможность миграции или десорбции определяется энергией молекулы. Константы скорости k этих конкурирующих процессов определяются уравнением Аррениуса

$$k = A \cdot \exp \left\{ -\frac{E}{RT} \right\},$$

где A – частотный фактор (одинаковый для миграции и десорбции), E – энергия активации соответствующего процесса.

1. Десорбция СН с поверхности МГ – реакция первого порядка. Рассчитайте среднее время удерживания СН на поверхности при температуре 20 К. Считайте, что $A = 1 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$, а энергия активации десорбции составляет $E_{\text{дес}} = 12 \text{ кДж/моль}$.

2. Предположим, что МГ – сферическая частица радиусом 0,1 мкм, а энергия активации миграции $E_{\text{миг}} = 6 \text{ кДж/моль}$. Каждый акт миграции переносит молекулу по поверхности на 0,3 нм. Рассчитайте минимальное время, которое понадобится молекуле СН, для того чтобы из заданного положения на поверхности МГ перебраться путём миграции по поверхности в прямо противоположное положение. Выберите один из вариантов а)–д) и приведите ваши вычисления:

- | | |
|---|--|
| а) $t \leq 1 \text{ сут};$ | г) $10^7 \text{ лет} \leq t \leq 10^{10} \text{ лет};$ |
| б) $10 \text{ сут} \leq t \leq 10^2 \text{ лет};$ | д) $t \geq 10^{11} \text{ лет}.$ |
| в) $10^3 \text{ лет} \leq t \leq 10^6 \text{ лет};$ | |

3. Рассмотрим реакцию между СО и H_2 с образованием H_2CO . Энергия активации этой реакции на поверхности катализатора равна 20 кДж/моль. При температуре 300 К скорость

образования формальдегида составляет 1 молекула/с на один активный центр. Рассчитайте скорость образования формальдегида на одном активном центре в год при 20 К.

4. Какие из приведённых ниже утверждений справедливы:

а) большинство молекул СН успевает десорбироваться с поверхности МГ, прежде чем мигрировать по поверхности;

б) МГ способствуют образованию более сложных молекул из простых в межзвёздном пространстве;

в) для того чтобы время реакции на поверхности МГ при 20 К было меньше возраста Вселенной (10^{10} лет), энергетический барьер реакции должен отсутствовать или быть небольшим?

Решение. 1. Реакция $\text{CH}_{(\text{пов})} \rightarrow \text{CH}_{(\text{газ})}$ имеет первый порядок по реагенту. Для подобных реакций среднее время жизни реагента обратно пропорционально константе скорости:

$$t_{\text{дес}} = \frac{1}{k_{\text{дес}}} = \frac{1}{A \exp\left\{\frac{-E_{\text{дес}}}{RT}\right\}} = \frac{1}{10^{12} \exp\left\{\frac{-12\,000}{8,314 \cdot 20}\right\}} = 2,2 \cdot 10^{19} \text{ с} = 700 \text{ млрд лет.}$$

Такое большое значение вызвано чрезвычайно низкой скоростью десорбции при температуре межзвёздного пространства 20 К.

2. Для того чтобы попасть в противоположную точку сферы, частица должна пройти по экватору половину длины окружности:

$$l = \pi r = 3,14 \cdot 0,1 = 0,314 \text{ мкм} = 314 \text{ нм,}$$

а для этого надо совершить $\frac{314}{0,3} = 1\,050$ скачков.

Среднее время между двумя скачками обратно пропорционально константе скорости миграции:

$$t_{\text{миг}} = \frac{1}{k_{\text{миг}}} = \frac{1}{A \exp\left\{\frac{-E_{\text{миг}}}{RT}\right\}} = \frac{1}{10^{12} \exp\left\{\frac{-6\,000}{8,314 \cdot 20}\right\}} = 4\,700 \text{ с.}$$

Сравните это время с временем адсорбции из п. 1. Уменьшение энергии активации всего на 6 кДж/моль увеличивает константу скорости и уменьшает время жизни на 15 порядков! Такой

эффект обеспечивается очень низкой температурой межзвёздного пространства.

Общее время, необходимое для миграции по поверхности, равно

$$t = 1\,050 \cdot 4\,700 = 4,9 \cdot 10^6 \text{ с} = 2 \text{ месяца.}$$

Правильный диапазон — б).

3. Применив уравнение Аррениуса при двух температурах, найдём, во сколько раз уменьшится константа скорости:

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp \left\{ \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right\} = \exp \left\{ \frac{20\,000}{8\,314} \left(\frac{1}{300} - \frac{1}{20} \right) \right\} = 1,8 \cdot 10^{-49}.$$

Скорость реакции при 20 К в расчёте на один активный центр в год составит

$$r = 1,8 \cdot 10^{-49} \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3\,600 = 5,7 \cdot 10^{-42} \text{ молекул/год.}$$

Этот результат показывает, что при температуре межзвёздного пространства реакции даже с небольшой энергией активации практически невозможны (для сравнения энергия активации для реакций в растворе обычно составляет от 50 до 100 кДж/моль).

4. Проанализируем предложенные утверждения.

а) В п. 1 мы нашли, что время жизни молекулы на поверхности превышает возраст Вселенной, поэтому десорбция молекулы гораздо менее вероятна, чем миграция по поверхности и реакции с другими частицами на поверхности. Утверждение ложное.

б) Столкновения частиц в межзвёздном пространстве маловероятны, поэтому реакции могут происходить только на поверхности. Утверждение справедливо.

в) Из результатов п. 1 и 3 следует, что реакции с энергетическим барьером больше 10 кДж/моль при температуре 20 К крайне маловероятны. Утверждение верное.

Правильные ответы — б), в). □

Ответы. 1. $2,2 \cdot 10^{19} \text{ с} = 700 \text{ млрд лет.}$

2. $5 \cdot 10^6 \text{ с} = 2 \text{ месяца (вариант б).}$

3. $5,7 \cdot 10^{-42} \text{ молекул/акт. ц./год.}$ 4. б), в).

Задачи для самостоятельного решения

Уровень 1

1. Исходя из энергетической диаграммы химической реакции



определите энтальпию прямой реакции и энергии активации прямой и обратной реакций.

Отв е т ы. $\Delta H_{\text{пр}} = -70$ кДж/моль, $E_{\text{пр}} = 50$ кДж/моль, $E_{\text{обр}} = 120$ кДж/моль.

2 (МГУ, 2008). При температуре 20°C первая реакция идёт в два раза медленнее, чем вторая. Найдите отношение скоростей этих реакций при температуре 40°C , если температурные коэффициенты первой и второй реакций составляют 3 и 2 соответственно.

Отв е т. 9/8.

3. Скорость реакции при 20 и 40°C равны соответственно $0,02$ моль/(л·мин) и $0,125$ моль/(л·мин). Определите скорость реакции при 10°C .

Отв е т. $0,008$ моль/(л·мин).

4. Время полупревращения вещества при 323 К равно 100 мин, а при 353 К — 15 мин. Определите температурный коэффициент скорости.

Отв е т. $\gamma = 1,9$.

5. Энергия активации реакции, приводящей к скисанию молока, равна 75 кДж/моль. При температуре 21 °С молоко скисает за 8 ч. Как долго можно хранить молоко в холодильнике при температуре 5 °С? Время скисания можно принять обратно пропорциональным константе скорости.

Отв е т. Не более 47 ч.

6. Энергия активации реакции равна 90 кДж/моль. Чему равен средний температурный коэффициент скорости реакции в интервале от 20 до 50 °С?

Отв е т. $\gamma = 3,1$.

7. В реакции, протекающей в растворе, энергия активации равна 60 кДж/моль. Рассчитайте средний температурный коэффициент скорости в интервале от 25 до 55 °С. Используя уравнение Аррениуса, найдите, во сколько раз увеличится константа скорости при нагревании от 55 до 85 °С.

Отв е т ы. 2,1. В 6,3 раза.

8. Некоторая реакция заканчивается за 1 ч 48 мин при температуре 15 °С и за 4 мин при температуре 45 °С. Используя правило Вант-Гоффа, рассчитайте, при какой температуре реакция закончится за 36 мин.

Отв е т. 35 °С.

9. При нагревании от 25 °С до 35 °С константа скорости реакции увеличилась в 3 раза. Чему равна энергия активации реакции?

Отв е т. 83,8 кДж/моль.

10. Экспериментальная зависимость константы скорости от температуры охарактеризована уравнением

$$\ln k(\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}) = 29,9 - 13\,500/T.$$

Чему равна опытная энергия активации (в кДж/моль)?

Отв е т. 112 кДж/моль.

11. Для элементарной реакции разложения



температурный коэффициент скорости составляет $\gamma = 2$. Давление в системе увеличили в 8 раз. На сколько градусов надо уменьшить температуру, чтобы скорость реакции не изменилась?

Отв е т. На 30 градусов.

12. Для элементарной реакции синтеза



температурный коэффициент скорости составляет $\gamma = 2,45$. Температуру в системе увеличили на 40°C . Во сколько раз надо уменьшить общее давление, чтобы скорость реакции не изменилась?

Отв е т. В 6 раз.

13 (МГУ, 1999). При 300 К элементарная реакция



протекает в газовой фазе со скоростью r_0 . Температуру реакционной смеси понизили до 273 К (температурный коэффициент реакции составляет $\gamma = 2,5$). Как необходимо изменить давление в системе, чтобы скорость реакции осталась равной r_0 ?

Отв е т. Давление надо увеличить в 2,3 раза.

14. Некоторая реакция в газовой фазе характеризуется энергией активации 150 кДж/моль. В каком диапазоне температур можно применять уравнение Вант-Гоффа?

Отв е т. От 390 К до 550 К.

15. Некоторая реакция в газовой фазе характеризуется энергией активации 80 кДж/моль. При какой температуре доля активных молекул превысит: а) 0,01 %; б) 1 %?

Отв е т. а) $T = 1045\text{ К}$; б) $T = 2090\text{ К}$.

16. Период полупревращения вещества в реакции первого порядка составляет 50 мин при температуре 180°C и 29 мин при 200°C . Какова энергия активации реакции?

Отв е т. 48,5 кДж/моль.

17. Энергия активации некоторой реакции, протекающей в космическом пространстве, составляет 3,1 кДж/моль. Во сколько раз константа скорости этой реакции выше в межзвёздной среде (средняя температура — 40 К), чем в межгалактическом пространстве (10 К)?

Отв е т. $1,4 \cdot 10^{12}$.

18. Константа скорости некоторой реакции, протекающей в межзвёздной среде (температура — 40 К), в 100 млрд раз выше, чем в межгалактическом пространстве (10 К). Найдите энергию активации этой реакции.

Отв е т. 2,8 кДж/моль.

19. Реакция $\text{CO} + \text{NO}$ в присутствии нанокластеров палладия протекает при 300 К, а в присутствии кристаллического палладия — с такой же скоростью при температуре 480 К. Используя уравнение Аррениуса, оцените, во сколько раз нанокластеры уменьшают энергию активации реакции по сравнению с кристаллами.

Ответ. В 1,6 раза.

20. При увеличении температуры в 1,5 раза константа скорости увеличилась в b раз. Во сколько раз увеличится константа скорости при дальнейшем повышении температуры ещё в 1,5 раза?

Ответ. $b^{2/3}$.

Уровень 2

21. В реакции 1-го порядка, протекающей с энергией активации 70 кДж/моль, период полупревращения реагента при 298 К равен 20 мин. При какой температуре он станет в 6 раз больше?

Ответ. 280 К.

22. Для необратимой реакции первого порядка $A \rightarrow P$ выберите любую степень превращения вещества A (обозначьте её переменной x или выберите число, какое хотите) и определите, как зависит время t_x , за которое будет достигнута эта степень превращения, от температуры. Предложите координаты, в которых эта зависимость будет линейной, и постройте соответствующий график. Чему равен тангенс угла наклона прямой?

Ответы. $\ln t_x - 1/T$. Тангенс угла равен E_a/R .

23. Реакция первого порядка имеет энергию активации 25 ккал/моль и предэкспоненциальный множитель $5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. При какой температуре время полупревращения для данной реакции составит: а) 1 мин; б) 30 сут?

Ответы. а) $T = 349 \text{ К}$; б) $T = 270 \text{ К}$.

24. Для реакции $2\text{N}_2\text{O} \rightarrow 2\text{N}_2 + \text{O}_2$ константа скорости при температуре 986 К равна 6,72 л/(моль · мин), а при температуре 1165 К — 977,0 л/(моль · мин). Найдите энергию активации этой реакции и константу скорости при температуре 1053,0 К.

Ответы. $E_A = 265,7 \text{ кДж/моль}$, $k = 52,8 \text{ л/(моль · мин)}$.

25. Раскручивание двойной спирали ДНК — реакция первого порядка с энергией активации 420 кДж/моль. При 37 °С константа скорости равна $4,90 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Рассчитайте период полупревращения ДНК при 37 и 40 °С.

Отв е т ы. $\tau_{1/2} = 23,6 \text{ ч}$; $\tau_{1/2} = 4,95 \text{ ч}$.

26. Константа скорости сложной реакции выражается через константы скорости элементарных стадий следующим образом: $k = \frac{k_1 k_2}{k_3}$. Выразите эффективную энергию активации через энергии активации отдельных стадий.

Отв е т. $E = E_1 + E_2 - E_3$.

27 (МГУ, 1998). Энергия активации некоторой реакции в два раза больше, чем энергия активации другой реакции. При нагревании от T_1 до T_2 константа скорости первой реакции увеличилась в a раз. Во сколько раз увеличилась константа скорости второй реакции при нагревании от T_1 до T_2 ?

Отв е т. В $a^{1/2}$ раз.

28. Для газофазной реакции $\text{HI} + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{I}_2$ энергия активации составляет 140 кДж/моль. Константа скорости при 227 °С равна $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$. Рассчитайте константу скорости при 310 °С. При какой температуре константа скорости будет равна $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$?

Отв е т ы. $k = 0,47 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$; $T = 481 \text{ К} = 208 \text{ °С}$.

29. В двух реакциях одинакового порядка разница энергий активации составляет

$$E_2 - E_1 = 40 \text{ кДж/моль.}$$

При температуре 293 К отношение констант скорости равно $k_1/k_2 = 2$. При какой температуре константы скорости сравняются?

Отв е т. 306 К.

30. Для реакции изомеризации изопропенилаллилового эфира энергия активации равна 123 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель составляет $5,4 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте:

а) температуру, при которой реагент будет расходоваться со скоростью 2 % в секунду;

б) время, необходимое для завершения реакции на 40 % при 150 °С.

Отв е т ы. а) $T = 479 \text{ К}$; б) $t = 24,5 \text{ мин}$.

31. Реакция первого порядка при температуре 25 °С завершается на 30 % за 30 мин. При какой температуре реакция завершится на 60 % за 40 мин, если энергия активации равна 30 кДж/моль?

Ответ. 42 °С.

Уровень 3

32. В реакции $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ известны константы скорости прямой и обратной реакций: $k_2 = 23,3$, $k_{-2} = 1,05 \cdot 10^3$ при температуре 500 °С и $k_2 = 9,05 \cdot 10^3$, $k_{-2} = 2,08 \cdot 10^5$ при температуре 700 °С (все константы выражены в $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$).

1. Рассчитайте энергии активации и предэкспоненциальные множители прямой и обратной реакций.

2. Рассчитайте константы равновесия при двух указанных температурах.

3. Определите ΔH и ΔS прямой реакции в предположении, что $\Delta C_p = 0$.

4. В реакционный сосуд ввели иодоводород при температуре 500 °С. Какая часть иодоводорода разложится?

Ответы.

- $E_{\text{пр}} = 186 \text{ кДж/моль}$, $A_{\text{пр}} = 9,21 \cdot 10^{13} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$;
 $E_{\text{обр}} = 165 \text{ кДж/моль}$, $A_{\text{обр}} = 1,57 \cdot 10^{14} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{с})$.
- $K_{773} = 2,22 \cdot 10^{-2}$; $K_{973} = 4,35 \cdot 10^{-2}$.
- $\Delta H_{\text{пр}} = 21,1 \text{ кДж/моль}$; $\Delta S_{\text{пр}} = -4,49 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.
- 23,0 %.

33 (ВсОШ, 2010). Химия в межзвёздном пространстве. Химия началась много миллиардов лет назад в межзвёздном пространстве, где образовались первые молекулы. К 2009 году в космосе обнаружено около 150 разных видов молекул, самая сложная из которых содержит 70 атомов.

1. Какая молекула самая распространённая в космосе? Объясните почему.

2. Одна из самых сложных межзвёздных молекул — HC_{11}N . Составьте её структурную формулу и предскажите геометрическую форму.

Для реакций в космическом пространстве характерны очень низкие температуры (10 К в межгалактической и 40 К в межзвёздной среде) и малые концентрации вещества, до

нескольких молекул в кубическом километре. При таких условиях столкновение частиц в объёме крайне маловероятно, поэтому реакции происходят только на поверхности частиц космической пыли.

3. Некоторая реакция характеризуется энергией активации 5 кДж/моль. Во сколько раз эта реакция протекает быстрее в межзвёздном, чем в межгалактическом пространстве?

4. Изомерные молекулы HCN и HNC присутствуют во многих звёздных скоплениях практически в равных количествах. Разница в стандартных энергиях Гиббса этих изомеров равна 65,5 кДж/моль. Какая из молекул более устойчива? Во сколько раз равновесное количество этого вещества больше, чем его изомера при 40 К?

5. Какой контроль — термодинамический или кинетический — характерен для космических реакций? Объясните почему.

6. При столкновении атомов водорода на поверхности частицы льда образуется молекула H_2 , а выделяющаяся энергия поглощается частицей. Столкновения происходят в среднем один раз в две недели, частица имеет кубическую форму с ребром 100 нм. На сколько градусов нагреется частица льда за 1000 лет? Другими процессами, кроме реакции и нагревания, можно пренебречь.

Справочные данные.

Энергия связи в молекуле H_2 : 436 кДж/моль;

теплоёмкость льда: 34,7 Дж/(моль · К);

плотность льда: 0,92 г/см³.

Отв е т ы. 1. H_2 . 2. Линейная молекула.

3. В $4,0 \cdot 10^{19}$ раз. 4. В $3,8 \cdot 10^{85}$ раз. 5. Кинетический.

6. На 11 градусов.

34 (ВсОШ, 2018, региональный этап). Бинарное вещество X, содержащее 74,07 % кислорода по массе, обладает многими необычными свойствами. В газовой фазе оно состоит из молекул, а в твёрдом виде — из ионов. Вещество X легко разлагается по реакции 1-го порядка, причём во всех реакциях разложения, как в газовой фазе, так и во многих органических растворителях, энергия активации практически одна и та же.

1. Установите формулу вещества **X**. Назовите хотя бы одно вещество, в котором массовая доля кислорода больше, чем в **X**. Ответ подтвердите расчётом.

2. Напишите структурные формулы молекулы **X** и ионов, из которых состоит твёрдое вещество **X**, учитывая, что во всех этих частицах один из элементов имеет валентность IV, а правило октета выполняется для всех атомов. Предскажите геометрическую форму каждого иона.

3. При полном разложении **X** в газовой фазе при постоянной температуре давление увеличивается в 2,5 раза. Напишите уравнение реакции.

4. В газовой фазе при температуре 318 К вещество **X** разлагается со скоростью 5 % в минуту, а при 328 К — со скоростью 15 % в минуту. Определите период полураспада вещества **X** при 318 К и рассчитайте энергию активации.

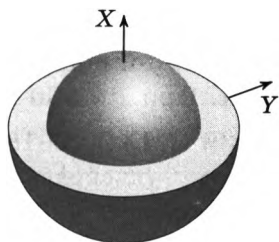
5. В хлороформе реакция разложения вещества **X** протекает немного быстрее, чем в газовой фазе: период полураспада при 318 К равен 10 мин. При какой температуре период полураспада будет в 2 раза больше?

Ответы. 4. 13,5 мин; 100 кДж/моль. 5. 312 К.

35 (ВсОШ, 2024, региональный этап). Рождение, жизнь и смерть квантовых точек. Квантовыми точками называют кристаллы полупроводников нанометрового размера, обладающие способностью к люминесценции. Многие светоизлучающие квантовые точки имеют двухслойную структуру — они состоят из ядра (бинарное вещество **X**) и оболочки (бинарное вещество **Y**).

Ядро **X** синтезировали, нагревая в октадецене-1 смесь, состоящую из миристата двухвалентного металла (соль тетрадекановой кислоты, 19,8 массовых % металла) и оксида неметалла (28,8 массовых % кислорода). Для стабилизации нанокристаллов в раствор добавляли олеиновую кислоту. Полученные квантовые точки осаждали ацетоном.

Для наращивания оболочки **Y** вокруг ядра квантовые точки **X** растворили в октадецене-1, добавили олеат того же ме-



талла, октантиол и нагревали при 300°C , в результате чего происходил медленный послойный рост оболочки вокруг ядра.

1. Установите формулы веществ X и Y, ответ подтвердите расчётом. Напишите уравнение реакции образования вещества Y.

2. Диаметр полученных квантовых точек составил 7,6 нм, а диаметр ядра — 2,7 нм. Оболочка состоит из слоёв вещества Y толщиной 0,35 нм. Определите число слоёв.

Поглощая синий свет, квантовые точки переходят в возбуждённое состояние и сами испускают свет, длина волны которого зависит от размера частицы. Однако, под действием света накачки, кислорода воздуха и паров воды квантовые точки постепенно разрушаются, поэтому интенсивность испускаемого ими света уменьшается со временем. В таблице приведены данные одного эксперимента о зависимости интенсивности излучения квантовых точек $I(t)$ от времени (I_0 — начальная интенсивность) при температуре 298 К.

$T = 298 \text{ K}$	
$t, \text{ мин}$	I/I_0
0	1
200	0,76
500	0,40

3. а) Считая, что интенсивность излучения пропорциональна концентрации квантовых точек, найдите порядок реакции их разложения. Подтвердите расчётом.

б) Найдите время, за которое интенсивность излучения уменьшится в 2 раза.

в) Через какое время свечение прекратится совсем?

4. Энергия активации реакции разложения квантовых точек равна 60 кДж/моль. Выберите любую (целочисленную) температуру в диапазоне от 310 до 350 К и при этой температуре найдите время, через которое интенсивность излучения квантовых точек снизится в 2 раза.

О т в е т ы. 1. X — CdSe, Y — CdS. 2. 7 слоёв.

3. а) 0-й порядок; б) 417 мин; в) 833 мин.

4. При $T = 330 \text{ K}$, $t = 39,8 \text{ мин}$.

36 (МХО, 2018, Прага). Эпимеризацию изолейцина по α -атому углерода при малых временах можно описать реакцией первого порядка:



Значения константы скорости для этой реакции при температурах 374 К и 421 К составляют

$$k_1(374 \text{ К}) = 9,02 \cdot 10^{-5} \text{ ч}^{-1}, \quad k_1(421 \text{ К}) = 1,18 \cdot 10^{-2} \text{ ч}^{-1}.$$

Определим величину диастереомерного избытка de следующим образом:

$$de = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \cdot 100 (\%).$$

1. L-изолейцин кипятили в течение 1943 ч при 374 К. Чему равен de для L-изолейцина:

а) до кипячения; б) после кипячения?

2. Сколько лет потребуется для превращения 10 % L-изолейцина в D-алло-изолейцин при 298 К?

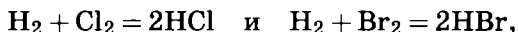
Ответы. 1. а) 100 %; б) 67,8, %. 2. 9120 лет.

§ 3. Сложные реакции

Большинство химических реакций состоят из нескольких стадий, т. е. являются сложными. В них протекают несколько элементарных реакций, каждая со своей скоростью. Во многих случаях эти скорости отличаются на несколько порядков — одни реакции идут слишком быстро, другие — намного медленнее; одни начинаются сразу, а другие включаются ближе к окончанию процесса. Часто встречается такая ситуация, что скорость всего процесса, даже весьма сложного, определяется скоростью только одной стадии — её называют *лимитирующей* (по-английски — *rate-determining step*).

В последовательных реакциях, протекающих друг за другом, лимитирующей является самая медленная стадия, а в параллельных, проходящих одновременно (т. е. конкурирующих), — самая быстрая.

По уравнению реакции обычно нельзя сказать, является реакция сложной или нет. Также уравнение реакции не содержит никаких намёков на то, из каких элементарных стадий состоит реакция, т. е. каков её механизм. Например, реакции



несмотря на внешнюю схожесть, заметно отличаются механизмами.

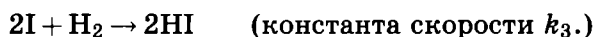
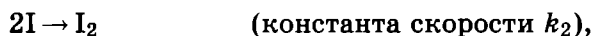
Выяснение механизмов химических реакций — основная задача химической кинетики, так называемая обратная задача. Обычно её решают следующим образом. Из эксперимента определяют зависимость скорости реакции от концентраций реагентов. После этого предлагают пробный механизм и для него теоретически находят зависимость скорости от концентрации (решают так называемую прямую задачу). Если теоретическая зависимость совпадает с экспериментальной, механизм выбран правильно, если нет — предлагают другой механизм.

При изучении кинетики сложных реакций, включающих несколько элементарных стадий, используют *принцип независимости химических реакций*.

Если в системе протекает несколько простых реакций, то каждая из них подчиняется закону действующих масс независимо от других реакций.

Значение константы скорости каждой элементарной реакции также не зависит от наличия других реакций.

Пример 1. Реакция $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ имеет следующий механизм:



Выразите скорости образования HI и расходования I_2 и H_2 через текущие концентрации веществ.

Решение. В системе протекают три элементарные реакции со скоростями

$$r_1 = k_1[\text{I}_2] \quad (\text{мономолекулярная реакция}),$$

$$r_2 = k_2[\text{I}]^2 \quad (\text{бимолекулярная реакция}),$$

$$r_3 = k_3[\text{I}]^2[\text{H}_2] \quad (\text{тримолекулярная реакция}).$$

Иодоводород образуется только в третьей реакции, причём в одном элементарном акте образуются две молекулы HI, поэтому скорость его образования в два раза выше скорости элементарной реакции:

$$\frac{d[\text{HI}]}{dt} = 2r_3 = 2k_3[\text{I}]^2[\text{H}_2].$$

H_2 расходуется только в третьей реакции:

$$\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -r_3 = -k_3[\text{I}]^2[\text{H}_2].$$

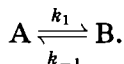
Видно, что скорость расходования H_2 в два раза меньше скорости образования HI , как и должно быть по суммарному уравнению реакции. А вот с I_2 такого простого соотношения не получится, так как он участвует в двух реакциях: в первой расходуется, во второй — образуется:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -r_1 + r_2 = -k_1[\text{I}_2] + k_2[\text{I}]^2.$$

Мы видим на этом примере, что в сложных реакциях, включающих интермедиаты, скорости образования продуктов и расходования реагентов могут отличаться друг от друга. Поэтому не всегда корректно говорить о скорости реакции в целом, более правильным будет использовать понятие «скорость по веществу», например скорость образования продукта.

Всё многообразие механизмов химических реакций образовано сложными реакциями всего трёх типов — обратимыми, параллельными и последовательными. Рассмотрим их кинетические свойства.

Обратимые реакции первого порядка имеют вид



Эта схема описывает реакции изомеризации в газовой фазе или в растворе, например *цис*-стильбен \rightleftharpoons *транс*-стильбен, бутан \rightleftharpoons изобутан, α -глюкоза \rightleftharpoons β -глюкоза и др.

Закон действующих масс записывается следующим образом:

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k_1[\text{A}] - k_{-1}[\text{B}].$$

Обратимая реакция заканчивается установлением химического равновесия:

$$k_1[\text{A}]_\infty = k_{-1}[\text{B}]_\infty,$$

поэтому кинетическая кривая, описывающая концентрацию реагента А, стремится не к 0, как в случае необратимой реакции, а к равновесному значению $[\text{A}]_\infty$ (см. левый график на рисунке рис. 4.4).

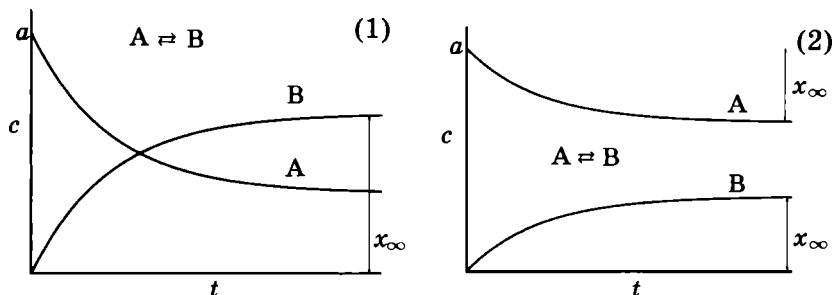


Рис. 4.4. Зависимость концентраций реагента и продукта от времени для обратимой реакции первого порядка: 1) $K > 1$; 2) $K < 1$

Если вначале было только вещество А ($[A]_0 = a$, $[B]_0 = 0$), то кинетическое уравнение можно переписать в виде

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_{-1}(a - [A]) = k_{-1}a - (k_1 + k_{-1})[A].$$

Решение этого уравнения ищем в виде

$$[A] = c_1 + c_2 \exp\{-(k_1 + k_{-1})t\}.$$

Константы c_1 и c_2 определяются из граничных условий в начале реакции и в конце, при химическом равновесии:

$$\begin{aligned} [A]_0 &= a, \quad [A]_\infty = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}a, \\ [A] &= \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}}a + \frac{k_1}{k_1 + k_{-1}}a \exp\{-(k_1 + k_{-1})t\} = \\ &= [A]_\infty(1 + K \exp\{-(k_1 + k_{-1})t\}), \end{aligned}$$

где $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ — константа равновесия. Графики этого решения при различных значениях константы равновесия приведены на правом графике на рис. 4.4.

На этих графиках x_∞ — равновесная степень превращения:

$$x_\infty = [A]_0 - [A]_\infty = [B]_\infty - [B]_0.$$

Решение кинетического уравнения для обратимых реакций первого порядка можно представить и в другом, более наглядном виде. Для этого в предыдущей формуле раскроем скобки в правой части, перенесём $[A]_\infty$ в левую часть и используем соотношение

$$K[A]_\infty = [B]_\infty = [A]_0 - [A]_\infty.$$

Получим

$$[A] - [A]_{\infty} = ([A]_0 - [A]_{\infty}) \exp(-(k_1 + k_{-1})t),$$

или

$$(k_1 + k_{-1})t = \ln \frac{[A]_0 - [A]_{\infty}}{[A] - [A]_{\infty}}.$$

Совершенно аналогичное выражение можно записать и для продукта реакции В. Это означает, что отклонение концентраций веществ от их равновесных значений уменьшается со временем по экспоненциальному закону с эффективной константой скорости $k = k_1 + k_{-1}$. Если обратной реакции нет, то $k_{-1} = 0$, $[A]_{\infty} = 0$ и мы получаем обычную кинетическую кривую для необратимой реакции первого порядка. □

Пример 2 (ВсОШ, 2003, окружной этап). Определение возраста биологических объектов. Возраст биологических объектов в диапазоне от 5 тыс. до 150 тыс. лет можно определять по содержанию энантиомеров аминокислот. В живых организмах отношение концентраций D- и L-изомеров каждой аминокислоты постоянно (преобладают L-изомеры). В мёртвых организмах происходит рацемизация, т. е. взаимное превращение оптических изомеров:



(константы скорости прямой и обратной реакций одинаковы).

1. Какая природная аминокислота не имеет оптических изомеров? Напишите её структурную формулу.

2. Определите константу равновесия $L \rightleftharpoons D$.

3. На одном графике качественно изобразите зависимость концентраций D- и L-изомеров от времени для случая, когда в начальный момент времени присутствовал только L-изомер.

4. Решение кинетических уравнений для процесса рацемизации имеет вид

$$\ln\left(\frac{[L]_0 - [D]_0}{[L] - [D]}\right) = 2kt,$$

где k — константа скорости, t — время; квадратные скобки обозначают концентрации изомеров в момент времени t , а квадратные скобки с индексом «0» — начальные концентрации.

Для аспарагиновой кислоты константа рацемизации составляет

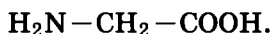
$$k = 1,48 \cdot 10^{-5} \text{ лет}^{-1}.$$

Считая, что суммарное количество аминокислоты в организме остаётся постоянным, т. е.

$$[D] + [L] = [D]_0 + [L]_0,$$

определите возраст объекта, для которого $[D] : [L] = 0,72$, если начальное отношение равно $[D]_0 : [L]_0 = 0,07$.

Решение. 1. Оптических изомеров не имеет аминокислотная кислота, глицин:

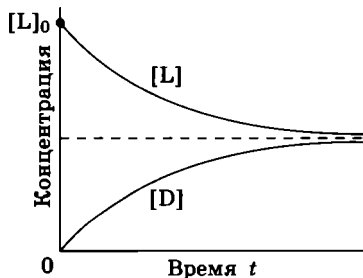


2. Константа равновесия равна отношению констант скорости прямой и обратной реакций:

$$K = \frac{k}{k} = 1.$$

Равновесная смесь представляет собой рацемат.

3. Концентрация L изомера убывает от $[L]_0$ до равновесного значения $[L]_\infty = [L]_0/2$. Концентрация D изомера возрастает от 0 до равновесного значения $[D]_\infty = [L]_0/2$.



4. Пусть суммарная концентрация D- и L-изомеров равна C , т. е.

$$[D] + [L] = [D]_0 + [L]_0 = C.$$

Начальные концентрации составляют

$$[L]_0 = \frac{1}{1,07} C, \quad [D]_0 = \frac{0,07}{1,07} C.$$

Концентрации в момент времени t составляют

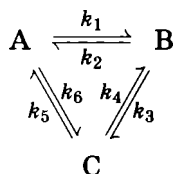
$$[L] = \frac{1}{1,72} C, \quad [D] = \frac{0,72}{1,72} C.$$

Подставляя эти значения в решение кинетического уравнения, находим

$$t = \frac{1}{2 \cdot 1,48 \cdot 10^{-5}} \ln \left(\frac{\frac{1}{1,07} - \frac{0,07}{1,07}}{\frac{1}{1,72} - \frac{0,72}{1,72}} \right) = 56\,600 \text{ лет.} \quad \square$$

Отв е т ы. 1. Глицин. 2. $K=1$. 4. 56 600 лет.

Пример 3. Имеется следующее равновесие:



Как связаны между собой константы k_1 – k_6 ?

Р е ш е н и е. Используем принцип детального равновесия.

Если сложная система находится в равновесии, то в каждой из элементарных стадий также соблюдается равновесие.

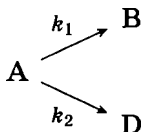
Это означает, что во всех трёх процессах $A \rightleftharpoons B$, $B \rightleftharpoons C$ и $C \rightleftharpoons A$ скорости прямой и обратной реакций равны:

$$\begin{cases} k_1[A] = k_2[B], \\ k_3[B] = k_4[C], \\ k_5[C] = k_6[A]. \end{cases}$$

Перемножив почленно эти три равенства и поделив левую и правую части на произведение равновесных концентраций $[A] \cdot [B] \cdot [C]$, находим искомое соотношение между константами скорости:

$$k_1 \cdot k_3 \cdot k_5 = k_2 \cdot k_4 \cdot k_6. \quad \square$$

Параллельные реакции первого порядка:



Кинетические уравнения имеют вид

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2)[A], \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A], \\ \frac{d[D]}{dt} = k_2[A]. \end{cases}$$

Распад вещества А описывается обычным экспоненциальным выражением с эффективной константой скорости, равной сумме констант отдельных стадий:

$$[A] = [A]_0 \exp \{-(k_1 + k_2)t\}.$$

Для параллельных реакций в любой момент времени отношение концентраций продуктов постоянно и определяется константами скорости элементарных стадий:

$$\frac{[B]}{[D]} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Кинетические кривые для случая двух параллельных реакций первого порядка приведены на рис. 4.5.

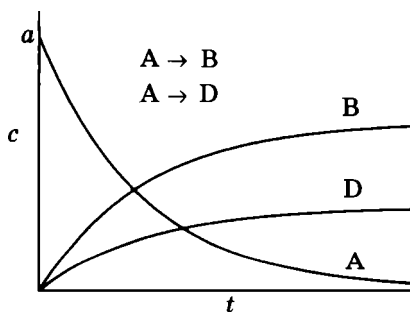


Рис. 4.5. Зависимость концентраций реагентов и продукта от времени для параллельных реакций первого порядка, $k_1 > k_2$

Для параллельных реакций лимитирующей стадией является самая быстрая реакция.

Общая скорость параллельных реакций определяется скоростью самой быстрой из них.

Интересная картина получается, если объединить два рассмотренных выше типа реакций и рассмотреть конкурирую-

щие обратимые реакции:



Если соотношение конкурирующих продуктов определяется кинетическими параметрами, т.е. константами скорости прямых реакций, то речь идёт о *кинетическом контроле*, если же оно задаётся термодинамическими параметрами — константами равновесия $K_1 = k_1/k_{-1}$ и $K_2 = k_2/k_{-2}$, то говорят о *термодинамическом контроле* процесса. Разумеется, термодинамический контроль может реализоваться только в том случае, когда в обеих реакциях за время опыта достигается равновесие. Если же обе реакции или хотя бы одна из них практически необратимы, возможен только кинетический контроль.

Пример 4 (ВсОШ, 2005). Параллельные реакции: термодинамический и кинетический контроль. При действии сильного основания **X** на 2-метилциклопентанон образуется смесь енолят-анионов **A** и **B**. Изменяя условия проведения реакции, можно контролировать количественный состав смеси. Если основание **X** находится в избытке при комнатной температуре (298 К), то соотношение продуктов **A** : **B** равно 72 : 28. При небольшом избытке кетона енолят-анионы образуются в соотношении **A** : **B** = 6 : 94.

1. Для того чтобы сильное основание **X** отщепляло протон, но не атаковало карбонильную группу, оно должно быть слабым нуклеофилом. Приведите пример такого основания.

2. Изобразите структурные формулы двух енолят-анионов, образующихся при депротонировании 2-метилциклопентанона.

3. Какой из двух анионов образуется с большей скоростью и почему?

4. Какой из двух анионов термодинамически более устойчив и почему?

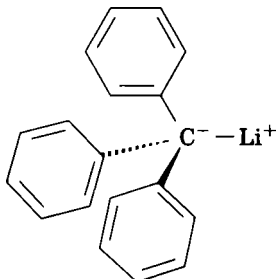
5. На одном графике изобразите энергетические профили (зависимость энергии от координаты реакции) двух конкурирующих реакций образования енолят-анионов из исходного кетона. На графике укажите структурные формулы реагента и продуктов.

6. В каком из двух опытов созданы условия для термодинамического контроля реакции? Напишите уравнение соответ-

ствующего равновесия и рассчитайте его константу. Какой из двух енолят-анионов обозначен буквой А? На сколько энергия Гиббса аниона А отличается от энергии Гиббса аниона В?

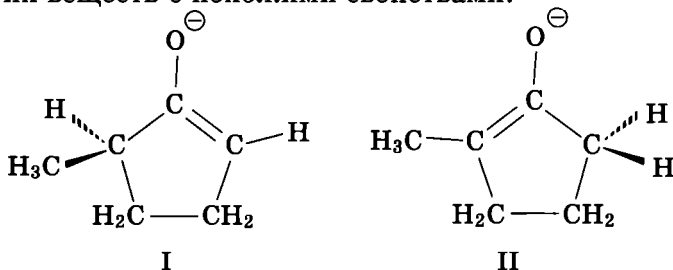
7. Предполагая, что предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса для двух реакций одинаковы, рассчитайте разность энергий активации для этих реакций.

Решение. 1. Возможный вариант: X — трифенилметилитий,



Это основание является слабым нуклеофилом благодаря наличию трёх объёмных фенильных групп. Существует и много других веществ с похожими свойствами.

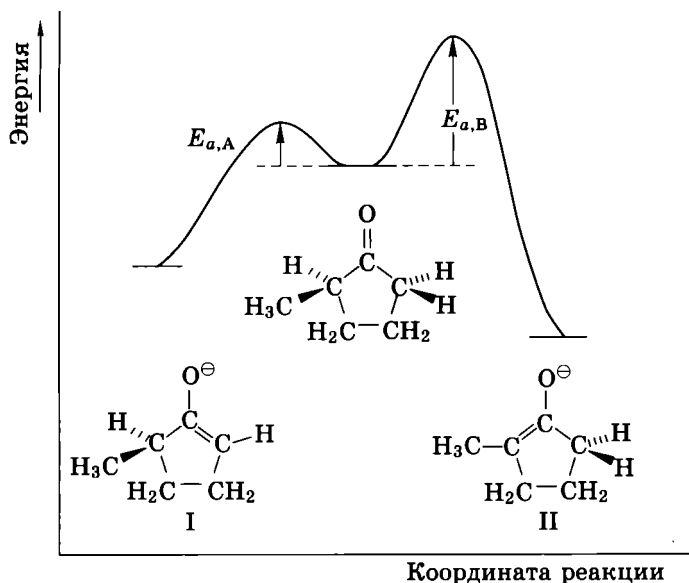
2.



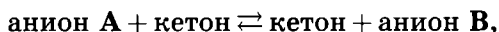
3. С большей скоростью образуется анион I, так как отрыв протона от группы CH_2 осуществляется легче, чем от $\text{CH}(\text{CH}_3)$, из-за пространственных затруднений в последнем случае.

4. Термодинамически более устойчив анион II, так как в нём осуществляется дополнительное сопряжение двух атомов водорода метильной группы, находящихся вне плоскости кольца, с π -электронной системой. Это сопряжение понижает энергию молекулы.

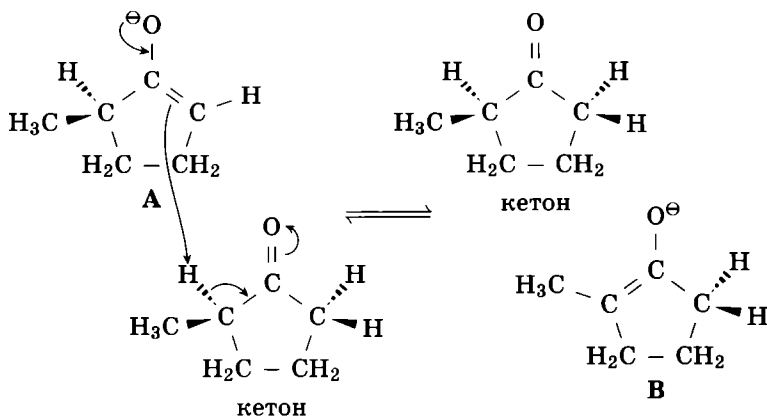
5. Реакция образования аниона I характеризуется меньшей энергией активации и меньшим тепловым эффектом, чем II.



6. Термодинамический контроль осуществляется в условиях, при которых достижимо равновесие. При избытке кетона между двумя енолят-анионами устанавливается равновесие



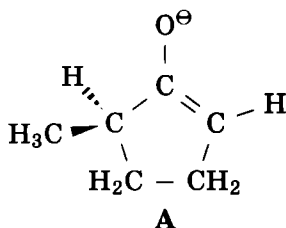
связанное с переносом протона от кетона к анионам:



В этих условиях преимущественно образуется более устойчивый продукт В. Константа равновесия равна

$$K = \frac{[B]}{[A]} = \frac{94}{6} = 15,7.$$

Формула енолят-аниона А:



Энергия Гиббса реакции $A \rightarrow B$ имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta G = G(B) - G(A) &= -RT \ln K = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln 15,7 = \\ &= -6820 \text{ Дж/моль.} \end{aligned}$$

Энергия Гиббса аниона А на 6820 Дж/моль больше, чем В.

7. В условиях кинетического контроля соотношение продуктов определяется только константами скорости:

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{72}{28} = \frac{k(A)}{k(B)} = \frac{e^{-E_A/(RT)}}{e^{-E_B/(RT)}} = e^{(E_B - E_A)/(RT)},$$

откуда следует, что

$$E_B - E_A = RT \ln \frac{[A]}{[B]} = 8,314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{72}{28} = 2340 \text{ Дж/моль.}$$

Энергия активации образования аниона А на 2340 Дж/моль меньше, чем аниона В. □

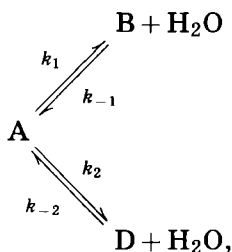
О т в е т ы. 6. На 6820 Дж/моль больше. 7. 2340 Дж/моль.

В учебниках по органической химии обычно отмечают, что решающим фактором, определяющим тот или иной контроль реакции, является температура. Считается, что низкая температура способствует кинетическому контролю, тогда из двух продуктов больше получается того, у которого прямая реакция протекает быстрее. При высокой же температуре преиму-

щественно образуется более устойчивый продукт, обладающий меньшей энергией Гиббса (см. пример 4).

В принципе, этот подход правильный, он подтверждён многочисленными экспериментальными данными по зависимости выхода конкурирующих органических реакций от температуры. Но мы можем взглянуть на эту ситуацию и с другой точки зрения — кинетической и доказать, что соотношение термодинамического и кинетического контроля — это вопрос не только температуры, но и времени. Будем считать, что в обеих реакциях возможно равновесие.

В качестве примера рассмотрим параллельные реакции гидратации бутанола-2:



где $\text{A} - \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{B} - \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$ (бутен-2), $\text{D} - \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ (бутен-1). Обозначим времена релаксации (т.е. времена практического установления равновесия) реакций через τ_{B} и τ_{D} .

В начальный период времени, при $t \ll \tau_{\text{B}}, \tau_{\text{D}}$, когда обратными реакциями можно пренебречь и концентрация продуктов ещё мала, соотношение веществ В и D определяется, как и в необратимых реакциях, константами скорости k_1 и k_2 :

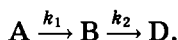
$$\begin{aligned}
 \frac{d[\text{B}]}{dt} &= r_1 - r_{-1} = r_1 = k_1[\text{A}], \\
 \frac{d[\text{D}]}{dt} &= r_2 - r_{-2} = r_2 = k_2[\text{A}], \quad \frac{[\text{B}]}{[\text{D}]} = \frac{k_1}{k_2}.
 \end{aligned}$$

Это кинетический контроль. Напротив, в конце процесса, когда в обеих реакциях установилось равновесие, т.е. при $t \gg \tau_{\text{B}}, \tau_{\text{D}}$, концентрации веществ определяются только константами равновесия:

$$K_1 = \frac{[\text{B}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{A}]}, \quad K_2 = \frac{[\text{D}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{A}]}, \quad \frac{[\text{B}]}{[\text{D}]} = \frac{K_1}{K_2}.$$

Таким образом, при любой температуре в начале конкурирующих реакций преобладает кинетический контроль, а в конце — термодинамический. Продолжительность действия того или иного контроля определяется временами релаксации. При низких температурах времена релаксации велики по сравнению со временем эксперимента (практически бесконечны), поэтому всё время преобладает кинетический контроль. При высоких температурах равновесие устанавливается быстро, поэтому большую часть времени реакции действует термодинамический контроль. Характерное соотношение времени и температуры при выборе между кинетикой и термодинамикой показано на рис. 4.6.

Последовательные реакции первого порядка:



К таким реакциям относится, например, гидролиз сложных эфиров дикарбоновых кислот.

Пусть в начальный момент времени есть только вещество А. Применим к этой системе закон действующих масс

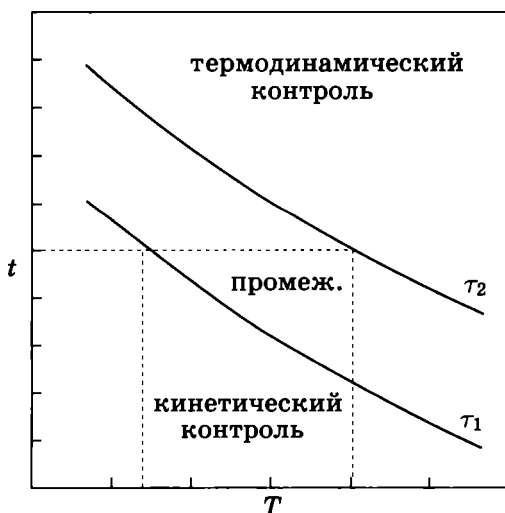


Рис. 4.6. Влияние времени и температуры на термодинамический и кинетический контроль (τ_1 и τ_2 — времена релаксации, $\tau_1 > \tau_2$)

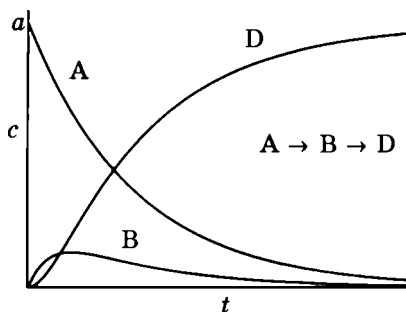


Рис. 4.7. Зависимость концентраций веществ от времени в системе двух последовательных реакций первого порядка при $k_1/k_2 = 0,2$

и принцип независимости химических реакций:

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A], \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B], \\ \frac{d[D]}{dt} = k_2[B] \end{cases}$$

с начальными условиями $[A]_0 = a$, $[B]_0 = [D]_0 = 0$.

Решение этой системы даёт концентрации веществ как функции времени (рис. 4.7):

$$\begin{cases} [A] = a \exp\{-k_1 t\}, \\ [B] = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} [\exp\{-k_1 t\} - \exp\{-k_2 t\}], \\ [D] = a - [A] - [B]. \end{cases}$$

Концентрация промежуточного вещества В достигает максимума при

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1}.$$

Величина этого максимума определяется отношением констант k_2/k_1 . Если оно мало, то промежуточный продукт быстро накапливается и медленно расходуется, его максимальная концентрация почти достигает исходной концентрации a реагента. Если же оно велико, т.е. $k_2 \gg k_1$, то промежуточный продукт не успевает накапливаться и его концентрация в лю-

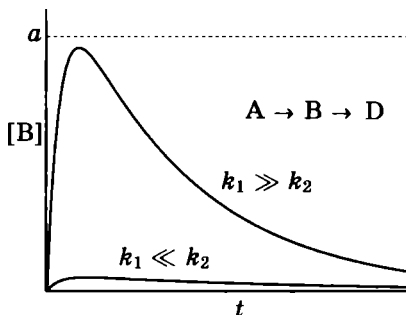


Рис. 4.8. Зависимость концентрации промежуточного продукта от времени в системе двух последовательных реакций при различных соотношениях констант скорости первой и второй стадий

бой момент времени мала (рис. 4.8). В этом случае для анализа кинетических уравнений можно использовать приближённый метод квазистационарных концентраций.

Кинетическая кривая для продукта D имеет S-образную форму с точкой перегиба. Время достижения точки перегиба совпадает с временем достижения максимума [B]. До точки перегиба продукт D накапливается с ускорением, а после неё скорость его образования постоянно уменьшается. При малых временах концентрация вещества D настолько мала, что его нельзя обнаружить в системе. Время, в течение которого продукт практически отсутствует в системе, называют *индукционным периодом*. Его продолжительность зависит от чувствительности метода, применяемого для обнаружения вещества D.

Если промежуточный продукт B неустойчив, т.е. $k_1 < k_2$, то через какое-то время слагаемым $\exp\{-k_2 t\}$ можно пренебречь, и тогда

$$[B] = a \frac{k_1}{k_2 - k_1} \exp\{-k_1 t\}, \quad \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2 - k_1},$$

т.е. отношение концентраций промежуточного продукта и реагента становится постоянным; такое состояние называют *переходным равновесием*. Если же первая константа скорости намного меньше второй, т.е. $k_1 \ll k_2$, то можно пренебречь

величиной k_1 в знаменателе^{*)}, что приводит к выражению

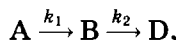
$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\tau_2}{\tau_1}.$$

Это означает, что отношение концентраций промежуточного соединения и реагента равно отношению их периодов полураспада. Такое состояние называют *вековым равновесием*. Оно устанавливается при временах, много больших периода полураспада промежуточного соединения, $t \gg \tau_2$.

В последовательных реакциях лимитирующей стадией является самая медленная реакция.

Общая скорость последовательных реакций определяется скоростью самой медленной из них.

Пример 5 (ВсОШ, 2003). Кинетика окисления этанола. Содержание алкоголя в крови после употребления спиртного можно рассчитать по законам химической кинетики. При разовом приёме процесс вывода этанола из организма упрощённо описывается кинетической схемой



где А — этанол в желудке, В — этанол в крови, D — продукт ферментативного окисления этанола в печени. Первая реакция — всасывание этанола из желудка в кровь — имеет первый порядок, вторая реакция — нулевого порядка.

1. До каких продуктов окисляется этанол в печени? Напишите схемы реакций.

2. Концентрация этанола в желудке уменьшается в два раза за 5 мин. Рассчитайте константу скорости k_1 .

3. Напишите кинетическое уравнение для скорости изменения концентрации этанола в крови $\frac{d[B]}{dt}$.

4. Решение кинетического уравнения из п. 3 имеет вид

$$[B] = [A]_0 \cdot (1 - e^{-k_1 t}) - k_2 t,$$

где $[A]_0$ — начальная концентрация этанола в желудке. Если $[A]_0 = 3,8$ г/л, то следов этанола в крови не будет обнаружено

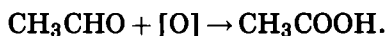
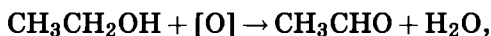
^{*)} Обычно считают, что одним слагаемым можно пренебрегать по сравнению с другим, если они отличаются более чем на два порядка величины, т.е. в нашем случае $\frac{k_1}{k_2} < 10^{-2}$.

через 20 ч. Рассчитайте константу скорости k_2 (размерность — г/(л·ч)).

5. Определите, через какое время концентрация этанола в крови станет максимальной. Рассчитайте значение этой концентрации.

6. Через какое время концентрация этанола в крови станет равна максимально допустимому для водителей значению 1,0 г/л?

Решение. 1. Этанол окисляется до ацетальдегида, а затем до уксусной кислоты:



2. Константа скорости реакции первого порядка связана с периодом полураспада соотношением

$$k_1 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5} = 0,14 \text{ мин}^{-1} = 8,3 \text{ ч}^{-1}.$$

3. Этанол в крови образуется в первой реакции и расходуется во второй:

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1[\text{A}] - k_2.$$

4. Если $[\text{B}] = 0$, то

$$k_2 = \frac{[\text{A}]_0 \cdot (1 - e^{-k_1 t})}{t} = \frac{[\text{A}]_0}{t} = \frac{3,8}{20} = 0,19 \text{ г/(л·ч)}.$$

Соотношение констант k_1 и k_2 показывает, что этанол гораздо быстрее всасывается в кровь, чем окисляется в печени.

5. Максимум функции $[\text{B}]$ находится из условия

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = 0.$$

Из кинетического уравнения (п. 2) следует, что это условие эквивалентно следующему:

$$0 = k_1[\text{A}] - k_2.$$

Концентрация $[\text{A}]$ определяется кинетикой первого порядка:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 \cdot e^{-k_1 t},$$

откуда следует, что

$$t_{\max} = \frac{1}{k_1} \ln\left(\frac{k_1[\text{A}]_0}{k_2}\right) = \frac{1}{8,3} \ln\left(\frac{8,3 \cdot 3,8}{0,19}\right) = 0,62 \text{ ч} = 37 \text{ мин}.$$

Максимальная концентрация этанола в крови равна

$$[B]_{\max} = 3,8 \cdot (1 - e^{-8,3 \cdot 0,62}) - 0,19 \cdot 0,62 = 3,7 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}.$$

6. Время достижения предельно допустимой концентрации находится из уравнения

$$1,0 = 3,8 \cdot (1 - e^{-8,3t}) - 0,19t.$$

Это уравнение имеет два решения: одно в начале процесса, другое в конце. В начале идёт только реакция $A \rightarrow B$, поэтому вторым слагаемым в уравнении можно пренебречь:

$$1,0 = 3,8 \cdot (1 - e^{-8,3t}),$$

$t = 0,037 \text{ ч} = 2,2 \text{ мин}$. При больших временах можно считать, что реакция $A \rightarrow B$ закончилась, поэтому экспонентой в скобках можно пренебречь:

$$1,0 = 3,8 - 0,19t, \quad t = \frac{2,8}{0,19} = 15 \text{ ч}. \quad \square$$

Ответы. 2. $k_1 = 0,14 \text{ мин}^{-1} = 8,3 \text{ ч}^{-1}$.

4. $k_2 = 0,19 \text{ г}/(\text{л} \cdot \text{ч})$. 5. $t_{\max} = 37 \text{ мин}$; $[B]_{\max} = 3,7 \text{ г}/\text{л}$.

6. $t = 2,2 \text{ мин}$ или 15 ч .

Пример 6 (ВсОШ, 2023). Хорошо известная реакция. Более 100 лет назад был предложен механизм реакции синтеза хлороводорода из простых веществ — первой достоверно подтверждённой цепной реакции. Несмотря на простое суммарное уравнение, механизм реакции очень сложен, включает большое число стадий и зависит от условий проведения. Реакция может происходить при нагревании в темноте, при освещении без нагревания или в присутствии паров натрия в темноте.

1. Стекланный сосуд объёмом 50 см^3 поместили в термостат при 273 К . В сосуд ввели водород и хлор, их давления составили 2200 Па и 2800 Па соответственно. Смесь облучили синим светом, в результате выделилось $8,9 \text{ Дж}$ теплоты. Составьте термохимическое уравнение реакции. Приведите расчёт.

2. Объясните, почему реакция идёт в темноте при добавлении паров натрия. Подтвердите уравнением. Предположите, будет ли она идти в темноте и без нагревания, но при добавлении паров ртути вместо натрия. Аргументируйте.

3. В фотохимической реакции водорода с хлором на короткое время увеличивается давление. Предложите объяснение этому экспериментальному факту.

4. Скорость фотохимической реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ очень чувствительна к наличию примесей, например кислорода. Для установления механизма и определения порядка реакции был проведён ряд экспериментов, результаты которых приведены в таблице.

№	Интенсивность света I , отн. ед.	$[\text{H}_2]$, ммоль/л	$[\text{Cl}_2]$, ммоль/л	$[\text{O}_2]$, мкмоль/л	Скорость реакции r , отн. ед.
1	0,33	1,2	1,8	30	3,42
2	1,0	1,8	1,8	30	15,4
3	1,0	2,7	1,8	45	15,4
4	1,5	1,8	2,7	60	11,6

Определите кинетические порядки реакции по веществам и по интенсивности света — значения x , y , z и a в выражении

$$r = k_{\text{оп}} I^a [\text{H}_2]^x [\text{Cl}_2]^y [\text{O}_2]^z.$$

Считайте, что все порядки целые. Ответы обязательно подтвердите расчётом.

5. а) Предложите механизм цепной фотохимической реакции синтеза хлороводорода в присутствии кислорода, включающий ровно 4 стадии и полностью объясняющий найденное кинетическое уравнение.

б) Выведите из этого механизма выражение для скорости образования хлороводорода. При выводе учтите, что:

- скорость фотохимической стадии зарождения цепи равна интенсивности поглощённого света, $r = I$;
- для каждого активного интермедиата суммарная скорость его образования равна суммарной скорости расходования.

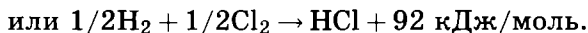
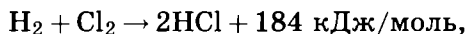
в) Выразите опытную константу скорости через константы скорости отдельных стадий.

6. Для фотохимической реакции в диапазоне от 20°C до 100°C средний температурный коэффициент скорости Вант-Гоффа равен 1,12. Рассчитайте опытную энергию активации $E_{\text{оп}}$. Выведите выражение, связывающее $E_{\text{оп}}$ с энергиями активации отдельных стадий.

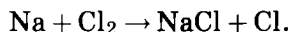
Решение. 1. $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$, H_2 — в недостатке;

$$n(\text{H}_2) = \frac{50 \cdot 10^{-6} \cdot 2200}{8,314 \cdot 273} = 4,85 \cdot 10^{-5} \text{ моль,}$$

$$Q = 8,9 \cdot 10^{-3} / 4,85 \cdot 10^{-5} = 184 \text{ кДж/моль,}$$



2. Натрий инициирует зарождение цепи:



Ртуть с хлором вступает в реакцию соединения, а не замещения, поэтому инициировать реакцию в темноте не будет. Более того, реакция ртути с хлором в газовой фазе при обычных условиях медленная.

3. Реакция идёт очень быстро, с локальным разогревом. За счёт роста температуры и повышается давление. Затем давление приходит в норму в условиях термостатирования.

4. Имеем

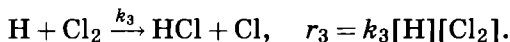
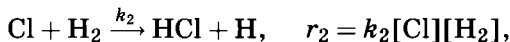
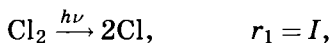
$$\frac{r_2}{r_1} = 3^a \cdot 1,5^x = \frac{15,4}{3,42} = 4,5, \quad a = x = 1;$$

$$\frac{r_3}{r_2} = 1,5^x \cdot 1,5^z = 1, \quad z = -x = -1;$$

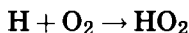
$$\frac{r_4}{r_3} = 1,5^a \cdot \left(\frac{1}{1,5}\right)^x \cdot 1,5^y \cdot \left(\frac{60}{45}\right)^z = \frac{11,6}{15,4} = 0,75, \quad y = 0.$$

Итоговое кинетическое уравнение имеет вид $r = k_{\text{оп}} \frac{I[\text{H}_2]}{[\text{O}_2]}$. Порядок по хлору нулевой, потому что хлор принимает участие в фотохимической стадии, скорость которой от концентрации не зависит.

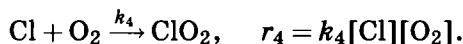
5. а) Первые три стадии очевидны — зарождение цепи и развитие цепи:



Реакция обрыва должна включать кислород. Реакция



возможна, но не даёт правильного кинетического уравнения. Правильный обрыв —



б) Имеем

$$r_{\text{H}} = r_2 - r_3 = 0, \quad r_2 = r_3,$$

$$r_{\text{Cl}} = 2r_1 - r_2 + r_3 - r_4 = 0, \quad 2r_1 = r_4,$$

$$2I = k_4[\text{Cl}][\text{O}_2], \quad [\text{Cl}] = \frac{2I}{k_4[\text{O}_2]},$$

$$r_{\text{HCl}} = r_2 + r_3 = 2r_2 = 2k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] = \frac{4k_2I[\text{H}_2]}{k_4[\text{O}_2]}.$$

в) Из п. б) следует, что $k_{\text{оп}} = \frac{4k_2}{k_4}$.

6. Имеем

$$\frac{k_{373}}{k_{293}} = 1,12^8 = 2,48,$$

$$E_{\text{оп}} = \frac{8,314 \cdot 293 \cdot 373}{373 - 293} \ln(2,48) = 10\,300 \text{ Дж/моль},$$

$$k_{\text{оп}} = \frac{4k_2}{k_4}, \quad E_{\text{оп}} = E_2 - E_4. \quad \square$$

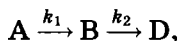
О т в е т ы. 1. $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Cl}_2 \rightarrow \text{HCl} + 92 \text{ кДж/моль}$.

4. $x = 1, y = 0, z = -1, a = 1$. 5. в) $k_{\text{оп}} = \frac{4k_2}{k_4}$.

6. $10,3 \text{ кДж/моль}, E_{\text{оп}} = E_2 - E_4$.

Для большинства сложных реакций кинетические уравнения можно решить только численно. В то же время разные константы скорости, входящие в эти уравнения, обычно отличаются друг от друга на много порядков, что позволяет при решении кинетических уравнений использовать приближённые методы.

Рассмотрим в качестве примера последовательность реакций первого порядка



для которой $k_2 \gg k_1$. Учитывая соотношение между константами скорости, точное решение системы кинетических уравнений можно привести к упрощённому виду:

$$\begin{cases} [A] = a \exp \{-k_1 t\}, \\ [B] = a \frac{k_1}{k_2} \exp \{-k_1 t\}, \\ [D] = a - [A] - [B]. \end{cases}$$

Из этого приближённого решения следуют два важных вывода. Во-первых, зависимость от времени концентраций всех веществ определяется только одной константой скорости k_1 . Это означает, что кинетика всего процесса определяется скоростью самой медленной его стадии, которая характеризуется наименьшей константой скорости.

Во-вторых, оказывается, скорость образования интермедиата В равна скорости его расходования:

$$r_1 = k_1[A] = k_2[B] = r_2,$$

т. е. концентрация вещества В во время реакции практически не изменяется, $\frac{d[B]}{dt} = 0$. В этом можно убедиться и по-другому: согласно приближённому решению при $k_1 \ll k_2$ концентрация вещества В в любой момент времени очень мала, следовательно, мала и скорость её изменения. В этих условиях концентрацию промежуточного вещества считают *квазистационарной*. Условие квазистационарности позволяет выражать концентрацию промежуточных веществ через концентрации реагентов и тем самым упрощать кинетические уравнения. Например, для приведённой выше кинетической схемы применение *квазистационарного приближения* позволяет исключить [В] из кинетических уравнений:

$$r = \frac{d[D]}{dt} = k_2[B] = k_1[A],$$

т. е. суммарная реакция имеет первый порядок по реагенту.

Применяя квазистационарное приближение для неустойчивых промежуточных продуктов, надо иметь в виду два обстоятельства. Во-первых, скорости образования и расходования этих продуктов хотя и одинаковы, но изменяются со временем. Во-вторых, если сравнить концентрации промежуточных веществ и продуктов, рассчитанные в квазистационарном

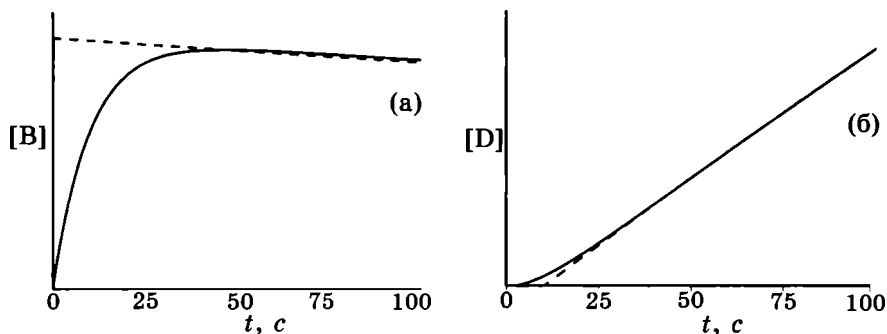


Рис. 4.9. Сравнение точных концентраций (сплошная линия) для схемы $A \rightarrow B \rightarrow D$ с приближёнными (пунктир), рассчитанными из условия квазистационарности: а) промежуточное вещество В; б) продукт D. Константы скорости: $k_1 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 0,1 \text{ с}^{-1}$

приближении, с точными значениями (см. рис. 4.9), видно, что приближение начинает хорошо работать лишь через некоторое время после начала реакции. Оценить это время можно так. В точном выражении для концентрации [В] мы пренебрегли одной экспонентой $\exp\{-k_2 t\}$ по сравнению с другой, $\exp\{-k_1 t\}$. Это оправдано, если экспоненты отличаются на два или более порядков:

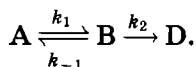
$$\frac{\exp\{-k_2 t\}}{\exp\{-k_1 t\}} < 0,01,$$

откуда получаем

$$t > \frac{2 \ln(10)}{k_2 - k_1} = \frac{2 \ln(10)}{k_2}.$$

Выражение в правой части неравенства примерно соответствует семи периодам полураспада вещества В. Именно это время является границей, за которой квазистационарное приближение имеет высокую точность.

Пример 7. Используя квазистационарное приближение, определите скорость образования продукта по схеме



Решение. Применим к промежуточному веществу В условие квазистационарности:

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] - k_2[B] = 0,$$

откуда получаем

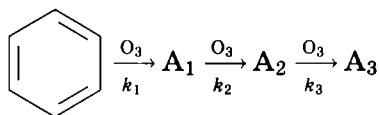
$$[B] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [A].$$

Скорость образования продукта равна

$$r = \frac{d[D]}{dt} = k_2[B] = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} [A].$$

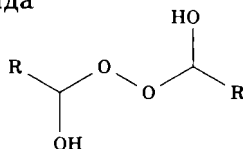
Таким образом, мы выразили скорость реакции через концентрацию исходного вещества, установили порядок реакции (первый) и связали эффективную константу скорости с константами скорости отдельных элементарных реакций. \square

Пример 8 (ВсОШ, 2004). Озонирование бензола. Реакцию озонирования используют в органической химии для синтеза различных классов соединений и установления строения непредельных соединений. Озонирование бензола протекает в метилхлориде при -80°C . Эту реакцию можно описать кинетической схемой:



1. Напишите структурные формулы озонидов A_1 , A_2 , A_3 . Какое вещество образуется при восстановлении A_3 цинком?

2. Другой способ получения озонидов — обезвоживание дигидроксиперекисей вида



фосфорным ангидридом. Напишите схемы получения моно-, ди- и полиозонида из указанной дигидроксиперекиси. Одна из качественных реакций на перекисные соединения самого разнообразного строения — взаимодействие их эфирных растворов с раствором сульфата титанила в 60 % -й серной кислоте.

3. Каков аналитический сигнал и чем он обусловлен?

Рассмотрим приведённую выше кинетическую схему. Предположим, что озон взят в небольшом избытке по сравнению с суммарным уравнением.

4. а) На одном графике изобразите кривые зависимости концентраций веществ A_1 , A_2 , A_3 от времени в предположении, что $k_1 = k_2 = k_3$.

б) На одном графике изобразите зависимости концентрации вещества A_1 от времени в двух случаях:

1) $k_1 \ll k_2$; 2) $k_1 = k_2$.

в) Как вы считаете, какое из двух приближений — б 1) или б 2) — больше соответствует действительности? Почему?

г) Выразите скорость образования вещества A_3 через концентрации озона и бензола при условии, что концентрации интермедиатов A_1 и A_2 стационарны. Чему равен общий порядок реакции?

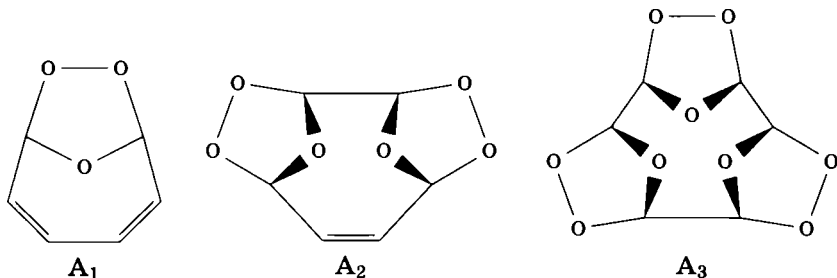
Концентрацию озона в растворе можно поддерживать постоянной, непрерывно пропуская через раствор озono-кислородную смесь. Рассмотрим кинетику реакции в этих условиях.

5. а) Выразите скорость образования вещества A_3 через концентрации озона и бензола при условии, что концентрации веществ A_1 и A_2 стационарны. Чему равен общий порядок реакции?

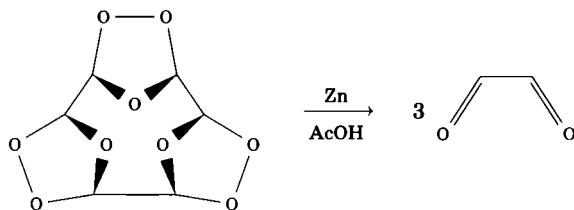
б) Во сколько раз изменится время полупревращения бензола при увеличении его начальной концентрации в два раза?

в) Решите кинетическое уравнение из п. 5 а) и найдите зависимость концентрации продукта A_3 от времени. Начальные концентрации бензола и озона обозначьте $[C_6H_6]_0$ и $[O_3]_0$.

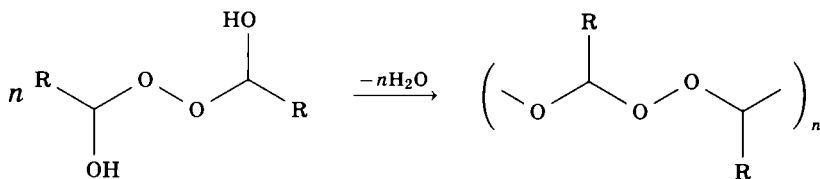
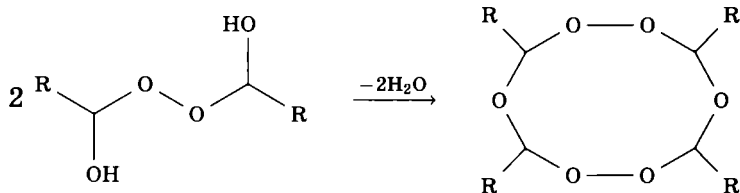
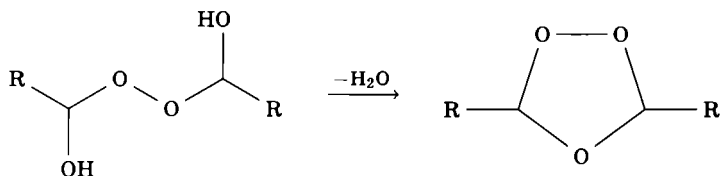
Решение. 1. Озонолиз бензола происходит последовательно по трём связям углерод — углерод:



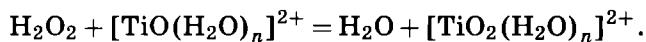
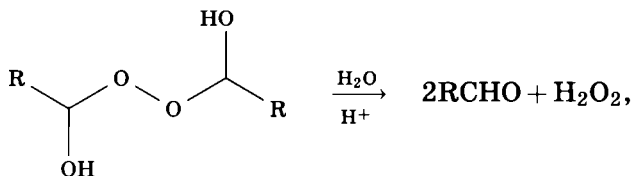
Конечный продукт A_3 представляет собой рыхлую белую массу, довольно взрывоопасную. При его восстановлении цинком образуется глиоксаль:



2.



3. Аналитический сигнал — появление оранжевого окрашивания вследствие образования катиона пероксотитанила:

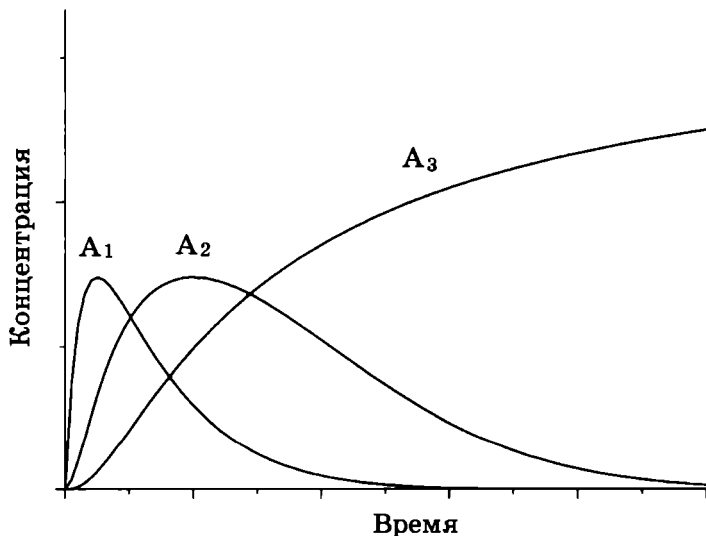


4. а) Вещество A_3 будет непрерывно накапливаться в системе, а концентрации веществ A_1 и A_2 сначала будут возрастать, а затем, достигнув максимума, спадают до нуля, так как все три реакции необратимы, а озон находится в избытке.

Из кинетической схемы следует, что скорость образования продукта имеет вид

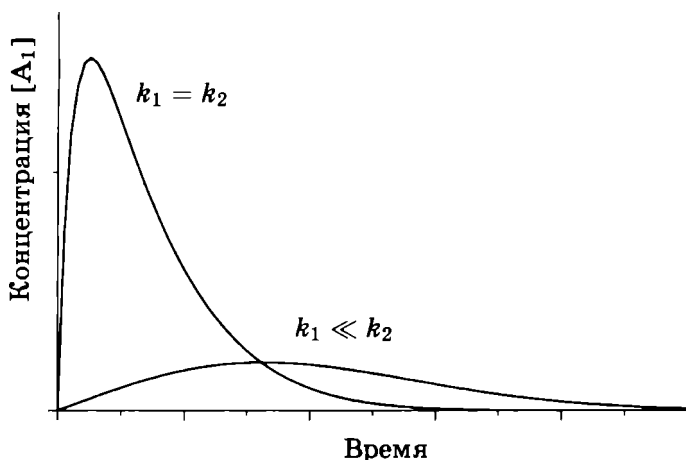
$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_3[A_2][O_3].$$

Эта величина равна нулю как в начальный момент времени, так и в конце реакции, следовательно, в какой-то промежуточный момент времени она имеет максимум. Наличие максимума производной $\frac{d[A_3]}{dt}$ означает, что кривая $[A_3](t)$ имеет перегиб.



б) В первом случае, когда $k_1 \ll k_2$, вещество A_1 медленно образуется и быстро расходуется, поэтому его максимальная концентрация невелика. Во втором случае, при $k_1 = k_2$, скорости образования и расходования A_1 сопоставимы, поэтому максимальная концентрация достигается раньше и имеет большее значение, чем в первом случае.

в) Первая стадия озонолиза приводит к разрушению устойчивой ароматической системы, поэтому можно ожидать, что



это медленный процесс и константа скорости k_1 будет намного меньше констант скорости последующих стадий. Приближение б1) больше соответствует действительности.

г) Запишем условия стационарности концентраций веществ A_1 и A_2 :

$$\frac{d[A_1]}{dt} = k_1[C_6H_6][O_3] - k_2[A_1][O_3] = 0,$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_2[A_1][O_3] - k_3[A_2][O_3] = 0.$$

Эти уравнения позволяют получить простое выражение для скорости образования продукта:

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_3[A_2][O_3] = k_2[A_1][O_3] = k_1[C_6H_6][O_3].$$

Общий порядок реакции равен двум.

5. а) В условиях постоянства концентрации озона уравнение из п. 4 г) сводится к следующему:

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_1[C_6H_6][O_3] = k_{эфф}[C_6H_6],$$

где $k_{эфф} = k_1[O_3]_0$. Реакция приобретает общий первый порядок.

б) Для реакций первого порядка время полупревращения реагента не зависит от начальной концентрации, так что при увеличении концентрации бензола в два раза оно не изменится.

в) Для того чтобы найти зависимость концентрации продукта A_3 от времени, необходимо сначала рассчитать концентрацию бензола как функцию времени. Превращение C_6H_6 в A_1 — реакция первого порядка в условиях постоянства концентрации озона:

$$\frac{d[C_6H_6]}{dt} = -k_1[C_6H_6][O_3]_0.$$

Это уравнение имеет обычное экспоненциальное решение:

$$[C_6H_6] = [C_6H_6]_0 \exp\{-k_1[O_3]_0 t\}.$$

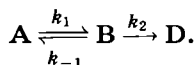
Теперь можно заметить, что в приближении стационарности концентраций A_1 и A_2 скорость расходования бензола в точности равна скорости образования продукта A_3 :

$$\frac{d[A_3]}{dt} = -\frac{d[C_6H_6]}{dt}.$$

Это означает, что в любой момент времени сумма концентраций веществ A_3 и C_6H_6 постоянна (и равна начальной концентрации бензола). Отсюда находим концентрацию вещества A_3 :

$$[A_3] = [C_6H_6]_0 - [C_6H_6] = [C_6H_6]_0(1 - \exp\{-k_1[O_3]_0 t\}). \quad \square$$

Приближение квазистационарных концентраций — это основной метод анализа кинетики и механизма химических реакций. Помимо него используют *квазиравновесное приближение*, суть которого мы поясним на примере кинетической схемы, рассмотренной в примере 7:



Квазиравновесное приближение применяют в том случае, когда равновесие в обратимой реакции быстро устанавливается и медленно разрушается. Для приведённой выше схемы это означает, что $k_2 \ll k_{-1}$. Тогда концентрацию промежуточного продукта B можно выразить через константу равновесия:

$$[B] = K[A] = \frac{k_1}{k_{-1}}[A].$$

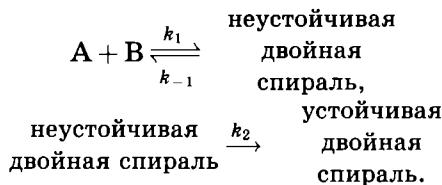
Скорость реакции равна

$$r = \frac{d[D]}{dt} = k_2[B] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A].$$

Это уравнение показывает, что суммарная реакция имеет первый порядок по реагенту, причём эффективная константа скорости содержит константы скорости всех элементарных стадий.

Анализ условий применимости рассмотренных приближений показывает, что в некотором смысле они противоположны друг другу: квазистационарное приближение применимо тогда, когда промежуточное вещество распадается быстро, а квазиравновесное — когда оно распадается медленно.

Пример 9. Механизм ренатурации ДНК из двух ветвей спирали имеет вид



Предполагая, что первая стадия быстрая, а вторая медленная, выведите уравнение для скорости образования устойчивой двойной спирали и выразите общую константу скорости реакции через константы скорости элементарных стадий.

Решение. Условия задачи позволяют применить квазиравновесное приближение. Концентрация неустойчивой двойной спирали в этом приближении равна

$$\left[\begin{array}{l} \text{неустойчивая} \\ \text{двойная спираль} \end{array} \right] = K[\text{A}][\text{B}] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{A}][\text{B}].$$

Скорость реакции определяется скоростью второй стадии:

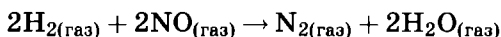
$$r = \frac{d \left[\begin{array}{l} \text{устойчивая} \\ \text{двойная спираль} \end{array} \right]}{dt} = k_2 \left[\begin{array}{l} \text{неустойчивая} \\ \text{двойная спираль} \end{array} \right] = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{A}][\text{B}].$$

Образование устойчивой двойной спирали ДНК — реакция второго порядка с эффективной константой скорости

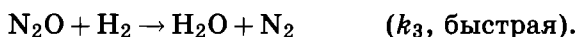
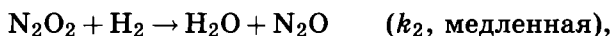
$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}. \quad \square$$

В сложных реакциях, включающих как последовательные, так и обратимые стадии, могут быть использованы оба приближённых метода.

Пример 10. Скорость реакции



описывается кинетическим уравнением $r = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$. Для этой реакции был предложен следующий механизм:



Совместим ли этот механизм с экспериментальным кинетическим уравнением?

Решение. В этой задаче одновременно используются два основных приближённых метода: квазиравновесный и квазистационарный. Скорость образования азота равна скорости последней реакции:

$$r = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = k_3[\text{N}_2\text{O}][\text{H}_2].$$

Оксид азота (I) N_2O медленно образуется во второй реакции и быстро расходуется в третьей, поэтому его концентрация всё время мала и к нему можно применить квазистационарное приближение:

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2] - k_3[\text{N}_2\text{O}][\text{H}_2] = 0,$$

откуда следует, что скорость образования азота равна скорости второй реакции:

$$r = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{H}_2].$$

Равновесие в реакции образования N_2O_2 устанавливается быстро, поэтому к N_2O_2 можно применить квазиравновесное приближение:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}.$$

Подставляя квазиравновесную концентрацию $[\text{N}_2\text{O}_2]$ в выражение для скорости второй реакции, находим скорость образования азота:

$$r = \frac{d[\text{N}_2]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{H}_2].$$

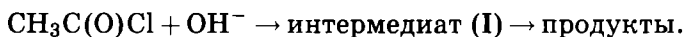
Это выражение полностью соответствует экспериментальному кинетическому закону с эффективной константой скорости

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}.$$

□

Пример 11 (Менделеевская олимпиада, 2004). Обратная задача химической кинетики. Одна из главных задач химической кинетики — установление механизмов реакций. Эту задачу можно решить путём сопоставления кинетических данных с результатами квантово-химических расчётов энергетических поверхностей. Рассмотрим два примера.

Щелочной гидролиз ацетилхлорида — необратимая реакция, состоящая из двух элементарных процессов:



Энергетическая диаграмма этой реакции приведена на рисунке.

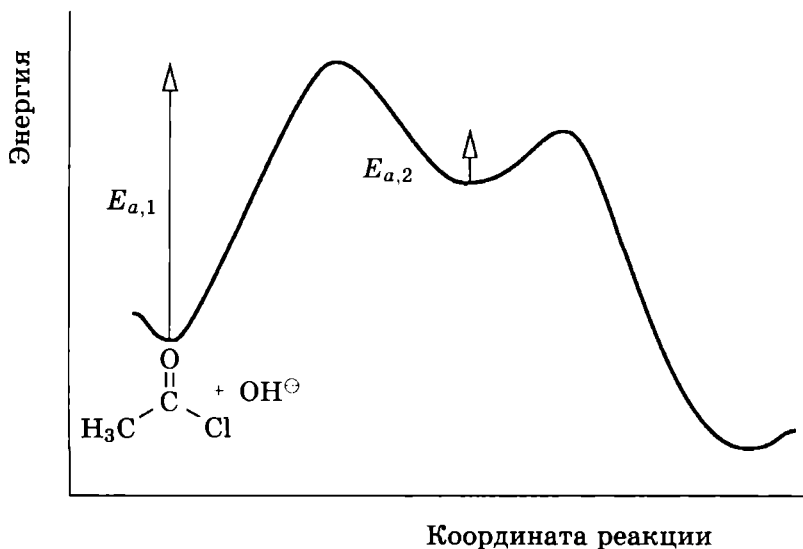
1. Определите структуру интермедиата и продуктов реакции.

2. На энергетической диаграмме укажите положения интермедиата (I), двух переходных состояний (ПС1 и ПС2) и продуктов реакции.

3. Определите лимитирующую стадию реакции.

4. Выведите кинетическое уравнение для данной реакции и определите её общий порядок.

5. Как связана общая энергия активации реакции E с энергиями активации отдельных стадий (E_1 и E_2)?



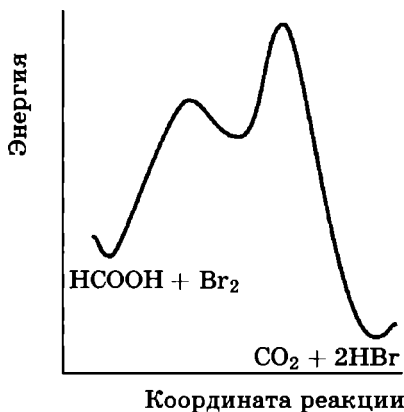
Окисление муравьиной кислоты бромом в водном растворе описывается суммарным уравнением



Кинетические исследования показали, что скорость образования продуктов (r) зависит от концентраций следующим образом:

$$r = \frac{k \cdot [\text{Br}_2] \cdot [\text{HCOOH}]}{[\text{H}^+]}.$$

Энергетическая диаграмма этой реакции имеет следующий вид.



Механизм реакции состоит из трёх элементарных стадий.

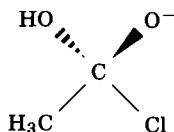
6. Чему равен общий порядок реакции?

7. Предложите механизм, согласующийся с кинетическим уравнением и с энергетической диаграммой.

8. На основании этого механизма выведите связь между общей константой скорости k и константами скорости элементарных стадий (обозначим их k_3 , k_{-3} и k_4).

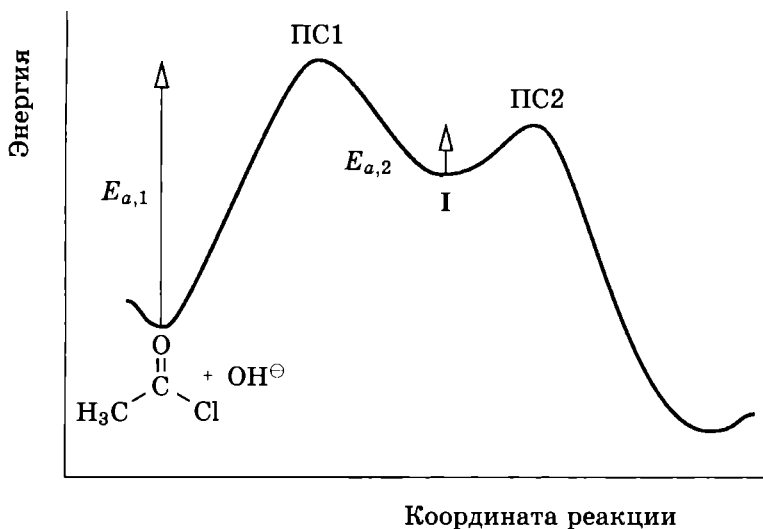
9. Как связана общая энергия активации реакции E с энергиями активации отдельных стадий (E_3 , E_{-3} и E_4)?

Решение. 1. Интермедиат —



Продукты — CH_3COOH и Cl^- .

2.



3. Энергетический барьер на первой стадии намного больше, чем на второй, поэтому лимитирующая стадия первая.

4. Скорость реакции равна скорости лимитирующей стадии:

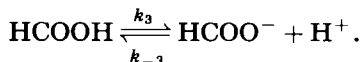
$$r = k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}] \cdot [\text{OH}^-].$$

Общий порядок второй.

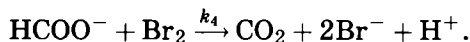
5. Общая энергия активации равна энергии активации первой стадии: $E = E_1$.

6. В числителе произведение двух концентраций, в знаменателе — одна, поэтому общий порядок реакции равен $2 - 1 = 1$.

7. Реакция начинается с обратимой диссоциации муравьиной кислоты:



Образующийся анион окисляется бромом:



Скорость образования продуктов равна

$$r = k_4 \cdot [\text{HCOO}^-] \cdot [\text{Br}_2].$$

Из энергетической диаграммы следует, что равновесие диссоциации муравьиной кислоты быстро устанавливается (ма-

ленький барьер для обратной реакции) и медленно разрушается (высокий второй барьер), поэтому концентрацию ионов HCOO^- можно определить из условия квазиравновесия:

$$k_3 \cdot [\text{HCOOH}] = k_{-3} \cdot [\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}^+],$$

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{k_3 \cdot [\text{HCOOH}]}{k_{-3} \cdot [\text{H}^+]}.$$

Подставляя это выражение в кинетическое уравнение, находим

$$r = \frac{k_4 k_3 \cdot [\text{Br}_2] \cdot [\text{HCOOH}]}{k_{-3} \cdot [\text{H}^+]}.$$

Это уравнение совпадает с экспериментальным результатом.

8. Из п. 7 следует, что $k = \frac{k_3 k_4}{k_{-3}}$.

9. Из п. 8 получаем

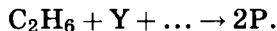
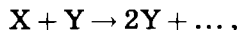
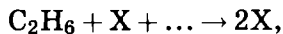
$$\ln k = \ln k_3 + \ln k_4 - \ln k_{-3};$$

$$E = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \left(\frac{d \ln k_3}{dT} + \frac{d \ln k_4}{dT} - \frac{d \ln k_{-3}}{dT} \right) = E_3 + E_4 - E_{-3}. \quad \square$$

Задачи для самостоятельного решения

Уровень 1

1. Один из примеров колебательных реакций — холодное горение этана в кислороде. Упрощённый механизм этой реакции имеет вид



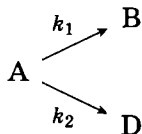
Интермедиатами являются пероксид $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ и альдегид $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, а P — стабильный продукт. Определите вещества X, Y и P.

Ответы. X — $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$; Y — $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$; P — $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

2. Для обратимой реакции $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ константа равновесия равна $K = 1,12$, константа скорости равна $k_1 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, в начальный момент времени изомера A в 3 раза больше, чем B. Через какое время концентрация A уменьшится на 30 %?

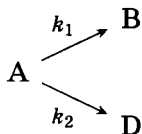
Ответ. 546 с.

3. Определите периоды полупревращения веществ в параллельных реакциях первого порядка ($[A]_0 = a$, $[B]_0 = [D]_0 = 0$):



О т в е т. $\tau_{1/2}(A) = \tau_{1/2}(B) = \tau_{1/2}(D) = \frac{\ln 2}{k_1 + k_{-1}}$.

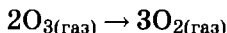
4. В параллельных реакциях первого порядка



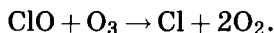
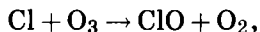
выход вещества В равен 53 %, а время превращения вещества А на 1/3 равно 40 с. Найдите k_1 и k_2 .

О т в е т ы. $k_1 = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

5. В присутствии атомарного хлора разложение озона



протекает по двухстадийному механизму:

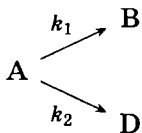


Медленной является первая стадия. Определите, какое кинетическое уравнение описывает скорость суммарной реакции r .

О т в е т. $k[\text{Cl}][\text{O}_3]$.

Уровень 2

6. Покажите, что при двух параллельных реакциях

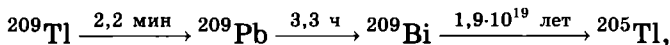


энергия активации суммарной реакции разложения вещества А связана с энергиями активации отдельных стадий

следующим образом:

$$E = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2}.$$

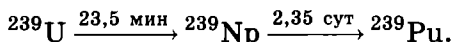
7. Таллий-209 претерпевает радиоактивный распад в соответствии со следующей схемой:



где над стрелками указаны периоды полураспада соответствующих изотопов. В начальный момент времени имеется 1,0 мг чистого таллия-209. Сколько свинца-209 (в мг) будет через два часа?

О т в е т. 0,66 мг.

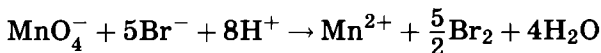
8. Уран-239 распадается по схеме



Определите индукционный период для образования плутония (т.е. время, через которое будет достигнут предел обнаружения), если начальная масса урана равна 10 г, а предел обнаружения плутония составляет 10^{-7} г.

О т в е т. $t = 0,058$ мин.

9. Шестой порядок. Для реакции

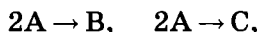


предложен следующий механизм:



При каких условиях эта реакция на начальной стадии будет иметь 6-й общий порядок?

10. Вещество А способно вступать в две реакции

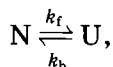


каждая из которых имеет второй порядок. Известно, что при 20°C 63 % реагента превращается в В и 37 % — в С. При 40°C в вещество В превращается 56 % реагента, а в вещество С —

44 %. Сколько процентов вещества А превратится в В при 60 °С?

О т в е т. 49,5 %.

11 (МХО, 2005, Тайвань). Сворачивание белков. Белки существуют в двух формах — нативной (N) и денатурированной (U, от слова *unfolded*). Для описания кинетики денатурации можно использовать схему



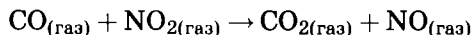
где k_f и k_b — константы скорости прямой и обратной реакций. Прямая и обратная реакции имеют первый порядок.

1. Укажите соотношение между константой равновесия K и константами скорости k_f и k_b .

2. Выведите кинетическое уравнение процесса, т. е. выражите $\frac{dC_U}{dt}$ через константы скорости, текущую концентрацию C_U и равновесную концентрацию $(C_U)_{eq}$.

О т в е т ы. 1. $K = \frac{k_f}{k_b}$. 2. $\frac{dC_U}{dt} = (k_b + k_f)((C_U)_{eq} - C_U)$.

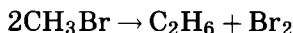
12. При низких температурах скорость реакции



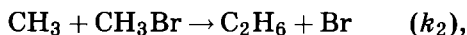
описывается кинетическим уравнением $r = k[\text{NO}_2]^2$. Предложите возможный механизм для этой реакции.

О т в е т. Две стадии.

13. Реакция разложения бромметана



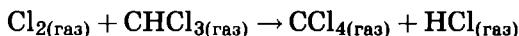
может протекать по следующему механизму:



Используя метод квазистационарных концентраций, найдите выражение для скорости образования этана.

О т в е т. $\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_3\text{Br}]^{3/2} + k_1 [\text{CH}_3\text{Br}]$.

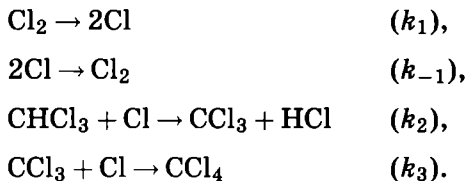
14. Скорость реакции



описывается кинетическим уравнением

$$r = k[\text{Cl}_2]^{1/2}[\text{CHCl}_3].$$

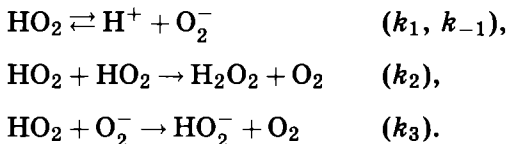
Для этой реакции был предложен механизм



Вторая и четвёртая реакции быстрые, третья — медленная. Совместим ли этот механизм с экспериментальным кинетическим уравнением?

Отв е т. Совместим.

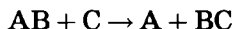
15. Разложение гидропероксидного радикала HO_2 в водном растворе описывается кинетической схемой



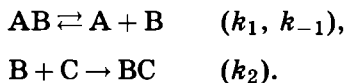
Используя квазиравновесное приближение, выведите кинетическое уравнение для скорости разложения HO_2 , определите порядок реакции по HO_2 и найдите эффективную константу скорости.

Отв е т. $r = \left(2k_2 + \frac{k_3k_1}{k_{-1}[\text{H}^+]}\right)[\text{HO}_2]^2$; 2-й порядок по HO_2 .

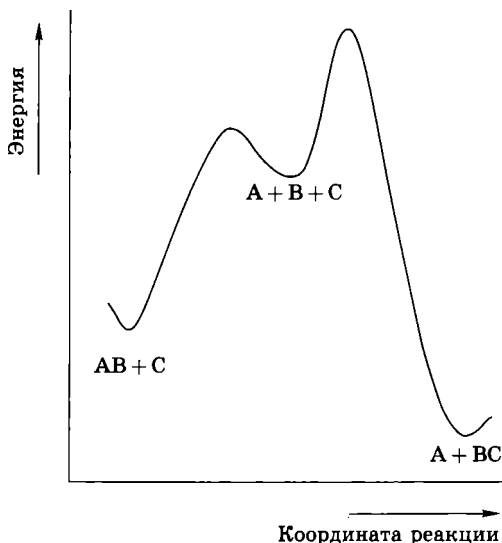
16. Реакция



протекает по трёхстадийному механизму:



Энергетическая диаграмма реакции приведена на рисунке.

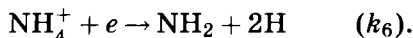
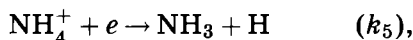
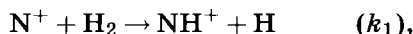


Используя подходящее приближение, выведите кинетическое уравнение для скорости образования продукта BC и ответьте на следующие вопросы.

1. Чему равен общий порядок реакции?
2. Чему равен порядок реакции по веществу AB?
3. Чему равен порядок реакции по веществу A?

Ответы. $r = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} \frac{[AB][C]}{[A]}$. 1. 1. 2. 1. 3. -1.

17 (МХО, 2009, Великобритания, подготовительный комплект). Возможный ионно-молекулярный механизм реакции синтеза аммиака в межзвёздном пространстве имеет вид



Используя метод квазистационарных концентраций, покажите, что общая скорость образования NH_3 выражается урав-

нением

$$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_{\text{exp}}[\text{N}^+][\text{H}_2],$$

где k_{exp} — константа скорости реакции второго порядка. Выразите k_{exp} через константы скорости элементарных стадий $k_1 - k_6$.

О т в е т. $k_{\text{exp}} = \frac{k_1 k_5}{k_5 + k_6}$.

Уровень 3

18. Придумайте кинетическую схему сложной реакции, в которой общий порядок реакции равен: а) $3/2$; б) $1/2$. Укажите быстрые и медленные стадии в этих схемах и объясните, какие приближения использованы при выводе.

19. В смеси энантиомеров R и S происходит обратимая реакция рацемизации: $\text{R} \rightleftharpoons \text{S}$. В начале реакции в смеси было 82 % R, а через 1 ч — 77 % R. Рассчитайте константы скорости прямой и обратной реакций. Через какое время в смеси останется 51 % R?

О т в е т ы. $k_1 = k_{-1} = 0,085 \text{ ч}^{-1}$. Через 20,4 ч.

20. В реакции *цис-транс*-изомеризации измеряли содержание *транс*-изомера в смеси. В двух опытах получены следующие кинетические данные.

Время, мин	Содержание <i>транс</i> -изомера, %	
0	38	74
100	47,5	70

Рассчитайте равновесное содержание *транс*-изомера и константы скорости прямой и обратной реакции $\text{цис} \rightleftharpoons \text{транс}$.

О т в е т ы. 63,3 %, $k_1 = 2,96 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$,

$k_{-1} = 1,72 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

21. В сосуде объёмом 10,0 л смешали при определённой температуре 0,3 моль вещества A_2 и 0,3 моль вещества B_2 . Через некоторое время в системе установилось равновесие $\text{A}_2 + \text{B}_2 = 2\text{AB}$, константа которого при данной температуре равна 4,0. Во сколько раз скорость прямой реакции при равновесии меньше начальной скорости? Константа скорости прямой реакции равна 0,01 л/(моль · с). Через какое время

после начала реакции скорость образования АВ будет меньше начальной скорости образования АВ в 2 раза? (Прямая и обратная реакции имеют второй порядок.)

Ответы. В 4 раза. 1155 с.

Указание: для того чтобы найти время, надо решить кинетическое уравнение $\frac{dx}{dt} = k_{\text{пр}}(0,03 - x)^2 - \frac{k_{\text{обр}}}{4}(2x)^2$.

22. Тростниковый сахар в кислой среде гидролизуеться на глюкозу и фруктозу. В избытке воды реакция имеет первый порядок. Раствор сахара вращает плоскость поляризации света вправо, смесь продуктов — влево, угол вращения α в обоих случаях пропорционален концентрации. Получены следующие данные.

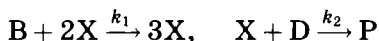
t , мин	0	176	∞
α , °	25,16	5,46	–8,38

1. Найдите константу скорости.
2. Сколько сахара (в %) гидролизуеться в течение 236 мин?
3. Чему равен угол вращения раствора через 236 мин?

Ответы. 1. $5,03 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. 2. 69,5 %. 3. 1,85°.

23 (МХО, 2007, Москва). Неустойчивые химические реакции. Многие химические реакции имеют неустойчивый характер. В зависимости от условий (концентрация, температура) такие реакции могут протекать в различных режимах: устойчивом, колебательном или хаотическом. Механизм большинства таких реакций включает автокаталитические элементарные стадии.

Рассмотрим механизм простой реакции, включающий автокаталитическую стадию:



(В и D — реагенты, X — интермедиат, P — продукт).

1. Составьте суммарное уравнение реакции, соответствующей этому двухстадийному механизму. Напишите кинетическое уравнение для X.

2. Выведите кинетическое уравнение этой реакции, используя квазистационарное приближение. Найдите:

а) порядок реакции по реагенту В;

б) порядок реакции по реагенту D;

в) суммарный порядок реакции.

Пусть реакция протекает в открытой системе, причём вещества В и D постоянно добавляются в систему так, что их концентрации поддерживаются постоянными и равными друг другу: $[B] = [D] = \text{const}$.

3. Не решая кинетическое уравнение, нарисуйте кинетические кривые $[X](t)$ для случаев: а) $[X]_0 > \frac{k_2}{k_1}$; б) $[X]_0 < \frac{k_2}{k_1}$.

4. Не решая кинетическое уравнение, нарисуйте кинетическую кривую $[X](t)$ для случая, когда реакция протекает в закрытой системе, а начальные концентрации удовлетворяют следующим соотношениям:

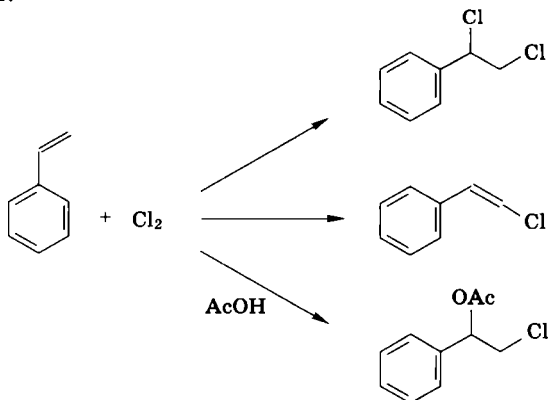
$$[B]_0 = [D]_0, \quad [X]_0 > \frac{k_2}{k_1}.$$

Отв еты. 1. $\frac{d[X]}{dt} = k_1[B][X]^2 - k_2[D][X]$.

2. $\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2^2[D]^2}{k_1[B]}$; а) -1; б) 2; в) 1.

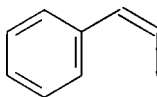
24 (МХО, 2013, Москва, подготовительный комплект).

Хлорирование стиролов. Присоединение хлора к стиrolам часто сопровождается образованием 2-хлорстиrolа. В некоторых растворителях наблюдается также продукт взаимодействия с растворителем. Например, реакция хлора со стиролом в уксусной кислоте приводит к 1-ацетокси-2-хлорпроизводного. В целом реакцию хлорирования можно представить следующей схемой:



Образование каждого продукта описывается одним и тем же кинетическим уравнением: реакция имеет первый порядок как по стиrolу, так и по хлору.

Распределение продуктов, образовавшихся при хлорировании *цис*-1-фенилпропена



при 25 °С, приведено в таблице.

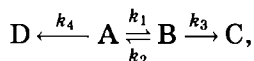
продукт	1,2-дихлор-	1-ацетокси-2-хлор-	2-хлор-
молярная доля, %	61	30	9

1. Константа скорости суммарной реакции равна $1,45 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$ при 25 °С. Чему равны константы скорости для образования каждого из продуктов?

2. Продукты реакции можно разделить хроматографически. При использовании ахирального сорбента выделено 6 продуктов реакции *цис*-1-фенилпропена с хлором. Объясните этот факт. Сколько будет выделено продуктов с помощью хирального сорбента?

Ответы. 1. $8,8 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$; $4,4 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$;
 $1,3 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$. 2. 10.

25. Кинетика фотохимического образования и распада эксимерных молекул описывается схемой



где А — фотовозбуждённый мономер, В — эксимер, С и D — продукты их мономолекулярного распада. Вначале в системе присутствует только мономер, начальная концентрация — $[\text{A}]_0$. При высоких температурах быстро устанавливается равновесие между мономером и эксимером, в результате чего распад обоих происходит с одной и той же эффективной константой скорости.

1. Выразите эту константу через константы скорости элементарных стадий.

2. Определите концентрации продуктов С и D после окончания распада.

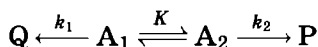
Отв еты. 1. $k = \frac{k_1 k_3 + k_2 k_4}{k_1 + k_2}$.

2. $[C]_{\infty} = \frac{k_1 k_3}{k_1 k_3 + k_2 k_4} [A]_0$, $[D]_{\infty} = \frac{k_2 k_4}{k_1 k_3 + k_2 k_4} [A]_0$.

26 (ВсОШ, 2013). 1,2-дихлорэтан $\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$ при быстром нагревании до 850°C разлагается, отщепляя одну молекулу хлороводорода. Эта реакция имеет первый порядок. Молекула дихлорэтана имеет две наиболее устойчивые конформации, которые разлагаются с разными константами скорости: $k_1 = 690\text{ с}^{-1}$ и $k_2 = 335\text{ с}^{-1}$. Соотношение концентраций конформеров дихлорэтана в условиях эксперимента равно 2 : 1 (больше того конформера, который быстрее разлагается). Оно не меняется в ходе реакции, так как равновесие между конформерами устанавливается очень быстро. Чему равен общий период полураспада дихлорэтана?

Отв ет. $t_{1/2} = \frac{3 \ln 2}{2k_1 + k_2} = 1,2 \cdot 10^{-3}\text{ с}$.

27. Органическое вещество А может существовать в виде двух конформеров A_1 и A_2 , которые находятся в равновесии друг с другом и вступают в параллельные реакции конверсии:



(K — константа равновесия).

1. При высоких температурах равновесие между конформерами устанавливается намного быстрее конверсии. В этих условиях:

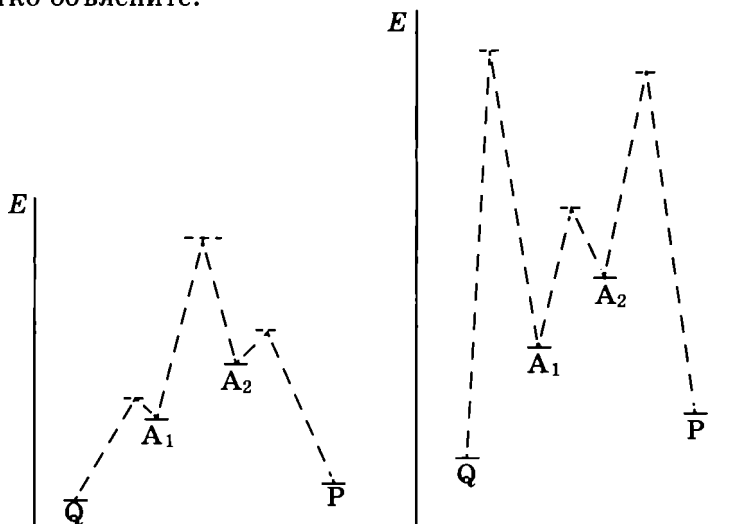
а) определите мольные доли конформеров в веществе А;

б) выразите общую скорость конверсии вещества А через общую концентрацию А и найдите опытную константу скорости конверсии;

в) определите концентрации продуктов Q и P после окончания реакции, если начальная концентрация составляла $[A]_0 = 1\text{ М}$.

2. Рассмотрим случай, когда скорость конверсии по каждому направлению намного выше скорости установления равновесия, при этом $k_1 > k_2$. Определите концентрации продуктов Q и P после окончания реакции, если в начальный момент времени общая концентрация составляла $[A]_0 = 1\text{ М}$, а конформеры находились в равных количествах.

3. На рисунке изображены два энергетических профиля. Какой из них соответствует случаю 1, а какой — случаю 2? Кратко объясните.



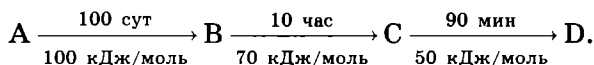
Ответы. 1. а) $\chi(A_1) = \frac{1}{K+1}$, $\chi(A_2) = \frac{K}{K+1}$;

б) $k_{\text{оп}} = \frac{k_1 + k_2 K}{K+1}$; в) $[Q]_{\infty} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 K}$, $[P]_{\infty} = \frac{k_2 K}{k_1 + k_2 K}$.

2. $[Q]_{\infty} = 0,5 \text{ М}$, $[P]_{\infty} = 0,5 \text{ М}$.

3. (1) — правый рисунок, (2) — левый рисунок.

28. Имеется цепочка реакций первого порядка (над стрелками указаны периоды полураспада при 25 °С, под стрелками — энергии активации):



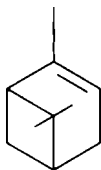
В реакцию вступил 1 моль вещества А. Рассчитайте количества веществ А, В, С и D через 30 сут, если реакции проводились при температурах: а) 25 °С; б) 40 °С. Найдите периоды полураспада веществ А—С при 40 °С.

Ответы. а) $n(A) = 0,812 \text{ моль}$, $n(B) = 3,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$,
 $n(C) = 5,08 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$, $n(D) = 0,184 \text{ моль}$;

б) $n(A) = 0,238 \text{ моль}$, $n(B) = 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$,

$n(C) = 3,90 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$, $n(D) = 0,760 \text{ моль}$;

периоды полураспада: 14,5 сут (А), 2,58 ч (В), 34,2 мин (С).

29 (МХО, 1985, Чехословакия). Рацемизация α -пинена

происходит при температурах больше 200°C в газовой фазе. За кинетикой этого процесса можно следить, измеряя угол оптического вращения. Прямая и обратная реакции имеют первый порядок. В 1927 г. Смит получил следующие данные.

T, K	α_1	α_2	$t, \text{мин}$
490,9	32,75	18,01	579
490,9	29,51	15,59	587
503,9	30,64	8,74	371
505,4	12,95	8,05	120
510,1	23,22	6,15	216

Здесь α_1 и α_2 — углы оптического вращения в относительных единицах, t — время между двумя измерениями.

1. Чему равны константа равновесия и ΔG реакции рацемизации? Как связаны между собой константы скорости прямой и обратной реакций?

2. Запишите кинетическое уравнение для рацемизации пинена. Представьте решение этого уравнения в таком виде, который позволяет определить константу скорости рацемизации по данным об углах оптического вращения.

3. Рассчитайте константы скорости при четырёх температурах, указанных в таблице.

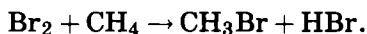
4. Определите энергию активации по четырём точкам, используя линейную регрессию.

Ответы. 1. $K = 1$, $\Delta G = 0$, $k_1 = k_{-1}$. 2. $\ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = 2k(t_2 - t_1)$.

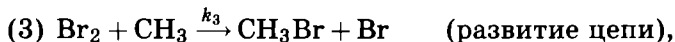
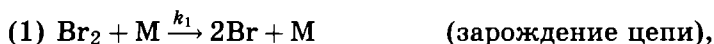
3.	T, K	490,9	503,9	505,4	510,1
	$k \cdot 10^4, \text{мин}^{-1}$	5,3	16,9	19,8	30,7

4. 189 кДж/моль .

30. Реакция брома с метаном описывается уравнением



Для этой реакции предложен следующий механизм:



Здесь М — любая молекула, константы скорости k_3 и k_4 близки по величине. Используя квазистационарное приближение, найдите выражение для скорости образования CH_3Br как функции концентраций устойчивых веществ и всех констант скорости k_1 – k_5 . Упростите это уравнение в начале и в конце реакции.

О т в е т.

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt} = \frac{k_2 k_3 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{3/2} [\text{CH}_4]}{k_3 [\text{Br}_2] + k_4 [\text{HBr}]} = \frac{k_2 k_3 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{3/2} [\text{CH}_4]}{k_3 [\text{Br}_2]_0}.$$

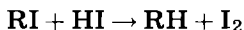
В начале реакции

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt} = k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{CH}_4],$$

в конце —

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{Br}]}{dt} = \frac{k_2 k_3 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{\frac{3}{2}} [\text{CH}_4]}{k_4 [\text{HBr}]}.$$

31. Реакция Бутлерова



имеет экспериментальный второй порядок:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_{\text{эксп}} [\text{RI}] [\text{HI}].$$

Для этой реакции предложен следующий механизм:



(М — произвольная частица, уносящая избыток энергии, выделяющийся при рекомбинации атомов иода).

1. Напишите выражение для скорости образования молекулярного иода по этому механизму.

2. Напишите кинетические уравнения, описывающие квазистационарное приближение для этого механизма.

3. Получите выражение для скорости образования иода в квазистационарном приближении. Укажите основные этапы вывода.

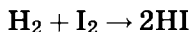
4. Совместимо ли полученное выражение с экспериментальным законом? Если нет, то какое дополнительное приближение необходимо сделать, для того чтобы данная теоретическая схема соответствовала опытным данным? Напишите полученное кинетическое уравнение.

5. Как связана экспериментальная константа скорости с константами скорости отдельных стадий? Выразите опытную энергию активации через энергии активации отдельных стадий. Чему примерно равна опытная энергия активации (с точностью ± 50 кДж/моль)?

Ответы. 4. Совместимо, если $k_2 = k_3$.

5. $k = \frac{k_1}{[\text{HI}]_0}$; $E = E_1 \sim 150$ кДж/моль.

32 (МХО, 2001, Индия). Одно и то же кинетическое уравнение для химической реакции может соответствовать нескольким разным механизмам. Для реакции



экспериментальное кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k[\text{H}_2][\text{I}_2].$$

В течение долгого времени полагали, что реакция представляется собой элементарную бимолекулярную реакцию. В настоящее время считают, что реакция может протекать по нескольким механизмам. Ниже определённой температуры предложены два альтернативных механизма:

(а) $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}$ (константа равновесия K), $\text{I} + \text{I} + \text{H}_2 \xrightarrow{k_1} 2\text{HI}$;

(б) $\text{I}_2 \rightleftharpoons (\text{I}_2)_d$ (константа равновесия K'), $(\text{I}_2)_d + \text{H}_2 \xrightarrow{k_2} 2\text{HI}$,

где $(I_2)_d$ представляет распадное (несвязанное) состояние I_2 . В каждом механизме первая стадия быстрая, а вторая — медленная.

1. Покажите, что оба механизма соответствуют экспериментальному кинетическому уравнению.

В таблице приведены значения константы скорости реакции k при двух температурах.

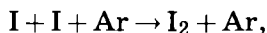
T, K	$k, л/(моль \cdot с)$
373,15	$8,74 \cdot 10^{-15}$
473,15	$9,53 \cdot 10^{-10}$

2. Определите энергию активации E_A .

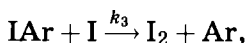
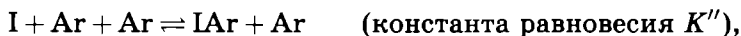
3. Энергия связи в молекуле I_2 равна 151 кДж/моль. Объясните, почему вторая стадия в каждом механизме является лимитирующей.

4. Изменение внутренней энергии (ΔU) в суммарной реакции равно $-8,2$ кДж/моль. Определите энергию активации обратной реакции.

Энергия активации реакции бывает отрицательной. Пример — рекомбинация атомов иода в газовой фазе в присутствии аргона



для которой энергия активации равна -6 кДж/моль. Один из возможных механизмов этой реакции имеет вид



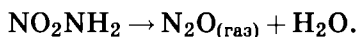
где IAr — очень слабо связанная молекула.

5. Предполагая, что вторая стадия лимитирующая, выведите кинетическое уравнение для этой реакции. Объясните, почему энергия активации для рекомбинации иода отрицательная.

Отв е т ы. 2. $E_A = 170$ кДж/моль.

4. $E_A = 178,2$ кДж/моль.

33 (МХО, 1990, Франция). Нитрамид медленно разлагается в водном растворе по уравнению



Экспериментально найдено, что кинетическое уравнение имеет вид

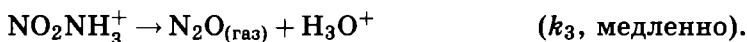
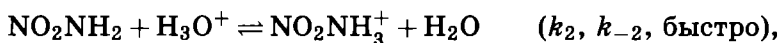
$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k \frac{[\text{NO}_2\text{NH}_2]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

1. Какой порядок имеет эта реакция в буферном растворе?
2. Для реакции предложено три механизма.

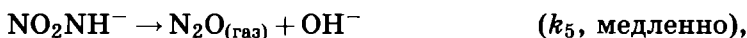
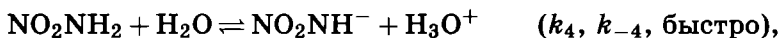
Механизм 1:



Механизм 2:



Механизм 3:



Какой из механизмов соответствует экспериментальным данным?

3. Выразите экспериментальную константу скорости через константы скорости отдельных стадий.

4. Покажите, что гидроксид-ионы катализируют разложение нитрамида.

О т в е т ы. 1. 1-й порядок. 2. Третий. 3. $k = \frac{k_4 k_5}{k_{-4}}$.

34 (ВсОШ, 2009). Образование и разложение озона. Озон O_3 — довольно ядовитый газ. Его предельно допустимая концентрация в воздухе по американским стандартам составляет 125 частей на миллиард (ppb).

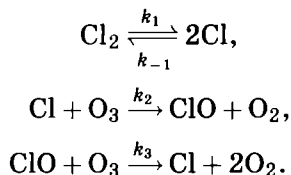
1. Рассчитайте предельно допустимую молярную концентрацию (в моль/л) озона в воздухе при комнатной температуре и атмосферном давлении.

2. В мегаполисах, загрязнённых выхлопными газами, озон образуется на ярком солнечном свете. Напишите уравнения элементарных реакций, приводящих к образованию озона на свету.

Озон O_3 — неустойчивое соединение. В стратосфере он распадается под действием УФ облучения. Распад ускоряется в присутствии монооксида азота NO . Учёные, открывшие механизмы образования и разложения озона в атмосфере, были удостоены Нобелевской премии по химии 1995 г.

3. Предложите механизм разложения озона под действием УФ-излучения, в котором NO играет роль катализатора.

Термический распад озона ускоряется в присутствии различных веществ, например хлора. Механизм реакции имеет вид



4. Считая, что скорость образования каждого из интермедиатов Cl и ClO равна скорости их расходования, выведите выражение для скорости разложения озона и определите: а) общий порядок реакции; б) порядок реакции по озону.

5. Исходное давление озона — 10,0 Торр, хлора — 1,0 Торр. Через 10 мин после начала реакции общее давление стало равно 13,5 Торр. Температура реакционной смеси постоянна.

а) Чему будет равно общее давление через 20 мин после начала реакции?

б) Чему будет равно общее давление через 10 мин после начала реакции, если исходное давление хлора равно 4,0 Торр, а все остальные условия такие же, как и в первом опыте?

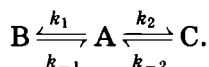
Ответы. 1. $c(O_3) = 5,1 \cdot 10^{-9}$ моль/л.

4. Общий порядок — полуторный, порядок по озону — 1-й.

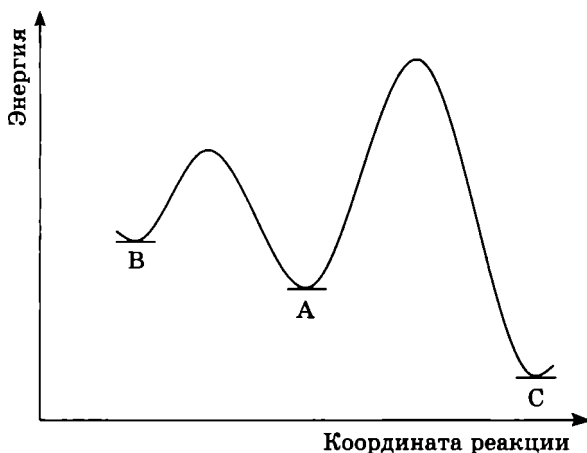
5. а) $P = 14,75$ Торр; б) $P = 17,75$ Торр.

35 (МХО, 2005, Тайвань). Кинетика и термодинамика. Понятие термодинамического и кинетического контроля часто используется в органическом синтезе для направления процесса по заданному пути, например, в реакциях сульфирования, Дильса—Альдера, изомеризации и присоединения. Меняя условия проведения реакции, удаётся получить селективно любой из двух конкурирующих продуктов. Процессы такого рода обычно представляют в виде кинетической схемы,

содержащей параллельные реакции. Рассмотрим, например, процесс параллельной изомеризации А в В и С:



Энергетический профиль реакции представлен на рисунке:



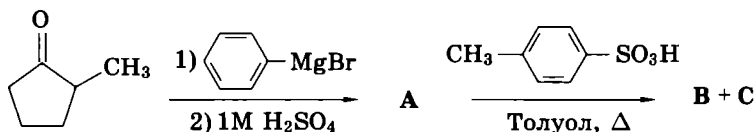
1. Даны константы скорости: $k_1 = 1$, $k_{-1} = 0,01$, $k_2 = 0,1$ и $k_{-2} = 0,0005 \text{ мин}^{-1}$. Оцените отношение продуктов В/С через 4 мин после начала реакции.

2. При тех же константах оцените отношение продуктов В/С через 4 сут после начала реакции.

3. Вещество В называют кинетически контролируемым продуктом, а С — термодинамически контролируемым. Какая из реакций будет преобладать при повышении температуры?

Ответы. 1. 10. 2. 1 : 2. 3. $\text{А} \rightleftharpoons \text{С}$.

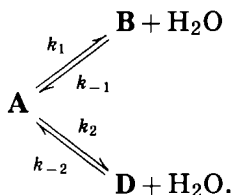
36 (ВсОШ, 2010). Правило Зайцева — термодинамический или кинетический контроль? Смесь изомерных несимметричных алкенов — В и С — получена в результате следующих превращений:



В — менее замещённый алкен.

1. Изобразите структуры веществ **A**, **B** и **C** (без стереохимии).

Вторую стадию — обратимую каталитическую дегидратацию вещества **A** — можно описать с помощью кинетической схемы:

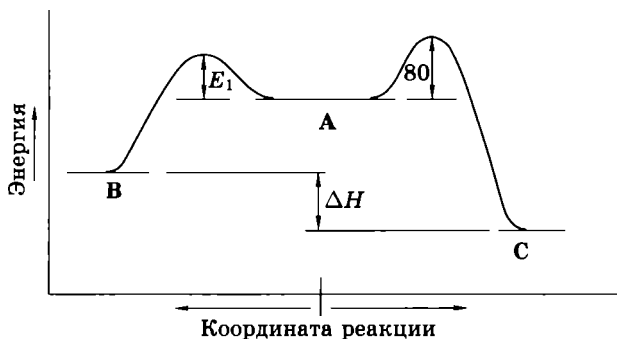


2. Найдите связь между константой первого равновесия K_1 и константами скорости отдельных стадий.

3. Используя кинетический закон действующих масс, выразите скорости образования веществ **B** и **C** через концентрации всех веществ и определите, чему равно отношение $[\text{B}]/[\text{C}]$: а) в начале реакции, когда обратными реакциями можно пренебречь; б) в конце реакции, когда устанавливается равновесие между реагентом и продуктами.

4. При 60°C в начале реакции содержание вещества **B** в смеси изомеров составляет 55 %, а через 2 ч, когда состав смеси перестаёт меняться, доля **B** снижается до 9 %. Какой принцип — кинетический или термодинамический — определяет в данном случае правило Зайцева для преимущественного образования несимметричных алкенов? Кратко объясните.

5. При 70°C содержание **B** в начале и в конце реакции составляет 50 % и 11 % соответственно. Определите, чему равны



значения E_1 и ΔH (в кДж/моль) на изображённой на энергетической диаграмме.

Ответы. 2. $K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}}$.

3. а) $\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$; б) $\frac{[B]}{[C]} = \frac{K_1}{K_2}$.

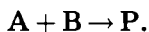
4. Термодинамический контроль.

5. $E_1 = 61$ кДж/моль, $\Delta H = 21$ кДж/моль.

37 (ВсОШ, 2011). Необычная кинетика первого порядка.

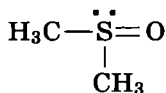
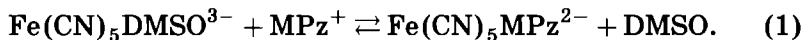
Многие сложные реакции в растворе описываются кинетикой (псевдо)первого порядка при избытке одного из реагентов.

1. Рассмотрим элементарную реакцию



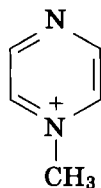
Как зависит скорость этой реакции от концентраций участвующих в ней веществ? Если реагент В взят в большом избытке по сравнению с А, то реакция имеет (псевдо)первый порядок. Напишите выражение для экспериментальной константы скорости первого порядка $k_{\text{эксп}}$ в этом случае.

В большинстве случаев $k_{\text{эксп}}$ растёт при увеличении концентрации реагента, находящегося в избытке, однако известны реакции с аномальной концентрационной зависимостью $k_{\text{эксп}}$. Рассмотрим одну из таких реакций — обратимую реакцию лигандного обмена в комплексах железа (III) в водном растворе:



DMSO

(диметилсульфоксид)

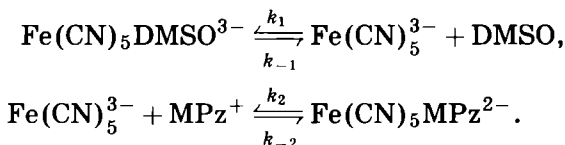


MPz^+

(N-метилпиразиний)

2. Чему равно координационное число железа в этих комплексах? Какие атомы являются донорами электронов в лигандах DMSO и MPz^+ ?

Для реакции (1) предложен следующий механизм:

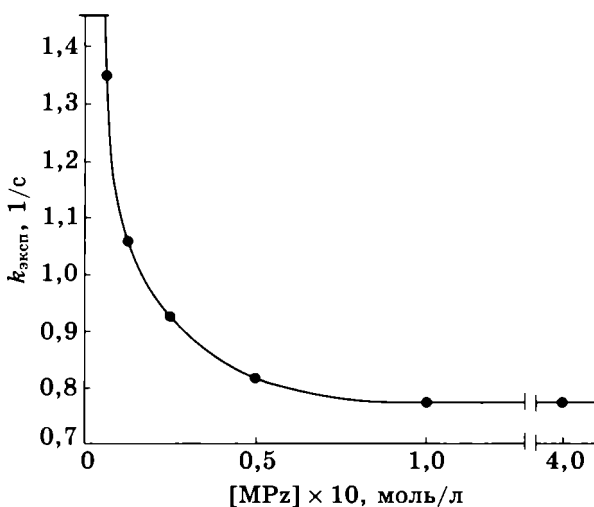


3. Выразите равновесную концентрацию продукта через равновесную концентрацию исходного комплекса и концентрации лигандов.

Анализ кинетики реакции с использованием квазистационарного приближения показал, что в условиях избытка соли метилпиразиния реакция имеет первый порядок по комплексу $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DMSO}]^{3-}$, а наблюдаемая константа скорости имеет вид

$$k_{\text{экср}} = \frac{k_1 k_2 [\text{MPz}^+] + k_{-1} k_{-2} [\text{DMSO}]}{k_2 [\text{MPz}^+] + k_{-1} [\text{DMSO}]}. \quad (2)$$

4. Зависимость $k_{\text{экср}}$ от $[\text{MPz}^+]$ приведена на графике. Используя выражение (2), объясните, почему в данном случае $k_{\text{экср}}$ убывает с ростом концентрации, и выразите предельное значение $k_{\text{экср}}$ при больших $[\text{MPz}^+]$ через константы скорости отдельных стадий.

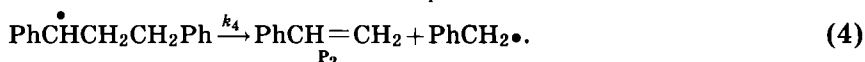
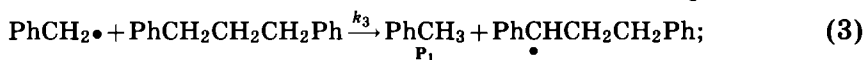
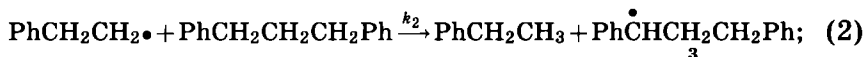
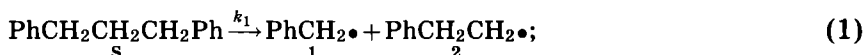


О т в е т ы. 1. $k_{\text{эксп}} = k[\text{B}]$. 2. $\text{КЧ} = 6$. Доноры — S и N.

3. $[\text{P}]_{\text{eq}} = [\text{R}]_{\text{eq}} \frac{k_1 k_2 [\text{MPz}^+]}{k_{-1} k_{-2} [\text{DMSO}]}$, где R — исходный комплекс.

4. $k_{\text{эксп}} \rightarrow k_1$.

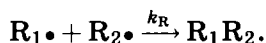
38 (МХО, 2007, Москва, подготовительный комплект). Термическое разложение 1,3-дифенилпропана преимущественно приводит к образованию толуола и стирола. В качестве побочных продуктов образуются этилбензол и другие углеводороды. Был предложен следующий механизм термической деструкции 1,3-дифенилпропана (первая стадия является самой медленной):



1. Считая, что для радикала **2** выполняется квазистационарное приближение, получите выражение для скорости побочной реакции образования этилбензола.

2. Каково отношение стационарных концентраций радикалов **1** и **3**?

Кроме указанных реакций, возможна рекомбинация радикалов. Константа скорости рекомбинации k_R предполагается одинаковой для любых радикалов:



3. Получите выражение для скорости образования толуола. Определите порядок реакции, выразите эффективную энергию активации через энергии активации элементарных стадий.

О т в е т ы. 1. $r_2 = k_1[\text{S}]$. 2. $\frac{[1]}{[3]} = \frac{k_4}{k_3[\text{S}]}$.

3. $r = \frac{k_1^{1/2} k_3}{(2k_R)^{1/2}} [\text{S}]^{3/2}$; полуторный порядок; $E = \frac{E_1}{2} + E_3 - \frac{E_R}{2}$.

39 (ВсОШ, 2014). Борьба с вирусом. В лаборатории исследовали кинетику двух сложных реакций:

1) последовательных, $A \rightarrow B \rightarrow D$;

2) параллельных, $A \rightarrow B$, $A \rightarrow D$.

Известно, что каждая стадия имеет первый порядок, константы скорости могут различаться.

В компьютер, хранящий результаты экспериментов, попал вирус и уничтожил часть данных. Неизвестно даже, к какому опыту какая таблица относится. Восстановите кинетические данные, заполнив все пустые места в сохранившихся таблицах. Укажите, какому механизму соответствует каждая таблица. Определите период полураспада вещества A в каждом случае.

Напомним, что в элементарной реакции первого порядка $A \rightarrow P$ зависимость концентрации реагента от времени имеет вид

$$\ln c_A(t) = \ln c_A(0) - kt.$$

Такая же зависимость выполняется и в том случае, если A вступает в параллельные реакции первого порядка.

Разумеется, решение надо аргументировать, хотя бы кратко — с помощью расчётов и/или качественных соображений. Если не сможете заполнить все таблицы, постарайтесь восстановить хотя бы часть данных.

Механизм:					
t , мин	0	10	20	30	∞
$c(A)$, М	1		0,25		
$c(B)$, М	0	0,3			0,6
$c(D)$, М	0		0,3		

Механизм:					
t , мин	0	10	20	30	∞
$c(A)$, М	1	0,25			
$c(B)$, М	0		0,375		
$c(D)$, М	0	0,25		0,766	

Отв.ет.

Механизм:		A → B, A → D			
<i>t</i> , мин	0	10	20	30	∞
<i>c</i> (A), М	1	0,5	0,25	0,125	0
<i>c</i> (B), М	0	0,3	0,45	0,525	0,6
<i>c</i> (D), М	0	0,2	0,3	0,35	0,4

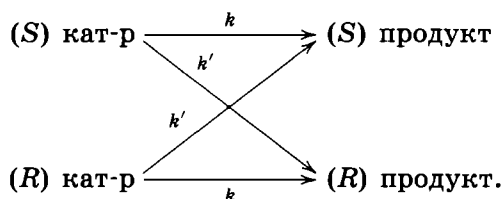
Механизм:		A → B → D			
<i>t</i> , мин	0	10	20	30	∞
<i>c</i> (A), М	1	0,25	0,0625	0,0156	0
<i>c</i> (B), М	0	0,5	0,375	0,219	0
<i>c</i> (D), М	0	0,25	0,5625	0,766	1

40 (МХО, 2013, Москва). Энантиомерный избыток (*ee*) характеризует энантиомерную чистоту образца вещества. Для энантиомеров *R* и *S*

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}.$$

Энантиомерный избыток чистого *R* изомера равен 1 (или 100 %), для рацемата *ee* = 0.

При использовании энантиомерно чистого (BINOL)Al(OiPr) в качестве катализатора восстановления α-бромацетофенона *ee* продукта реакции равен *a*. Реакция имеет первый порядок по катализатору. Чему равен *ee* продукта, если *ee* катализатора равен *b*? Используйте кинетическую схему



Отв.ет. *ab*.

41. Гидроборирование жидких алкенов проводили с помощью димера 9-борабицикло[3.3.1]нонана (обозначим его $(RBH)_2$) в CCl_4 при $25^\circ C$. Кинетику реакции изучали хроматографически, измеряя концентрацию непрореагировавшего алкена. Для циклопентена получена следующая кинетическая кривая (алкен и $(RBH)_2$ были взяты в стехиометрическом соотношении).

Время, с	0	298	1205	2713	4540	6297
$[C_5H_8]$, М	0,400	0,382	0,332	0,263	0,198	0,151

Далее для циклопентена и циклогексена была исследована зависимость начальной скорости реакции гидроборирования от начальной концентрации. Получены следующие данные.

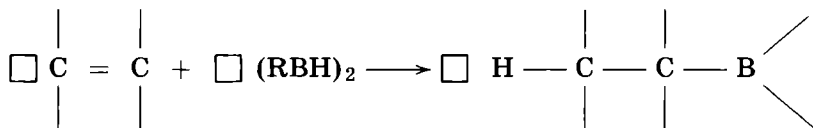
а) Реакция с циклопентеном.

Начальная концентрация, М		Начальная скорость, М/с
C_5H_8	$(RBH)_2$	
0,400	0,150	$2,32 \cdot 10^{-5}$
0,200	0,150	$2,32 \cdot 10^{-5}$

б) Реакция с циклогексеном.

Начальная концентрация, М		Начальная скорость, М/с
C_6H_{10}	$(RBH)_2$	
0,400	0,200	$5,78 \cdot 10^{-5}$
0,400	0,100	$4,09 \cdot 10^{-5}$
0,200	0,100	$2,04 \cdot 10^{-5}$

1. Составьте уравнение реакции гидроборирования алкенов — расставьте все коэффициенты в схеме:



2. Для каждого алкена определите порядок реакции по каждому реагенту и константу скорости реакции.

3. Несмотря на различие кинетических уравнений, обе реакции протекают по одному и тому же механизму (три стадии), но с разными лимитирующими стадиями.

а) Предложите этот механизм.

б) Используя квазистационарное приближение, выразите в общем случае скорость образования продукта через концентрации всех реагентов и (если потребуется) интермедиатов.

в) Для каждого алкена укажите лимитирующую стадию и, опираясь на результат п. б), докажите, что этот механизм соответствует кинетическим данным. Выразите опытную константу скорости через константы скорости отдельных стадий.

О т в е т ы. 2. 1) 0-й порядок по C_5H_8 , 1-й — по $(RBH)_2$,

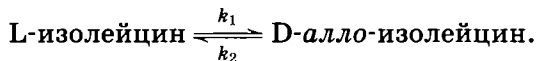
$$k = 1,55 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1};$$

2) 1-й порядок по C_6H_{10} ; $\frac{1}{2}$ -й — по $(RBH)_2$,

$$k = 3,23 \cdot 10^{-4} \text{ М}^{-1/2} \cdot \text{с}^{-1}.$$

3. в) $k_{\text{оп}} = 2k_1$, $k_{\text{оп}} = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{1/2} k_2$.

42 (МХО, 2018, Прага). Эпимеризацию изолейцина по α -атому углерода при малых временах можно описать обратимой реакцией первого порядка:

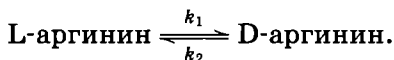


1. Раствор L-изолейцина с концентрацией $1,00 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ кипятили в течение 1943 ч при 374 К. Константа скорости прямой реакции составляет $k_1(374 \text{ К}) = 9,02 \cdot 10^{-5} \text{ ч}^{-1}$, константа равновесия эпимеризации L-изолейцина составляет $K_{\text{эп}} = 1,38$ при 374 К. Определите:

а) $[L]_{\text{равн}}$;

б) диастереомерный избыток (*de*) после кипячения.

Аминокислоты с единственным хиральным центром, такие как L-аргинин, рацемизируются:



Зависимость концентраций от времени для этой кинетической схемы имеет вид

$$\ln \frac{1 + \frac{[D]}{[L]}}{1 - \frac{[D]}{[L]}} = 2k_1 t + C,$$

где $[D]$ и $[L]$ — текущие концентрации D- и L-аргинина в момент времени t , k_1 — константа скорости, величина C не зависит от времени и определяется только начальными концентрациями.

Император Священной Римской империи Лотарь II скончался во время похода на Сицилию в 1137 году. Чтобы облегчить репатриацию останков, его тело сразу же после смерти прокипятили в воде (373 К) в течение некоторого времени. Найдём это время. Известно, что константа скорости рацемизации аргинина в составе белка при 373 К и рН = 7 равна

$$k_1 = 5,10 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1}.$$

Для определения изомерного состава аргинина в костях Лотаря необходимо перевести аргинин в раствор. Для этого уже в наше время кости гидролизovali в сильноокислой среде в течение 4 ч при 383 К. Отношение концентраций оптических изомеров после гидролиза составило $\frac{[D]}{[L]} = 0,090$. Тело жены Лотаря, Рихензы, не кипятили после её смерти. Её кости гидролизovali в наше время с помощью такой же процедуры, как и кости Лотаря, после чего измерили отношение концентраций изомеров: $\frac{[D]}{[L]} = 0,059$. (Обратите внимание на то, что при кислотном гидролизе рацемизация происходит с константой скорости k'_1 , отличной от k_1 .)

2. Сколько часов кипятили тело римского императора Лотаря II в 1137 году?

У к а з а н и е. Естественная рацемизация аргинина — чрезвычайно медленный процесс при температурах, при которых тела находятся в могилах. Поскольку обоим телам всего около 880 лет, мы можем пренебречь естественной рацемизацией за это время.

О т в е т ы. 1. а) 0,420 М; б) 69,8 %. 2. 6,11 ч.

43 (МХО, 2023, тренировочные сборы). Рацемизация. Кинетику рацемизации триоксалатного комплекса хрома (III) изучали в водном растворе и в соляной кислоте. Получены следующие кинетические данные для прямой реакции.

Среда	$T, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{оп}},$ кДж/моль	$\lg A, \text{c}^{-1}$	$\Delta S^{\neq},$ Дж/(моль · К)
H_2O	18	65,9	8,05	–99
0,98 М HCl	18	73,6	9,97	

1. Какова роль соляной кислоты — катализатор, ингибитор или лиганд?

2. Рассчитайте энергию Гиббса активации и энтальпию активации в воде при 18°C .

3. Обозначим константу скорости прямой реакции через k . Считая, что в начальный момент времени в водном растворе находился чистый энантиомер, выведите выражение для зависимости энантиомерного избытка от времени. Через какое время в водном растворе при 18°C соотношение энантиомеров составит 5 : 2?

4. При какой температуре ($^\circ\text{C}$) в водном растворе время полупревращения энантиомера (любого) составит 5 мин?

О т в е т ы.

2. $\Delta G^{\neq} = 92,3$ кДж/моль, $\Delta H^{\neq} = 63,5$ кДж/моль.

3. 42,5 мин. 4. 40°C .

§ 4. Катализ

Большинство практически важных химических реакций протекает в присутствии катализаторов.

Катализатор — вещество, участвующее в реакции и увеличивающее её скорость, но остающееся неизменным, после того как химическая реакция заканчивается.

Механизм действия катализаторов состоит в том, что они образуют промежуточные соединения с исходными веществами и тем самым изменяют путь реакции, причём новый путь характеризуется другой высотой энергетического барьера, т. е.

энергия активации изменяется по сравнению с некатализируемой реакцией (рис. 4.10). Если изменение энергии активации составляет $\Delta E = E_{\text{некат}} - E_{\text{кат}}$, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса при добавлении катализатора изменяется не сильно, то отношение констант скорости катализируемой и некатализируемой реакций будет примерно следующим:

$$\frac{k_{\text{кат}}}{k_{\text{некат}}} \sim \exp \left\{ \frac{\Delta E}{RT} \right\}.$$

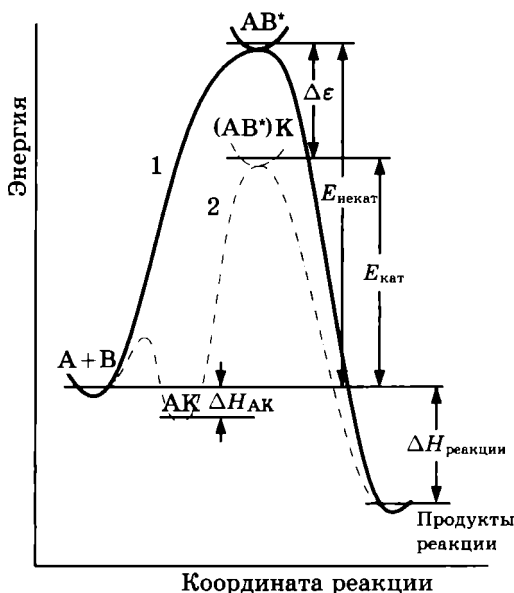


Рис. 4.10. Энергетические профили гомогенной реакции $A + B \rightarrow K$: сплошная кривая соответствует реакции без катализатора, пунктирная — каталитической реакции. Звёздочки обозначают активированные комплексы. Тепловой эффект каталитической реакции такой же, как и в отсутствие катализатора

Например, при $\Delta E \sim 40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $T = 300 \text{ К}$ скорость реакции увеличится в $9 \cdot 10^6$ раз.

Пример 1. Энергия активации гидролиза сахарозы в кислой среде равна 107 кДж/моль , а в присутствии фермента сахаразы — 36 кДж/моль . Во сколько раз скорость ферментативной реакции больше скорости реакции в кислотной среде при 25°C ?

Решение. Выигрыш в энергии активации при замене кислотного катализатора ферментов составляет

$$\Delta E = 107\,000 - 36\,000 = 71\,000 \text{ Дж/моль.}$$

Подставим это значение в формулу для отношения констант скорости:

$$\frac{k_{\text{ферм}}}{k_{\text{кисл}}} = \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) = \exp\left(\frac{70\,000}{8,314 \cdot 298}\right) = 1,9 \cdot 10^{12}.$$

Интересно, что при более высокой температуре это соотношение будет совсем другим, так как кислота сохранит своё каталитическое действие, а фермент может денатурировать и перестанет выполнять роль катализатора. \square

Ответ. $1,9 \cdot 10^{12}$.

Для характеристики каталитической активности при заданных условиях используют понятия *частота оборотов* (TOF – turnover frequency) и *число оборотов* (TON – turnover number). Частота оборотов определяется как число каталитических циклов (т. е. число прореагировавших молекул субстрата) на одном активном центре в единицу времени:

$$\text{TOF} = \frac{1}{t} \frac{N(\text{субстр.})}{N(\text{кат.})}.$$

Чем активнее катализатор, тем больше частота оборотов. Для промышленных катализаторов эта величина принимает значение от 10^{-2} до 10^2 с^{-1} (таблица 4.1), а для ферментов – от 10^0 до 10^6 с^{-1} .

Таблица 4.1

Частота оборотов в реакции гидрирования циклогексена^{*)}

Катализатор	TOF, с^{-1}	
	в газовой фазе	в жидкой фазе
Ni	2,0	0,45
Rh	6,1	1,3
Pd	3,2	1,5
Pt	2,8	0,6

^{*)} Hagen J. Industrial catalysis. Wiley, 2006. P. 7.

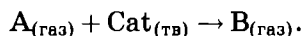
Число оборотов характеризует полную активность катализатора в течение его срока службы и равно полному числу каталитических циклов на одном активном центре:

$$\text{TON} = \frac{N(\text{субстр.})}{N(\text{кат.})} = \text{TOF} \cdot t,$$

где t — время, в течение которого катализатор сохраняет активность. Эта величина безразмерна; её характерные значения для промышленных катализаторов — от 10^6 до 10^7 . TON характеризует устойчивость (долговечность) катализатора, а TOF — его максимальную производительность.

Другое важное свойство, которым должен обладать катализатор, — *селективность*. Это означает, что он должен изменять скорость только необходимой реакции и не влиять на скорости конкурирующих с ней процессов.

Пример 2 (МХО, 2013, Москва, подготовительный комплект). TOF и TON. Пусть в закрытой системе происходит каталитическая реакция



1. На рис. 4.11 приведена зависимость от времени количества молей B , образовавшихся на 1 см^2 поверхности катализатора. На 1 см^2 расположены 10^{15} каталитических центров. Оцените TOF катализатора.

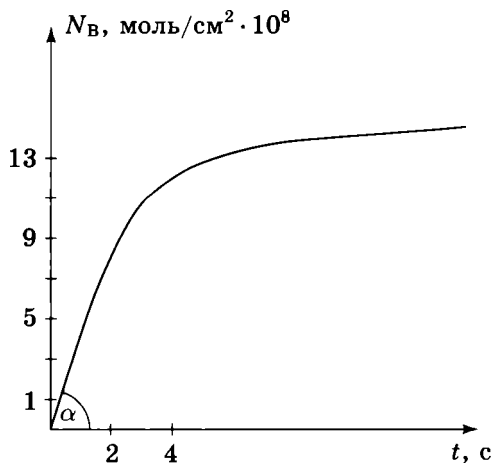


Рис. 4.11. Зависимость количества продукта N_B от времени

2. На рис. 4.12 приводятся зависимости от времени количества молей вещества В, образовавшихся на 1 см^2 поверхности катализатора. Разные кривые соответствуют разным начальным давлениям реагента А. Эти давления (в условных единицах) обозначены цифрами рядом с кривыми. На 1 см^2 расположены 10^{15} каталитических центров. Рассчитайте TOF нашего катализатора. Катализатор проработал 40 мин, а потом испортился. Оцените TON.

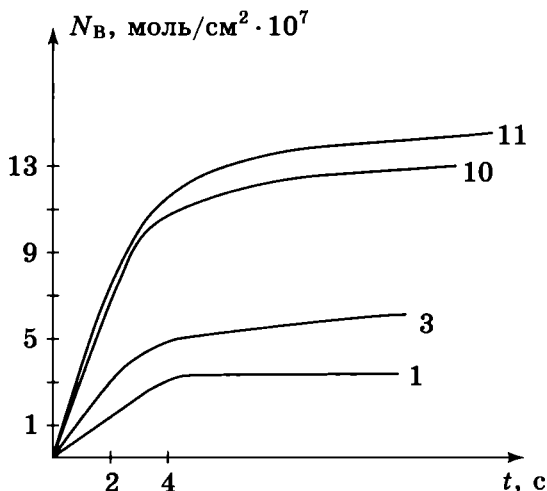


Рис. 4.12. Зависимость количества продукта N_B от времени при разных начальных давлениях А

Решение. 1. Число каталитических центров известно. Для оценки TOF необходимо рассчитать количество молекул В, образовавшихся за промежуток времени Δt . Однако посчитать величину $\Delta N_B / \Delta t$ можно в любой части кривой, но нам нужно выбрать такой участок, где катализатор наиболее активен, т. е. $\Delta N_B / \Delta t$ принимает максимальное значение. Из рисунка видно, что это происходит на начальном, линейном участке кривой. Здесь

$$\frac{\Delta N_B}{\Delta t} = \operatorname{tg} \alpha = \left(\frac{7}{2} \right) \cdot 10^{-8} \frac{\text{моль}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} = 21 \cdot 10^{15} \frac{\text{молек}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}.$$

ТОФ находим, поделив это выражение на число активных центров 10^{15} см^{-2} :

$$\text{ТОФ} = \frac{\Delta N_{\text{В}}}{\Delta t \cdot 10^{15}} = 21 \text{ с}^{-1}.$$

2. На рисунке приведены несколько кривых. Какую кривую выбрать для расчёта ТОФ? Ту, которая соответствует максимальной активности катализатора. Чем выше давление, тем быстрее идёт реакция. Однако при переходе от давления 10 к давлению 11 величина $\Delta N_{\text{В}}/\Delta t$ на начальном участке кривой практически не изменяется. Мы близки к максимуму, катализатор не может дальше увеличивать свою производительность при увеличении давления реагента. Здесь и нужно оценивать ТОФ:

$$\text{ТОФ} = \frac{\Delta N_{\text{В}}}{\Delta t \cdot 10^{15}} = \frac{7 \cdot 10^{-7} \cdot 6 \cdot 10^{23}}{2 \cdot 10^{15}} = 210 \text{ с}^{-1}.$$

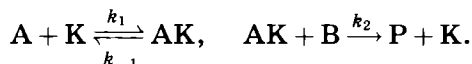
При оценке ТОН предполагаем, что активность катализатора не менялась в течение всего срока его действия — 40 мин:

$$\text{ТОН} = \text{ТОФ} \cdot t = 210 \cdot 40 \cdot 60 = 5,0 \cdot 10^5. \quad \square$$

Ответы. 1. $\text{ТОФ} = 21 \text{ с}^{-1}$. 2. $\text{ТОФ} = 210 \text{ с}^{-1}$, $\text{ТОН} = 5,0 \cdot 10^5$.

Так как изменение термодинамических функций в химических реакциях определяется только состоянием реагентов и продуктов и не зависит от промежуточных стадий (закон Гесса), катализатор не может повлиять ни на тепловой эффект реакции, ни на энергию Гиббса, ни на константу равновесия (в случае обратимой реакции). В последнем случае катализатор изменяет лишь время достижения равновесного состояния, но не его термодинамические характеристики.

В зависимости от типа катализатора различают несколько видов катализа: гомогенный, гетерогенный, ферментативный. Все они описываются одной и той же принципиальной кинетической схемой (А, В — реагенты, К — катализатор, Р — продукт(ы)):



На первой стадии катализатор обратимо связывается с одним из реагентов, образуя достаточно устойчивый интермедиат АК (обратите внимание на дополнительный минимум на энергетической кривой, рис. 4.10), который, взаимодействуя с другим

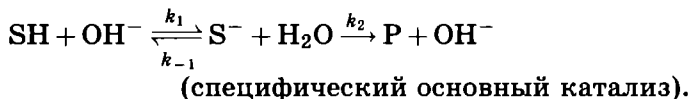
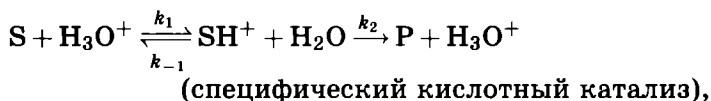
реагентом, даёт продукт, и при этом регенерируется катализатор. При гетерогенном катализе роль К выполняет поверхность катализатора, а при ферментативном — белок.

При *гомогенном катализе* реагенты и катализатор находятся в одной фазе. Применение квазистационарного приближения к предложенному выше механизму катализа (при условии $k_2 \gg k_1$) приводит к следующему выражению для скорости:

$$r = \frac{d[C]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][B]}{k_{-1} + k_2 [B]} [K].$$

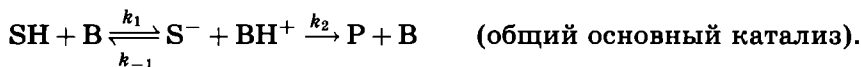
Это уравнение лежит в основе кинетики гомогенно-каталитических реакций. Из него видно, что скорость реакции прямо пропорциональна концентрации катализатора.

Многие гомогенные реакции катализируются кислотами или основаниями. Реакции, катализируемые ионами H^+ (H_3O^+) или OH^- , относят к специфическому кислотному или основному катализу. Простейшие механизмы этих реакций включают обратимое взаимодействие реагента (его также называют субстратом) S с каталитической частицей и превращение образующегося комплекса в продукт P:



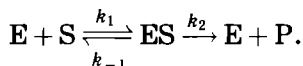
Специфический кислотный катализ характерен для реакций дегидратации спиртов и кето-енольной таутомеризации, а специфический основной катализ — для альдольной конденсации. Гидролиз сложных эфиров ускоряется как в кислой, так и в щелочной среде.

Общий кислотный или основной катализ осуществляется кислотами (НА) или основаниями (В) Бренстеда:



Ферментативный катализ. Катализаторы биологических процессов, протекающих в живых организмах, представляют собой белковые молекулы, которые называют *ферментами* или *энзимами*.

Простейшая схема ферментативного катализа включает обратимое образование промежуточного комплекса фермента E с субстратом S и превращение этого комплекса в продукт реакции P :



Применим к этой схеме метод квазистационарных концентраций:

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES],$$

откуда следует, что

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_M},$$

где $K_M = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$ — константа Михаэлиса. Теперь можно найти скорость образования продукта:

$$r = \frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2}{K_M} [E][S].$$

Ферментативная реакция имеет первый порядок по субстрату и первый по ферменту. Обычно скорость реакции записывают как функцию начальной, а не текущей концентрации фермента. Используя уравнение материального баланса

$$[E] + [ES] = [E]_0,$$

решение кинетического уравнения можно записать в виде *уравнения Михаэлиса—Ментен*:

$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{r_{\max}[S]}{K_M + [S]},$$

где $r_{\max} = k_2 \cdot [E]_0$ — максимальная скорость реакции (при бесконечно большой концентрации субстрата). Это уравнение содержит две константы — K_M и k_2 . Константа Михаэлиса равна концентрации субстрата, при которой скорость реакции составляет половину максимальной скорости. Константа K_M

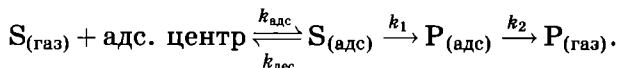
характеризует специфичность фермента по отношению к субстрату (чем меньше константа, тем больше специфичность). Типичные значения K_M — от 10^{-6} до 10^{-2} моль/л. Константу скорости k_2 , которая характеризует активность фермента, иногда называют числом оборотов фермента. Она равна числу молекул субстрата, которые превращаются на активном центре фермента в единицу времени, и может изменяться в пределах от 0,5 до 10^6 с $^{-1}$.

Гетерогенный катализ. В каталитических реакциях, протекающих на поверхности твёрдого катализатора, можно выделить пять основных стадий:

- 1) диффузия вещества к поверхности катализатора;
- 2) обратимая адсорбция вещества;
- 3) реакция на поверхности, в адсорбционном слое;
- 4) обратимая десорбция продуктов с поверхности;
- 5) диффузия продуктов реакции от поверхности в объём.

Общая скорость каталитической реакции определяется скоростью самой медленной из этих стадий.

Если не рассматривать диффузию и считать, что равновесие адсорбция \rightleftharpoons десорбция устанавливается быстро, то скорость каталитической реакции определяется скоростью реакции в адсорбционном слое, где роль реагента играют свободные адсорбционные центры. Простейший механизм гетерогенного катализа описывается схемой



Применим закон действующих масс для гетерогенной реакции.

Скорость реакции пропорциональна произведению степеней заполнения поверхности реагентами и свободными центрами.

Рассмотрим, например, равновесие адсорбция \rightleftharpoons десорбция, которое описывается уравнением



Скорость прямой реакции пропорциональна давлению газа и доле свободных центров θ_0 на поверхности:

$$r_{\text{адс}} = k_{\text{адс}} P_S \theta_0,$$

а обратной — доле центров, занятых адсорбированными молекулами S: $r_{\text{дес}} = k_{\text{дес}} \theta_S$. Если на поверхности есть только молекулы S, то $\theta_0 + \theta_S = 1$ и из условия равновесия $r_{\text{адс}} = r_{\text{дес}}$ следует уравнение адсорбции Ленгмюра:

$$\theta_S = \frac{K_S P_S}{1 + K_S P_S},$$

где $K_S = \frac{k_{\text{адс}}}{k_{\text{дес}}}$ — константа адсорбционного равновесия вещества S. Если на поверхности находится несколько веществ, уравнение Ленгмюра принимает вид

$$\theta_{S_i} = \frac{K_{S_i} P_{S_i}}{1 + \sum_k K_{S_k} P_{S_k}}, \quad \theta_0 = 1 - \sum_k \theta_k = \frac{1}{1 + \sum_k K_{S_k} P_{S_k}}.$$

Применим эти уравнения к простейшему случаю — реакции изомеризации на поверхности гетерогенного катализатора: $S_{(\text{адс})} \rightarrow P_{(\text{адс})}$. Скорость реакции пропорциональна степени заполнения поверхности молекулами реагента: $r = k_1 \theta_S$, а степень заполнения определяется по двухкомпонентному уравнению Ленгмюра

$$\theta_S = \frac{K_S P_S}{1 + K_S P_S + K_P P_P},$$

откуда следует уравнение

$$r = \frac{k_1 K_S P_S}{1 + K_S P_S + K_P P_P}.$$

Рассмотрим предельные случаи этого кинетического уравнения. Если адсорбционная способность реагента и продукта мала,

$$K_S P_S \ll 1, \quad K_P P_P \ll 1,$$

то степень заполнения пропорциональна парциальному давлению реагента и реакция имеет первый порядок:

$$r = k_1 K_S P_S.$$

Если же адсорбционная способность продукта мала, а реагента велика, $K_P P_P \ll 1 \ll K_S P_S$, то почти вся поверхность заполнена молекулами реагента, скорость реакции постоянна: $r = k_1$ и реакция имеет нулевой порядок. Этот режим соответствует максимальной загрузке катализатора.

Пример 3 (ВсОШ, 2011, региональный этап). При гетерогенном катализе, когда катализатор и реагенты находятся в разных агрегатных состояниях, реакция происходит на поверхности катализатора, причём её скорость в простом приближении прямо пропорциональна площади этой поверхности.

1. Приведите пример реакции, протекающей в присутствии гетерогенного катализатора.

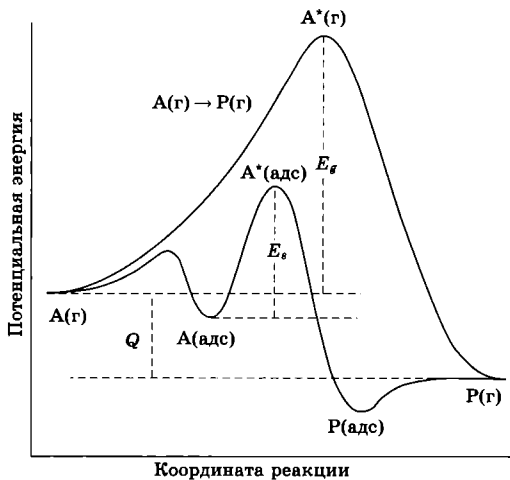
2. Для приведённой вами реакции изобразите на одном графике (качественно) энергетические кривые в присутствии катализатора и без него. На графике покажите тепловой эффект реакции и энергии активации.

3. При измельчении катализатора скорость реакции растёт. Предположим, что частицы катализатора имеют сферическую форму. Во сколько раз надо уменьшить радиус частицы, чтобы увеличить скорость реакции в x раз? Общий объём при измельчении не меняется.

4. Какая частица — сферическая или кубическая — имеет бóльшую площадь поверхности при равном объёме?

Решение. 1. $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ или $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$.

2. Для гетерогенной каталитической реакции, например $\text{A}_{(\text{газ})} \rightarrow \text{P}_{(\text{газ})}$, энергетическая кривая имеет два дополнительных минимума, связанных с адсорбцией и реакцией в адсорбционном слое: $\text{A}_{(\text{газ})} \rightarrow \text{A}_{(\text{адс})}$ и $\text{A}_{(\text{адс})} \rightarrow \text{P}_{(\text{адс})}$. Обе кривые —



с катализатором и без — начинаются в одной точке (реагенты) и заканчиваются в одной точке (продукты). Тепловой эффект один и тот же в обоих случаях.

3. Обозначим общий объём через V . Общее число сферических частиц равно

$$N = \frac{V}{V_{\text{част}}} = \frac{V}{(4/3)\pi r^3}.$$

Общая площадь их поверхности равна

$$S = N \cdot S_{\text{част}} = \frac{V}{\frac{4}{3}\pi r^3} \cdot 4\pi r^2 = \frac{3V}{r}.$$

Таким образом, общая поверхность обратно пропорциональна радиусу частиц. Чтобы увеличить площадь в x раз, надо уменьшить радиус в x раз.

4. Возьмём шар и куб одного объёма:

$$V_{\text{сф}} = \frac{4}{3}\pi r^3 = V_{\text{куб}} = a^3.$$

Выразим для каждой частицы площадь поверхности через объём:

$$S_{\text{сф}} = 4\pi r^2 = 4\pi \cdot \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{2/3} = (36\pi)^{1/3} V^{2/3},$$

$$S_{\text{куб}} = 6a^2 = 6V^{2/3}, \quad 6 > (36\pi)^{1/3},$$

поэтому площадь куба при равном объёме больше. □

Ответы. 3. В x раз. 4. Кубическая.

Пример 4 (ВсОШ, 2022, региональный этап). Способы поглощения углекислого газа. Многих (но не всех) людей на Земле беспокоит растущее содержание углекислого газа в атмосфере. Чтобы с этим бороться, надо или сокращать эмиссию, или поглощать избыток. Рассмотрим второй способ.

1. Десятки миллиардов тонн CO_2 ежегодно поглощаются мировым океаном. Концентрация газа в воде прямо пропорциональна его парциальному давлению. В настоящее время мольная доля CO_2 в атмосфере составляет 400 м.д. (миллионных долей). Как и на сколько изменится pH мирового океана, если эта доля увеличится до 500 м.д.? Считайте, что содержащиеся в морской воде соли не влияют на равновесие диссоциации угольной кислоты.

Подсказка. Для ответа на этот вопрос значение константы кислотности не требуется.

2. Зависимость количества адсорбированного газа n_{ads} от давления газа P хорошо описывается уравнением Ленгмюра:

$$n_{\text{ads}} = n_{\text{max}} \frac{KP}{1 + KP},$$

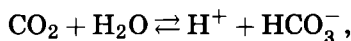
где K — константа равновесия между веществом в газовой фазе и адсорбированным веществом, а n_{max} — предельное количество вещества, которое может поглотить данный адсорбент. Один грамм синтетического цеолита поглощает 2,4 ммоль при давлении 10 кПа и 3,6 ммоль при давлении 30 кПа. Сколько килограммов цеолита минимально необходимо для поглощения 1 кг CO_2 ?

3. Адсорбция всегда сопровождается выделением теплоты. Как зависят от температуры следующие свойства цеолита:

- а) скорость адсорбции газа;
- б) количество адсорбированного газа при фиксированном давлении;
- в) предельное количество адсорбированного газа?

Обязательно дайте объяснение в каждом случае, можно кратко. Считайте, что структура цеолита при нагревании не изменяется, а уравнение Ленгмюра справедливо при любых обстоятельствах.

Решение. 1. При растворении CO_2 в воде устанавливается равновесие:



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CO}_2]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C(\text{CO}_2)}.$$

Равновесная концентрация CO_2 в водном растворе практически равна исходной, потому что угольная кислота — очень слабый электролит. Исходная концентрация пропорциональна давлению CO_2 . А давление, по закону Дальтона, пропорционально мольной доле $x(\text{CO}_2)$. Отсюда следует, что

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_{a1}C(\text{CO}_2)} \sim \sqrt{P(\text{CO}_2)} \sim \sqrt{x(\text{CO}_2)},$$

$$\frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1} = \sqrt{\frac{x_2(\text{CO}_2)}{x_1(\text{CO}_2)}} = \sqrt{\frac{5}{4}},$$

$$p\text{H}_2 - p\text{H}_1 = \lg \frac{[\text{H}^+]_1}{[\text{H}^+]_2} = \lg \sqrt{\frac{4}{5}} = \frac{1}{2} \lg \frac{4}{5} = -0,048 \approx -0,05.$$

pH уменьшится всего на 0,05, однако в глобальном масштабе даже такое небольшое изменение кислотности может привести к серьёзным изменениям в природных экосистемах.

2. Составим систему двух уравнений для адсорбции CO_2 при разных давлениях:

$$\begin{cases} 2,4 = n_{\max} \frac{10K}{1 + 10K}, \\ 3,6 = n_{\max} \frac{30K}{1 + 30K}. \end{cases}$$

Решая систему (например, поделив второе уравнение на первое), находим $K = 0,1 \text{ кПа}^{-1}$,

$$n_{\max} = 4,8 \text{ ммоль/г цеолита} = 4,8 \text{ моль } \text{CO}_2/\text{кг цеолита}.$$

Минимальная масса соответствует максимальному насыщению цеолита углекислым газом при большом давлении последнего. Расчёт осуществим через n_{\max} :

$$m(\text{цеолита на } 1 \text{ кг } \text{CO}_2) = \frac{1000}{44 \cdot 4,8} = 4,7 \text{ кг}.$$

3. а) Скорость любого процесса, в том числе и адсорбции, увеличивается с ростом температуры (исключения очень редки). Если бы структура менялась при нагревании, как, например, происходит с белками, скорость могла бы уменьшаться, но по условию этого не происходит.

б) Адсорбция идёт с выделением теплоты, поэтому константа равновесия адсорбции K уменьшается с ростом температуры и, следовательно, уменьшается количество адсорбированного газа $n_{\text{адс}} (KP/(1 + KP))$ убывает с уменьшением константы адсорбции K при $P = \text{const}$).

в) При большом давлении, $P \gg 1/K$, следовательно, $n_{\text{адс}} \rightarrow n_{\max}$, где n_{\max} не зависит от K и, следовательно, не зависит от температуры. \square

Ответы. 1. pH уменьшится на 0,05. 3. 4,7 кг цеолита.

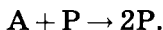
4. а) увеличится; б) уменьшится; в) не изменится.

Особый интерес представляют автокаталитические реакции, когда образование продукта ускоряет прямую реакцию.

Пример 5 (ВсОШ, 2006). Хиральный автокатализ. Известно, что для природных соединений характерна хиральная асимметрия: почти все природные аминокислоты имеют L-

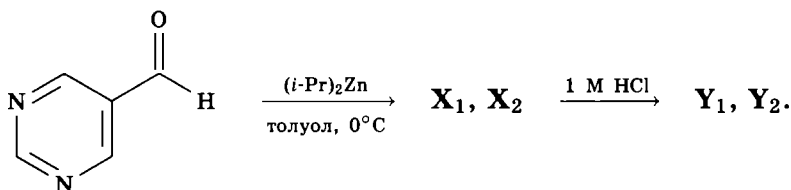
конфигурацию, а сахара — D-конфигурацию. Для объяснения этого факта была предложена идея хирального автокатализа, согласно которой оптически активные продукты некоторых реакций могут быть катализаторами своего собственного образования.

1. Простейшая схема автокатализа описывается уравнением



Напишите выражение для зависимости скорости этой реакции от концентраций реагентов и изобразите (качественно) график зависимости концентрации продукта P от времени. Считайте, что в начале реакции концентрация P мала, хотя и отлична от 0.

Первая в истории реакция хирального автокатализа была открыта в начале 1990-х годов. При взаимодействии пиримидин-5-карбальдегида с диизопропилцинком в толуоле образуется смесь энантиомеров X_1 и X_2 , которая при последующем кислотном гидролизе превращается в смесь энантиомерных спиртов Y_1 и Y_2 :



2. Изобразите структурные формулы любого энантиомера X и любого энантиомера Y (без стереохимической информации).

Оказалось, что присутствие в исходной смеси небольшого количества одного из продуктов (Y_1 или Y_2) селективно ускоряет последующее образование именно этого энантиомера, что приводит к энантиомерному обогащению смеси продуктов. Если в смеси двух энантиомеров содержится x моль одного изомера и y моль другого ($x > y$), то энантиомерный избыток (ЭИ) первого изомера определяется так:

$$\text{ЭИ} = \frac{x - y}{x + y} \cdot 100 \, \%.$$

В одном из опытов к толуольному раствору, содержащему 1,2 ммоль $(i\text{-Pr})_2\text{Zn}$, 29,4 мг Y_1 и 1,1 мг Y_2 , добавили 108 мг пиримидин-5-карбальдегида и после ряда процедур выделили продукт, содержащий 120,9 мг Y_1 и 5,7 мг Y_2 .

3. Рассчитайте общий выход реакции по обоим энантиомерам (без учёта исходного катализатора), а также энантиомерный избыток Y_1 :

а) в исходном катализаторе;

б) во всей полученной смеси;

в) во вновь образовавшемся продукте реакции, без учёта исходного катализатора.

4. Энантиомерный избыток можно увеличить, если провести ряд последовательных синтезов, каждый раз добавляя реагенты к уже имеющимся продуктам. Предположим, что при каждом синтезе выходы обоих энантиомеров относятся друг к другу как квадраты их количеств, уже имеющихся в смеси.

Пусть к катализатору, содержащему 1 ммоль смеси Y_1 и Y_2 с энантиомерным избытком вещества Y_1 20 %, каждый раз добавляют по 1 ммоль альдегида и диизопропилцинк. Считая, что реагенты количественно превращаются в продукты, определите энантиомерный избыток вещества Y_1 в смеси после:

а) одной реакции; б) трёх реакций.

Каждая реакция занимает около 3 сут. Сколько примерно времени потребуется, чтобы увеличить энантиомерный избыток до 99 % ?

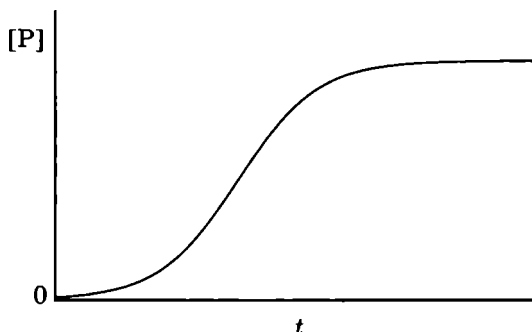
Решение. 1. По закону действующих масс скорость элементарной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ:

$$r = k[A][P].$$

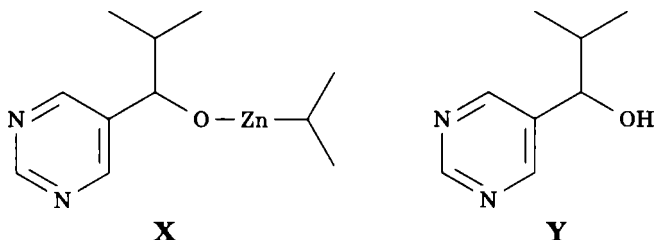
В начале реакции, когда мало продукта Р, и в конце, когда мало реагента А, скорость реакции близка к нулю.

Максимальное значение скорости автокаталитической реакции достигается где-то в середине процесса, когда продукта Р уже много, а продукт А ещё израсходован не полностью. Таким образом, кривая зависимости концентрации продукта от

времени имеет перегиб, характерный для автокаталитических процессов.



2. Аналогично реактиву Гриньяра диизопропилцинк присоединяется по карбонильной группе. При последующем гидролизе образуется вторичный спирт:



3. В результате реакции образовалось

$$120,9 + 5,7 - (29,4 + 1,1) = 96,1 \text{ мг спиртов Y,}$$

что соответствует $\frac{96,1}{152} = 0,63$ ммоль. В реакцию вступило 1,2 ммоль диизопропилцинка и 1,0 ммоль (108 мг) альдегида; в недостатке — альдегид. Общий выход спиртов Y составляет $\frac{0,63}{1} = 0,63$, или 63 %.

Энантиомерный избыток можно рассчитывать не только по молям, но и по массе, так как Y₁ и Y₂ — изомеры:

$$\text{а) ЭИ} = \frac{29,4 - 1,1}{29,4 + 1,1} = 0,928 = 92,8 \%;$$

$$\text{б) ЭИ} = \frac{120,9 - 5,7}{120,9 + 5,7} = 0,910 = 91,0 \%;$$

в) массы вновь образовавшихся спиртов составляют

$$120,9 - 29,4 = 91,5 \text{ мг } Y_1; \quad 5,7 - 1,1 = 4,6 \text{ г } Y_2;$$

$$\text{ЭИ} = \frac{91,5 - 4,6}{91,5 + 4,6} = 0,904 = 90,4 \, \%.$$

4. Пусть в исходной смеси содержалось x ммоль продукта Y_1 и $(1-x)$ ммоль продукта Y_2 . По условию $\frac{x - (1-x)}{x + (1-x)} = 0,40$, откуда получаем $x = 0,70$, $1 - x = 0,30$.

В первой реакции получится $\frac{0,70^2}{0,70^2 + 0,30^2} = 0,84$ ммоль продукта Y_1 и $1 - 0,84 = 0,16$ ммоль продукта Y_2 , что с учётом катализатора составит 1,54 ммоль продукта Y_1 и 0,46 ммоль продукта Y_2 . Энантиомерный избыток увеличится до

$$\frac{1,54 - 0,46}{1,54 + 0,46} = 0,54 = 54 \, \%.$$

К сожалению, общей формулы для ЭИ после n реакций не существует, поэтому используем численные расчёты, результаты которых представим в виде таблицы.

Номер реакции	Было до реакции, ммоль		Образовалось, ммоль		Стало, ммоль		ЭИ Y_1 , %
	Y_1	Y_2	Y_1	Y_2	Y_1	Y_2	
2	1,54	0,46	$\frac{1,54^2}{1,54^2 + 0,46^2} = 0,92$	$1 - 0,92 = 0,08$	2,46	0,54	64
3	2,46	0,54	$\frac{2,46^2}{2,46^2 + 0,54^2} = 0,954$	$1 - 0,954 = 0,046$	3,41	0,59	71
4	3,41	0,59	$\frac{3,41^2}{3,41^2 + 0,59^2} = 0,97$	$1 - 0,97 = 0,03$	4,38	0,62	75
5	4,38	0,62	$\frac{4,38^2}{4,38^2 + 0,62^2} = 0,98$	$1 - 0,98 = 0,02$	5,36	0,64	79
6	5,36	0,64	$\frac{5,36^2}{5,36^2 + 0,64^2} = 0,99$	$1 - 0,99 = 0,01$	6,35	0,65	81

Начиная с 7-й реакции изомер Y_2 уже практически не образуется, поэтому на каждой стадии в смесь продуктов добавляется по 1 ммоль Y_1 . Его общее количество в смеси с ЭИ = 0,99 можно найти из уравнения $\frac{y - 0,65}{y + 0,65} = 0,99$, из которого следует, что $y = 129,35$ ммоль. Для достижения

такого количества потребуется 130 реакций, что занимает $130 \cdot 3 = 390$ сут, т.е. примерно один год. Для сравнения: биохимическая эволюция длится сотни миллионов лет. \square

О т в е т ы. 3. Выход — 63 %; ЭИ:

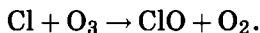
а) 92,8 %; б) 91,0 %; в) 90,4 %.

4. а) 54 %; б) 71 %; один год.

Задачи для самостоятельного решения

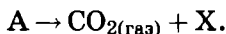
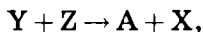
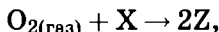
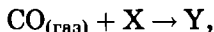
Уровень 1

1. Первая стадия разложения озона под действием катализатора — атомарного хлора — описывается уравнением



Считая, что весь процесс двухстадийный, напишите уравнение второй стадии.

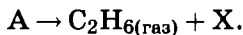
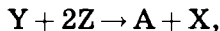
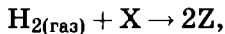
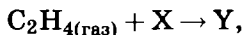
2. Ниже зашифрован механизм гетерогенного каталитического окисления CO кислородом $2\text{CO}_{(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})} \rightarrow 2\text{CO}_{2(\text{газ})}$:



Установите соответствие между буквами X, Y, Z, A и участниками реакции: $\text{O}_{(\text{пов})}$, $\text{CO}_{(\text{пов})}$, $\text{CO}_{2(\text{пов})}$, Ω . Последняя буква обозначает активный центр на поверхности катализатора, а нижний индекс $_{(\text{пов})}$ — частицу, адсорбированную на поверхности.

О т в е т ы. X — Ω , Y — $\text{CO}_{(\text{пов})}$, Z — $\text{O}_{(\text{пов})}$, A — $\text{CO}_{2(\text{пов})}$.

3. Ниже зашифрован механизм гетерогенного каталитического гидрирования этилена $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{газ})} + \text{H}_{2(\text{газ})} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_{6(\text{газ})}$:



Установите соответствие между буквами X, Y, Z, A и участниками реакции: $\text{H}_{(\text{пов})}$, $\text{C}_2\text{H}_{4(\text{пов})}$, $\text{C}_2\text{H}_{6(\text{пов})}$, Ω . Последняя буква обозначает активный центр на поверхности катализатора,

а нижний индекс $_{(пов)}$ — частицу, адсорбированную на поверхности.

Отв. $X - \Omega$, $Y - C_2H_{4(пов)}$, $Z - H_{(пов)}$, $A - C_2H_{6(пов)}$.

4. Энергия активации реакции разложения озона в присутствии катализатора Cl составляет 2,1 кДж/моль, а без катализатора — 14,0 кДж/моль. Во сколько раз скорость каталитического разложения озона больше скорости реакции в отсутствие катализатора при 25 °С?

Отв. В 120 раз.

5 (МГУ, 2005). Реакция превращения аденозинтрифосфата (АТФ) в аденозиндифосфат (АДФ)



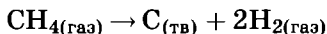
может катализироваться кислотой или ферментом. Скорость реакции, протекающей при 30 °С в присутствии фермента, в $8,26 \cdot 10^7$ раз выше, чем в присутствии кислоты. Определите энергию активации реакции, катализируемой кислотой, если для ферментативной реакции энергия активации равна 43,9 кДж/моль.

Отв. 89,8 кДж/моль.

6. Реакция превращения АТФ в АДФ происходит под действием фермента. Константа скорости реакции, протекающей при 30 °С, равна $6,95 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$, а при 35 °С — $9,22 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$. Определите энергию активации этой реакции в присутствии фермента.

Отв. 43,9 кДж/моль.

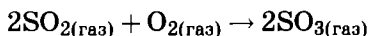
7. В присутствии гетерогенного катализатора (металлической платины) энергия активации разложения метана



уменьшается с 330 до 230 кДж/моль. Реакция протекает при температуре 1000 К. Во сколько раз увеличивается скорость каталитической реакции по сравнению с некаталитической реакцией?

Отв. $1,7 \cdot 10^5$.

8. В присутствии гетерогенного катализатора (металлической платины) энергия активации реакции



уменьшается с 252 до 63 кДж/моль. Реакция протекает при температуре 700 К. Во сколько раз увеличивается скорость каталитической реакции по сравнению с некаталитической реакцией?

Отв. В $1,3 \cdot 10^{14}$ раз.

9. Реакция $\text{CO} + \text{NO}$ в присутствии нанокластеров палладия Pd_{20-30} протекает при 300 К, что на 150 К ниже температуры реакции, катализируемой монокристаллами металла. Используя уравнение Аррениуса для константы скорости, оцените, во сколько раз кластеры уменьшают энергию активации по сравнению с монокристаллами (считайте, что значение A не зависит от размера частиц Pd).

Отв. В 1,5 раза.

10. Гидролиз ацетилхолина катализируется ферментом ацетилхолинэстеразой, число оборотов которой составляет $25\,000\text{ с}^{-1}$. Сколько времени потребуется ферменту для расщепления одной молекулы ацетилхолина?

Отв. $4 \cdot 10^{-5}\text{ с}$.

11. Изобразите график зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации субстрата. Как по графику определить константу Михаэлиса?

12. Считая, что активность гетерогенного катализатора пропорциональна его поверхности, определите, во сколько раз надо уменьшить размер частиц катализатора, чтобы сократить его количество в три раза, но сохранить активность. Частицы считайте сферическими.

Отв. В 3 раза.

Уровень 2

13. Энергетическая диаграмма каталитического бромирования бензола приведена на рис. 4.3 в § 1 гл. 4. Какое приближение — квазистационарное или квазиравновесное надо применять в этом случае? Выведите кинетическое уравнение для скорости образования бромбензола.

Отв. К. Квазистационарное; $r = k_1[\text{C}_6\text{H}_6][\text{Br}_2]$.

14. Для некоторой ферментативной реакции константа Михаэлиса равна 0,035 моль/л. Скорость реакции при концен-

трации субстрата 0,110 моль/л равна $1,15 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с). Найдите максимальную скорость этой реакции.

Ответ. $r_{\max} = 1,52 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с).

15. Скорость реакции, катализируемой ферментом, при увеличении концентрации субстрата от 14 мМ до 31 мМ увеличилась в 1,78 раз. Рассчитайте константу Михаэлиса данной реакции.

Ответ. 56 мМ.

16. Какая частица — кубическая, сферическая, октаэдрическая или тетраэдрическая — имеет наибольшую поверхность при равном объеме? Для справки:

$$V_{\text{тетр}} = \frac{a^3 \sqrt{2}}{12}, \quad V_{\text{окт}} = \frac{a^3 \sqrt{2}}{3}.$$

Ответ. Тетраэдрическая.

17. Катализатор состоит из частиц одинаковой формы и размера. Как связана удельная поверхность катализатора с его плотностью ρ и размером частиц r ? Решите задачу отдельно для кубических и сферических (r — радиус) частиц.

Ответ. Кубические: $S_{\text{уд}} = \frac{6}{\rho r}$; сферические: $S_{\text{уд}} = \frac{3}{\rho r}$.

18. Адсорбция некоторого газа при 25 °С может быть описана уравнением изотермы Ленгмюра с $K = 0,85 \text{ кПа}^{-1}$.

1. Рассчитайте долю поверхностных адсорбционных центров θ , занятых молекулами, при давлении газа 0,65 кПа.

2. Рассчитайте давление P , при котором 15 % поверхностных адсорбционных центров будет занято молекулами газа.

Ответы. 1. 36 %. 2. 0,21 кПа.

19. На основании данных по адсорбции азота на 1 кг активированного угля при 273 К и двух давлениях:

P , Па	524	7495
$a \cdot 10^3$, кг	1,234	12,89

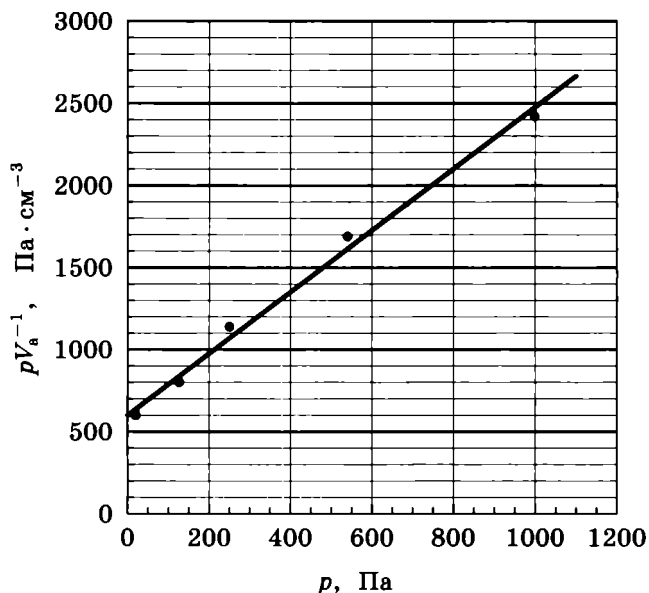
определите константы K и a_{\max} в уравнении Ленгмюра:

$$a = a_{\max} \frac{KP}{1 + KP}.$$

Найдите степень заполнения поверхности θ при $P = 3000 \text{ Па}$.

Ответ. $K = 5,46 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}$; $a_{\max} = 4,44 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$; $\theta = 0,141$.

20. На рисунке приведены результаты измерения адсорбции некоторого газа на поверхности металла при 25°C (V_a — объём адсорбированного газа).



Используя уравнение изотермы Ленгмюра, определите объём газа $V_{a, \max}$, необходимый для полного заполнения всех адсорбционных центров на поверхности металла, и значение константы K . Считайте, что

$$\theta = \frac{V_a}{V_{a, \max}}.$$

Отв. $V_{a, \max} = 0,53 \text{ см}^3$, $K = 3,1 \text{ кПа}^{-1}$.

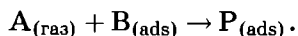
21. При увеличении давления газа в 2 раза степень заполнения его молекулами однородной поверхности увеличилась в 1,5 раза. Во сколько ещё раз надо увеличить давление, чтобы молекулы газа заполнили 90 % поверхности? Все измерения проводятся при температуре 25°C . Какой станет степень заполнения, если поверхность нагреть до 40°C , а давление газа над поверхностью сохранить? Теплота адсорбции газа равна 40 кДж/моль .

Отв. В 9 раз; 80,6 %.

22. Гетерогенный катализатор состоит из сферических частиц платины средним диаметром 0,2 мкм. Платина имеет ГЦК решётку с параметром ячейки 0,392 нм. Определите радиус атома и рассчитайте число активных центров на поверхности одной частицы, если активный центр состоит из четырёх атомов. Сколько молекул CO_2 адсорбируется на поверхности одной частицы при $P_{\text{CO}_2} = 200$ Торр, если константа Ленгмюра для CO_2 составляет $2,5 \cdot 10^{-3}$ Торр $^{-1}$?

Ответы. 0,139 нм; 750 тыс. активных центров, 250 тыс. молекул.

23. Лимитирующая стадия в двухсубстратной реакции с гетерогенным катализатором имеет вид



Продукт быстро и необратимо десорбируется с поверхности, реагент В находится в адсорбционном равновесии. Запишите кинетическое уравнение, выразив скорость только через давления в газовой фазе. В каком диапазоне может изменяться общий кинетический порядок этой реакции? При каких условиях достигаются предельные значения порядка?

Ответьте на эти же вопросы при условии, когда продукт также находится в состоянии адсорбционного равновесия.

Ответ. В обоих случаях общий порядок — от 1 до 2.

24. Гетерогенными катализаторами реакции синтеза аммиака служат железо и рутений. Катализатор ускоряет реакцию диссоциации азота. Назовём «эффективностью» катализатора (k) долю атомов металла, участвующих в процессе катализа, т. е. находящихся на поверхности.

1. Оцените «эффективность» рутениевого катализатора, если он состоит из сферических частиц радиусом $R = 10^{-6}$ м. Металлический радиус Ru составляет $r_{\text{Ru}} = 134$ пм.

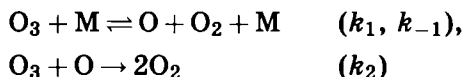
2. Оцените «эффективность» железного катализатора, если он состоит из кубиков со стороной $L = 10^{-5}$ м. Металлический радиус Fe составляет $r_{\text{Fe}} = 124$ пм.

Ответы. 1. $\frac{6r}{R} = 8,0 \cdot 10^{-4}$. 2. $\frac{12r}{L} = 1,5 \cdot 10^{-4}$.

Уровень 3

25. Задача 33, § 9, гл. 3.

26 (МХО, 2005, Тайвань). Кинетика разложения озона. Распад озона в смеси озон-кислород ($2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$) описывается механизмом



(M — любая частица). Считая, что скорость образования атомов кислорода равна скорости их расходования, выведите выражение для скорости разложения озона через концентрации устойчивых частиц:

а) в начале реакции, когда в газовой фазе находится чистый озон;

б) в конце реакции, когда озона мало.

В обоих случаях определите общий порядок и порядок по озону. Изобразите энергетическую кривую этой реакции, если известно, что $k_2 \gg k_{-1} \gg k_1$.

Распад озона катализируется атомами хлора. Предложите двухстадийный последовательный механизм для этого процесса.

О т в е т ы. Общее выражение для скорости:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2[\text{M}]}{k_{-1}[\text{O}_2][\text{M}] + k_2[\text{O}_3]};$$

а) $n_{\text{O}_3} = 1$, $n_{\text{общ}} = 2$; б) $n_{\text{O}_3} = 2$, $n_{\text{общ}} = 1$.

График имеет два горба и один минимум между ними: первый максимум большой, второй — маленький, суммарный тепловой эффект заметно больше 0 (энергия продуктов намного меньше, чем реагентов).

27 (МХО, 2004, Германия). В начале прошлого века этилен — бесцветный газ — считался экзотическим веществом, не имеющим практического значения. В современном мире производятся огромные количества этилена: в Германии в 2001 г. было получено 60 кг этилена на душу населения. Для превращения этилена в этан используют различные катализаторы. Если в качестве катализатора взять оксид цинка, реакция протекает так медленно, что можно исследовать её механизм. В таблице изображены отдельные стадии этого процесса (заряды и стехиометрические коэффициенты далее везде опущены).

1. Расположите эти стадии в правильном порядке, указав номер каждой из них.

№		№	
	$\text{H} \text{ --- } \text{H}$ $\cdots \text{--- O} \cdots \text{--- Zn} \cdots \text{--- O} \cdots$		$\begin{array}{ccc} & \text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2 & \\ \text{H} & \downarrow & \text{H} \\ & & \\ \cdots \text{--- O} \cdots & \text{--- Zn} \cdots & \text{--- O} \cdots \end{array}$
	$\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \cdots \text{--- O} \cdots & \text{--- Zn} \cdots & \text{--- O} \cdots \end{array}$		$\text{H}_3\text{C} \text{ --- } \text{CH}_3$ $\cdots \text{--- O} \cdots \text{--- Zn} \cdots \text{--- O} \cdots$
	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$ $\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \cdots \text{--- O} \cdots & \text{--- Zn} \cdots & \text{--- O} \cdots \end{array}$		$\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \cdots \text{--- O} \cdots & \text{--- Zn} \cdots & \text{--- O} \cdots \end{array}$
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \cdots \text{--- O} \cdots \text{--- Zn} \cdots \text{--- O} \cdots \end{array}$		

Пусть $\theta(\text{H})$ обозначает долю активных центров на поверхности, занятых атомами водорода, $\theta(\text{C}_2\text{H}_4)$ и $\theta(\text{C}_2\text{H}_5)$ — аналогичные величины для молекул этилена и адсорбированного интермедиата.

2. Какое из приведённых кинетических уравнений правильно описывает данный процесс, если лимитирующая стадия — гидрирование адсорбированного интермедиата:

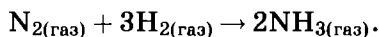
$$\begin{aligned} r &= k \cdot \theta(\text{H}), & r &= k \cdot \theta(\text{H}) \cdot \theta(\text{C}_2\text{H}_4), \\ r &= k \cdot \theta(\text{C}_2\text{H}_4), & r &= k \cdot \theta(\text{H}) \cdot \theta(\text{C}_2\text{H}_5)? \end{aligned}$$

3. При использовании оксида цинка в качестве катализатора гидрирование этилена тормозится водой. Объясните, почему это происходит, и изобразите механизм этого процесса аналогично тому, как это сделано в п. 1.

луол и т. п.). Мировое производство аммиака составляет более 100 миллионов тонн (больше — только у серной кислоты). Однако природное производство аммиака ещё больше.

Главная проблема при синтезе аммиака из простых веществ — большая энергия связи в молекуле N_2 , для разрыва которой необходимы специальные условия или использование катализатора. В начале XIX века был разработан метод Габера—Боша — синтез при высоких давлении и температуре, который применяется в химической промышленности и по сей день. За свои заслуги Габер и Бош получили Нобелевские премии по химии в 1918 и 1931 годах соответственно.

1. Рассмотрим реакцию синтеза с термодинамической точки зрения. Рассчитайте стандартное изменение энтропии в реакции



Стандартные энтропии веществ N_2 , H_2 и NH_3 составляют 191,6, 130,7 и 192,5 Дж/(моль · К) соответственно. Увеличивается или уменьшается энтропия системы в ходе реакции? Если уменьшается, то в каком случае реакция будет протекать самопроизвольно?

2. Для того чтобы убедиться, что образование аммиака — реакция экзотермическая, сравним её с аналогичной реакцией соединения водорода и кислорода. Экзотермическая или эндотермическая последняя реакция? Сопоставьте веществам их энтальпии образования ($\Delta_f H^\circ$ в кДж/моль):

$H_2O_{(\text{газ})}$,	– 46,11,
$HF_{(\text{газ})}$,	– 241,82,
$NH_{3(\text{газ})}$,	– 271,1.

3. Используя выбранное значение $\Delta_f H^\circ$, рассчитайте суммарное изменение энтропии системы и окружающей среды в реакции синтеза аммиака при 25°C.

4. Другой важный аспект — скорость протекания химической реакции. Лимитирующей стадией рассматриваемой реакции является атомизация азота. Считая, что энергия активации этой реакции равна энергии связи (940 кДж/моль), а предэкспоненциальный множитель равен $A = 10^{13} \text{ с}^{-1}$, рас-

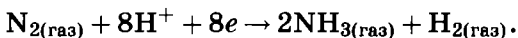
считайте константу скорости при 800°C , используя уравнение Аррениуса. Рассчитайте константу скорости, если энергия активации уменьшается в присутствии катализатора в два раза.

Химическая промышленность использует огромные количества катализаторов. Заводу, производящему 1000 тонн аммиака в день, требуется 100 тонн катализатора. Кроме катализаторов на основе железа, используемых со времён Габера и Боша, также используются рутениевые катализаторы. Изучается возможность использования комплексных соединений металлов для гомогенного катализа синтеза аммиака в растворе.

5. При гетерогенном катализе реакция происходит на поверхности катализатора и её скорость зависит от площади поверхности. Рассчитайте число молей азота, адсорбированного 1 кг высокодисперсного железа, считая его состоящим из кубиков с ребром 1 мкм, способных адсорбировать всей поверхностью. Плотность железа равна $7,86 \text{ г/см}^3$, а площадь, занимаемая молекулой азота, — $0,16 \text{ нм}^2$.

6. Сколько азота может присоединить 1 кг растворимого гомогенного катализатора с молярной массой 500 г/моль? Считайте, что молекула катализатора связывает одну молекулу азота. Сравните результат с ответом на вопрос 5.

7. В то время как в промышленности аммиак синтезируют при высоких давлении и температуре, в природе тот же процесс происходит при атмосферном давлении азота 0,8 атм. Ферменты, катализирующие этот процесс (нитрогеназы), представляют собой белки с кофакторами, содержащими железо или молибден. Синтез аммиака представляет собой реакцию переноса электрона:



Энергия, необходимая для этой реакции, выделяется при гидролизе 16 молекул АТФ до АДФ. Энергетический эффект гидролиза АТФ составляет 30,5 кДж/моль. Рассчитайте энергию, необходимую для ферментативного синтеза одного моля аммиака (в промышленности на это тратится 400 кДж).

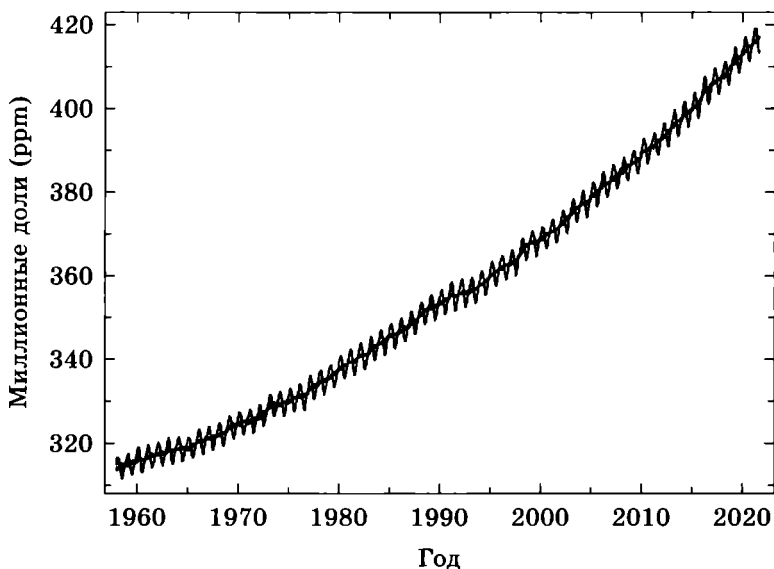
Ответы. 1. $-198,7 \text{ Дж/К}$. 3. $+111 \text{ Дж/К}$.

4. $1,73 \cdot 10^{-33} \text{ с}^{-1}$, $1,32 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$. 5. $7,92 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$.

6. 2 моль. 7. 244 кДж.

29 (Олимпиада мегаполисов, 2021). Связывание углекислого газа — искусственное и природное. В 2013 году объёмное содержание углекислого газа в атмосфере впервые превысило 0,04 % (или 400 ppm — частей на миллион). График изменения этой величины за последние 60 лет приведён на рисунке, измерения проводятся в обсерватории Мауна Лоа на Гавайях.

Содержание CO_2 в атмосфере. Измерения обсерватории Мауна Лоа



Используйте график для ответа на вопросы 1 и 2.

1. В 2020 г. человечество выбросило в атмосферу 31,5 млрд тонн CO_2 . Рассчитайте общую массу CO_2 в земной атмосфере (в млрд т) и годовой вклад человечества в эту массу (в %).

Справочные данные.

Площадь поверхности Земли — 510 млн км^2 ;

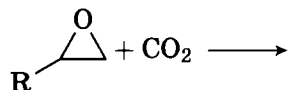
среднее давление — 1 атм;

молярная масса воздуха — 29 г/моль.

2. Если темпы роста концентрации CO_2 будут такими же, как в последние 10 лет, то в каком году (примерно) концентрация превысит 500 ppm?

Один из способов связывания CO_2 — химические реакции. Углекислый газ — ценный C_1 реагент для органической химии. Среди реакций, протекающих при мягких условиях, — циклоприсоединение CO_2 к эпоксидам.

3. Запишите структурную формулу продукта реакции:



Для протекания этой реакции в мягких условиях требуются сразу два катализатора: кислотный катализатор (1) активирует эпоксид, а нуклеофильный сокатализатор (2) приводит к раскрытию эпоксидного цикла перед атакой CO_2 . Для исследования механизма реакции была изучена зависимость скорости реакции r от концентраций веществ, и были получены следующие данные.

№ опыта	[эпоксид], М	$P(\text{CO}_2)$, атм	[1], мМ	[2], мМ	r , усл. ед.
1	0,80	избыток	16	48	1,20
2	0,40	избыток	32	48	1,20
3	0,60	избыток	32	48	1,80
4	0,40	избыток	16	72	1,35
5	1,00	0,04	16	72	0,45
6	1,00	0,08	32	48	0,80

4. Определите кинетические порядки реакции по всем веществам и общий порядок реакции. Подсказка. Все порядки целые.

Химический способ связывания CO_2 очень ограничен в масштабах. Гораздо большие количества углекислого газа могут быть поглощены с помощью адсорбентов.

5. Какие из перечисленных ниже материалов могут быть использованы для поглощения CO_2 ? Галит (хлорид натрия), цеолиты, активированный уголь, платина, негашёная известь, полиэтилен.

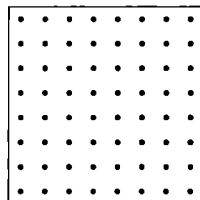
При исследовании одного из потенциальных адсорбентов были получены следующие данные о зависимости адсорбции a от давления газа:

$P(\text{CO}_2)$, кПа	$a(\text{CO}_2)$, ммоль/г
3,0	4,5
6,0	6,0

6. Используя уравнение Ленгмюра, определите, какая минимальная масса адсорбента потребуется для поглощения 1 кг CO_2 . Подсказка. Минимальная масса соответствует максимальному заполнению поверхности.

Рассмотрим теперь природные явления. Одно дерево в среднем поглощает за год 22 кг CO_2 (данные *European Environment Agency*). Площадь лесов в России — 8 млн км², что составляет почти половину всей территории страны.

7. Считая, что деревья в лесу образуют квадратную решётку с расстоянием между соседями 5 м, оцените, сколько миллиардов тонн углекислого газа поглощают за год леса России. Сколько это составляет процентов от всего годового выброса CO_2 человечеством?



Ответы. 1. 3300 млрд т, 0,95 %. 2. 2058.

4. $r = k \cdot [\text{эпоксид}] \cdot P(\text{CO}_2) \cdot [1] \cdot [2]^2$.

Общий порядок равен 5.

5. Все, кроме NaCl и полиэтилена. 6. 2,5 кг.

7. 7 млрд т, доля от общих выбросов равна 22 %.

30 (ВсОШ, 2022). Активированный уголь против парниковых газов. Один из способов связывания парниковых газов — адсорбция на активированном угле. Последний представляет собой высокопористое вещество, получаемое из природного сырья путём карбонизации и активации. При карбонизации (пиролизе) происходит удаление кислорода и водорода из органических веществ, а оставшиеся атомы углерода образуют конденсированные ароматические фрагменты, имеющие плоское строение. Эти фрагменты перекрываются и накладываются друг на друга, образуя многочисленные поры (рис. 4.13).

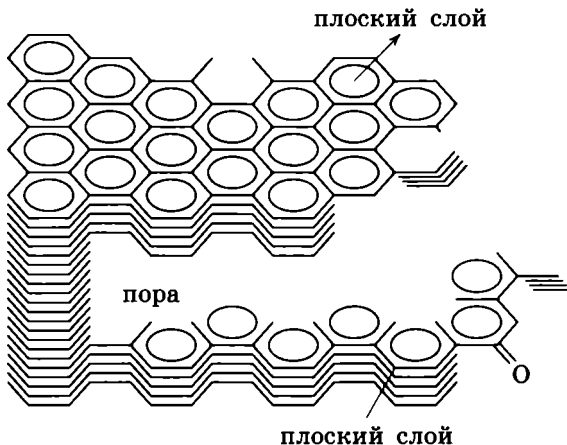


Рис. 4.13. Структура активированного угля

1. Предположите, какие газы из перечисленных — водород, метан, угарный газ, углекислый газ, фтор — хорошо адсорбируются активным углём. Кратко объясните.

Будем считать, что активированный уголь имеет структуру графита, искажённую многочисленными порами. Плотность графита — $2,23 \text{ г/см}^3$, плотность угля — $0,80 \text{ г/см}^3$.

2. Рассчитайте общий объём пор в одном грамме угля.

3. Удельная поверхность угля очень большая, около $1600 \text{ м}^2/\text{г}$. Эта величина практически равна внутренней поверхности пор. Считая, что все поры представляют собой одинаковые цилиндры диаметром d и длиной $l \gg d$ (рис. 4.14), рассчитайте диаметр пор.

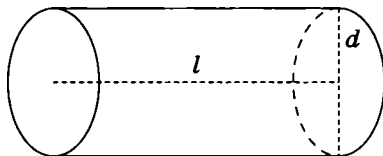
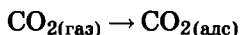


Рис. 4.14. Модель поры в активированном угле

4. Активированные угли довольно быстро адсорбируют углекислый газ. Процесс



хорошо описывается кинетикой первого порядка:

$$n_{\text{адс}}(t) = n_{\text{max}}(1 - e^{-kt}),$$

где $n_{\text{адс}}$ — количество адсорбированного газа, n_{max} — предельная адсорбция при данном давлении, k — опытная константа скорости. На одном из активированных углей за 20 с адсорбировалось 40 % газа при 298 К и 55 % при 343 К.

а) Рассчитайте энергию активации адсорбции.

б) За какое время выход адсорбции составит 99 % при 298 К?

в) Равновесие $\text{CO}_{2(\text{газ})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{адс})}$ при нагревании смещается влево. Сравните между собой энергии активации адсорбции и десорбции и объясните результат.

5. Интересное влияние на адсорбцию углекислого газа на угле оказывает вода. При низких давлениях газа она затрудняет адсорбцию, а при высоких — усиливает её (рис. 4.15). Дайте разумное объяснение обоим эффектам.

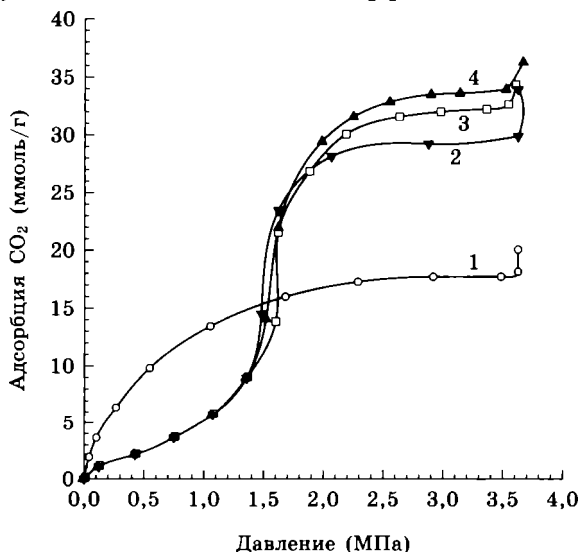
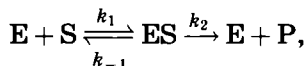


Рис. 4.15. Изотермы адсорбции CO_2 на сухом угле (1) и на влажных углях (2–4) при 275 К

Ответы. 2. 0,80 см³. 3. 2,0 нм.

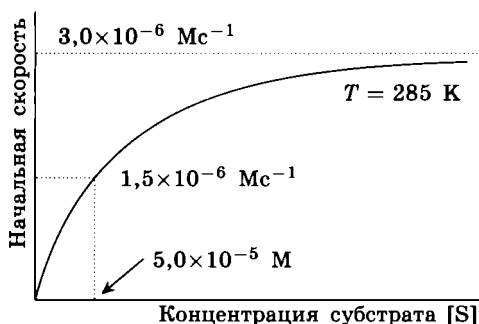
4. а) 8,5 кДж/моль; б) 180 с; в) $E_a(\text{адс}) < E_a(\text{дес})$.

31 (МХО, 2001, Индия). Ферменты играют ключевую роль во многих химических реакциях в живых организмах. Некоторые ферментативные реакции можно описать простым механизмом Михаэлиса—Ментен:



где E обозначает фермент, S — субстрат, на который действует фермент, а P — конечный продукт реакции. Предположим, что вторая стадия необратима, а равновесие на первой стадии устанавливается очень быстро.

1. В эксперименте начальную скорость (образования P) определяли при различных концентрациях субстрата, поддерживая общую концентрацию фермента постоянной и равной $1,5 \cdot 10^{-9}$ М. При этом получили следующую зависимость.



При малых $[S]$ зависимость линейная, а при больших $[S]$ она стремится к постоянному значению. Покажите, что эти свойства соответствуют механизму Михаэлиса—Ментен. (Используйте приближение стационарных концентраций для промежуточного комплекса.)

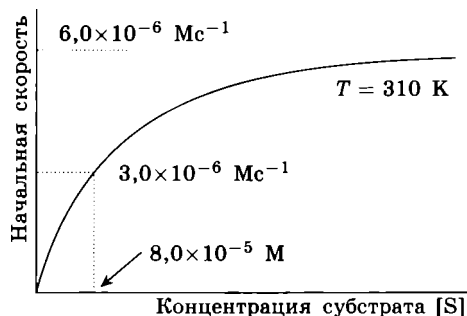
2. Определите константу скорости k_2 для второй стадии.

3. На базе механизма Михаэлиса—Ментен предскажите начальную скорость реакции при концентрации субстрата

$$[S] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

4. Определите константу равновесия образования фермент-субстратного комплекса ES .

Описанный эксперимент, который был проведён при 285 К, повторили при другой температуре (310 К) с той же самой общей концентрацией фермента и получили аналогичную кривую.



5. Определите энергию активации превращения ES в E и P.

Интересное приложение ферментативного катализа состоит в том, что ферменты инактивируют антибиотики. Так, антибиотик пенициллин инактивируется ферментом пенициллиназой, выделяемым некоторыми бактериями. Этот фермент имеет один активный центр. Предположим для простоты, что данная реакция описывается константами скорости, определёнными выше. Допустим также, что доза 3 мкмоль антибиотика вызывает выделение $2,0 \cdot 10^{-6}$ мкмоль фермента в 1,00 мл бактериальной суспензии.

6. Определите долю фермента, которая связывается с субстратом (пенициллином) на начальной стадии реакции.

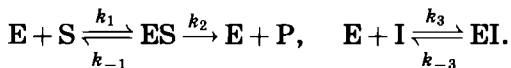
7. Найдите время, необходимое для инактивации 50 % -й дозы антибиотика.

Предположим, что для управления инактивацией пенициллина введено вещество, которое имеет похожую на пенициллин структуру и может занимать активный центр фермента, однако не обладает биологической активностью. Это приводит к ингибированию ферментативной реакции. Степень ингибирования определяется следующим образом:

$$i = 1 - \frac{r}{r_0},$$

где r и r_0 — начальные скорости ингибируемой и неингибируемой реакции соответственно. Рассмотрим следующий меха-

низм ингибирования:



8. Покажите, что степень ингибирования понижается с увеличением концентрации субстрата (при постоянной концентрации ингибитора) и ингибитор становится неэффективным при больших концентрациях субстрата. (Такой механизм ингибирования называют конкурентным.)

9. При низкой концентрации субстрата пенициллина определите, какая концентрация ингибитора вызовет понижение скорости инактивации пенициллина в четыре раза. Константа диссоциации комплекса «фермент-ингибитор» равна $5,0 \cdot 10^{-5}$.

Ответы. 2. $k_2 = 2,0 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$. 3. $r_0 = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$.

4. $K = 2,0 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1}$. 5. $E = 20,4 \text{ кДж/моль}$. 6. 0,98.

7. 384 с. 9. $[I] = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$.

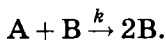
32. Автокаталитическая реакция описывается уравнением $A + P \rightarrow 2P$ с начальными концентрациями a и p соответственно ($p > 0$).

1. Напишите кинетическое уравнение для скорости образования продукта P .

2. Не решая кинетического уравнения, постройте график зависимости концентрации продукта от времени. На графике укажите значения начальной и конечной концентраций. Рассмотрите два случая: а) $a > p$; б) $a < p$.

3. Не решая кинетического уравнения, постройте график зависимости скорости реакции от времени. На графике укажите значения начальной и конечной скоростей. Рассмотрите два случая: а) $a > p$; б) $a < p$.

33. Вещество A в водном растворе превращается в B по автокаталитической реакции:



Начальные концентрации веществ A и B равны $0,2 \text{ М}$ и $0,005 \text{ М}$. Через $t = 50 \text{ мин}$ концентрация вещества B составила $0,02 \text{ М}$ при температуре 25°С и $0,05 \text{ М}$ при температуре 35°С .

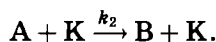
1. Определите энергию активации реакции.

Ту же реакцию проводили при других начальных концентрациях, $[A]_0 = 0,1 \text{ М}$, $[B]_0 = 0,01 \text{ М}$, и температуре 25°С .

2. Определите время полупревращения вещества А в этих условиях.

3. Как изменится время полупревращения, если разбавить раствор в 2 раза?

Реакция перехода А в В также происходит при добавлении другого катализатора К (без автокатализа):



При добавлении к 0,1 М раствору А (без вещества В) $3 \cdot 10^{-4}$ М вещества К время полупревращения оказалось таким же, как в вопросе 2.

4. Определите константу k_2 .

У к а з а н и е. Зависимость концентраций веществ от времени для данной автокаталитической реакции имеет вид

$$kt = \frac{1}{[A]_0 + [B]_0} \ln \left(\frac{[A]_0[B]}{[A][B]_0} \right).$$

О т в е т ы. 1. 42,6 кДж/моль. 2. 158 мин.

3. Увеличится в 2 раза. 4. $14,6 \text{ М}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

34. **Оптимальный размер нанокатализатора.** В газовую смесь H_2 , C_2H_4 и CO при 500 К внесли катализатор — нано-

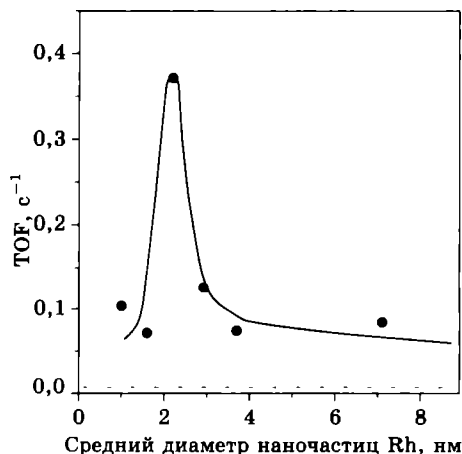


Рис. 4.16. (McClare et al., 2011). Зависимость эффективности родиевого катализатора от диаметра его частиц. Точки — эксперимент, сплошная линия — теория. Пунктир показывает эффективность катализатора, находящегося в объемной фазе

частицы родия, нанесённые на поверхность SiO_2 . Зависимость скорости образования продукта реакции (содержит 27,6 массовых % O) от диаметра частиц Rh показана на рисунке.

1. Напишите уравнение реакции, происходящей в присутствии родия.

2. Во сколько раз нанокатализатор оптимального размера эффективнее катализатора, находящегося в объёмной фазе?

3. Какое уравнение правильно описывает теоретическую зависимость TOF от диаметра частиц:

а) $\text{TOF}(d) = \text{TOF}(0) \cdot e^{-ad^2}$, $a > 0$;

б) $\text{TOF}(d) = \text{TOF}(\infty) \cdot \frac{d}{a+d}$, $a > 0$;

в) $\text{TOF}(d) = 2 \cdot \text{TOF}(\infty) \cdot \frac{e^{a/d}}{1 + e^{b/d}}$, $a, b > 0$, $b > a$?

4. В этом процессе родий — неселективный катализатор. В смеси побочных продуктов преобладает вещество с наибольшей среди продуктов массовой долей водорода. Напишите уравнение реакции его образования.

О т в е т ы. 1. Образуется пропаналь. 2. В 40 раз.

3. в). 4. C_2H_6 .

35 (Наноолимпиада, 2009). Фотокатализ наночастицами.

В одной из научных лабораторий исследовали кинетику фотоокисления тиюфена, растворённого в смеси н-октан/вода = 1 : 1, кислородом воздуха в присутствии катализатора — порошка TiO_2 .

1. Почему исследователей заинтересовал такой раствор? Какую роль в нём играет вода? Напишите уравнение полного окисления тиюфена кислородом в растворе.

2. Результаты кинетических экспериментов приведены в таблице (реакция происходит при комнатной температуре).

Масса TiO_2 (газ) на 100 мл раствора	Зависимость концентрации тиюфена c (мг/л) от времени t (ч)
0	$\ln c(t) = -0,159t + \text{const}$
0,05	$\ln c(t) = -0,334t + \text{const}$
0,1	$\ln c(t) = -0,641t + \text{const}$
с 0,15	$\ln c(t) = -0,447t + \text{const}$

Каково оптимальное количество катализатора? Предположите, почему увеличение массы катализатора выше этого значения тормозит реакцию.

3. При оптимальном количестве катализатора:

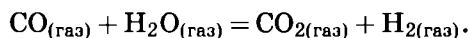
- а) определите порядок реакции окисления тиюфена;
- б) рассчитайте константу скорости и период полураспада тиюфена;
- в) используя уравнение Аррениуса, оцените, насколько катализатор снижает энергию активации.

О т в е т ы. 1. Смесь моделирует примеси серы в бензине.

2. 0,1 г. 3. а) Первый порядок; б) $0,641 \text{ ч}^{-1}$, 65 мин;

в) $3,5 \text{ кДж/моль}$.

36. Реакция сдвига для получения водорода Важной стадией промышленного получения водорода является реакция сдвига:



Её проводят при давлении, близком к атмосферному, и различных температурах, для ускорения используют разнообразные твёрдые катализаторы.

1. Используя приведённые ниже данные, рассчитайте равновесный выход водорода из стехиометрической смеси CO и H₂O при температуре 500 °С. Считайте, что энтальпии и энтропии веществ не зависят от температуры.

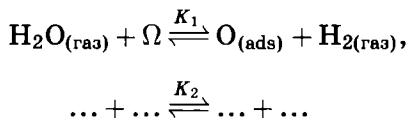
	CO _(газ)	H ₂ O _(газ)	CO _{2(газ)}	H _{2(газ)}
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	–110,5	–241,8	–393,5	
S° , Дж/(моль · К)	197,7	188,8	213,7	130,7

2. Для этой реакции известно множество катализаторов. Катализатор на основе магнетита приготовили следующим образом: смешали Fe₂O₃ (93 массовых %) и Cr₂O₃, оксид железа перевели в активную форму Fe₃O₄, выдержав в потоке угарного газа. Получили частицы с удельной поверхностью 20 м²/г и плотностью 5,0 г/см³.

а) Рассчитайте содержание железа и хрома в полученном катализаторе (в массовых %).

б) Считая частицы сферическими, оцените их средний диаметр (в нм).

3. Механизм реакции на данном катализаторе (механизм Тёмкина) имеет вид (Ω — свободный активный центр на поверхности, K_i — константы равновесия)



а) Запишите уравнение второй стадии.

б) Запишите выражения для констант равновесия K_1 и K_2 .

в) Определите долю свободных активных центров θ_0 при равновесии, полученном из стехиометрической смеси реагентов (в окончательное выражение должны входить только константы равновесия). У к а з а н и е: уравнение Ленгмюра здесь неприменимо.

г) Запишите выражение для скорости образования водорода в самом начале реакции.

д) В одном из экспериментов начальные давления реагентов составили по 0,5 атм. Рассчитайте скорость образования водорода в момент, когда $P(\text{CO}) = 0,3$ атм, если при этом 80 % поверхности свободно. Константа скорости прямой реакции равна $k_1 = 0,080 \text{ мин}^{-1}$, а константа равновесия равна $K_1 = 4,0$.

О т в е т ы. 1. 66,2 %.

2. а) 67,1 % Fe, 4,9 % Cr; б) 60 нм.

3. в) $\theta_0 = \frac{\sqrt{K_2}}{\sqrt{K_1} + \sqrt{K_2}}$; г) $\frac{dP_{\text{H}_2}}{dt} = k_1 P_{\text{H}_2\text{O}}$; д) 0,0184 атм/мин.

37 (ВсОШ, 2017). Каталитическое восстановление CO_2 в темноте и на свету. Восстановление углекислого газа водородом — одна из самых изучаемых реакций в газовой фазе. Её активно исследуют, надеясь уменьшить парниковый эффект углекислого газа и научиться производить дешёвое топливо из воздуха. Для получения полезных продуктов реакции в относительно мягких условиях используют разнообразные гетерогенные катализаторы, например, наночастицы платиновых металлов, нанесённые на инертную подложку.

В одном из экспериментов смесь CO_2 и H_2 , взятых в различных соотношениях, нагревали в камере постоянного объёма до 350°C в присутствии Rh катализатора. Катализатор

представлял собой кубики металла размером 37 нм, нанесённые на поверхность Al_2O_3 . В этих условиях протекают только две конкурирующие реакции — одна с изменением числа молекул (продукт I), другая — без (продукт II).

1. Напишите уравнения обеих реакций, если известно, что все продукты легче воздуха.

Некоторые результаты экспериментов представлены в таблице.

№ эксп.	Температура, К	Начальное давление, атм		Давление через 5 мин, атм	
		$P_0(\text{CO}_2)$	$P_0(\text{H}_2)$	Общее	$P(\text{H}_2\text{O})$
1	623	0,20	1,00	1,08	0,16
2	623	0,20	1,50	1,52	
3	623	0,10	0,50	0,56	
4	663	0,20	1,00	0,90	

2. Селективность катализатора по отношению к продукту можно определить как долю реагента, превратившегося в этот продукт. Найдите парциальные давления продуктов I и II в первом опыте и рассчитайте селективность катализатора по отношению к I.

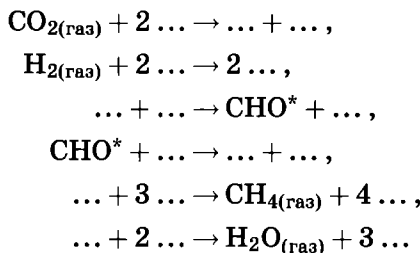
3. Определите кинетические порядки по реагентам в реакции 1, т.е. коэффициенты x и y в выражении для средней скорости реакции:

$$r = \frac{\Delta P_I}{\Delta t} = k P_{\text{CO}_2}^x P_{\text{H}_2}^y.$$

Рассчитайте энергию активации реакции образования продукта I.

4. При освещении селективность катализатора резко возрастает: скорость образования продукта I увеличивается в 10 раз при температуре 623 К, тогда как скорость образования продукта II практически не меняется. Оцените энергию активации фотокаталитической реакции образования продукта I.

5. Механизм образования продукта I можно описать следующей упрощённой схемой:



Все стехиометрические коэффициенты указаны, не все реакции элементарны. Заполните пропущенные места (свободный активный центр на поверхности катализатора обозначьте (*), любую частицу X на поверхности — X*).

6. Наночастицы катализатора приготовили из 12 мг кристаллогидрата хлорида родия $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и нанесли на оксид алюминия общей поверхностью 10 м^2 . Рассчитайте удельную поверхность наночастиц родия (в $\text{м}^2/\text{г}$, поверхность соприкосновения с подложкой не учитывайте). Считая, что катализатор распределён по подложке равномерно, оцените, во сколько раз среднее расстояние между частицами катализатора на подложке больше размера самих частиц? Плотность родия равна $12,4 \text{ г}/\text{см}^3$.

О т в е т ы. 2. 0,06 атм. CH_4 ; 0,04 атм; CO;
селективность 60 %.

3. Порядок 0,5 по CO_2 , 1 по H_2 , $E_a = 79 \text{ кДж}/\text{моль}$.

4. 67 кДж/моль. 6. $13 \text{ м}^2/\text{г}$; в 31 раз.

§ 5. Фотохимия

Многие химические реакции, которые невозможны в обычных условиях, могут протекать при облучении. Энергия одного кванта излучения связана с длиной волны λ соотношением

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

где ν — частота излучения, h — постоянная Планка, c — скорость света. В спектроскопии и в атомной физике в качестве единиц энергии используют «обратные сантиметры», см^{-1} .

Энергия излучения, выраженная в обратных сантиметрах, связана с длиной волны соотношением $E = 1/\lambda$. Для возбуждения большинства фотохимических реакций применяют видимое или УФ-излучение.

Согласно первому (хронологически) закону фотохимии, фотохимическое превращение может происходить только под действием того света, который поглощается веществом. Второй закон фотохимии сформулировали Штарк и Эйнштейн: каждый поглощённый фотон вызывает фотохимическое возбуждение одной молекулы. Этот закон нарушается в сильных световых по-

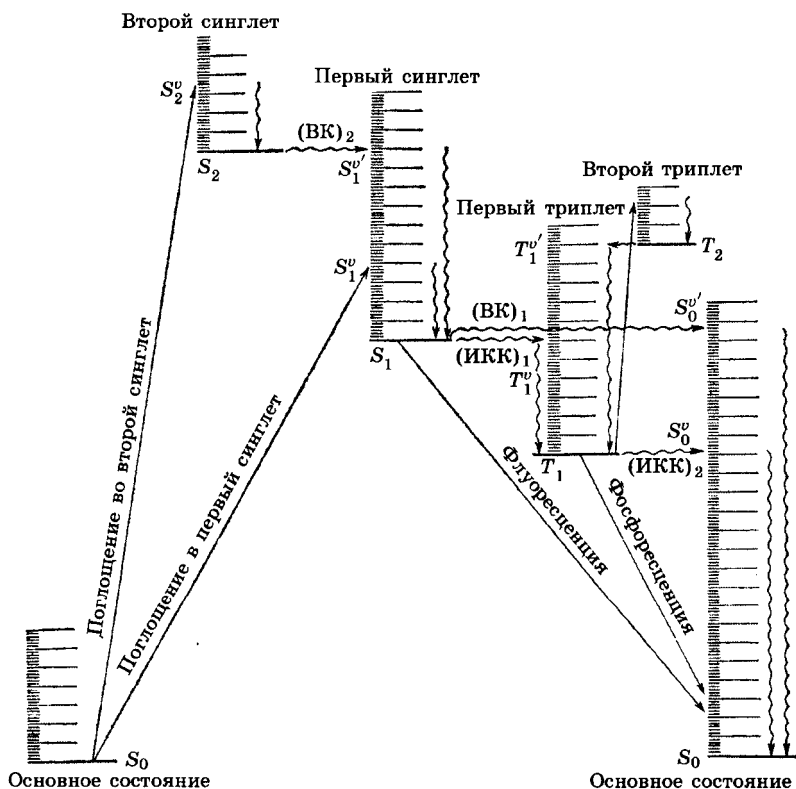
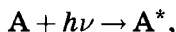


Рис. 4.17. Электронные состояния и первичные фотофизические процессы в органической молекуле; S — синглетные, T — триплетные состояния молекулы, v и v' обозначают колебательные состояния. ВК — внутренняя конверсия, ИКК — интеркомбинационная конверсия

лях, где происходят многоквантовые процессы и одна молекула может поглотить несколько квантов излучения.

При поглощении видимого или УФ-света молекула переходит в возбуждённое электронное состояние:



и с ней могут происходить дальнейшие превращения — первичные фотофизические (рис. 4.17) и фотохимические процессы.

Фотофизические процессы — это переходы между различными энергетическими состояниями молекулы, при которых она не разрушается и не превращается в другие молекулы. Среди электронных состояний органических молекул обычно выделяют синглетные (с нулевым спином, все электроны спаренные) и триплетные (с единичным спином).

1. Колебательная релаксация — это безызлучательный процесс, при котором избыточная колебательная энергия рассеивается по всем возможным колебаниям в данном электронном состоянии. Колебательная релаксация происходит очень быстро, за время 10^{-11} – 10^{-12} с.

2. Флуоресценция — излучательный переход между состояниями одной и той же мультиплетности, например синглет — синглет. При испускании света молекула возвращается в исходное электронное состояние:



Частота испускаемого света не превышает частоту поглощаемого в первичном процессе света: $\nu_f \leq \nu$. Время жизни первого синглетного состояния, из которого происходит флуоресценция, составляет обычно 10^{-8} – 10^{-9} с.

3. Внутренняя конверсия — это безызлучательный переход между электронными состояниями одинаковой мультиплетности: S—S или T—T.

4. Интеркомбинационная конверсия — безызлучательный переход между электронными состояниями разной мультиплетности, например S—T.

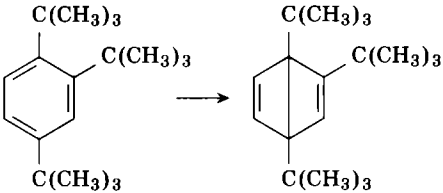
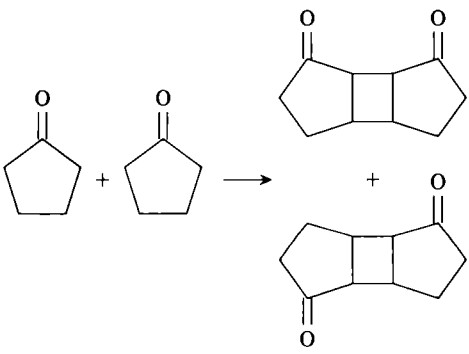
5. Фосфоресценция — излучательный переход между состояниями разной мультиплетности, T—S. Испускание света происходит с некоторой задержкой по времени, которая необ-

ходима для того, чтобы молекула за счёт безызлучательных процессов перешла в триплетное состояние. Триплетные состояния живут гораздо дольше, чем синглетные: время жизни составляет 10^{-6} – 10^2 с.

В возбуждённом электронном состоянии молекулы могут испытывать и разнообразные химические превращения. Ос-

Таблица 4.2

Первичные фотохимические реакции

Название	Пример
Диссоциация на радикалы	$RCHO \rightarrow R + CHO$
Диссоциация на молекулы	$RCHO \rightarrow RH + CO$
Внутримолекулярная перегруппировка	
Изомеризация	$цис\text{-}RCH=CHR \rightarrow транс\text{-}RCH=CHR$
Отрыв атома водорода	$(C_6H_5)_2CO + RH \rightarrow (C_6H_5)_2COH + R$
Димеризация	
Ионизация	$A^* \rightarrow A^+ + e$
Внешний перенос электрона	$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + e$
Внутренний перенос электрона	Реакции типа $DA \rightarrow D^+A^-$ (D – донор, A – акцептор электрона)

новные типы первичных фотохимических процессов перечислены в таблице 4.2.

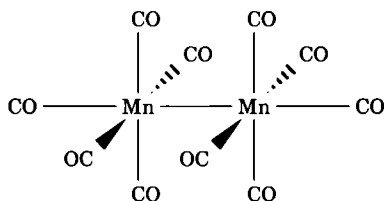
Пример 1. Механизм фотораспада неорганического кластера $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ под действием лазерных импульсов изучали с помощью масс-спектрометрии. В продуктах распада были обнаружены частицы с молекулярными массами 55, 110, 195, 362 и др.

1. Напишите структурную формулу $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (Mn в этом соединении шестивалентен). Назовите это соединение.

2. Напишите уравнения элементарных реакций распада.

3. Оцените время распада кластера на две половины, если энергия связи Mn—Mn равна 36 ккал/моль, а энергия лазерного импульса равна 54 ккал/моль. Считается, что вся избыточная энергия переходит в кинетическую энергию фрагментов. Реакцию можно считать законченной, если расстояние между фрагментами превышает 0,3 нм.

Решение. 1. Кластер $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ состоит из двух фрагментов $\text{Mn}(\text{CO})_5$, соединённых связью Mn—Mn:



При такой конфигурации выполняется правило 18 электронов: каждый атом марганца имеет 7 собственных валентных электронов, один электрон от другого атома и десять электронов от молекул CO (5 электронных пар), всего 18.

2. Молекулярным массам 55, 110, 195, 362 соответствуют частицы Mn, Mn_2 , $\text{Mn}(\text{CO})_5$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$. Последние две частицы — продукты конкурирующих элементарных реакций:



Частицы Mn и Mn_2 — конечные продукты разложения $\text{Mn}(\text{CO})_5$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$.

3. Энергия лазерного импульса расходуется на разрыв связи Mn–Mn и кинетическую энергию продуктов реакции — молекул Mn(CO)₅:

$$E = E_{\text{св}} + \frac{MV^2}{2},$$

где $M = 0,195$ кг/моль — молярная масса фрагмента Mn(CO)₅, V — его скорость относительно другого фрагмента. Отсюда находим скорость:

$$V = \sqrt{\frac{2(E - E_{\text{св}})}{M}} = \sqrt{\frac{2 \cdot 4,184 \cdot (54\,000 - 36\,000)}{0,195}} = 880 \text{ м/с}$$

(1 ккал = 4,184 кДж). Расстояние 0,3 нм этот фрагмент проходит за

$$t = \frac{0,3 \cdot 10^{-9}}{880} = 3,4 \cdot 10^{-13} \text{ с} = 340 \text{ фс} \quad (1 \text{ фс} = 10^{-15} \text{ с}). \quad \square$$

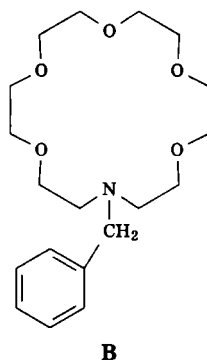
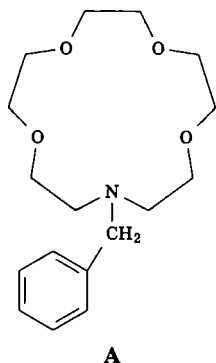
Отв. 340 фс.

Фотохимические реакции по многим свойствам отличаются от обычных, термических. Во-первых, скорость термических реакций сильно зависит от температуры, так как именно она определяет долю активных молекул, способных преодолеть энергетический барьер реакции. В фотохимических реакциях энергетический барьер преодолевается путём поглощения светового излучения, поэтому степень возбуждения молекул зависит в первую очередь от характеристик светового излучения — интенсивности света и длины волны.

Во-вторых, фотохимические реакции могут идти по совершенно другим путям, чем термические, за счёт того, что свет переводит молекулу в возбуждённые электронные состояния, которые недоступны при обычном термическом воздействии.

Пример 2 (МХО, 2005, Тайвань). Органическая фотохимия и фотофизика. В этой задаче показана связь между строением органических молекул и их фотофизическими свойствами. Первая часть задачи посвящена синтезу и свойствам фотохимических сенсоров.

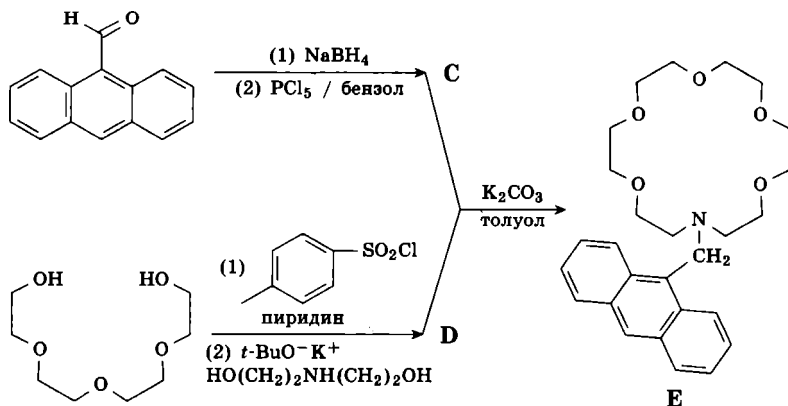
Комплексообразующая способность краун-эфиров по отношению к ионам щелочных металлов зависит от размера полости. Так, азакраун-эфиры **A** и **B** имеют разные константы устойчивости с ионами Na⁺, K⁺ и Cs⁺ (см. таблицу).



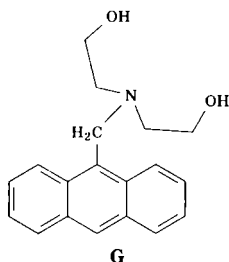
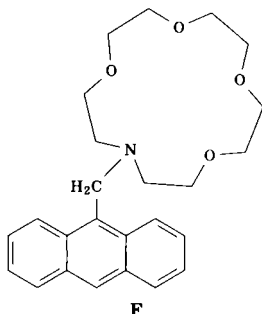
Ион металла	Радиус (пм)	lg K (константы устойчивости)	
		Соединение A	Соединение B
Na ⁺	98	2,49	3,57
K ⁺	133	1,83	5,00
Cs ⁺	165	1,37	3,39

Флуоресцентный сенсор **E** получили, объединив в составе одной молекулы азакраун-эфир, селективный к ионам щелочных металлов, и антрацен, обладающий сильной флуоресценцией.

1. Изобразите структурные формулы соединений **C** и **D**, обозначенных буквами в приведённой далее схеме синтеза **E**:



Синтезированы и другие производные антрацена — **F** и **G**. Соединения **E**, **F** и **G** в нейтральных средах почти не флуоресцируют из-за тушения флуоресценции. Тушение вызвано интенсивным фотоиндуцированным переносом одного из электронов неподелённой электронной пары атома азота на электронную систему возбуждённого хромофора (антрацена).



2. Какие из соединений — **E**, **F** и **G** — будут проявлять интенсивную флуоресценцию после добавления водного раствора HCl ?

3. К разбавленным растворам веществ **E**, **F** и **G** в метаноле (10^{-5} М) добавили эквивалентные количества ацетата калия. Для какого из веществ интенсивность флуоресценции будет после этого максимальной?

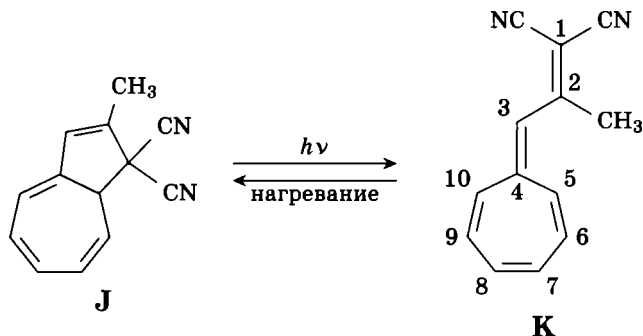
4. К разбавленному раствору вещества **F** добавили эквивалентное количество ацетата щелочного металла. После добавления какого из ацетатов интенсивность флуоресценции будет максимальной? Выберите правильный ответ:

- а) ацетата натрия;
- б) ацетата калия;
- в) ацетата цезия;
- г) ацетаты всех металлов вызывают одинаковую флуоресценцию.

Заключительные два вопроса связаны с влиянием числа сопряжённых двойных связей на фотохимические свойства веществ.

Примечательно фотохимическое поведение производного дигидроазулена **J**. При облучении бесцветное вещество **J** пре-

терпевает перегруппировку в соединение **К**. При нагревании **К** процесс идёт в противоположном направлении:

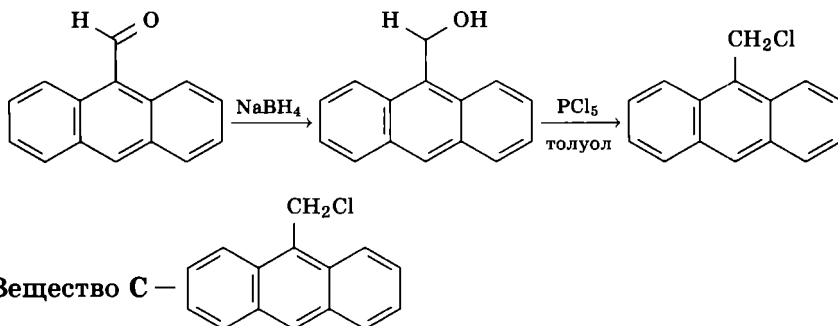


5. Какое из этих двух соединений — **Ж** или **К** — поглощает свет с большей длиной волны?

6. Соединение **К** реагирует с эквивалентным количеством $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ с образованием устойчивой ароматической соли. Протонирование какого из атомов углерода в молекуле **К** наиболее вероятно:

а) С-2; б) С-3; в) С-4; г) С-5?

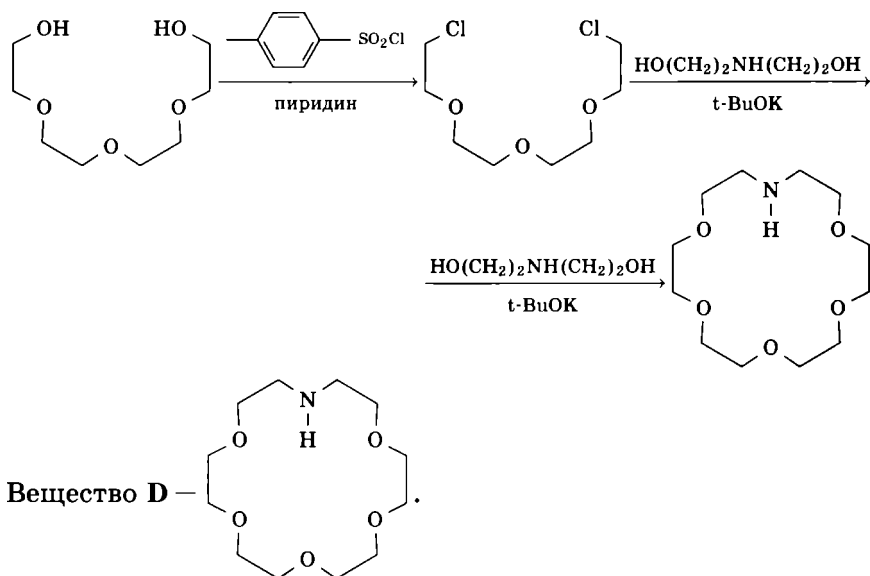
Решение. 1. При восстановлении альдегида боргидридом натрия образуется спирт, который под действием PCl_5 превращается в монохлорид:



В другой ветви синтеза группу OH заменяют на Cl действием $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{Cl}$ в пиридине, а затем замыкают цикл с двух сторон конденсацией с двухатомным спиртом

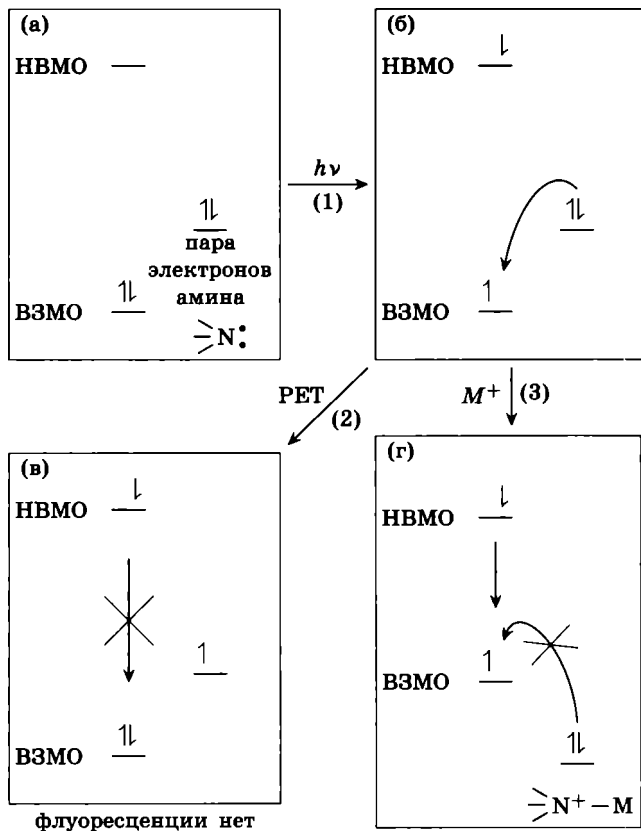


в присутствии сильного основания $t\text{-BuOK}$:



Конденсацией веществ С и D в присутствии карбоната калия, который связывает выделяющийся HCl , получают сенсор Е.

Флуоресцирующая способность этого сенсора зависит от наличия неподелённой электронной пары на атоме азота, которая ведёт к тушению флуоресценции. Тушение вызвано фотоиндуцированным переносом электрона (ПЕТ), который иллюстрирует приводимая ниже диаграмма молекулярных орбиталей. При облучении светом с подходящей длиной волны (шаг 1) электрон с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) хромофора (состояние а) переходит на низшую вакантную молекулярную орбиталь (НВМО) (состояние б). Флуоресценция возникает при обратном переходе электрона из возбуждённого состояния в исходное. При наличии соседнего атома азота электрон с неподелённой пары этого атома переходит на высшую занятую молекулярную орбиталь (ВЗМО) хромофора (шаг 2), блокируя тем самым обычный путь флуоресценции (состояние в). Если же неподелённая пара азота участвует в комплексообразовании или взаимодействует с ионами



водорода, то переноса электрона не будет и хромофор снова способен к флуоресценции (шаг 3).

2. С водным раствором HCl взаимодействуют все три соединения — Е, F и G, в результате чего неподелённая пара атома азота участвует в образовании связи с ионом водорода и теряет способность к тушению флуоресценции. Таким образом, все три вещества после реакции с HCl будут проявлять интенсивную флуоресценцию.

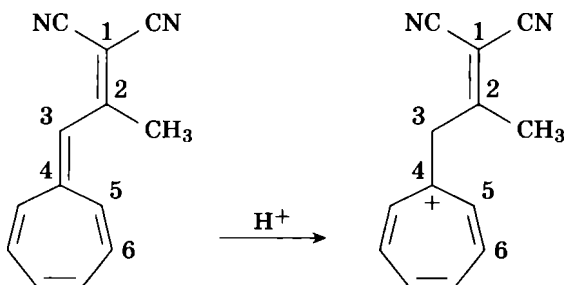
3. Из таблицы видно, что наиболее устойчивый комплекс с ионом K^+ образует цикл с пятью атомами кислорода, следовательно, в веществе Е электронная пара атома азота будет участвовать в комплексообразовании и не сможет тушить

флуоресценцию. Вещество Е будет проявлять самую сильную флуоресценцию.

4. Соединение F, как и A, содержит краун-эфирный цикл с 4 атомами кислорода. Этот цикл отвечает за комплексообразование с ионами щелочных металлов. По данным таблицы соединение A сильнее всего связывается с ионами натрия. Этого же можно ожидать от соединения F, поэтому наиболее сильную флуоресценцию F будет проявлять после добавления ацетата натрия. Правильный ответ — а).

5. Соединение J содержит три сопряжённые двойные связи, а K — четыре. Чем больше сопряжённых двойных связей, тем более устойчива π -электронная система и тем меньше разница энергий между возбуждённым и основным состоянием. Меньшая разница энергий соответствует большей длине волны, следовательно, вещество K поглощает свет с большей длиной волны.

6. CF_3COOH — сильная кислота. При её взаимодействии с соединением K наиболее вероятно протонирование атома углерода C-3, так как при этом образуется ароматический катион — семичленный цикл:



Правильный ответ — б).

□

Ответы. 2. E, F, G. 3. E. 4. а. 5. K. 6. б).

Эффективность фотохимической реакции характеризуют *квантовым выходом*, который равен отношению числа прореагировавших молекул к числу поглощённых фотонов:

$$\varphi = \frac{N(\text{молекул})}{N(h\nu)}.$$

Все фотохимические реакции по значению квантового выхода можно разбить на три группы:

1) $\varphi = 1$, например образование бромциклогексана из циклогексана и брома;

2) $\varphi < 1$, например разложение ацетона или аммиака; такое значение квантового выхода свидетельствует о том, что в результате первичного процесса образуются устойчивые молекулы и фотохимическая реакция на этом заканчивается;

3) если же первичная реакция приводит к появлению реакционноспособных частиц, например свободных радикалов, то возможны вторичные процессы — цепные реакции или рекомбинация.

В первом случае экспериментальные значения квантового выхода могут значительно превышать 1. Например, для фотохимической цепной реакции водорода с хлором квантовый выход составляет $10^4 \div 10^6$.

Пример 3. Свет с длиной волны 436 нм проходил в течение 900 с через раствор брома и коричной кислоты в CCl_4 . Среднее количество поглощённой энергии равно $1,919 \cdot 10^{-3}$ Дж/с. В результате фотохимической реакции количество брома уменьшилось на $3,83 \cdot 10^{19}$ молекул. Чему равен квантовый выход? Предложите механизм реакции, объясняющий квантовый выход.

Решение. В результате реакции поглотилось

$$1,919 \cdot 10^{-3} \cdot 900 = 1,73 \text{ Дж световой энергии.}$$

Энергия одного моля квантов составляет

$$E = \frac{N_A h c}{\lambda} = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot \frac{3 \cdot 10^8}{436 \cdot 10^{-9}} = 2,74 \cdot 10^5 \text{ Дж.}$$

Число молей поглощённых квантов света равно

$$n(h\nu) = \frac{1,73}{2,74 \cdot 10^5} = 6,29 \cdot 10^{-6}.$$

Квантовый выход реакции равен

$$\varphi = \frac{n(\text{Br}_2)}{n(h\nu)} = \frac{3,83 \cdot 10^{19}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 10.$$

Такое значение квантового выхода характерно для цепной реакции, механизм которой может быть следующим.

Зарождение цепи: $\text{Br}_2 + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Br}$,

продолжение цепи: $\text{Br} + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOOH} \rightarrow$

$\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}-\text{CHCOOH}$,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}-\text{CHCOOH} + \text{Br}_2 \rightarrow$

$\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}-\text{CHBrCOOH} + \text{Br}$,

обрыв цепи:

$\text{Br} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$.

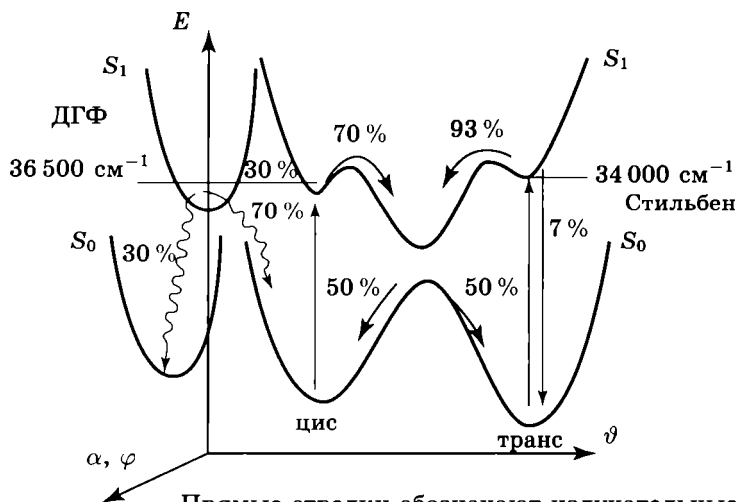
□

Отв. $\varphi = 10$.

Пример 4 (ВсОШ, 2002). Термическая и фотохимическая изомеризация стильбена. Один из самых изучаемых объектов в фотохимии за последние 60 лет — это 1,2-дифенилэтилен, или стильбен. Интерес к этому соединению обусловлен тем, что оно служит одной из моделей для изучения механизмов зрения и исследования влияния растворителей на фотохимические свойства.

1. Напишите структурные формулы двух геометрических изомеров стильбена.

2. Предложите способ синтеза стильбена из толуола.



Прямые стрелки обозначают излучательные переходы, волнистые стрелки — безызлучательные переходы

Термическую и фотохимическую изомеризацию стильбена можно описать с помощью одномерной модели, в которой энергия молекулы в разных электронных состояниях рассматривается как функция угла θ , описывающего поворот одной из фенильных групп вокруг двойной связи ($\theta = 0^\circ$ соответствует *цис*-конфигурации, $\theta = 180^\circ$ — *транс*-конфигурации, $\theta = 90^\circ$ — переходному состоянию). Энергия стильбена в основном электронном состоянии S_0 имеет вид

$$E(\theta) = 15\,300 \sin^2(\theta) + 800 \cos^2\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

(энергия выражена в см^{-1}).

3. Рассчитайте энергии активации (в кДж/моль) термических реакций превращения *цис*-стильбена в *транс*-стильбен и обратно.

4. Используя соотношение Больцмана $N \sim e^{-E/RT}$ (N — число молекул с энергией E ; T — абсолютная температура), определите массовые доли *цис*- и *транс*-стильбена в равновесной смеси, полученной при нагревании *цис*-изомера до 380°C .

Фотохимическая изомеризация стильбена происходит через возбуждённое электронное состояние S_1 , которое может быть получено при поглощении света как *цис*-, так и *транс*-изомером.

5. Используя энергетическую диаграмму, рассчитайте длины волн, при которых наблюдаются максимумы в спектрах поглощения *цис*- и *транс*-стильбена.

При фотохимическом возбуждении *цис*-стильбена происходит частичная внутримолекулярная фотоциклизация и образуется побочный изомерный продукт (сокращённое название — ДГФ).

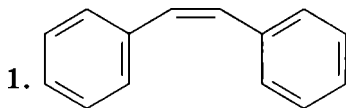
6. Напишите структурную формулу этого побочного продукта и определите, какое полициклическое ароматическое соединение может быть получено при его окислении.

Квантовым выходом реакции называют отношение числа молекул продукта реакции к числу поглощённых квантов света. На энергетической диаграмме приведены возможные излучательные и безызлучательные переходы, происходящие при фотовозбуждении стильбена, и указаны их вероятности.

7. Определите квантовые выходы фотохимических реакций:

- а) *цис*-стильбен \rightarrow *транс*-стильбен;
 б) *транс*-стильбен \rightarrow *цис*-стильбен;
 в) *цис*-стильбен \rightarrow продукт циклизации.

Решение.

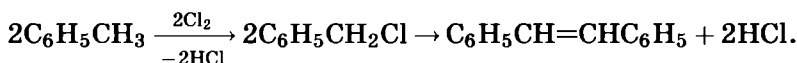


цис-стильбен

2. Стильбен получают каталитическим окислением толуола:



или дегидрохлорированием бензилхлорида:



3. Энергия *цис*-изомера:

$$E(\text{цис}) = E(0^\circ) =$$

$$= 800 \text{ см}^{-1} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} =$$

$$= 9\,600 \text{ Дж/моль} = 9,6 \text{ кДж/моль};$$

$$E(\text{транс}) = E(180^\circ) = 0;$$

$$E(\text{перех. сост.}) = E(90^\circ) =$$

$$= 15\,700 \text{ см}^{-1} \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} \cdot 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} =$$

$$= 188\,000 \text{ Дж/моль} = 188 \text{ кДж/моль};$$

$$E_{\text{акт}}(\text{цис} \rightarrow \text{транс}) = E(\text{перех. сост.}) - E(\text{цис}) =$$

$$= 188 - 9,6 = 178,4 \text{ Дж/моль};$$

$$E_{\text{акт}}(\text{транс} \rightarrow \text{цис}) = E(\text{перех. сост.}) - E(\text{транс}) =$$

$$= 188 \text{ кДж/моль}.$$

4. Массовые доли изомеров равны их мольным долям. Молярное отношение находим по формуле Больцмана:

$$\frac{m(\text{транс})}{m(\text{цис})} = \frac{N(\text{транс})}{N(\text{цис})} = \exp \left\{ \frac{E(\text{цис}) - E(\text{транс})}{RT} \right\} =$$

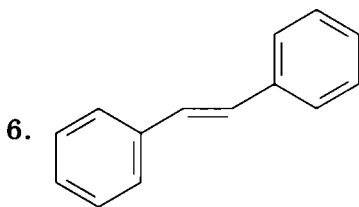
$$= \exp \left\{ \frac{9\,600}{8,314 \cdot 653} \right\} = 5,86;$$

$$\omega(\text{транс}) = \frac{5,86}{6,86} = 0,854; \quad \omega(\text{цис}) = \frac{1}{6,86} = 0,146.$$

5. Если разность энергий выражена в см^{-1} , то соответствующая длина волны (в см) получается делением 1 на разность энергий: $\lambda = \frac{1}{\Delta E}$. Получаем

$$\lambda(\text{транс}) = \frac{1}{34\,000} = 2,94 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 294 \text{ нм};$$

$$\lambda(\text{цис}) = \frac{1}{36\,500 - 800} = 2,80 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 280 \text{ нм}.$$



транс-стильбен

7. а) *Цис*-стильбен \rightarrow *транс*-стильбен;

- поглощение света — 100 % (по условию квант света поглощён);

- движение в сторону минимума состояния S_1 — 70 % (30 % — конкурирующая реакция);

- безызлучательный переход $S_1 \rightarrow S_0$ — 50 %;

$$\varphi = 0,7 \cdot 0,5 = 0,35 = 35 \%;$$

б) *транс*-стильбен \rightarrow *цис*-стильбен:

- поглощение света — 100 % (по условию квант света поглощён);

- движение в сторону минимума состояния S_1 — 93 % (7 % — конкурирующая флуоресценция);

- безызлучательный переход $S_1 \rightarrow S_0$ — 50 %;

$$\varphi = 0,93 \cdot 0,5 = 0,465 = 46,5 \%;$$

в) *цис*-стильбен \rightarrow дигидрофенантрен;

- поглощение света — 100 % (по условию квант света поглощён);

- изомеризация $S_1(\text{стильбен}) \rightarrow S_1(\text{ДГФ})$ — 30 %;

- безызлучательный переход $S_1(\text{ДГФ}) \rightarrow S_0(\text{ДГФ})$ — 30 %;

$$\varphi = 0,3 \cdot 0,3 = 0,09 = 9 \%. \quad \square$$

О т в е т ы. 3. $E_{\text{акт}}(\text{цис} \rightarrow \text{транс}) = 178,4 \text{ кДж/моль};$

$E_{\text{акт}}(\text{транс} \rightarrow \text{цис}) = 188 \text{ кДж/моль}.$

4. $\omega(\text{транс}) = 0,854$; $\omega(\text{цис}) = 0,146$.

5. $\lambda(\text{транс}) = 294$ нм; $\lambda(\text{цис}) = 280$ нм.

6. Дигидрофенантрен, фенантрен.

7. а) 35 %; б) 46,5 %; в) 9 %.

Кинетика фотохимических реакций базируется на законе Ламберта—Бера, который описывает поглощение монохроматического света однородной средой:

$$I = I_0 \cdot (1 - e^{-kcl}),$$

где I_0 — интенсивность (энергия в единицу времени) падающего света, I — интенсивность поглощённого света, k — коэффициент поглощения, l — толщина поглощающего слоя, c — молярная концентрация вещества. Этот же закон представляют в логарифмическом виде:

$$\lg \frac{I_0}{I_0 - I} = \varepsilon cl.$$

Мольный коэффициент поглощения (экстинкции) ε пропорционален коэффициенту k : $\varepsilon = \frac{k}{\ln(10)}$. Величину в левой части этого уравнения называют оптической плотностью и обозначают буквой A (от англ. absorbance — поглощение). Знаменатель дроби под знаком логарифма описывает интенсивность света, прошедшего через поглощающий слой. Отношение интенсивности прошедшего света к исходной интенсивности называют коэффициентом пропускания (T):

$$T = \frac{I_0 - I}{I_0}, \quad A = -\lg T.$$

Количество вещества, которое вступило в фотохимическую реакцию, пропорционально поглощённой энергии света. Отсюда следует выражение для скорости первичной фотохимической реакции:

$$r = -\frac{dc}{dt} = \varphi \cdot I_0 \cdot (1 - e^{-kcl})$$

(φ — квантовый выход). Если толщина поглощающего слоя мала, $kcl \ll 1$, то фотохимическая реакция имеет первый порядок по реагенту:

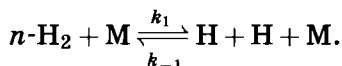
$$r = (\text{const } I_0 k l) \cdot c.$$

Если же толщина поглощающего света велика, $kcl \gg 1$, то весь свет поглощается и скорость реакции определяется только величиной I_0 , т. е. реакция имеет нулевой порядок по реагенту:

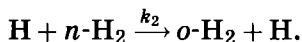
$$r = \varphi \cdot I_0.$$

Таким образом, ещё одно отличие фотохимических реакций от обычных темновых состоит в том, что скорость первичных фотохимических процессов не зависит от концентрации исходного вещества, а определяется только интенсивностью поглощённого света.

Пример 5 (ВсОШ, 2003). Превращения *орто*- и *пара*-водорода. *Орто*- и *пара*-водород — две модификации молекулярного водорода, отличающиеся взаимной ориентацией ядерных спинов (*орто*-водород — параллельные спины, *пара*-водород — антипараллельные). Превращение (конверсия) *пара*-водорода в *орто*-водород возможно только при высоких температурах; оно протекает по следующему механизму. Молекулы *пара*-водорода при столкновении с инертными частицами (М) отнимают у них часть кинетической энергии и обратимо диссоциируют на атомы водорода:

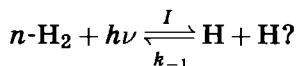


Атом водорода, реагируя с молекулой *пара*-водорода, отнимает у неё другой атом водорода и превращается в молекулу *орто*-водорода:



1. Используя закон действующих масс, получите выражение для скорости образования *орто*-водорода, считая, что в ходе реакции концентрация активного интермедиата — атомарного водорода — остаётся постоянной. Определите порядок реакции.

2. Как изменится порядок реакции, если для диссоциации молекул водорода на первой стадии использовать световое излучение с интенсивностью I :



3. Определите максимально возможную длину волны света, который может привести к фотохимической конверсии

пара-водорода, если энергия диссоциации молекулярного водорода составляет 436 кДж/моль. К какому диапазону электромагнитного излучения относится данный свет?

4. Известны реакции низкотемпературной каталитической конверсии *пара*-водорода. Один тип катализаторов способствует образованию атомарного водорода за счёт адсорбции на поверхности катализатора. Другой тип катализаторов инициирует прямую переориентацию спинов в сильно неоднородном поле парамагнитных веществ. Приведите по одному примеру катализаторов каждого типа.

Решение. 1. Из второго уравнения следует, что скорость образования *орто*-водорода равна

$$r = \frac{d[o\text{-H}_2]}{dt} = k_2[\text{H}][n\text{-H}_2].$$

Для того чтобы решить задачу, надо исключить из этого выражения концентрацию интермедиата — атомарного водорода. Это можно сделать исходя из условия постоянства его концентрации:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 = 2k_1[n\text{-H}_2] \cdot [\text{M}] - 2k_{-1}[\text{H}]^2[\text{M}].$$

Первое слагаемое в этом выражении описывает накопление атомов водорода в прямой реакции диссоциации, а второе — убыль атомов водорода в обратной реакции рекомбинации атомов в молекулу. Мы учли также, что в прямой и обратной реакциях образуются и расходуются по два атома H, а в реакции получения *орто*-водорода общее число атомов H не изменяется, поэтому данная реакция не вносит вклад в $\frac{d[\text{H}]}{dt}$.

Концентрация атомарного водорода выражается через концентрацию *пара*-водорода следующим образом:

$$[\text{H}] = \sqrt{\frac{k_1 \cdot [n\text{-H}_2]}{k_{-1}}}.$$

Подставляя концентрацию [H] в выражение для скорости реакции, получаем окончательный результат:

$$r = k_2 \cdot \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} \cdot [n\text{-H}_2]^{3/2}.$$

Суммарная высокотемпературная реакция $n\text{-H}_2 \rightarrow o\text{-H}_2$ имеет порядок 3/2. Мы видим, как относительно простой,

трёхстадийный механизм может приводить к дробному порядку реакции.

2. Скорость фотохимической конверсии также определяется концентрациями атомарного водорода и *пара*-водорода:

$$r = \frac{d[o\text{-H}_2]}{dt} = k_2[\text{H}][n\text{-H}_2].$$

Концентрацию атомарного водорода можно найти из условия постоянства его концентрации:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = 0 = 2\varphi I - 2k_{-1}[\text{H}]^2$$

(скорость реакции фотодиссоциации зависит только от интенсивности поглощённого света; φ — квантовый выход), откуда следует, что концентрация атомарного водорода пропорциональна $I^{1/2}$:

$$[\text{H}] = \sqrt{\frac{\varphi}{k_{-1}}} I.$$

Таким образом, реакция фотохимической конверсии *пара*-водорода имеет первый порядок:

$$r = k_2 \cdot \left(\frac{\varphi I}{k_{-1}} \right)^{1/2} [n\text{-H}_2].$$

3. Для того чтобы молекула под действием света распалась на атомы, энергия одного моля квантов света должна превышать молярную энергию диссоциации:

$$\frac{hcN_A}{\lambda} \geq E_{\text{дисс}},$$

откуда получаем

$$\lambda \leq \frac{hcN_A}{E_{\text{дисс}}} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{436\,000} = 2,75 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 275 \text{ нм}.$$

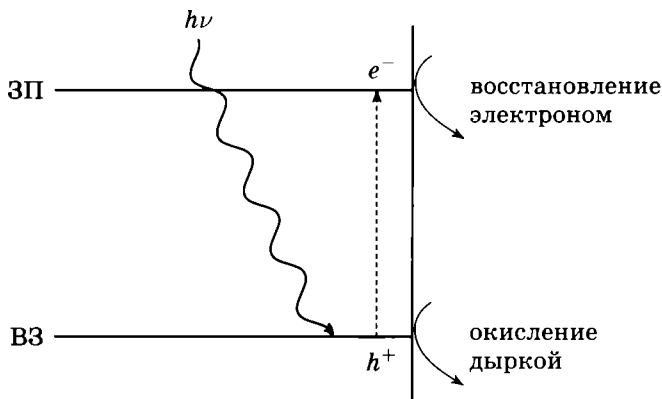
Свет с длиной волны меньше 275 нм относится к УФ-диапазону. На самом деле из-за особенностей электронной структуры невозбуждённая молекула H_2 поглощает свет с гораздо более короткой длиной волны — около 110 нм.

4. Примеры катализаторов, адсорбирующих молекулярный водород, — никель и активированный уголь. Примеры парамагнитных катализаторов — O_2 или Cr_2O_3 . □

Пример 6 (МХО, 2025, подготовительные задачи). Фотокатализ на полупроводниках. Фотокатализ — один из способов

утилизации солнечной энергии и осуществления полезных, но энергетически невыгодных реакций, таких как разложение воды ($\Delta_r G_{298}^\circ = +237$ кДж/моль), превращение углекислого газа в метан ($\Delta_r G_{298}^\circ = +818$ кДж/моль) и др.

Многие фотокатализаторы — это полупроводники. Когда полупроводник поглощает фотон с энергией, равной или большей ширины запрещённой зоны, электрон переходит из валентной зоны (ВЗ) в зону проводимости (ЗП), создавая электронную дырку h^+ в валентной зоне. Возбуждённый электрон может дополнительно восстановить окислитель, в то время как дырка реагирует с восстановителями, образуя окисленные продукты. Общий процесс представляет собой окислительно-восстановительную реакцию на поверхности полупроводника, облучённого светом.



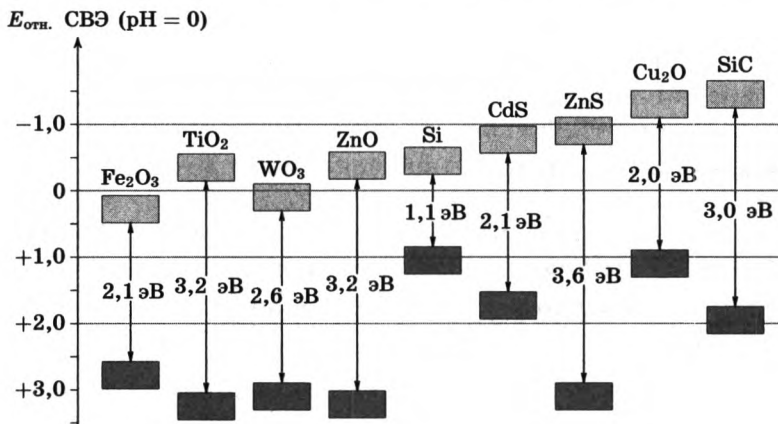
Фотокатализатор для конкретной реакции должен удовлетворять определённым требованиям: окислительно-восстановительный потенциал дырки должен быть достаточно положительным, а электрона — достаточно отрицательным.

Рассмотрим две фотохимические реакции: разложение воды на простые вещества, и восстановление углекислого газа до метана водой.

1. Для каждой реакции напишите уравнения процессов на фотокатоде и фотоанode и суммарное уравнение.

Ниже приведены энергетические диаграммы некоторых полупроводников (СВЭ — стандартный водородный электрод)

и таблица стандартных потенциалов для некоторых полуреакций. Отрицательные значения E находятся выше положительных, так как соответствуют положительной энергии Гиббса.



Полуреакция	E° , В (рН 0)
$\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	0,17
$\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2$	0

2. Используя эти данные, определите, какие полупроводники при облучении способны:

- окислять воду до кислорода;
- восстанавливать воду до водорода;
- восстанавливать углекислый газ до метана;
- и окислять, и восстанавливать воду.

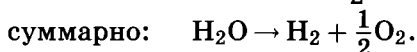
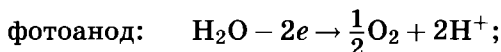
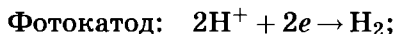
3. Эффективность фотокатализа описывается с помощью кажущегося квантового выхода φ , который определяется следующим образом:

$$\varphi = \frac{\text{число перенесённых электронов}}{\text{число исходных фотонов}} \cdot 100 \%$$

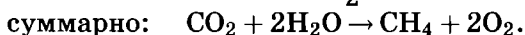
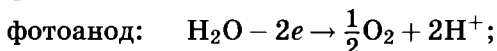
В одном из современных фотокаталитических экспериментов, катализатор (0,1 г) поместили в водный раствор молочной кислоты и облучали раствор лазером с длиной волны 532 нм

и мощностью 200 мВт. Удельная скорость выделения водорода из раствора составила $160 \text{ мкмоль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot (\text{г кат-ра})^{-1}$. Найдите кажущийся квантовый выход восстановления воды.

Решение. 1. Разложение H_2O .



Восстановление CO_2 до CH_4 .



2. а) Для окисления воды до кислорода дырка в валентной зоне должна быть более сильным окислителем, чем кислород, т. е. её уровень должен лежать ниже 1,23 В. Это справедливо для всех полупроводников, кроме Si и Cu_2O .

б) Для восстановления воды (т. е. H^+ при pH равен 0) до водорода электрон в зоне проводимости должен быть более сильным восстановителем, чем H_2 , т. е. иметь отрицательный потенциал. Это справедливо для всех полупроводников, кроме Fe_2O_3 и WO_3 .

в) Аналогично п. б), но потенциал должен быть меньше 0,17 В. Это верно для всех полупроводников, кроме Fe_2O_3 , WO_3 .

г) Валентная зона должна лежать ниже 1,23 В, а зона проводимости — выше нуля (потенциал электрона должен быть отрицательным). Это верно для полупроводников TiO_2 , ZnO , CdS , ZnS , SiC .

3. Возьмём интервал 1 ч. Число молей фотонов, попавших в раствор равно

$$\begin{aligned} n(h\nu) &= \frac{E}{E_m} = \frac{Pt}{hcN_A/\lambda} = \\ &= \frac{200 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} \cdot \text{с}^{-1} \cdot 3600 \text{ с}}{(6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}) \cdot (3,00 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}) \cdot (6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1})} = \\ &= \frac{720}{532 \cdot 10^{-9} \text{ м}} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}. \end{aligned}$$

Число молей H_2 равно

$$n(\text{H}_2) = 160 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{г}^{-1} \cdot 1 \text{ ч} \cdot 0,1 \text{ г} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль}.$$

Образование одной молекулы H_2 требует двух электронов, следовательно,

$$n(e) = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot 2 = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль}.$$

Кажущийся квантовый выход равен

$$\text{AQY} = \frac{3,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}}{3,2 \cdot 10^{-5} \text{ моль}} \cdot 100 \% = 1 \%.$$

Это немного, но значительно выше, чем в самых первых экспериментах по фотокатализу. □

О т в е т. 3. 1 %.

Задачи для самостоятельного решения

Уровень 1

1. Определите диапазон энергий (в кДж/моль), соответствующих видимому свету (400–700 нм).

О т в е т. 171–300 кДж/моль.

2. Определите квантовый выход фотолиза иодоводорода, который протекает по механизму



О т в е т. $\varphi = 2$.

3. Молекулы в сетчатке глаза человека способны передавать сигнал в зрительный нерв, если скорость поступления излучения равна $2 \cdot 10^{-16}$ Вт. Найдите минимальное число фотонов, которое должно за 1 с попадать на сетчатку глаза, чтобы создать зрительное ощущение. Среднюю длину волны света можно принять равной 550 нм.

О т в е т. 550 фотонов.

4. В фотохимической реакции $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ квантовый выход равен 15 000. В результате реакции из 0,240 моль Cl_2 образовалось $2,98 \cdot 10^{-2}$ моль HCl . Сколько фотонов поглотил хлор?

О т в е т. $N(h\nu) = 5,98 \cdot 10^{17}$.

5. Морские водоросли поглощали свет со средней длиной волны 550 нм и мощностью 10 Вт в течение 100 с. За это вре-

мя образовалось $5,75 \cdot 10^{-4}$ моль O_2 . Рассчитайте квантовый выход образования кислорода.

Ответ. 0,125.

Уровень 2

6. Слой 0,500 М водного раствора $MnSO_4$ толщиной 1,00 см поглощает 26,7 % излучения на длине волны 528 нм. Какую долю излучения (в %) с этой длиной волны поглотит кристалл $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ толщиной 4 мм? Плотность кристалла $1,85 \text{ г/см}^3$. Указание. Используйте закон Ламберта—Бера для Mn^{2+} .

Ответ. 81 %.

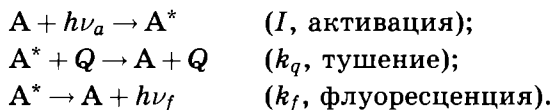
7. При фотолизе ацетона УФ-излучением с длиной волны 297 нм и мощностью 15 Вт в кювете толщиной 8 мм в течение 100 мин образовалось 4 л (н.у.) двухкомпонентной газовой смеси с плотностью по воздуху 1 : 00. При пропускании этой газовой смеси через щелочной раствор перманганата калия объём газа сокращается вдвое, а плотность увеличивается на 3,5 %. Напишите уравнение фотолиза и рассчитайте его квантовый выход в процентах.

Ответ. 40 %.

8 (МХО, 2023, Швейцария). Молярный коэффициент экстинкции хлорофилла составляет $\varepsilon = 8 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при длине волны 680 нм. Предполагая, что квантовый выход восстановления H^+ до H равен $\varphi = 20\%$ при длине волны 680 нм, а поток фотонов составляет $100 \text{ нЭ}/(\text{с} \cdot \text{см}^2)$ ($1 \text{ Э} = 1 \text{ моль фотонов}$), рассчитайте: а) количество (число) фотонов в секунду; б) концентрацию хлорофилла в кювете размером $1 \text{ см} \times 1 \text{ см} \times 1 \text{ см}$, необходимые для достижения частоты оборотов 1 нмоль H_2 в секунду.

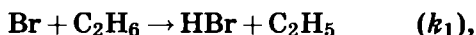
Ответы. а) $6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$; б) $5,7 \cdot 10^{-7} \text{ М}$.

9. Интенсивность флуоресценции может изменяться в присутствии посторонних веществ. Это явление называют тушением флуоресценции. Простейший механизм тушения выглядит следующим образом:



Используя приближение квазистационарных концентраций, найдите зависимость интенсивности флуоресценции в присутствии тушителя от концентрации тушителя. Предложите способ экспериментального определения констант скорости k_q и k_f . У к а з а н и е: $I_f = k_f \cdot [A^*]$.

10. Реакция фотохимического бромирования этана протекает по следующему механизму:



Определите скорость образования бромэтана в предположении, что обрыв происходит только: а) в объёме; б) на стенке.

О т в е т ы. а) $\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]}{dt} = \frac{k_1(I/k_3)^{1/2}[\text{C}_2\text{H}_6]}{[\text{M}]^{1/2}};$

б) $\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}]}{dt} = \frac{2k_1I}{k_4}[\text{C}_2\text{H}_6].$

11 (МХО, 2010, США). Зелёные растения поглощают CO_2 и H_2O и производят глюкозу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и O_2 .

1. Для указанной реакции рассчитайте ΔH° , ΔS° и ΔG° при 298 К.

Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	S° , Дж/(моль · К)
$\text{CO}_{2(\text{газ})}$	–393,5	213,2
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	–285,8	69,9
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_{6(\text{тв})}$	–1273,3	212,1
$\text{O}_{2(\text{газ})}$		205,0

2. Средняя длина волны поглощаемого растениями света — 600 нм. Рассчитайте:

а) энергию фотона с длиной волны 600 нм;

б) ΔG° для образования одной молекулы глюкозы;

в) минимальное число фотонов, необходимое для синтеза одной молекулы глюкозы.

3. Весь фотосинтез на Земле запасает за год $3,4 \cdot 10^{18}$ кДж солнечной энергии.

а) Используя значение ΔG° для реакции фотосинтеза, рассчитайте, сколько молей CO_2 уходит из атмосферы за год благодаря фотосинтезу?

б) Какая масса углерода фиксируется ежегодно в углеводах?

Ответы. 1. $\Delta H^\circ = 2802,5$ кДж/моль,

$\Delta S^\circ = -256,5$ Дж/(моль·К), $\Delta G^\circ = 2878,9$ кДж/моль.

2. а) $3,31 \cdot 10^{-19}$ Дж; б) $4,78 \cdot 10^{-18}$ Дж; в) 15.

3. а) $7,08 \cdot 10^{15}$ моль; б) $8,50 \cdot 10^{16}$ г.

12 (ВсОШ, 2016, региональный этап). Свет и разрыв связей. Свет — один из источников энергии для химических превращений. Энергия светового излучения обратно пропорциональна длине волны. Свет с длиной волны 1 см имеет энергию 12,0 Дж/моль.

1. Какие из перечисленных ниже двухатомных молекул могут распадаться на атомы под действием видимого излучения (длина волны от 400 до 700 нм)? Ответ подтвердите расчётом.

Молекула	H_2	O_2	Br_2	I_2	HBr
Энергия связи, кДж/моль	436	497	193	151	366

2. Озон защищает землю от части УФ-излучения, поглощая его в стратосфере и разлагаясь на две частицы. Напишите уравнение реакции и оцените длину волны света (в нм), поглощаемого озоном.

Молекула	O_2	H_2O_2
Энергия связи ОО, кДж/моль	497	146

3. Свет вызывает *цис-транс*-изомеризацию алкенов, реакция происходит с разрывом π -связи. Оцените максимальную длину волны света (в нм), который может привести к изомеризации.

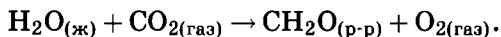
Связь	$\text{C}-\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}-\text{H}$	$\text{C}-\text{F}$	$\text{C}-\text{Br}$
Энергия связи, кДж/моль	348	612	412	484	276

4. Одно из самых опасных для озонового слоя веществ — хладагент Галон-1301, CBrF_3 . Предположите, какие частицы могут образоваться при облучении этого вещества светом с длиной волны: а) 500 нм; б) 300 нм; в) 200 нм. Ответы подтвердите расчётами.

Ответы. 1. Br_2 и I_2 . 2. 373 нм. 3. 455 нм.

4. а) Никакие; б) CF_3 и Br ; в) CF_3 , Br , CF_2Br , F .

13 (Олимпиада мегаполисов, 2016). Круговорот углекислого газа. Москва — один из самых зелёных мегаполисов мира. Площадь зелёных насаждений в городе составляет 340 км^2 , или примерно $1/3$ от общей площади (без учёта новых территорий). Зелёные растения под действием света поглощают углекислый газ и выделяют кислород в результате реакции фотосинтеза, упрощённое уравнение которой имеет вид



1. Определите знаки энтальпии и энергии Гиббса этой реакции.

2. Рассчитайте объём поглощённого CO_2 (в м^3 , при 25°C и 1 атм) и массу образовавшихся углеводов (в кг) в течение солнечного дня (8 ч) в Москве.

Необходимая информация.

Мощность солнечного излучения, поглощаемого поверхностью, — 150 Вт/м^2 ;

энергия Гиббса реакции фотосинтеза — $480 \text{ кДж/моль CO}_2$; растения поглощают около 10 % солнечной энергии;

25 % поглощённой световой энергии идёт на образование кислорода.

В то же время в Москве около 4 миллионов автомобилей, которые сильно загрязняют атмосферу города.

3. Сколько километров (в среднем) может проехать в день один московский автомобиль, чтобы содержащийся в выхлопных газах CO_2 был полностью поглощён зелёными растениями? Считайте, что формула бензина — C_8H_{18} , плотность — $0,7 \text{ кг/л}$; расход топлива — 10 л/100 км .

Природный фотосинтез — основной процесс утилизации углекислого газа. В то же время активно разрабатываются методы химической утилизации путём превращения CO_2 в по-

лезные органические и неорганические вещества — топливо, удобрения, полимерные и строительные материалы.

4. Напишите по одному уравнению реакции, позволяющей преобразовать CO_2 в практически важное вещество с массовым содержанием углерода: а) 12 %; б) 20 %; в) 37,5 %; г) 75 %.

Подсказка. Во всех веществах молекула (формульная единица) содержит один атом углерода.

Ответы. 2. $1,87 \cdot 10^6 \text{ м}^3 \text{ CO}_2$, $2,30 \cdot 10^6 \text{ кг CH}_2\text{O}$.

3. 3,9 км. 4. а) CaCO_3 ; б) $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$; в) CH_3OH ; г) CH_4 .

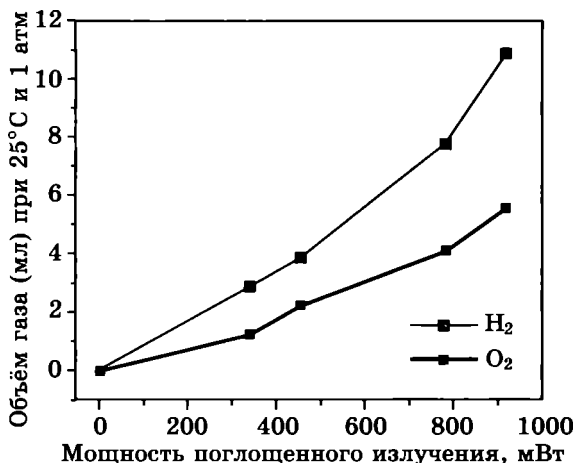
Уровень 3

14. Фотокатализ наночастицами. Один из путей конверсии солнечной энергии — фотолиз воды и получение водорода. Вода не поглощает видимый свет, а непосредственное поглощение водой УФ-излучения не приводит к разложению на простые вещества, поэтому применяют фотокатализаторы, среди которых есть и наноматериалы. Одно из недавних открытий в этой области — фотокаталитические свойства наночастиц оксида кобальта CoO , который способствует разложению воды под действием видимого света. Интересно, что эти свойства присущи только наночастицам, тогда как микropорошки CoO в реакции разложения воды каталитически не активны.

1. Наночастицы CoO приготовили из микropорошка CoO с помощью лазерной абляции. Микropорошок, в свою очередь, получили прокаливанием соединения кобальта X, содержащего 73,4 % металла по массе, в токе аргона. Определите формулу X, напишите уравнение реакции. Предложите два других химических способа получения наночастиц оксида кобальта.

2. Водную суспензию наночастиц CoO в течение 30 мин облучали видимым светом, близким по спектру к солнечному излучению. Зависимость объёма выделившихся газов от мощности поглощённого излучения приведена на графике.

Используя любую из точек на графике, рассчитайте степень конверсии световой энергии (т.е. долю энергии, израсходованной на фотолиз), если известно, что для разложения одного моля воды на простые вещества требуется 237 кДж энергии.



3. В этом же эксперименте проводили фотолиз суспензии CoO в тяжёлой воде H_2^{18}O . Как вы думаете, зачем это было нужно? При облучении образовалась смесь газов, которая в 3 раза легче аргона. Определите качественный и количественный состав этой смеси (в мольных долях) и объясните результаты эксперимента.

Ответы. 1. Co_3O_4 . 2. 6,5 %.

3. Смесь — $2\text{H}_2 + {}^{18}\text{O}_2$. Атомы кислорода фотокатализатора CoO в фотолизе не участвуют.

15 (МХО, 2004, Германия). Поглощение света молекулами — первая стадия любой фотохимической реакции. Раствор с концентрацией красителя $c = 4 \cdot 10^{-6}$ моль/л имеет коэффициент поглощения

$$\varepsilon = 1,5 \cdot 10^5 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Его освещают лазером зелёного света с длиной волны 514,5 нм и мощностью $P_0 = 10$ нВт.

1. Какая доля света поглотится раствором при оптической длине пути 1 мкм?

2. Сколько фотонов в секунду поглощает образец в этих условиях?

Сечение поглощения молекулы — это эффективная площадь, которая поглощает все входящие фотоны при низкой мощности излучения (подобно тому как идеальная солнеч-

ная батарея поглощает все кванты света, падающие на её поверхность). При комнатной температуре сечение поглощения по порядку величины соответствует размерам облучаемой молекулы. Для расчёта сечения по коэффициенту поглощения предположим, что молекулы, взаимодействующие со светом, равномерно распределены по плоскости, перпендикулярной световому лучу.

3. Какую площадь занимает каждая молекула?

4. Рассчитайте молекулярное сечение поглощения в \AA^2 .

Ключевая фотохимическая реакция для жизни на Земле — фотосинтез, который превращает световую энергию в химическую. Один фотон длиной волны 680 нм должен приводить к образованию одной молекулы АТФ. При физиологических условиях образование АТФ требует 59 кДж на моль.

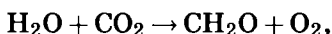
5. Какова энергетическая эффективность фотосинтеза?

Ответы. 1. 0,0138 %. 2. $3,58 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$. 3. 415 нм^2 .

4. $5,7 \text{ \AA}^2$. 5. 34 %.

16 (МХО, 2013, Москва, подготовительный комплект).

Эффективность фотосинтеза. Фотосинтез считается самым эффективным способом преобразования солнечной энергии. Проверим, так ли это. Рассмотрим суммарное уравнение фотосинтеза, осуществляемого зелёными растениями, в виде



где CH_2O обозначает образующиеся углеводы. Хотя глюкоза не является основным органическим продуктом фотосинтеза, можно рассматривать CH_2O как 1/6 (глюкоза). Используя приведённую ниже информацию, ответьте на следующие вопросы.

1. Рассчитайте стандартные энтальпию и энергию Гиббса приведённой выше реакции при 298 К. Считая, что источником энергии для неё служит только свет, определите минимальное число фотонов, необходимое для образования одной молекулы кислорода.

2. Стандартная энергия Гиббса соответствует стандартным парциальным давлениям всех газов (1 бар). В атмосфере среднее парциальное давление кислорода равно 0,21 бар, а диоксида углерода — $3 \cdot 10^{-4}$ бар. Рассчитайте энергию Гиббса фотосинтеза при этих условиях (температура 298 К).

3. В действительности образование одной молекулы кислорода зелёными растениями требует не менее 10 фотонов. Какой процент поглощённой солнечной энергии запасается в виде энергии Гиббса? Это число можно рассматривать как критерий эффективности конверсии солнечной энергии.

4. Сколько фотонов поглотится и сколько биомассы (в кг) и кислорода (в м³ при 25 °С и 1 атм) образуется:

а) в Москве в течение 10 дней проведения МХО;

б) на территории МГУ за время практического тура (5 ч)?

5. Какой процент поглощённой солнечной энергии превратится в химическую энергию: а) в Москве; б) в МГУ?

Это другой количественный критерий эффективности фотосинтеза.

Справочная информация.

Средняя (за 24 часа) поглощённая энергия на единицу поверхности в летнее время в Москве — 150 Вт/м²;

территория Москвы — 1070 км², доля зелёных насаждений — 18 %;

территория МГУ на Ленинских горах — 1,7 км², доля зелёных насаждений — 54 %;

зелёные растения используют ~ 10 % доступной солнечной энергии (средняя длина волны света — 680 нм).

Вещество	H ₂ O _(ж)	CO ₂ _(газ)	O ₂ _(газ)	C ₆ H ₁₂ O ₆ _(тв)
Стандартная энтальпия сгорания, $\Delta_c H_{298}^\circ$, кДж/моль	—	—	—	—2805
Стандартная энтропия, S_{298}° , Дж/(К·моль)	70,0	213,8	205,2	209,2

О т в е т ы. 1. $\Delta_r H_{298}^\circ = 467,5$ кДж/моль;

$\Delta_r G_{298}^\circ = 480,5$ кДж/моль; 3 фотона.

2. $\Delta_r G_{298}^\circ = 496,7$ кДж/моль. 3. 27 %.

4. а) $4,8 \cdot 10^{35}$ фотонов; $m(\text{CH}_2\text{O}) = 4,2 \cdot 10^7$ кг;

$V(\text{O}_2) = 3,4 \cdot 10^7$ м³;

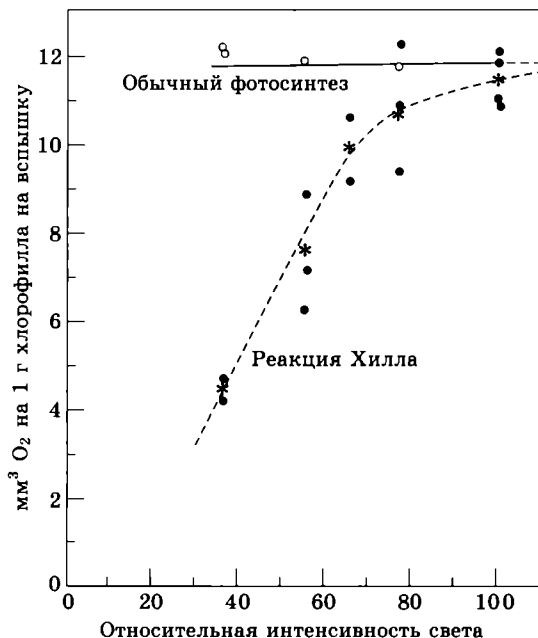
б) $1,6 \cdot 10^{31}$ фотонов; $m(\text{CH}_2\text{O}) = 4200$ кг; $V(\text{O}_2) = 3400$ м³.

5. а) 0,5 %; б) 1,5 %.

17 (МХО, 2013, Москва). Реакция Хилла. Реакцией Хилла называют фотохимическое окисление воды, которое проис-

ходит в растительных клетках или изолированных хлоропластах под действием любого окислителя, кроме природного — диоксида углерода.

В одном из экспериментов (1952 г.), в качестве окислителя в реакции Хилла, происходящей под действием вспышек света в хлореллах (зелёные водоросли), использовался подкислённый раствор хинона. Экспериментальные данные приведены на рисунке ниже. На графике изображены зависимости объёма кислорода (в мм^3 , при температуре 10°C и давлении 740 мм рт.ст.) на 1 г хлорофилла на одну вспышку от интенсивности света для обычного фотосинтеза и для реакции Хилла. Показано, что максимальный выход одинаков для фотосинтеза и для реакции Хилла.



1. а) Определите порядок реакции Хилла по интенсивности света при низкой и высокой интенсивности.

б) Сколько молекул хлорофилла принимают участие в образовании одной молекулы кислорода при максимальной интенсивности света? (Относительная молекулярная масса хлорофилла примерно равна 900.)

В другой реакции Хилла изолированные хлоропласты облучали в течение 2 ч монохроматическим светом с длиной волны 672 нм и мощностью 0,503 мДж/с, при этом выделилось 47,6 мм³ кислорода (при тех же условиях, что и в п. 1).

2. Рассчитайте среднее число фотонов, необходимое для переноса одного электрона с восстановителя на окислитель в реакции Хилла.

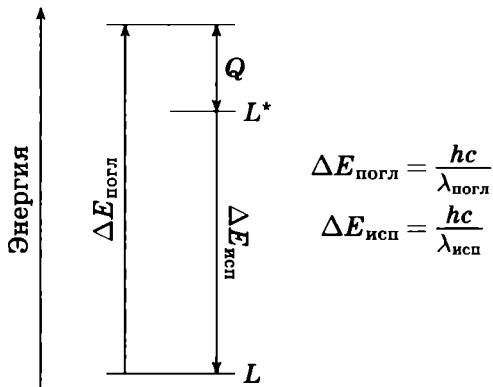
3. Сделайте выводы на основании экспериментов, описанных в вопросах. Укажите правильные утверждения.

а) Большая часть молекул хлорофилла в хлореллах не участвует в образовании кислорода, а служит лишь для переноса энергии.

б) В изолированных хлоропластах каждый поглощённый фотон приводит к переносу одного электрона.

Отв еты. 1. а) 1-й порядок при низкой, 0-й— при высокой интенсивности; б) 2200. 2. 2,5. 3. а).

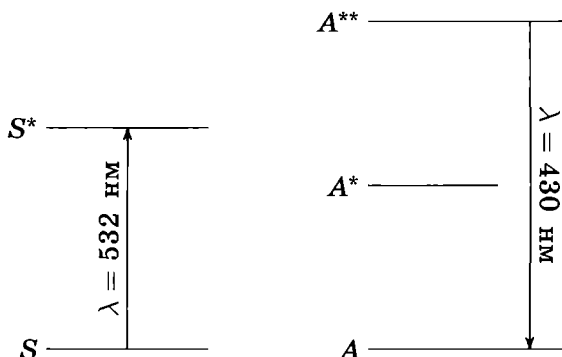
18 (ВсОШ, 2014). Как превратить зелёный свет в синий. Многие вещества светятся при облучении, это явление называют люминесценцией, а светящиеся вещества — люминофорами. Как правило, испускаемый при люминесценции свет имеет такую же энергию, как поглощаемый, или меньшую энергию (большую длину волны), чем поглощаемый: $\Delta E_{\text{исп}} \leq \Delta E_{\text{погл}}$. Это связано с тем, что часть энергии поглощённого света может перейти в теплоту.



(L и L^* обозначают основное и возбуждённое электронное состояние люминофора)

Однако учёные придумали, как увеличить энергию света при люминесценции. Это явление назвали ап-конверсией, дословно — «преобразование вверх». Оно возможно в некоторых случаях, когда свет поглощает одно вещество (его называют сенситализатор, S), а испускает другое (акцептор, A), которое получает энергию при столкновении с возбуждёнными молекулами первого вещества.

На энергетической диаграмме приведён пример ап-конверсии. Там показаны все электронные состояния S и A , участвующие в преобразовании зелёного света в синий. Звёздочки обозначают возбуждённые состояния, все переходы с участием света показаны стрелками.



1. Заполните схему, изображающую механизм ап-конверсии, указав в подчёркнутых местах обозначения электронных состояний или квантов света $h\nu_{\text{полг}}$ и $h\nu_{\text{исп}}$:

- (1) _____ + _____ \rightarrow _____
 (2) _____ + _____ \rightarrow _____ + _____
 (3) _____ + _____ \rightarrow _____ + _____
 (4) _____ \rightarrow _____ + _____

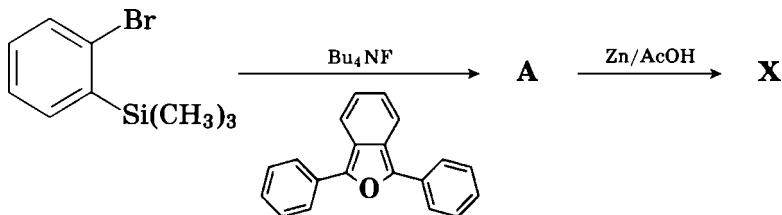
Сколько квантов зелёного света требуется для получения одного кванта синего света?

2. а) Рассчитайте тепловые эффекты реакций (2) и (3), если известно, что энергия состояния A^* на 174 кДж/моль больше, чем энергия основного состояния A .

б) Какая часть поглощённой световой энергии теряется в виде теплоты в данном процессе ап-конверсии?

3. В условиях эксперимента раствор, содержащий смесь *S* и *A*, тщательно очищают от растворённого кислорода, пропуская через раствор в течение 20 мин ток аргона. Чем мешает кислород?

4. В качестве люминофоров часто используют полиядерные ароматические соединения. Одно из таких соединений — углеводород **X** — содержит 94,55 масс. % углерода. Его можно получить по следующей схеме:



Установите структуры продукта **X** и промежуточного вещества **A**.

Отв еты. 1. Два кванта.

2. а) 51 кДж/моль и 69,5 кДж/моль; б) 38 %.

4. **X** — 9,10-дифенилантрацен.

19 (МХО, 2019, Париж). При фотокаталитическом разложении воды в качестве фотокатализатора используются полупроводники, которые переходят в проводящее состояние при поглощении света.

1. Оцените по графику минимальную долю потока солнечного излучения, которая необходима для перевода в проводящее состояние следующих полупроводников: TiO_2 , CdS , Si .

При возбуждении полупроводника меняются его электродные потенциалы окисления и восстановления, поэтому его можно использовать в качестве как катода, так и анода.

2. Используя данные на рис.4.18, выберите те полупроводники, которые, находясь в проводящем состоянии, могут служить как катодом, так и анодом при разложении воды. Считайте, что все частицы находятся в стандартном состоянии.

- | | | | |
|---|--|---|--|
| <input type="checkbox"/> ZrO_2 | <input type="checkbox"/> ZnO | <input type="checkbox"/> TiO_2 | <input type="checkbox"/> WO_3 |
| <input type="checkbox"/> CdS | <input type="checkbox"/> Fe_2O_3 | <input type="checkbox"/> CdSe | <input type="checkbox"/> Si |



Рис. 4.18. Энергии перехода в проводящее состояние и электродные потенциалы различных полупроводников. Пунктирными линиями обозначены потенциалы окисления и восстановления воды

3. Укажите полупроводник, который при использовании одновременно в качестве как катода, так и анода окажется наиболее эффективным при разложении воды. Считайте, что все частицы находятся в стандартном состоянии.

4. В одном из экспериментов изучалось выделение H₂ и O₂ при облучении полупроводника солнечным светом при $T = 25^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении $P_{\text{атм}}$. При мощности света $P = 1,0 \text{ кВт м}^{-2}$ и фотоэлектроде площадью $S = 16 \text{ мм}^2$ за $\Delta t = 1 \text{ ч}$ выделилось $V = 0,37 \text{ см}^3 \text{ H}_{2(\text{газ})}$. Стандартная энергия Гиббса разложения воды равна 237 кДж/моль . Рассчитайте КПД процесса.

Ответы. 1. TiO₂ — 1 %, CdS — 15 %, Si — 65 %.

2. ZrO₂, ZnO, TiO₂, CdS.

3. CdS (минимальная энергия возбуждения).

4. 6,2 %.

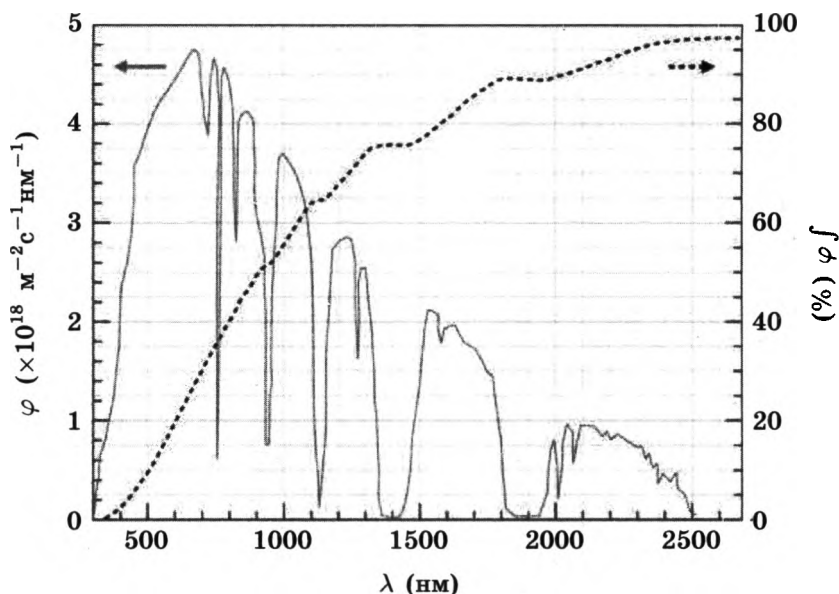
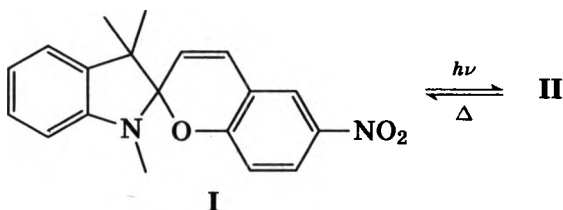


Рис. 4.19. Левая ось: спектральное распределение (зависимость от длины волны) потока солнечного излучения φ . Поток — это число фотонов на единицу площади, падающих на полупроводник в единицу времени. Правая ось и пунктирная линия: интегральный поток (т.е. отношение потока всех фотонов с длиной волны, меньшей данной, к полному потоку при всех длинах волн)

20 (ВсОШ, 2024). Цвет при освещении. Некоторые бесцветные вещества при освещении изомеризуются, превращаясь полностью или частично в окрашенные вещества. Это явление называют фотохромизмом, оно имеет многочисленные применения. Пример фотохромного соединения — спиропиран I.



При освещении одна из связей углерод-гетероатом разрывается и образуется вещество, представляющее собой цвиттер-ион II, в составе которого есть двойная связь в *транс*-конфигурации.

1. Изобразите структурную формулу вещества II. Сколько π -электронов содержит сопряжённая система в молекуле этого вещества?

Навеску вещества I массой 3,22 мг растворили в 20 мл этанола. Полученным раствором заполнили кювету спектрофотометра объёмом 5 мл с длиной пути света 1,00 см. Раствор облучали светом с длиной волны 365 нм, мощность поглощённого излучения составила 6,8 мВт. В результате облучения бесцветный изначально раствор приобрёл устойчивую пурпурную окраску.

2. Сколько времени необходимо облучать раствор для полного превращения находящегося в кювете вещества I в II? Считайте, что всё излучение расходуется только на реакцию, а побочных процессов нет.

3. Сразу после окончания облучения начинается обратная темновая реакция $\text{II} \rightarrow \text{I}$, в ходе которой раствор постепенно обесцвечивается. За ходом реакции можно следить, измеряя оптическую плотность на длине волны, соответствующей максимуму поглощения II. Чему равна эта длина волны? Предложите диапазон шириной 50 нм.

4. В таблице приведена зависимость оптической плотности раствора A от времени при температуре 25 °С. За начало отсчёта времени принят момент окончания облучения.

t , мин	0	10	20	30	200
A	0,680	0,493	0,358	0,260	0,002

а) Определите порядок реакции $\text{II} \rightarrow \text{I}$ (подтвердите расчётом) и найдите время полупревращения вещества II.

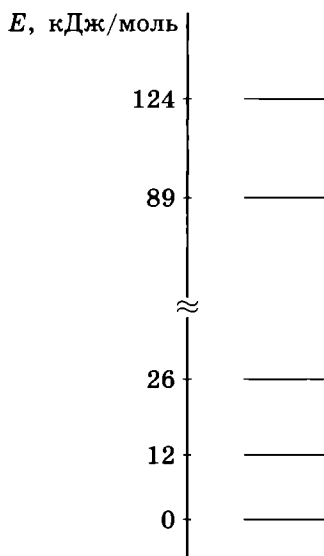
б) При температуре 35 °С за время, определённое в п. а), прореагировало 95 % вещества II. Найдите энергию активации реакции.

5. Весь эксперимент повторили, используя в качестве растворителя толуол, остальные условия эксперимента не изменились. После облучения бесцветный раствор приобрёл голубой цвет. Обратная реакция в толуоле идёт значительно быстрее, а время полупревращения вещества II при нагревании от 25 °С до 35 °С уменьшается с 13 с до 5,7 с. Константа равновесия $I \rightleftharpoons II$ при 25 °С в толуоле в 340 раз меньше, чем в этаноле.

На энергетической диаграмме ниже за точку отсчёта взята энергия вещества I в этаноле и в толуоле. Остальные неизвестные уровни энергии отнесите к 4 состояниям (при 25 °С):

- вещество II в толуоле;
- вещество II в этаноле;
- переходное состояние (ПС) реакции $II \rightarrow I$ в толуоле;
- переходное состояние (ПС) реакции $II \rightarrow I$ в этаноле.

Энтропийным фактором можно пренебречь. Ответ обязательно обоснуйте с помощью рассуждений и/или расчётов.



О т в е т ы. 1. 22 π -электрона.

2. 2 мин. 3. 500–550 нм.

4. а) Первый порядок, 21,5 мин; б) 112 кДж/моль.



Литература

- Еремин В.В., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В., Дроздов А.А. Химия. 11 класс, профильный уровень (учебник). 12-е изд. — М.: Просвещение, 2024. Гл. 6.
- Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В. Основы физической химии: В 2 т. — М.: Лаборатория знаний, 2023.
- Леенсон И.А. Почему и как идут химические реакции. — М.: Мир, 1995.
- Тиноко И. и др. Физическая химия. Принципы и применение к биологическим наукам. — М.: Техносфера, 2005.
- Практическая химическая кинетика. — М.: Изд-во МГУ, 2006.
- Романовский Б.В. Основы химической кинетики. — М.: Экзамен, 2006.

Учебно-методическое издание

Вадим Владимирович Еремин

Теоретическая и математическая химия для школьников.
Подготовка к химическим олимпиадам

В соответствии с Федеральным законом № 436-ФЗ
от 29 декабря 2010 года издание маркируется знаком (6+)

Подписано в печать 28.05.2025 г. Формат 60 × 90 ¹/₁₆.

Печ. л. 44. Тираж 2000 экз. Заказ № 687.

Издательство Московского центра
непрерывного математического образования.
119002, Москва, Большой Власьевский пер., д. 11.
Тел. (499) 241-08-04.

Отпечатано с электронных носителей издательства.



ООО «Тверской полиграфический комбинат».

170024, г. Тверь, пр-т Ленина, 5.

Телефон: (4822) 44-52-03, 44-50-34. Телефон/факс: (4822) 44-42-15.

Home page: www.tverpk.ru Email: sales@tverpk.ru

Книги издательства МЦНМО можно приобрести в магазине
«Математическая книга»: Москва, Большой Власьевский пер., д. 11.
Тел. (495) 745-80-31. E-mail: biblio@mcsmc.ru
