

МИНИСТЕРСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ПО ДЕЛАМ ГРАЖДАНСКОЙ ОБОРОНЫ, ЧРЕЗВЫЧАЙНЫМ СИТУАЦИЯМ И
ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ СТИХИЙНЫХ БЕДСТВИЙ

Академия Государственной противопожарной службы

А.П. АНДРЕЕВ, А.Ф. ШАРОВАРНИКОВ,
С.С. ВОЕВОДА, В.П. МОЛЧАНОВ

**ПРИМЕРЫ И ЗАДАЧИ
ПО КУРСУ ОБЩЕЙ И СПЕЦИАЛЬНОЙ ХИМИИ**

Учебно-методическое пособие

МОСКВА – 2014 г.

Введение

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

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

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

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

Лабораторные работы выполняются в период лабораторно-экзаменационной сессии непосредственно на базе Академии ГПС МЧС РФ.

Названия основных работ лабораторного практикума:

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

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

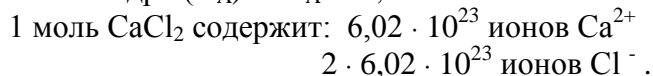
Тема 1. Основные понятия и законы химии

Предмет химии дополнительно использует три специфических параметра:

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

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

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



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

$$M = m / n,$$

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

1. Закон сохранения массы вещества.

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

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

где m – масса веществ, участвующих в реакции.

2. Закон эквивалентов.

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

$$m_1 / m_2 = m_{э1} / m_{э2};$$

$$m_1 / m_{э1} = m_2 / m_{э2},$$

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

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

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

$$m_{э} = M / V,$$

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

Для сложных веществ эквивалентные массы определяются исходя из следующих соотношений:

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

$$m_{э} = M / (n \cdot V);$$

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

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

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

$$m_{э} = M / (V_{Me} \cdot n_{Me})$$

Объем, занимаемый при данных условиях молярной или эквивалентной массой газообразного вещества, называется молярным или, соответственно, эквивалент-

ным объемом этого вещества. Молярный объем любого газа при нормальных условиях (н.у.) равен 22,4 л/моль. Нормальные условия: 101325 Па (760 мм рт. ст. = 1 атм), температура 273 К или 0 °С.)

Эквивалентные объемы для водорода и кислорода:

$$\begin{aligned} &\text{для водорода (H}_2\text{)} \\ &2 \text{ г/моль} - 22,4 \text{ л/моль} \\ &1 \text{ г/моль} - X = V_{\text{экв. H}_2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\text{для кислорода (O}_2\text{)} \\ &32 \text{ г/моль} - 22,4 \text{ л/моль} \\ &8 \text{ г/моль} - X = V_{\text{экв. O}_2} \end{aligned}$$

$$V_{\text{экв. H}_2} = 11,2 \text{ л/моль}$$

$$V_{\text{экв. O}_2} = 5,6 \text{ л/моль}$$

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

$$m_1/m_{\text{э}_1} = m_2/m_{\text{э}_2} = V_2/V_{\text{э}_2}$$

где V_2 – объем 2-го вещества; $V_{\text{э}_2}$ – эквивалентный объем второго вещества.

3. Закон Авогадро.

В равных объемах различных газов при одинаковых условиях содержится одинаковое число частиц (атомов и молекул).

Следствия из закона Авогадро:

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

При нормальных условиях молярный объем идеального газа равен:

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

2) Относительная плотность одного газа по другому равна отношению их молярных масс:

$$\rho_1 / \rho_2 = M_1 / M_2$$

4. Уравнение состояния идеального газа. Уравнение Клапейрона-Менделеева.

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

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

$$R = \frac{P_o \cdot V_o}{T_o} = \frac{101325 \text{ Н/м}^2 \cdot 22,4 \text{ м}^3 / \text{кмоль}}{273 \text{ К}} = 8314 \text{ Н} \cdot \text{м} / \text{кмоль} \cdot \text{К} =$$

$$= 8,314 \text{ Дж} / \text{моль} \cdot \text{К} = 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} / \text{моль} \cdot \text{К} \quad (\text{Па} = \text{Н/м}^2; \quad \text{Н} \cdot \text{м} = \text{Дж})$$

Примеры решения типовых задач

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

Р е ш е н и е. Согласно закону эквивалентов, массы (объемы) реагирующих друг с другом веществ m_1 и m_2 пропорциональны их эквивалентным массам $m_{\text{э}_1}$ и $m_{\text{э}_2}$ или эквивалентным объемам:

$$\frac{m_1}{m_{\text{э}_1}} = \frac{m_2}{m_{\text{э}_2}} = \frac{V_2}{V_{\text{э}_2}}; \quad \frac{m_{\text{MeO}}}{m_{\text{э}_{\text{MeO}}}} = \frac{m_{\text{H}_2}}{m_{\text{э}_{\text{H}_2}}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{э}_{\text{H}_2}}}$$

Для решения данной задачи используем соотношение закона эквивалентов, когда одно вещество задано в виде массы и эквивалентной массы оксида металла

(m_{MeO} , $m_{\text{э,MeO}}$), а второе – газа водорода, измеренного в единицах объема (V_{H_2} – объем газообразного водорода, $V_{\text{эH}_2}$ – эквивалентный объем водорода).

$$V_{\text{эH}_2} = 0,0112 \text{ м}^3/\text{моль} = 11,2 \text{ м}^3/\text{кмоль}$$

$$\frac{m_{\text{H}_2}}{m_{\text{эH}_2}} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{эH}_2}}$$

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

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

Согласно закону эквивалентов, $m_{\text{эMeO}} = m_{\text{Me}} + m_{\text{эO}_2}$. Отсюда

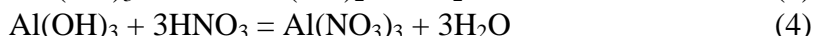
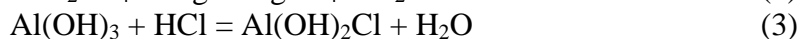
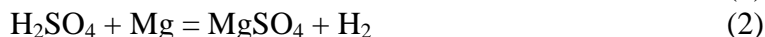
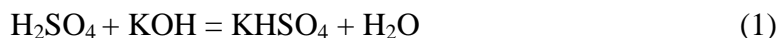
$$m_{\text{эMe}} = m_{\text{эMeO}} - m_{\text{эO}_2} = 35,45 - 8 = 27,45 \text{ кг/моль}$$

Молярная масса металла определяется из соотношения

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

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

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



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

В соответствии с соотношениями, представленными в теоретической части данного раздела, для определения эквивалентных масс оксида, кислоты, основания и соли, эквивалентная масса H_2SO_4 в реакции (1) $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 \text{ г/моль}$, а в реакции (2) $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 98 / 2 = 49 \text{ г/моль}$. Эквивалентная масса $\text{Al}(\text{OH})_3$ в реакции (3) $M_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 78 \text{ г/моль}$, а в реакции (4) $M_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 78 / 3 = 26 \text{ г/моль}$. Эквивалент H_2SO_4 в уравнениях (1) и (2) соответственно равны 1 моль и 1/2 моль; эквиваленты $\text{Al}(\text{OH})_3$ в уравнениях (3) и (4) соответственно равны 1 моль и 1/3 моль.

Контрольное задание

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

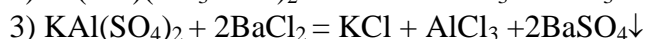
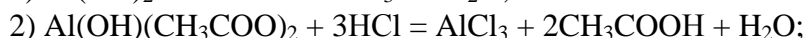
11. Определить объем воздуха, необходимого для сгорания 80 кг ацетона (C_3H_6O). Горение протекает при температуре 301 К и давлении 101325 Па. Определить химический состав (об. %) и объем продуктов сгорания.

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

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

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

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



16. Определите объем воздуха, необходимый для сгорания 90 кг винилхлорида ($CH_2 = CHCl$) в атмосфере, обогащенной кислородом и содержащей 35 % (об) кислорода и 65 % (об) азота. Горение протекает при температуре 28 °С и давлении 101325 Па. Определите также объем продуктов сгорания винилхлорида.

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

18. Определить объем воздуха (при 290 К и давлении 101325 Па), необходимый для сгорания 1 м³ природного газа состава: CH_4 – 86,5 %, C_2H_6 – 3 %, C_3H_8 – 1 %, CO_2 – 7,3 %, N_2 – 2,2 %.

19. Определить объем воздуха (при 300 К и давлении 101325 Па), необходимый для сгорания 1 м³ крекинг-газа, полученного газозафазным крекингом алканов и

имеющего следующий состав: H_2 - 9 %, CH_4 - 28 %, C_2H_6 - 14 %, C_4H_{10} - 8 %, C_2H_4 - 22 %, C_3H_6 - 19%.

20. Определите объем воздуха, необходимый для сгорания 20 кг 2-метил-2-бутанола ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$) в атмосфере, обогащенной кислородом и содержащей 28 % (об.) кислорода и 72 % (об.) азота. Горение протекает при температуре 25 °С и давлении 101325 Па. Определите также объем продуктов сгорания данного спирта.

Тема 2. Строение атома.

Современная модель строения атома основана на положениях квантовой (волновой) механики, главный тезис которой состоит в том, что микрочастицы имеют волновую природу, а волны обладают свойствами частиц (двойственная природа). Область электронного облака, вероятность пребывания электрона в которой равна 90–95 %, называется атомной орбиталью (сокращенно АО). Атомную орбиталь изображают схематически квадратиком (\square), который часто называют квантовой ячейкой. Состояние электронного облака описывается с использованием квантовых чисел, обозначаемых буквами n , l , m_l , m_s :

n – главное квантовое число, характеризует общий запас энергии электрона и его энергетический уровень. Принимает целочисленные значения: 1, 2, 3, ... и т.д. Вместо чисел могут применяться буквенные обозначения: K=1, L=2, M=3, N=4.

l – орбитальное квантовое число, характеризует разделение энергетического уровня на энергетические подуровни. Принимает целочисленные значения от 0 до ($n-1$). Для него также предусмотрены буквенные обозначения: s=0, p=1, d=2, f=3 и т.д.

m_l – магнитное квантовое число, характеризует разделение энергетического подуровня на состояния, указывающие ориентацию электронного облака в пространстве. Принимает значения от $-l$ до $+l$, включая 0. Таким образом, для каждого значения l возможен набор из $2l+1$ магнитных чисел;

m_s – спиновое квантовое число, характеризует направление собственного вращения электрона вокруг своей оси. Может принимать всего два значения: $+1/2$ и $-1/2$.

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

Таблица 1

Значение уровня n	Числовое значение подуровня $l = n - 1$	Буквенное обозначение подуровня	Значение m_l	Количество ячеек в подуровне
1 (K)	0	s	0	\square 1s
2(L)	0	s	0	\square 2s
	1	p	-1, 0, 1	$\square \square \square$ 2p
3 (M)	0	s	0	\square 3s

	1	p	-1,0,1	□□□ 3p
	2	d	-2,-1,0,1,2	□□□□□ 3d
4 (N)	0	s	0	□ 4s
	1	p	-1,0,1	□□□ 4p
	2	d	-2,-1,0,1,2	□□□□□ 4d
	3	f	-3,-2,-1,0,1,2,3	□□□□□□□ 4f

Заполнение энергетических уровней и подуровней осуществляется в соответствии со следующими принципами:

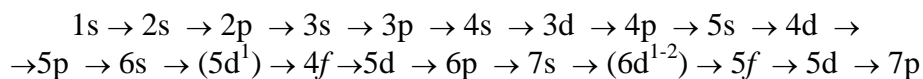
1. В атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел (запрет Паули).

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

3. В пределах одного подуровня заполнение проходит так, чтобы суммарный спин электронов был максимальным (правило Хунда).

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

Последовательность заполнения энергетических уровней и подуровней электронами:



В одной квантовой ячейке могут находиться два электрона, различающиеся спиновым квантовым числом. Таким образом, максимальное число электронов на энергетических подуровнях составляет:

s-подуровень – 2 электрона;

p-подуровень – 6 электронов;

d-подуровень – 10 электронов;

$(5d^1)$ – начинается заполнение f – подуровня ряда элементов – лантаноидов;

$(6d^{1-2})$ – начинается заполнение f – подуровня ряда элементов – актиноидов

Химическая связь.

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

а) ковалентная химическая связь;

б) ионная химическая связь;

в) донорно-акцепторная связь;

г) водородная связь;

д) металлическая связь.

Ковалентная химическая связь.

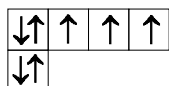
Химическая связь, образованная за счет общих электронных пар, называется ковалентной или атомной связью. Соединения с ковалентной связью называются атомными.

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



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

Например ${}_{7}\text{N}$: Строение молекулы N_2 : $\text{N}\equiv\text{N}$



Спинвалентность связи или ковалентность азота в молекуле азота равна трем (три ковалентные связи)

Различают ковалентную неполярную и полярную связь. Критерием оценки и разделения на полярную и неполярную связи является разность электроотрицательностей (χ). Если разность электроотрицательностей ($\Delta\chi$) равна 0, то связь ковалентная неполярная (например, молекулы H_2 , Cl_2 , N_2 и т.д.). Если разность электроотрицательностей $0 < \Delta\chi < 2$, то связь ковалентная полярная (например, молекулы HCl , H_2O , NH_3 , HBr и т.д.).

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

Направленность означает, что между связями в молекуле существуют строго фиксированные углы.

Полярность называется несовпадением центров положительных и отрицательных зарядов. Мерой полярности является дипольный момент, представляющий собой произведение заряда электрона на расстояние между центрами отрицательного и положительного заряда:

$$\mu = q \cdot l$$

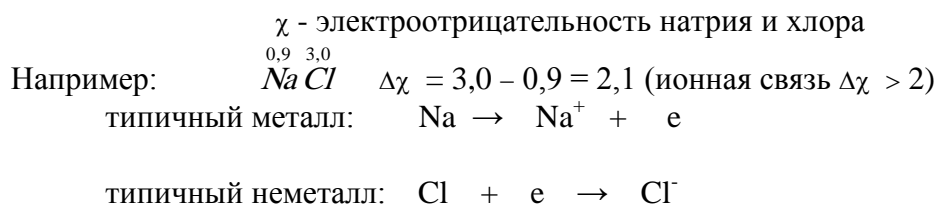
Энергия химической связи – энергия, необходимая для разрыва химической связи:

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

Примерами веществ с ковалентной связью являются хладоны (полифторбромуглеводороды): CF_3Br , $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$, CF_2BrCl .

Ионная химическая связь.

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



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

Донорно-акцепторная связь. Эта связь образуется за счет электронной пары атома-донора и свободной квантовой ячейки атома-акцептора. Например, в атоме азота имеется электронная пара в состоянии $2s^2$. Ион водорода представляет собой, с точки зрения электронного строения, свободную квантовую ячейку. Электронная пара «затягивается» в свободную квантовую ячейку, и за счет этого образуется ион аммония:

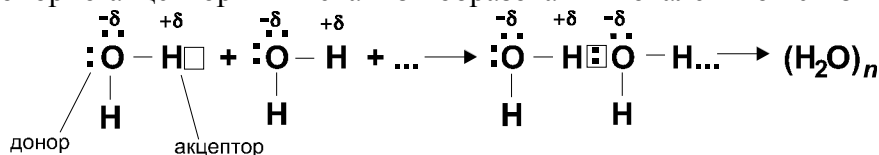


Водородная связь. Водородная связь носит промежуточный характер между электростатической и ковалентной связью, образованной по донорно-акцепторному механизму. Ей свойственна направленность.

Водородная связь образуется, если в молекуле имеется водород, связанный с атомом, имеющим высокую электроотрицательность (F, Cl, O, N и др.).

Например, образование связей между молекулами воды $(H_2O)_n$:

- электростатическое диполь – дипольное межмолекулярное взаимодействие;
- донорно-акцепторный механизм образования ковалентной связи



Вклад донорно-акцепторного взаимодействия $\approx 50\%$

где $n \approx 4$; $+\delta$, $-\delta$ – плотность электронного облака; \square – пара электронов, участвующая в донорно-акцепторной связи.

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

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

Примеры решения типовых задач

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

Решение.

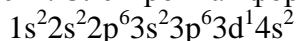
Уровни и подуровни заполняются электронами в порядке возрастания их энергии. В атоме элемента с порядковым номером 21 полностью заполняются первый и второй энергетические уровни. Далее могут заполняться 3d-подуровень третьего энергетического уровня или 4s-подуровень четвертого энергетического уровня.

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

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

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

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



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

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

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

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

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

		p_x	p_y	p_z					
n = 3	↑↓	↑	↑	↑					
n = 2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓					
n = 1	↑↓								

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

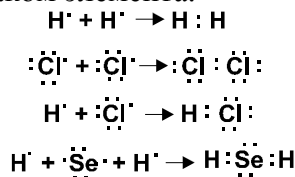
	p_x	p_y	p_z	d				
$n = 3$	↑	↑	↑	↑	↑			
$n = 2$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓				
$n = 1$	↑↓							

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

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

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

Решение. Образование химических связей можно изобразить с помощью обобществленных электронов. Внешние электроны обозначаются в виде точек, записанных рядом с химическим знаком элемента.



В молекулах водорода и хлора связь неполярная. В молекулах хлористого водорода и селенистого водорода связь полярна. Общая электронная пара смещена к более электроотрицательному атому (хлор, селен).

Контрольное задание

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

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

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

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

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

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

27. Внешние и предпоследние энергетические уровни атомов имеют вид: $\dots 3d^2 4s^2$; $\dots 4d^{10} 5s^1$ $\dots 5s^2 5p^6$. Составьте электронные формулы атомов элементов. Укажите **p**-элементы и **d**-элементы.

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

29. Почему в периодах (слева направо) усиливаются неметаллические свойства? Составьте электронные схемы и электронные формулы атома самого активного неметалла и самого активного металла.

30. Объясните, исходя из строения атомов, как изменяются металлические и неметаллические свойства элементов в группах Периодической системы с увеличением порядкового номера.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Тема 4. Окисление и восстановление

Большинство химических процессов, приводящих к возникновению горения и пожара связаны с протеканием окислительно-восстановительных реакций. Важным

понятием данной темы является степень окисления. Понятие степени окисления введено для характеристики состояния атома в молекуле и количественной оценки глубины окисления атомов в молекулах органических и неорганических соединений.

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

Валентность атома и его степень окисления.

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

Азот ${}_7\text{N}$

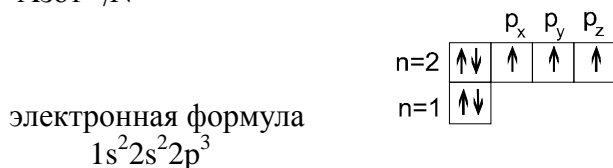


Таблица 2

1 п/п	Общая формула	Структурная формула	Валентность атома азота	Степень окисления атома азота
1	N_2 (азот)	$\text{N} \equiv \text{N}$	3	0
2	NH_2OH (гидроксиламин)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{OH} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	3	-1
3	$\text{NH}_2 - \text{NH}_2$ (гидразин)	$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ \diagdown & & \diagup \\ & \text{N} - & \text{N} \\ \diagup & & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	3	-2
4	NH_3 (аммиак)	$\begin{array}{c} & \text{H} \\ & / \\ \text{N} & - \\ & \backslash \\ & \text{H} \end{array}$	3	-3

Степень окисления атомов в молекуле определяется на основе следующих положений:

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

Таблица 3

Элемент	Степень окисления	Элемент	Степень окисления	Примечание

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

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

Сущность окисления-восстановления.

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

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

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

Окисление-восстановление – это единый взаимосвязанный процесс.

Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций и определения коэффициентов перед восстановителем и окислителем применяют метод электронного баланса.

Основные этапы составления электронного баланса:

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

2. Составляем электронное уравнение, находим наименьшее общее кратное (НОК) чисел отданных и принятых электронов и коэффициенты перед окислителем и восстановителем.

3. Переносим коэффициенты при окислителе и восстановителе из электронного в молекулярное уравнение.

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

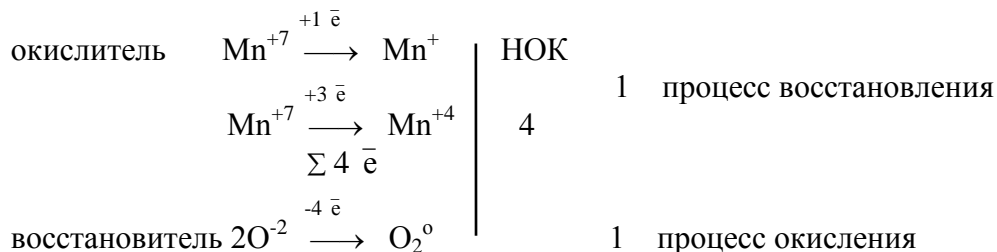
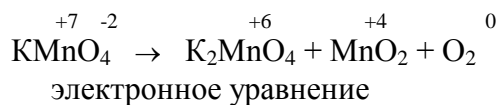
Классификация реакций окисления-восстановления.

Все окислительно-восстановительные реакции можно разделить на четыре группы:

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

2. Реакции внутримолекулярного окисления-восстановления. Реакции, в которых атом одного элемента, входящий в состав реагента (исходного вещества) окисляется, а атом другого элемента этого же вещества – восстанавливается. К ним относятся многочисленные реакции термического и термоокислительного разложе-

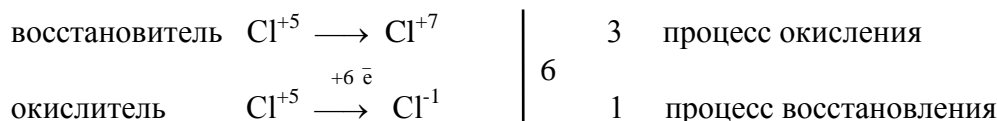
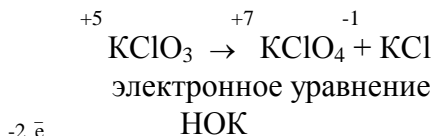
ния. Например, термическое разложение окислителя KMnO_4 при температуре $200 \div 250 \text{ }^\circ\text{C}$:



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

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

Например, термическое разложение бертоллетовой соли (KClO_3)

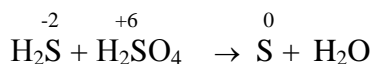


Коэффициент при Cl^{+5} : $3\text{Cl}^{+5} + 1\text{Cl}^{+5} = 4\text{Cl}^{+5}$

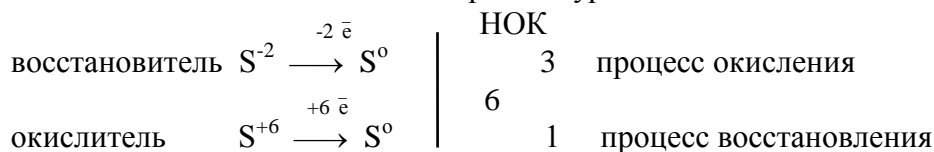


4. Реакции конмутации или контрдиспропорционирования.

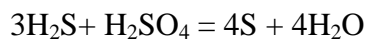
Реакции, в которых атомы одного и того же элемента, входящие в состав разных исходных веществ, одновременно окисляются и восстанавливаются. Например, взаимодействие сероводорода с H_2SO_4 :



электронное уравнение



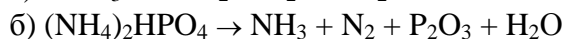
Коэффициент для S^0 : $3\text{S}^0 + 1\text{S}^0 = 4\text{S}^0$



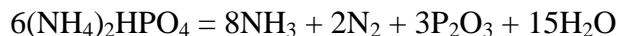
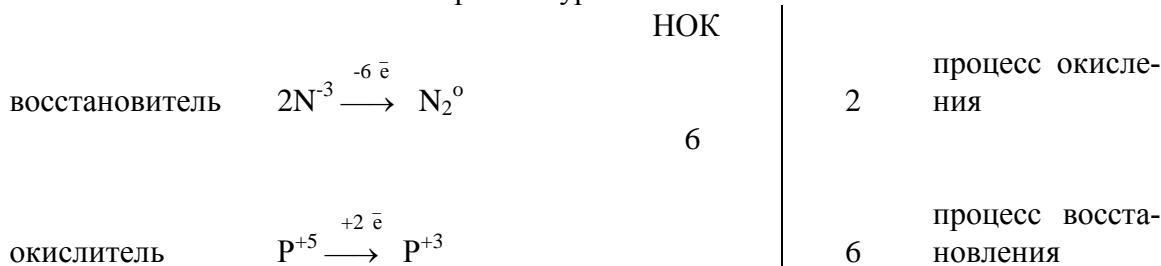
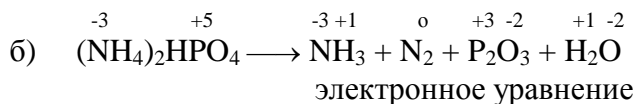
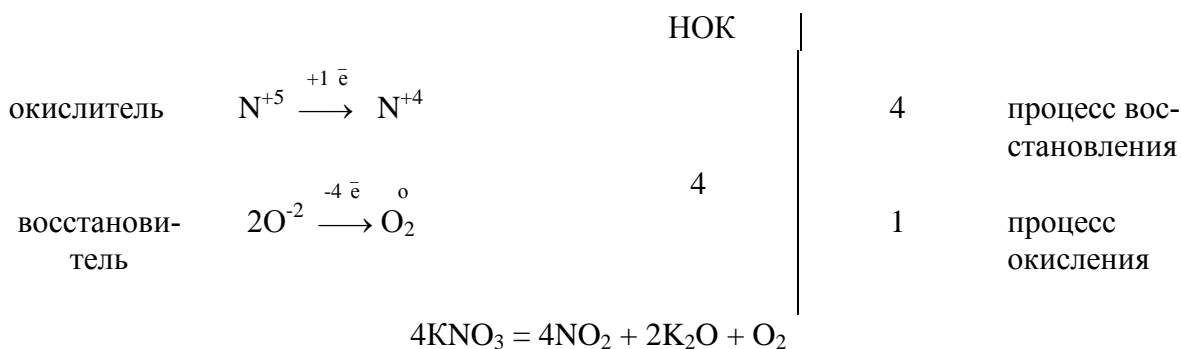
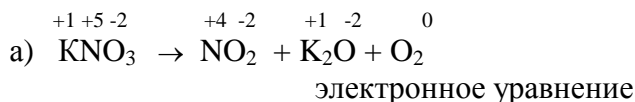
Примеры решения типовых задач

Пример 1. Составьте электронные и молекулярные уравнения реакции термического разложения калийной селитры – KNO_3 и гидрофосфата аммония.

Уравнения реакций термического разложения:



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



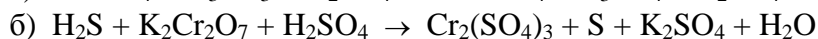
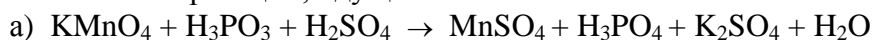
Окислитель в ходе реакции восстанавливается, а восстановитель – окисляется.

Пример 2. Исходя из степени окисления азота, серы и марганца в соединениях NH_3 , HNO_3 , HNO_2 , H_2S , H_2SO_3 , H_2SO_4 , MnO_2 , KMnO_4 , определите, какие из них могут быть только восстановителями, только окислителями и какие проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства.

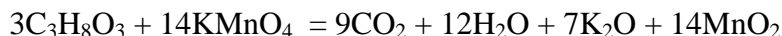
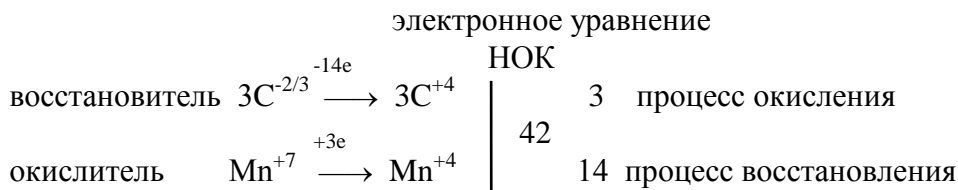
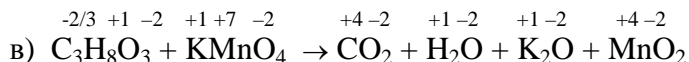
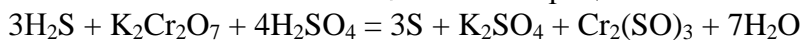
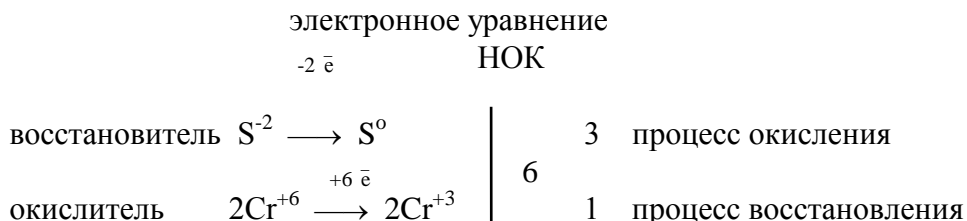
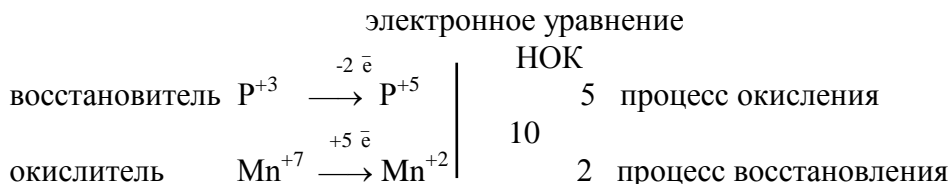
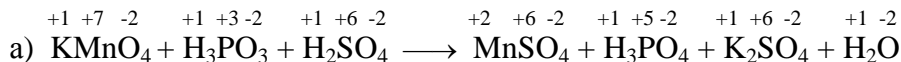
Р е ш е н и е. Степень окисления азота (N) в указанных соединениях соответственно равны: -3 (низшая), +3 (промежуточная), +5 (высшая); степени окисления серы (S) соответственно равны: -2 (низшая), +4 (промежуточная), +6 (высшая); степени окисления марганца (Mn) соответственно равны: +4 (промежуточная), +7 (выс-

шая). Отсюда: NH_3 , H_2S – только восстановители; HNO_3 , H_2SO_4 , KMnO_4 – только окислители; HNO_2 , H_2SO_3 , MnO_2 – окислители и восстановители.

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

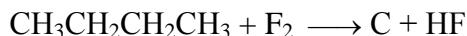
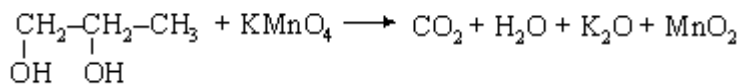
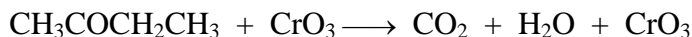


Укажите окислители и восстановители, процессы окисления и восстановления в данных реакциях.



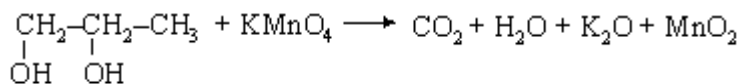
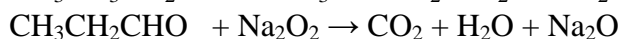
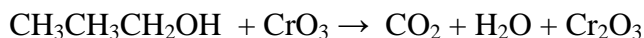
Контрольное задание

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



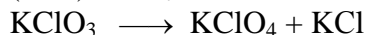
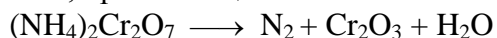
Определите, какое вещество является окислителем и восстановителем, какое вещество окисляется, а какое восстанавливается в ходе реакции.

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



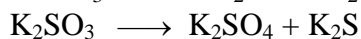
Определите, какое вещество является окислителем, а какое восстановителем.

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



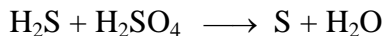
Укажите, к какому типу окислительно-восстановительных реакций они относятся. Определите, какое вещество или атом является окислителем, а какое – восстановителем.

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



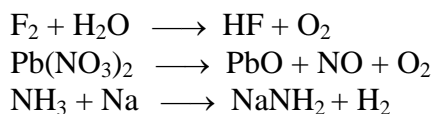
Укажите, к какому типу окислительно-восстановительных реакций они относятся. Определите, какое вещество или атом является окислителем, а какое вещество или атом восстановителем.

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



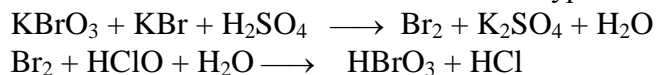
Укажите, к какому типу окислительно-восстановительных реакций они относятся. Определите, какое вещество является окислителем или восстановителем, какое вещество окисляется, а какое восстанавливается в ходе реакции.

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

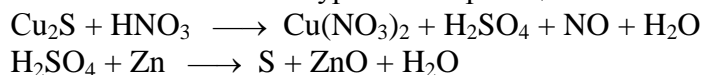


Взаимодействует ли восстановитель третьей реакции с кислородом, водородом, водой, галогенами? Укажите средства его тушения, способы хранения и уничтожения остатков в лабораторных условиях.

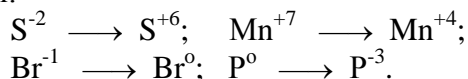
47. Определить степени окисления брома в следующих соединениях: Br_2 , HBr , HBrO_3 , HBrO . Какие из перечисленных веществ могут проявлять свойства и окислителей, и восстановителей? Составить полные уравнения реакций, идущих по схемам:



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

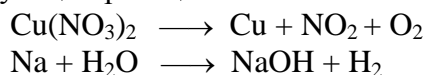


49. Укажите, в каких случаях происходит приобретение электронов, в каких потеря:



Составить полное уравнение реакции: $\text{Na} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O}_2$.

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



Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций.

51. Дайте характеристику физико-химических и пожароопасных свойств окислителя – азотной кислоты. Ответ мотивируйте написанием соответствующих химических реакций.

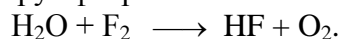
52. Дайте характеристику физико-химических и пожароопасных свойств окислителя – пероксида натрия. Ответ мотивируйте написанием соответствующих химических реакций.

53. Дайте характеристику физико-химических и пожароопасных свойств восстановителей – щелочных металлов. Ответ мотивируйте написанием соответствующих химических реакций.

54. Дайте характеристику физико-химических и пожароопасных свойств восстановителя – алюминиевой пудры. Ответ мотивируйте написанием соответствующих химических реакций.

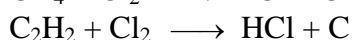
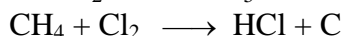
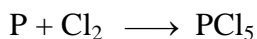
55. Дайте характеристику физико-химических и пожароопасных свойств восстановителя – оксида углерода (II). Ответ мотивируйте написанием соответствующих химических реакций.

56. Нагретая вода горит в струе фтора по схеме:



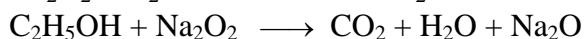
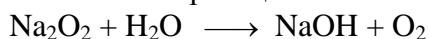
Составьте электронное и молекулярное уравнения. Определите окислитель и восстановитель. Опишите физические и химические свойства окислителя.

57. Многие вещества самовозгораются в атмосфере хлора, реакции идут по схемам:



Составьте электронные и молекулярные уравнения реакций. Опишите свойства хлора.

58. Составьте электронные и молекулярные уравнения окислительно-восстановительных реакций:



Опишите физические и химические свойства пероксида натрия.

Тема 5. Электродные потенциалы и электродвижущие силы

Взаимное превращение химической и электрической форм энергии называют электрохимическими процессами. Электрохимические процессы можно разделить на две основные группы: 1) процессы превращения химической энергии в электрическую (в гальванических элементах); 2) процессы превращения электрической энергии в химическую (электролиз).

Электрохимическая система состоит из двух электродов и электропроводящего раствора. Электроды замыкаются металлическим проводником.

Электроды называют проводники, имеющую электронную проводимость и находящиеся в контакте с электропроводящим раствором.

Понятие об электродном потенциале и механизме его возникновения

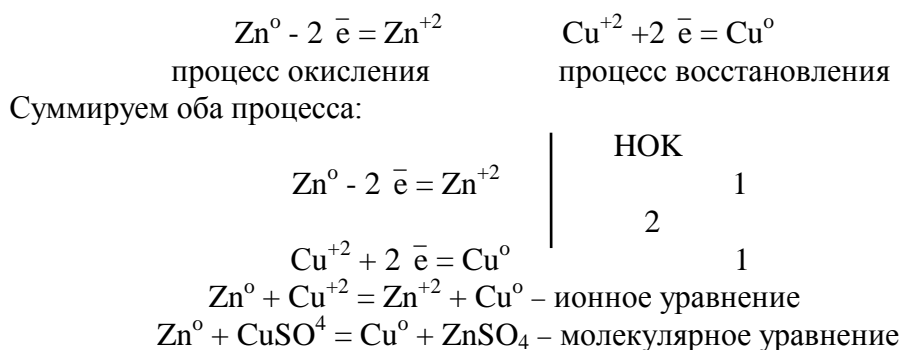
Если металлическую пластинку опустить в воду, то расположенные на ее поверхности катионы металла будут гидратироваться полярными молекулами воды и переходить в жидкость. При этом электроны, в избытке оставшиеся в металле, заряжают его поверхностный слой отрицательно. Возникает электростатическое притяжение между перешедшими в жидкость гидратированными катионами и поверхностью металла. В результате протекания обратимой реакции между металлом и окружающей средой на границе металл-жидкость возникает двойной электрический слой, характеризующийся определенным скачком потенциала – электродным потенциалом.

Принцип действия гальванического элемента.

Гальванический элемент – это прибор, в котором химическая энергия превращается в энергию электрическую.

Электрохимическая схема гальванического элемента Даниэля-Якоби, в котором медная и цинковая пластинки погружены в раствор их сернокислых солей, может быть представлена следующей записью:





Стандартные потенциалы металлов. Ряд напряжений.

Стандартным электродным потенциалом металла называют его электродный потенциал, возникший при погружении металла в раствор собственного иона с концентрацией или активностью, равной 1 моль/л, измеренный по сравнению со стандартным водородным электродом, потенциал которого при 25 °С (298К) условно принимается равным нулю ($E^0 = 0$).

Располагая металлы в ряд по мере возрастания их стандартных электродных потенциалов (E^0), получаем «ряд напряжений».

Положение того или иного металла в ряду напряжений характеризует его восстановительную способность, а также окислительные свойства его ионов в водных растворах при стандартных условиях. Чем меньше значение E^0 , тем большими восстановительными способностями обладает данный металл в виде простого вещества и тем меньшие окислительные способности проявляют его ионы, и наоборот.

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

$$E = E^0 + (RT / nF) \ln C \quad \text{или} \quad E = E^0 + (2,303 RT / nF) \lg C,$$

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

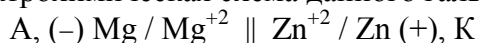
Для расчета потенциала электрода в растворе с различной концентрацией электролита при температуре 298К можно использовать уравнение:

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

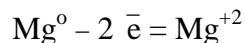
Примеры решения типовых задач

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

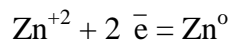
Решение. Электрохимическая схема данного гальванического элемента:



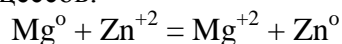
Наклонная черта обозначает поверхность раздела между металлом и раствором, а две вертикальные черты – границу раздела двух жидких фаз: пористую перегородку (или соединительную трубку, заполненную раствором электролита). Магний имеет меньший потенциал (-2,37 В) и является анодом, на котором протекает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



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



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



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

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

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

Решение. Данная задача решается на основе уравнения Нернста. Стандартный электродный потенциал магния равен -2,37 В (данные необходимо взять из приложения 3). Определяем концентрацию ионов магния ($C_{\text{Mg}^{+2}}$) на основании уравнения Нернста:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + (0,059 / n) \lg C_{\text{Mg}^{+2}} \\ -2,41 &= -2,37 + (0,059 / 2) \lg C_{\text{Mg}^{+2}}; \quad 0,04 = 0,0295 \lg C_{\text{Mg}^{+2}} \\ \lg C_{\text{Mg}^{+2}} &= -(0,04 / 0,0295) = -1,3559 \\ C_{\text{Mg}^{+2}} &= 4,406 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л} \end{aligned}$$

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

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

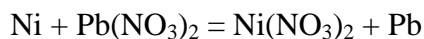
$$E = E^0 + (2,303 RT / nF) \lg C,$$

где E^0 – стандартный электродный потенциал алюминия, $E_{\text{Al}/\text{Al}^{+3}}^0 = -1,66$ В (приложение 3); n – степень окисления алюминия, равная +3; R – универсальная газовая постоянная; F – постоянная Фарадея, $F = 96485$ Кл/моль.

$$\begin{aligned} E &= -1,66 + [(2,303 \cdot 8,314 \cdot 313) / (3 \cdot 96500)] \lg 10^{-3} = \\ &= -1,66 - (2,303 \cdot 8,314 \cdot 313) / 96485 = -1,7221 \text{ В.} \quad \text{где } \lg 10^{-3} = -3. \end{aligned}$$

Контрольное задание

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



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

60. Составьте схему гальванического элемента, состоящего из пластин цинка и железа, погруженных в растворы их солей. Напишите электронные уравнения процессов, протекающих на аноде и катоде. При какой концентрации ионов железа э.д.с. элемента будет равна нулю, если концентрация ионов цинка 0,001 моль/л.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

72. Дать схему гальванического элемента, составленного из магниевой и железной пластинок, опущенных в растворы их сернокислых солей. Написать уравнения катодного и анодного процессов, вычислить э.д.с. элемента при использовании растворов сернокислых солей с концентрацией 0,5 моль/л.

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

74. Гальванический элемент составлен из железного и алюминиевого стандартных электродов. Составить электрохимическую схему элемента, написать уравнения реакций, происходящих на электродах, указать знаки электродов, определить направление движения электронов по внешней цепи.

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

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

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

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

Тема 6. Энергетика химических процессов

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

1-й закон термодинамики

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

$$Q = \Delta U + A$$

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

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

A – это работа против сил внешнего давления, т.е. в первом приближении $A = p \Delta V$, где ΔV – изменение объема системы ($V_2 - V_1$). Так как большинство химиче-

ских реакций проводят при постоянном давлении, то для изобарно-изотермического процесса ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$) Q_p будет равно:

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

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

Сумму $U + pV$ обозначим через H , тогда

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

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

$$Q_p = -\Delta H$$

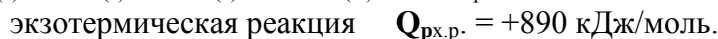
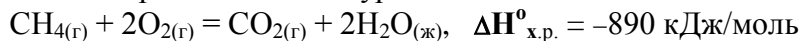
Различия в знаках Q_p и ΔH связано с тем, что существуют две системы отсчета. Термохимическая система знаков (Q) рассматривает процесс со стороны окружающей среды. Если она принимает тепло, ему присваивается знак $+$. Термодинамическая система знаков (ΔH) рассматривает процесс со стороны химической реакции. Если она отдает тепло в окружающую среду, ему присваивается знак минус.

Тепло реакции в изохорно-изотермическом процессе Q_v ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$), при котором $\Delta V = 0$, равно изменению внутренней энергии

$$Q_v = -\Delta U$$

Реакции, протекающие с выделением тепла $\Delta H < 0$, $Q_p > 0$, называются экзотермическими; а реакции, протекающие с поглощением тепла $\Delta H > 0$, $Q_p < 0$, называются эндотермическими. Например, горение метана, протекающее с выделением тепла:

термохимическое уравнение



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

Различают два основных вида энтальпий:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\Delta H_{x.p.}^{\circ} \approx \Delta H_{x.p.} = \sum(n \cdot E_{\text{связи}})_{\text{нач.}} - \sum(n \cdot E_{\text{связи}})_{\text{кон.}},$$

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

Направление химических реакций. Изобарно-изотермический потенциал

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

$$S = k \ln W,$$

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

Энтропия, взятая при стандартных условиях, называется стандартной энтропией вещества (S_{298}°), значение которой приведено в приложении.

Для химической реакции энтропия рассчитывается по следующему соотношению:

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

где S_{298}° – стандартная энтальпия исходных веществ (нач.) и продуктов реакции (кон.).

Изобарно-изотермический потенциал или энергия Гиббса

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

Движущая сила химической реакции ΔG	=	Энтальпийный фактор $\Delta H < 0$	+	Энтропийный фактор $T\Delta S > 0$
Изобарно- изотермический потенциал или энергия Гиббса.		Стремление системы к состоянию с ми- нимальным запасом энергии		Стремление к беспорядку или хаосу, зависящая в значительной степени от температуры

Движущая сила при
 $P = \text{const}, T =$
 const

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

Для стандартных условий данное выражение получит следующий вид:

$$\Delta G_{\text{х.р.298}}^{\circ} = \Delta H_{\text{х.р.298}}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{\text{х.р.298}}^{\circ},$$

где $\Delta G_{\text{х.р.298}}^{\circ}$ – стандартная энергия Гиббса химической реакции.

Методы расчета изобарно-изотермического потенциала для химической реакции

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

$$\Delta G_{\text{х.р.298}}^{\circ} = \Delta H_{\text{х.р.298}}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{\text{х.р.298}}^{\circ},$$

где

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

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

Второй метод расчета основан на значениях стандартных энергий Гиббса образования веществ ($\Delta G_{f,298}^{\circ}$), приведенных в приложении 1. Расчет осуществляется по соотношению

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

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

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

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

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

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

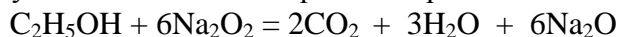
- а) оценка совместимости химических веществ при хранении и транспортировке;
- б) оценка возможности выбора огнетушащих средств для тушения различных видов горючих веществ и материалов.

Примеры решения типовых задач

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

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

При контакте указанных веществ протекает реакция



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

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

Вычисление энергии Гиббса осуществляется по формуле

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

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

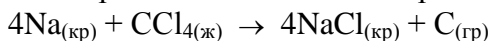
Для данной реакции

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_{\text{х.р.}} &= (2 \cdot \Delta G^{\circ}_{\text{CO}_2} + 3 \cdot \Delta G^{\circ}_{\text{H}_2\text{O}} + 6 \cdot \Delta G^{\circ}_{\text{Na}_2\text{O}}) - (\Delta G^{\circ}_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} + 6 \cdot \Delta G^{\circ}_{\text{Na}_2\text{O}_2}) = \\ &= [(2 \cdot (-394,37) + 3 \cdot (-237,23) + 6 \cdot (-379,26)] - [(174,15) + 6 \cdot (-449,81)] = \\ &= -3775,99 + 2873,01 = -902,98 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

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

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

Уравнение возможного протекания химической реакции:



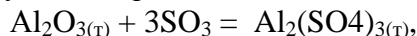
$$\Delta G^{\circ}_{f,298} \quad 0 \quad -62,66 \quad -384,13 \quad 0 \text{ кДж/моль}$$

Из приложения 1) находим значения стандартных энергий Гиббса образования веществ, определяем $\Delta G^{\circ}_{\text{х.р.}}$.

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ}_{\text{х.р.}} &= \sum(n \cdot \Delta G^{\circ}_{f,298})_{\text{кон.}} - \sum(n \cdot \Delta G^{\circ}_{f,298})_{\text{исх.}} = \\ &= (4 \cdot \Delta G^{\circ}_{\text{NaCl}} + \Delta G^{\circ}_{\text{C}}) - (4 \cdot \Delta G^{\circ}_{\text{Na}} + \Delta G^{\circ}_{\text{CCl}_4}) = 4 \cdot (-384,13) - (-62,66) = \\ &= -1473,86 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Использовать CCl_4 для тушения щелочных металлов невозможно.

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



Р е ш е н и е. Согласно следствию из закона Гесса:

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

где n_k, n_H – числа молей каждого из конечных и начальных продуктов; $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ – (соответственно) энтальпии образования.

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

$$\Delta H^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -1669,8 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta H^\circ_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} = -3434,9 \text{ кДж/моль}; \\ \Delta H^\circ_{\text{SO}_3} = -395,2 \text{ кДж/моль}.$$

Тепловой эффект реакции:

$$\Delta H^\circ_{\text{x.p.}} = \Delta H^\circ_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3} - (\Delta H^\circ_{\text{Al}_2\text{O}_3} + 3 \cdot \Delta H^\circ_{\text{SO}_3}); \\ \Delta H^\circ_{\text{x.p.}} = -3434,9 + 1669,8 + 3 \cdot 395,2 = -579,6 \text{ кДж}.$$

Пример 4. Определить изменение энтропии $\Delta S^\circ_{\text{x.p.}}$ реакции



Р е ш е н и е. Изменение энтропии реакции $\Delta S^\circ_{\text{x.p.}}$ определяется разностью сумм молярных энтропий продуктов реакции и сумм молярных энтропий исходных веществ с учетом стехиометрических коэффициентов, т.е.

$$\Delta S^\circ_{\text{x.p.}} = \sum n \cdot S^\circ_{\text{кон.}} - \sum n \cdot S^\circ_{\text{нач.}}$$

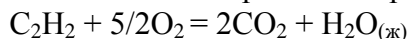
Воспользуемся данными (см. приложение 1) стандартных значений участвующих в реакции веществ:

$$S^\circ_{\text{HI}} = 200 \text{ Дж/(моль·град)}; \quad S^\circ_{\text{H}_2} = 130,6 \text{ Дж/(моль·град)}; \\ S^\circ_{\text{I}_2} = 120 \text{ Дж/(моль·град)}.$$

Определяем $\Delta S^\circ_{\text{x.p.}}$ реакции $\Delta S^\circ_{\text{x.p.}} = 2S^\circ_{\text{HI}} - (S^\circ_{\text{H}_2} + S^\circ_{\text{I}_2})$:

$$\Delta S^\circ_{\text{x.p.}} = 2 \cdot 200 - (130,6 + 120) = 149,4 \text{ Дж/(моль·град)}.$$

Пример 5. Определить возможность протекания реакции



при стандартных условиях. Пользуясь значениями ΔH° и ΔS° веществ, вычислить $\Delta G^\circ_{\text{x.p.}}$

Р е ш е н и е. Находим в приложении 1) стандартные значения энтальпий и энтропий веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta H^\circ_{\text{C}_2\text{H}_2} = 226,7 \text{ кДж/моль}; \quad S^\circ_{\text{C}_2\text{H}_2} = 200,8 \text{ Дж/(моль·град)}; \\ \Delta H^\circ_{\text{CO}_2} = -393,5 \text{ кДж/моль}; \quad S^\circ_{\text{O}_2} = 205,0 \text{ Дж/(моль·град)}; \\ \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}} = -285,8 \text{ кДж/моль}; \quad S^\circ_{\text{CO}_2} = 213,6 \text{ Дж/(моль·град)}; \\ S^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}} = 70,0 \text{ Дж/(моль·град)}.$$

Определяем $\Delta H^\circ_{\text{x.p.}}$ реакции $\Delta H^\circ_{\text{x.p.}} = 2 \cdot \Delta H^\circ_{\text{CO}_2} + \Delta H^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}} - \Delta H^\circ_{\text{C}_2\text{H}_2}$:

$$\Delta H^\circ_{\text{x.p.}} = 2 \cdot (-393,5) - 285,8 - 226,7 = -1299,6 \text{ кДж/моль}.$$

Определяем $\Delta S^\circ_{\text{x.p.}}$ реакции $\Delta S^\circ_{\text{x.p.}} = 2 \cdot S^\circ_{\text{CO}_2} + S^\circ_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}} - S^\circ_{\text{C}_2\text{H}_2}$:

$$\Delta S^\circ_{\text{x.p.}} = 2 \cdot 213,6 + 70,0 - 200,8 - 2,5 \cdot 205,0 = -216 \text{ Дж/(моль·град)} = \\ = -0,216 \text{ кДж/(моль·град)}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{x.p.}} = \Delta H^\circ_{\text{x.p.}} - \Delta S^\circ_{\text{x.p.}} \cdot T,$$

$$\Delta G^\circ_{\text{x.p.}} = -1299,6 - (-0,216) \cdot 298 = -1235 \text{ кДж/моль}.$$

Итак, $\Delta G^\circ_{\text{x.p.}} < 0$, что свидетельствует о возможности протекания реакции при стандартных условиях.

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

Р е ш е н и е. Стандартные значения ΔG° реагирующих веществ находим в приложении 1):

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

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

Определяем ΔG° реакции по формуле

$$\Delta G^{\circ}_{\text{x.p.}} = \sum n \cdot \Delta G^{\circ}_{\text{продуктов}} - \sum n \cdot \Delta G^{\circ}_{\text{исходных}}$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{x.p.}} = 3 \cdot \Delta G^{\circ}_{\text{FeO}} + \Delta G^{\circ}_{\text{CO}_2} - \Delta G^{\circ}_{\text{Fe}_3\text{O}_4} - \Delta G^{\circ}_{\text{CO}};$$

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

$\Delta G^{\circ}_{\text{x.p.}} > 0$, следовательно, при стандартных условиях самопроизвольный процесс восстановления Fe_3O_4 оксидом углерода невозможен.

Контрольное задание

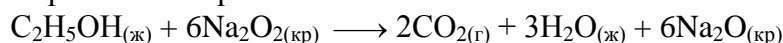
79. Определить тепловой эффект реакции сгорания 184 кг ацетона (CH_3COCH_3) до углекислого газа и воды по энтальпиям образования веществ.

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

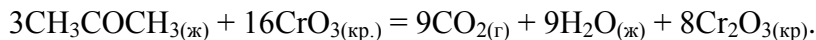
81. Вычислить тепловой эффект реакции восстановления оксида цинка углем с образованием оксида углерода (II).

82. Вычислить тепловой эффект сгорания этилена (C_2H_4) до углекислого газа и воды по энтальпиям образования участвующих веществ. Каков тепловой эффект сгорания 10 л этилена при 300 К и 98200 Па?

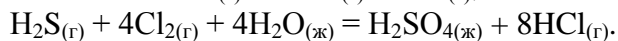
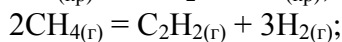
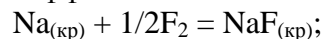
83. Вычислить тепловой эффект процесса самовозгорания этилового спирта при контакте с перекисью натрия:



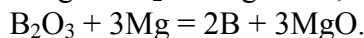
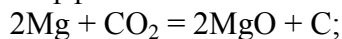
84. Определить, какое количество теплоты выделится в результате самовозгорания 0,5 кг ацетона при контакте с хромовым ангидридом. Реакция идет по уравнению:



85. Определить тепловые эффекты окислительно-восстановительных реакций:

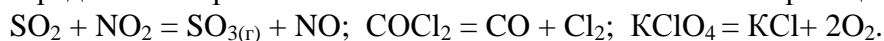


86. Определить тепловой эффект окислительно-восстановительных реакций:



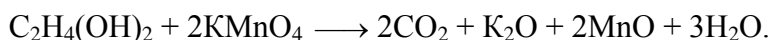
87. Вычислить тепловой эффект окислительно-восстановительной реакции $2\text{CO} + 4\text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$. Теплота сгорания этилового спирта $\Delta H^{\circ}_{\text{сгор.}} = -1409 \text{ кДж/моль}$.

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

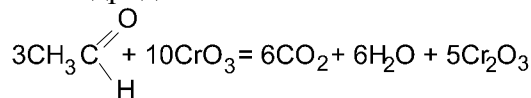


89. Вычислить, какое количество теплоты выделится в результате самовозгорания 100 л пропилена в атмосфере хлора: $\text{C}_3\text{H}_6 + 3\text{Cl}_2 = 6\text{HCl} + 3\text{C}$.

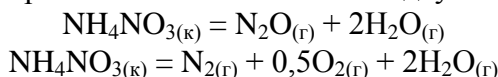
90. Определить тепловой эффект процесса самовозгорания этиленгликоля при контакте с кристаллическим перманганатом калия:



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



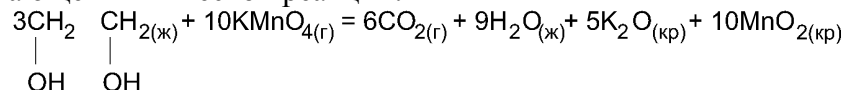
92. Разложение нитрата аммония возможно по двум схемам:



Какая из приведенных реакций наиболее вероятна и какая реакция более экзотермична? Дать ответ на основе расчета $\Delta G^\circ_{\text{х.р.}}$ и $\Delta H^\circ_{\text{х.р.}}$.

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

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



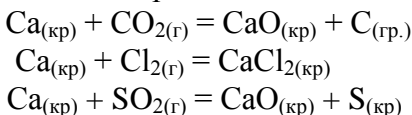
95. Определить возможность протекания процесса самовозгорания уксусного альдегида (CH_3CHO) при контакте с пероксидом натрия. Уравнение возможно протекающей химической реакции:



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

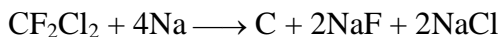


97. Возможно ли горение щелочноземельного металла кальция в атмосфере CO_2 , Cl_2 и SO_2 ? Уравнения возможно протекающих химических реакций:

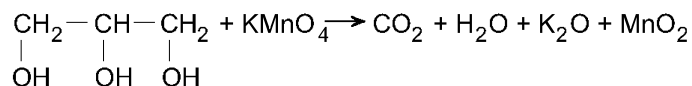


(гр. –графит).

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

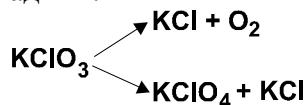


99. Установить пожарную опасность контакта горючего вещества глицерина с окислителем KMnO_4 . Реакция между этими веществами протекает по уравнению:



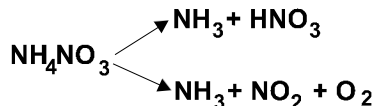
Возможно ли совместное хранение и транспортировка указанных веществ?

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



Какая из этих стадий представляет наибольшую опасность?

101. Реакция термического разложения аммиачной селитры (NH_4NO_3) может протекать одновременно по двум стадиям:



Какая из данных стадий представляет наибольшую пожарную опасность?

Тема 7. Химическая кинетика и равновесие в гомогенных системах

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

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

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

Скорость химической реакции.

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

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

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

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

Различают среднюю и истинную скорость химической реакции:

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

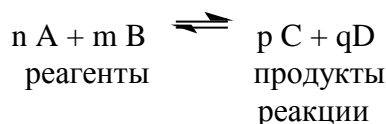
Под скоростью химической реакции понимается изменение концентрации одного из реагентов или продуктов реакции за единицу времени.

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

Зависимость скорости химической реакции от концентрации реагирующих веществ

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

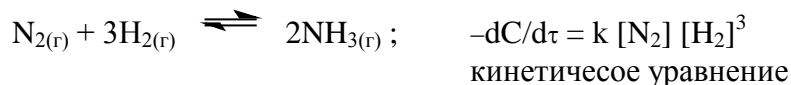
Для химической реакции:



$$-dC/d\tau = k C_A^n \cdot C_B^m = k[A]^n [B]^m,$$

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

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



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

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

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

На практике наиболее часто встречаются реакции первого и второго порядка:

а) Реакция первого порядка

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

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

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

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

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

б) Реакция второго порядка

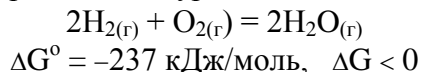
$U = -dC/d\tau = k^{II} C_1 \cdot C_2$, $U = -dC/d\tau = k^{II} C^2$, $\sum n = 2$, при условии $C_1=C_2$
 где k^{II} – константа скорости химической реакции второго порядка; C_1, C_2 – концентрации первого и второго вещества.

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

$$k^{II} = (1/\tau) \cdot [(1/C_\tau) - (1/C_0)], \quad k^{II} = (1/\tau) \cdot [(C_0 - C_\tau) / (C_0 \cdot C_\tau)] \quad [л/(моль \cdot с)]$$

Энергия активации. Зависимость скорости химической реакции от температуры

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



Данная реакция должна принципиально осуществиться, но в действительности она не протекает вследствие наличия энергетического барьера, которым является энергия активации E_a .

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

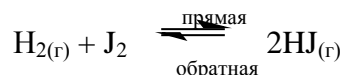
<p>Зависимость константы скорости реакции от энергии активации и температуры</p> <p>-----</p> <p>Уравнение Аррениуса $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ или $k = A \exp(-E_a/RT)$ В логарифмической форме: $\ln k = - (E_a/RT) + \ln A$, где k – константа скорости реакции; A – предэкспоненциальный множитель, $A = p \cdot z$; p – стерический (вероятностный) фактор; z – число соударений молекул в единицу времени;</p>	<p>Приближенная зависимость скорости химической реакции от температуры</p> <p>-----</p> <p>Правило Вант-Гоффа: при увеличении температуры на десять градусов скорость химической реакции возрастает в 2÷4 раза (в среднем в три раза). $U_{T_2} = U_{T_1} \cdot \gamma^{(T_2-T_1)/10}$, или в общем виде $U_{T_2}/U_{T_1} = k_{T_2}/k_{T_1} = \gamma^{(T_2-T_1)/10}$, где U_{T_2}, U_{T_1} и k_{T_2}, k_{T_1} – скорости и константы скорости при T_1 и T_2; γ –</p>
--	--

Для 2-х температур: $\ln(k_2/k_1) = (E_a/R) \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$, где k_1, k_2 – константы скорости при T_1 и T_2 , соответственно.	температурный коэффициент скорости химической реакции. Правило справедливо в интервале E_a $100 \div 200$ кДж/моль.
---	---

Химическое равновесие. Принцип Ле-Шателье

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

Рассмотрим химическое равновесие на примере обратимой химической реакции взаимодействия H_2 с J_2 :



Реакцию, протекающую слева направо (\rightarrow), называют прямой и обозначают через U_1 ; реакцию, протекающую слева направо (\leftarrow), называют обратной и обозначают U_2 .

Кинетическим условием химического равновесия является равенство

$$U_1 = U_2$$

Термодинамическое условие химического равновесия:

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

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

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

Воздействие различных условий на положение равновесия

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

Таблица 4

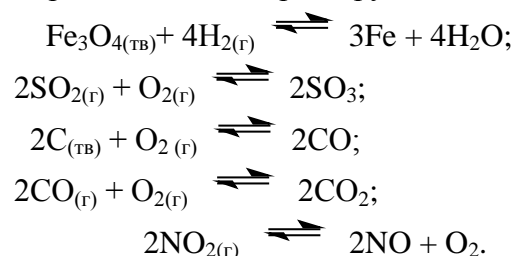
Влияние различных факторов (температуры, давления и концентрации) на смещение химического равновесия

Изменение условий реакции		Влияние на сдвиг положения равновесия
Температура	Повышение	Увеличивает скорость эндотермической реакции
	Понижение	Увеличивает скорость экзотермической реакции
Давление	Повышение	Увеличивает скорость реакции, протекающей с уменьшением объема

	Понижение	Увеличивает скорость реакции, протекающей с увеличением объема
Концентрация	Повышение	Увеличивает скорость реакции, использующей вводимое вещество
	Понижение	Увеличивает скорость реакции, протекающей с образованием вещества, концентрация которого понижается

Примеры решения типовых задач

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



Р е ш е н и е. Согласно закону действия масс, скорость химической реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ:

$$U_1 = k_1 [\text{H}_2]^4 \quad (1)$$

$$U_2 = k_2 [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2] \quad (2)$$

$$U_3 = k_3 [\text{O}_2] \quad (3)$$

$$U_4 = k_4 [\text{CO}]^2 [\text{O}_2] \quad (4)$$

$$U_5 = k_5 [\text{NO}_2]^2 \quad (5)$$

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

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

Какими были концентрации этих веществ в начале реакции?

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

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

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

Конечные концентрации, кмоль/м ³	Найденные концентрации, кмоль/м ³	Начальные концентрации, кмоль/м ³
---	--	--

[HCl] = 0,75	$\Delta[\text{HCl}] = -0,40$	[HCl] = 1,15
[O ₂] = 0,42	$\Delta[\text{O}_2] = -0,1$	[O ₂] = 0,52
[Cl ₂] = 0,20	$\Delta[\text{Cl}_2] = +0,20$	[Cl ₂] = 0

Пример 3. Как изменится скорость прямой реакции



если увеличить давление в два раза?

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

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

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

Решение.

Согласно правилу Вант-Гоффа $k_{T_2} / k_{T_1} = \gamma^{(T_2 - T_1)/10}$.

Соответственно выражение для отношения скоростей реакции имеет вид:

$$U_{T_2} / U_{T_1} = \gamma^{(T_2 - T_1)/10}.$$

Подставляя исходные данные в это уравнение, имеем:

$$80 = 3^{(T_2 - T_1)/10};$$

Логарифмируя это уравнение, получим:

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

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

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

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

Решение. Используя уравнение Аррениуса, получаем:

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

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

Имеем:

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

Преобразуем это выражение:

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

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

$$E_{\text{акт.}} = 197,5 \text{ кДж/моль}$$

Пример 6. При нагревании водорода в замкнутом сосуде до 717 К протекает реакция $\text{H}_2 + \text{J}_2 \rightleftharpoons 2\text{HJ}$. Равновесная смесь при этой температуре содержит 5,64

кмоль йодистого водорода, 0,12 кмоль йода и 5,28 кмоль водорода. Вычислить константу равновесия указанной реакции и исходные концентрации водорода и йода.

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

$$K_p = [\text{HI}]^2 / ([\text{H}_2] [\text{I}_2]).$$

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

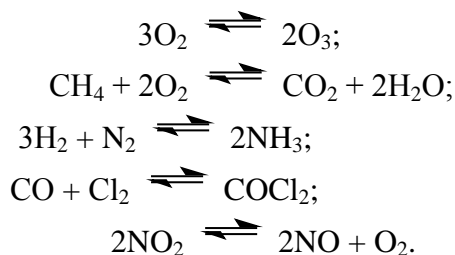
$$K_p = 5,64^2 / (0,12 \cdot 5,28) = 50,19.$$

Определяем исходные концентрации йода и водорода. Для образования 2 кмольей HI расходуется 1 кмоль H_2 и 1 кмоль I_2 . К моменту равновесия в смеси образовалось 5,64 кмоль HI. Прореагирует 5,64/2 кмоль H_2 и I_2 .

Учитывая равновесные концентрации I_2 и H_2 , находим исходные концентрации этих веществ:

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

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



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

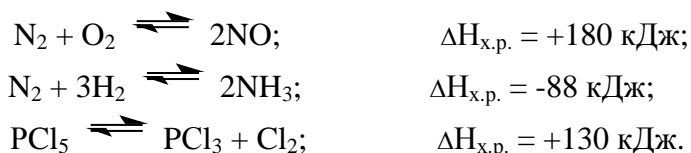
В реакции $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ из трех молекул получается три молекулы. В этом случае повышение давления не влияет на равновесие системы.

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

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

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

Пример 8. В какую сторону сместится равновесие при увеличении температуры в системах:



Р е ш е н и е. Согласно принципу Ле Шателье, при нагревании равновесной системы равновесие смещается в сторону эндотермической реакции. Для первой и

третьей реакцией при нагревании равновесие сместится слева направо, так как эти реакции эндотермические. Для второй реакции равновесие сместится справа налево.

Пример 9. Пользуясь следующими экспериментальными данными, полученными для реакции разложения оксида азота (V) при 303 К, определить среднюю константу скорости и порядок реакции, которая протекает по уравнению $N_2O_5 = N_2O_4 + 0,5O_2$ и при условиях, указанных в нижеследующей таблице:

Время, с	0	9612 (9,612· 10 ³)	10980 (1,098· 10 ⁴)	12960 (1,296·10 ⁴)
Концентрация, м ³	$8,485 \cdot 10^{-5}$	$3,91 \cdot 10^{-5}$	$3,2180 \cdot 10^{-5}$	$2,655 \cdot 10^{-5}$

Р е ш е н и е. Подсчитаем значение константы скорости, принимая, что кинетика процесса соответствует уравнению реакции первого порядка. Тогда

$$k = (2,3) / \tau \lg [C_0 / (C_0 - x)],$$

где C_0 – начальная концентрация; x – уменьшение концентрации к одному из моментов времени, указанному в таблице.

Подставив соответствующие величины в уравнение, получим:

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

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

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

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

Контрольное задание

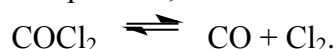
102. Во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры от 323 К до 373 К, если ее температурный коэффициент скорости равен 2?

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

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

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

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



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

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

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

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

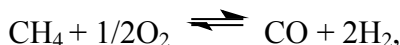
111. Определить энергию активации реакции разложения оксида азота на азот и кислород, если константа скорости при температуре 1525 К равна $7,8 \cdot 10^{-7}$, а при температуре 1245 К равна $1,8 \cdot 10^{-7}$.

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

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

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

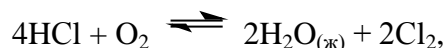
115. Определить константу равновесия реакции



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

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

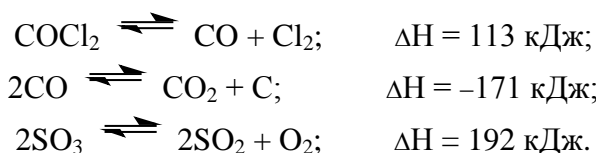
117. Определить константу равновесия реакции



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

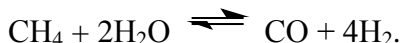
118. В каком направлении произойдет смещение равновесия системы $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$, если: увеличить концентрацию водорода; уменьшить концентрацию паров воды?

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



120. В каком направлении произойдет смещение равновесия системы $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$; $\Delta H = -92$ кДж при понижении температуры? Как объяснить, что на практике синтез аммиака ведут при повышенной температуре (не ниже 700 К)?

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



122. Как изменится скорость прямой реакции $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$ при увеличении концентрации NO и O_2 в 3 раза?

123. В какую сторону сместится равновесие при понижении температуры в системе $2CO + O_2 \rightleftharpoons 2CO_2$; $\Delta H = 285,5$ кДж?

Тема 8. Жидкие бинарные системы

Общая характеристика растворов

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

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

Важнейшей характеристикой раствора является его состав и концентрация компонентов.

Способы выражения концентрации растворов

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5. Моляльная концентрация ($C_{M/кг}$) – отношение количества вещества, содержащегося в растворе, к массе 1 кг растворителя (m_1):

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

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

Свойства разбавленных растворов

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

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

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

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

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

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

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона

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

Интегральная форма уравнения:

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

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

Правило Трутона

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

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

Эмпирическая формула Антуана

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

где p – давление насыщенного пара, кПа; A, B, C_A – эмпирические константы; t – температура жидкости, °С.

Зависимость объемной концентрации пара от давления насыщенного пара имеет следующее выражение:

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

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

Замерзание и кипение растворов

Второй закон Рауля. Понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения раствора прямо пропорционально его моляльной концентрации. Растворы, содержащие одинаковое число молей растворенных веществ в одинаковых

массах растворителя, обнаруживают одинаковое понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения .

Математически эти закономерности выражены формулой:

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

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

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

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

Свойства жидких бинарных систем с двумя летучими компонентами

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

Жидкие бинарные системы бывают двух видов:

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

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

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

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

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

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

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

Парциальное и общее давление связано с молярными долями компонентов А и В в паровой фазе ($N_{\text{А}}^{\text{п}}$ и $N_{\text{В}}^{\text{п}}$) следующими соотношениями:

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

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

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

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

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

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

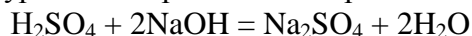
Второй закон Д.П. Коновалова : В точках экстремума, т.е. максимума или минимума давлений пара (минимуму или максимуму температуры кипения) жидкой бинарной системы состав жидкости и пара совпадают. Точки экстремума называются «азеотропными».

Примеры решения типовых задач

Пример 1. Определить содержание свободной серной кислоты в кислотной части заряда огнетушителя ОХП-10, если на титрование 20 см³ раствора, приготовленного путём растворения 1,6821 г кислотной части в 250 см³ воды, понадобилось 10 см³ раствора гидроксида натрия, титр которого равен 0,00605 г/см³. Общая масса кислотной части заряда 350 г

Р е ш е н и е.

1. Определяем массу серной кислоты, на титрование которой израсходовано 10 см³ раствора NaOH по уравнению реакции нейтрализации:



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

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

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

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

2. Определяем содержание свободной серной кислоты в 250 см³ раствора:

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

3. Определяем содержание свободной серной кислоты в %:

$$1,6821 \text{ г кислот. части} - 100 \%$$

$$0,926 \text{ г кислот. части} - X$$

$$X = 55,05 \%$$

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

$$350 \text{ г кислот. части заряда} - 100 \%$$

$$X - 55,05 \%$$

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

Пример 2. Какой объем раствора азотной кислоты с массовой долей HNO₃ 30 % ($\rho = 1180$ кг/м³) требуется для приготовления 20 л 0,5 М раствора этой кислоты?

Р е ш е н и е. Сначала определяем массу азотной кислоты в 20 л 0,5 М раствора:

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

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

где C_{HNO_3} – молярная концентрация HNO_3 .

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

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

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

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

Р е ш е н и е. Давление пара над раствором нелетучего вещества в растворителе всегда ниже давления пара над чистым растворителем при той же температуре.

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

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

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

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

Количество растворенного вещества и растворителя:

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

$$p = p^0 - p^0 [n / (n + n_0)] = 2,5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4 [0,1 / (0,1 + 2,5)] =$$

$$= 2,5 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^4 \cdot 0,0385 = 2,5 \cdot 10^4 - 0,096 \cdot 10^4 = 2,4 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

Пример 4. Определить температуру кипения и замерзания раствора, содержащего 1 г нитробензола $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ в 10 г бензола. Эбуллиоскопическая и криоскопическая константы бензола соответственно равны 2,57 и 5,1 °С. Температура кипения чистого бензола 80,2 °С, температура замерзания 5,4 °С.

Р е ш е н и е. По закону Рауля следует, что

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

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

Повышение температуры кипения раствора нитробензола в бензоле:

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

Температура кипения раствора:

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

Понижение температуры замерзания раствора нитробензола в бензоле:

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

Температура замерзания раствора:

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

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

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

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

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

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

Определяем молярные массы эквивалентов солей, обуславливающих жесткость воды:

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

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

2) CaCl_2

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

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

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

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

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

$$Ж_{\text{общ}} = [16,20 / (81,05 \cdot 0,25)] + [2,92 / (73,17 \cdot 0,25)] + [11,10 / 55,49 \cdot 0,28] + [3,50 / (47,60 \cdot 0,25)] = 0,8 + 0,16 + 0,8 + 0,8 = 2,56 \text{ ммоль/л}$$

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

Пример 6. Вычислить давление насыщенного пара диэтилового эфира при 286К, если температура кипения его при давлении 101325Па равна 307,5К. Молярная энтальпия испарения 30710 Дж/моль.

Р е ш е н и е. Давление насыщенного пара жидкости может быть вычислено по формуле Клаузиуса-Клапейрона:

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

где p_1, p_2 – давление насыщенного пара (Па) соответственно при температуре T_1 и T_2 , $\Delta H_{\text{исп}}$ – молярная энтальпия испарения, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К), $T_2 = T_{\text{кип}}$ и $p_2 = p_{\text{атм}}$.

Данные подставляем в формулу Клаузиуса-Клапейрона:

$$\lg(p_2/p_1) = [30710 / (2,3 \cdot 8,31)] \cdot [(307,5 - 286) / (307,5 \cdot 286)] = 0,393;$$

$$\lg(p_2/p_1) = 0,393; p_2/p_1 = 2,47; p_1 = 101325 / 2,47 = 41022 \text{ Па}$$

Пример 7. Смесь этилового спирта с диэтиловым эфиром, используемая для приготовления бездымного пороха, содержит 44% (масс.) спирта и 56% (масс.) эфира. Вычислить концентрацию насыщенного пара каждого компонента над этим раствором при температуре 293К.

Р е ш е н и е. Определяем молярную долю каждого компонента в жидкой фазе:

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

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

Принимаем N_1 – этиловый спирт, N_2 – диэтиловый эфир. Тогда $M_1 = 46$ и $M_2 = 74$

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

Определяем давление насыщенного пара чистых компонентов p_1^0 и p_2^0 при температуре 293К (20°C) по формуле Антуана (эмпирические константы находим по приложению 4).

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

$$\lg p_1^0 = 7,81158 - [1918,508 / (252,125 + 20)] = 0,76148$$

$$p_1^0 = 5,774 \text{ кПа} = 5774 \text{ Па}$$

$$\lg p_2^0 = 6,1227 - [1098,945 / (232,372 + 20)] = 1,7683$$

$$p_2^0 = 58,645 \text{ кПа} = 58645 \text{ Па}$$

Вычисляем парциальное давление насыщенного пара каждого компонента над раствором по закону Рауля.

$$p_1 = p_1^0 N_1; p_2 = p_2^0 N_2$$

$$p_{1(\text{спирт})} = 5774 \text{ Па} \cdot 0,56 = 3233,44 \text{ Па};$$

$$p_{2(\text{эфир})} = 58645 \text{ Па} \cdot 0,44 = 25803,80 \text{ Па}$$

Находим концентрацию пара каждого компонента:

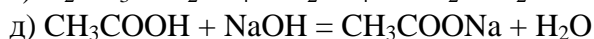
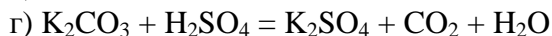
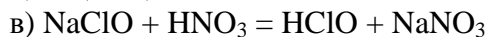
$$V\% = (p_{\text{парц.}} \cdot 100) / p_{\text{общ.}}$$

$$V\%_{\text{спирт}} = (3233,44 \cdot 100) / 101325 = 3,19 \%$$

$$V\%_{\text{эфир}} = (25803 \cdot 100) / 101325 = 25,47 \%$$

Пример 8. Написать ионно-молекулярные уравнения реакций взаимодействия между водными растворами следующих веществ: а) HCl и NaOH; б) Pb(NO₃)₂ и Na₂S; в) NaClO и HNO₃; г) K₂CO₃ и H₂SO₄; д) CH₃COOH и NaOH.

Р е ш е н и е. Запишем уравнения взаимодействия указанных веществ в молекулярном виде:



Отметим, что взаимодействие этих веществ возможно, т.к. в результате происходит связывание ионов с образованием слабых электролитов (H₂O, HClO), осадка (PbS) и газа (CO₂).

В реакции "а" два слабых электролита, но так как реакции идут в сторону большего связывания ионов и вода более слабый электролит, чем уксусная кислота, то равновесие реакции смещено в сторону образования воды. Исключив одинаковые ионы из обеих частей равенства: а) Na⁺ и Cl⁻; б) Na⁺ и NO₃⁻; в) Na⁺ и NO₃⁻; г) K⁺ и SO₄²⁻; д) Na⁺, получим ионно-молекулярные уравнения соответствующих реакций:

- а) $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$
 б) $\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-} = \text{PbS}$
 в) $\text{ClO}^- + \text{H}^+ = \text{HClO}$
 г) $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 д) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

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

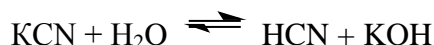
Р е ш е н и е:

а) Цианид калия KCN - соль слабой одноосновной кислоты HCN и сильного основания. При растворении в воде молекулы KCN полностью диссоциируют на катионы K^+ и анионы CN^- . Катионы калия K^+ не могут связывать ионы OH^- воды, так как KOH – сильный электролит. Анионы же CN^- связывают ионы H^+ воды, образуя молекулы слабого электролита HCN.

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



или в молекулярной форме



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

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

Ионно-молекулярное уравнение гидролиза:



или в молекулярной форме

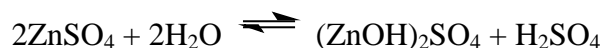


В растворе появляется избыток ионов OH^- , поэтому раствор Na_2CO_3 имеет щелочную среду ($\text{pH} > 7$).

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



или в молекулярной форме



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

Контрольное задание

124. Сколько граммов сульфата алюминия содержится в $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ раствора, приготовленного для образования химической пены, если на взаимодействие с сульфатом алюминия, содержащимся в $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ этого раствора, было израсходовано $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ 0,15 н раствора гидрокарбоната натрия?

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

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

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

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

129. Раствор (0,027 кг неэлектролита в 0,108 кг воды) при 348 К имеет давление $36009,7 \text{ Па}$. Вычислить молекулярную массу неэлектролита, если давление насыщенного пара воды при данной температуре 38548 Па .

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

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

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

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

134. Давление пара этилового спирта при 336 К равно 53328 Па . Вычислить давление пара этилового спирта при растворении 0,064 кг метилового спирта в 0,8 кг этилового спирта.

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

нитрата бария и сульфата калия;

гидрокарбоната натрия и гидроксида натрия;

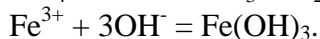
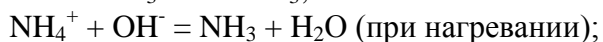
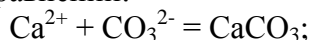
хлорида железа (III) и сульфида аммония.

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

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

Ответ мотивируйте, составив уравнения реакций.

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



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

йодида бария и сульфата натрия;

нитрата бария и сульфата железа (III);

дигидроксида меди и азотной кислоты.

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

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

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

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

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

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

144. n-Пропанол хранится в резервуаре при температуре 283 К. Вычислить парциальное давление насыщенных паров n-пропанола и их объемную концентрацию.

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

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

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

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

149. Раствор, состоящий из бензола и толуола, по свойствам близок к идеальным. Вычислить объемную концентрацию паров над раствором при температуре 303 К. Состав раствора: толуола 60 %(масс.), бензола 40 %(масс.).

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

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

152. Найдите временную жесткость воды, если титрование 0,1 л образца воды, содержащего гидрокарбонат натрия, израсходовано $7,2 \cdot 10^{-3}$ л 0,14 н НСl.

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

154. Растворимость CaSO_4 при 20 °С равна 0,202 г / 100 г раствора. Плотность насыщенного раствора CaSO_4 1000 кг/м³. Вычислите жесткость этого раствора.

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

Какую массу $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Na_2CO_3 надо взять, чтобы устранить жесткость 5 л воды?

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

157. Вычислить:

а) массовую долю растворенного вещества;

б) молярную долю растворенного вещества;

в) молярную концентрацию эквивалента (нормальную);

г) молярную концентрацию раствора H_3PO_4 , полученного при растворении 18 г кислоты в 0,282 л воды, если его плотность 1031 кг/м³.

Чему равен титр этого раствора?

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

159. Вычислить молярную концентрацию эквивалента (нормальную), молярную и молярную концентрацию растворов, в которых массовая доля CuSO_4 равна 10 %. Плотность раствора 1107 кг/м³.

160. В какой массе эфира надо растворить 3,04 г анилина $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, чтобы получить раствор, молярность которого равна 0,3 моль/кг?

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

162. Рассчитать молярные доли глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и воды в растворе с массовой долей глюкозы 36 %.

163. Найти давление насыщенного пара бензола при температуре 313 К, если температура кипения его при давлении 101325 Па равна 351 К, а теплота испарения $398,8 \cdot 10^3$ Дж/кг.

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

Таблица

Давление насыщенных паров (Па) чистых компонентов

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

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

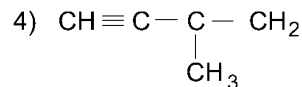
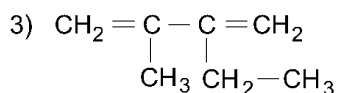
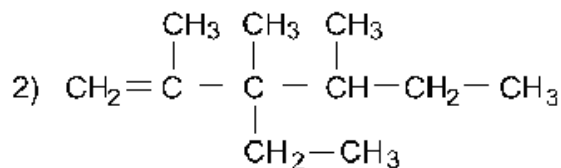
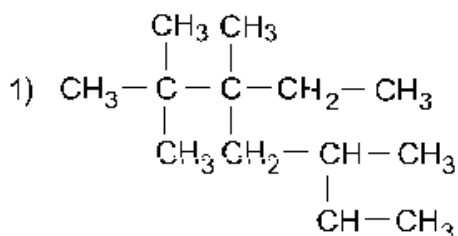
165. Вычислить общую объемную концентрацию насыщенных паров и каждого компонента над раствором, состоящим (по весу) из 30 % метилэтилкетона, 60 % метилпропилкетона и 10 % ацетона. Раствор считать идеальным. Температура раствора 293 К. Давление насыщенных паров чистых компонентов соответственно равно: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

Свойства органических соединений. Полимеры

Примеры решения типовых задач

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

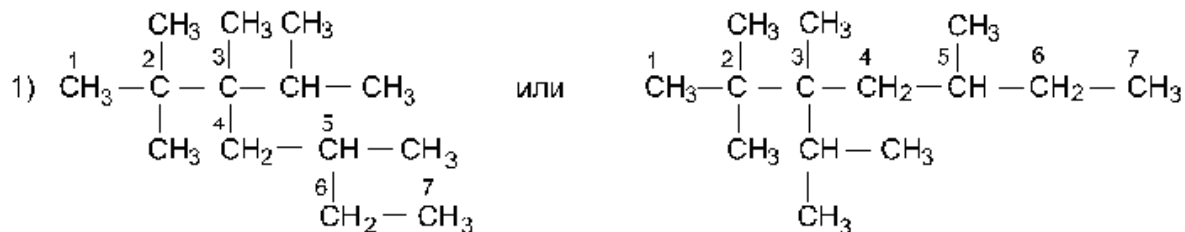
Пример 1. Дать названия по номенклатуре ИЮПАК следующих соединений:



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

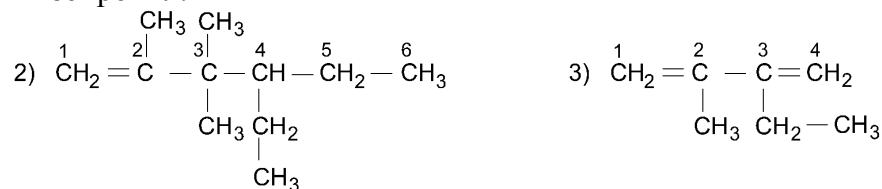
В непредельных углеводородах главной считается цепь с наибольшим числом кратных связей (она может быть и не самой длинной). Нумеруют ее вне зависимости

от положения боковых цепей так, чтобы кратные связи получили наименьшие номера. Причем, двойная связь считается старше тройной и она определяет порядок нумерации. Приведем примеры названий соединений:



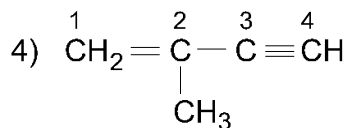
(в упрощенном и преобразованном виде)

2,2,3,5-тетраметил-3-изопропилгептан; радикал $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^\bullet$ – пропил; $\text{CH}_3-\text{CH}^\bullet-\text{CH}_3$ – изопропил.



2,3,4-триметил-3-этил-1-гексен

2,-метил-3-этил-1,4-бутадиен



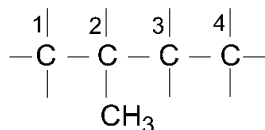
2-метил-1-бутен-3-ин

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

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

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

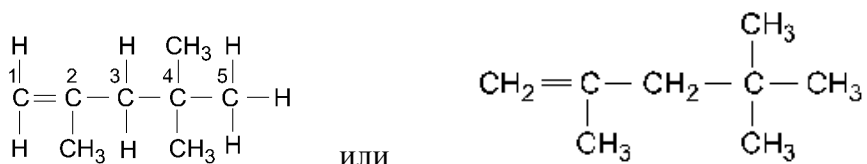
Размещаем затем боковую цепь (2-метил).



Насыщаем атомы углерода углеродного скелета до четырехвалентного состояния:



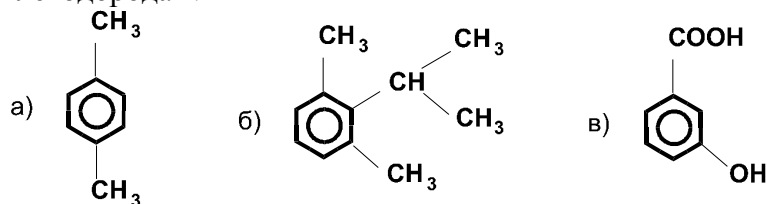
2,4,4-триметил-1-пентен



3) 1-бутен-3-ин



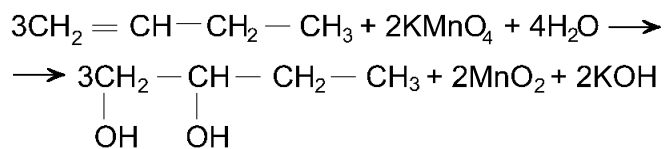
Пример 3. Дать названия по номенклатуре ИЮПАК следующим ароматическим углеводородам:



Решение. Названия по номенклатуре ИЮПАК:
 соединение "а" – пара-диметилбензол (п-диметилбензол) или 1,4-диметилбензол;
 соединение "б" – 1,3-диметил-2-изопропилбензол;
 соединение "в" – 3-гидроксibenзолкарбоновая кислота.

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

Решение. Составляем уравнение реакции окисления :



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

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

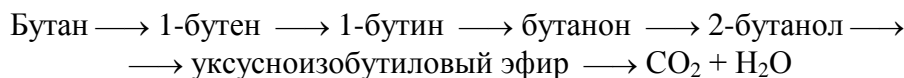
В соответствии со стехиометрическим уравнением реакции окисления бутилена:

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

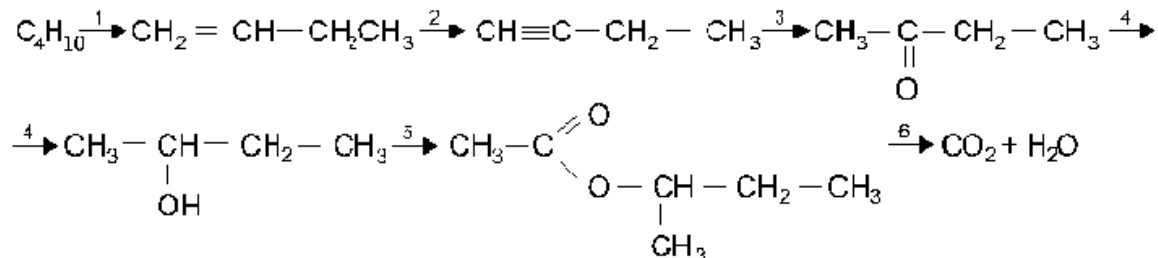
$$7 \text{ г бутилена} \text{ — } X \text{ г KMnO}_4$$

$$X = (7 \cdot 2 \cdot 158) / (3 \cdot 56) = 13,16 \text{ г}$$

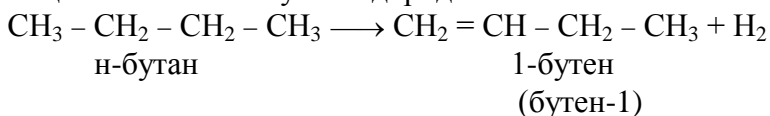
Пример 5. Осуществить превращения, составив уравнения соответствующих реакций:



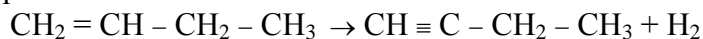
Р е ш е н и е. Записываем вместо названий соответствующие им химические формулы и осуществляем нумерацию химических реакций:



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

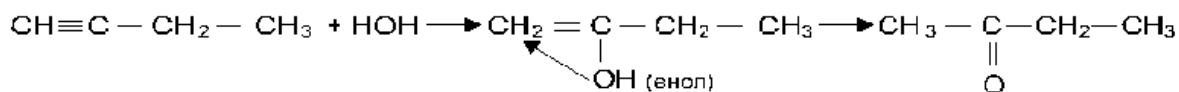


2. Для осуществления второй стадии превращений также следует использовать реакцию дегидрирования:

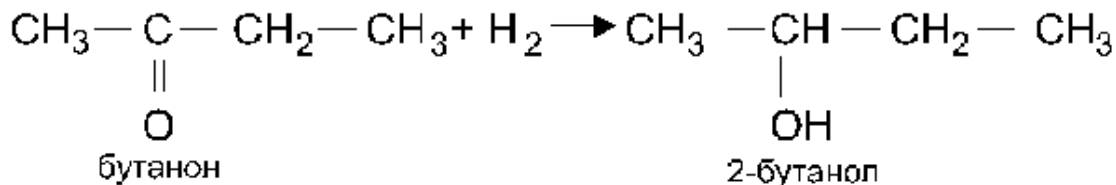


3. Третья стадия превращений реализуется с помощью реакции Кучерова (гидратация алкинов).

Первая стадия протекает по правилу Марковникова, образуется енольная форма, которая переходит в кетон:

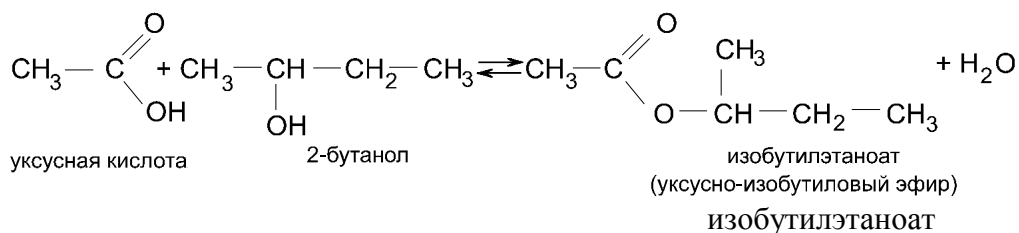


4. Для перехода кетона во вторичный спирт воспользуемся реакцией гидрирования кетона до спирта по схеме:



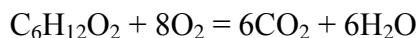
5. Для осуществления превращения воспользуемся реакцией этерификации (этер – эфир).

Получение сложного эфира



(уксусно-изобутиловый эфир)

6. Реакция горения уксусно-изобутилового эфира:



Контрольное задание

166. Напишите структурные формулы углеводородов:

2-метилбутана;

2-метил-3-этил-1,3-бутадиена;

2,4,4-триметил-1-пентена;

1-бутина.

167. Напишите структурные формулы углеводородов:

2,3-диметилпентана;

2,4-диметил-2,4-пентадиена;

2-этил-4-пропил-1-гептена;

3-гексена.

168. Напишите структурные формулы углеводородов:

2,2,4-триметилгексана;

1,3-бутадиена (дивинила);

2-метил-3-гексена;

2-пентина.

169. Напишите структурные формулы углеводородов:

2,5-диметилгексана;

2-метил-3-этил-1,4-пентадиена;

2,3-диметил-1-пентена;

4,4-диметил-1-гексина.

170. Напишите структурные формулы углеводородов:

2-метил-4-изопропилгептана;

2,3-диметил-1,3-бутадиена;

2,2,4-триметил-3-гексена;

2,5-диметил-3-гексена.

171. Напишите структурные формулы углеводородов:

3-этилгексана;

1,3-пентадиена;

2,2,5-триметил-3-гептена;

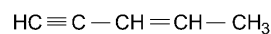
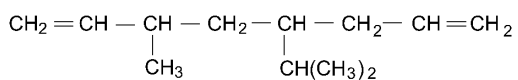
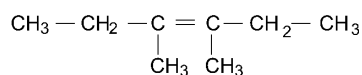
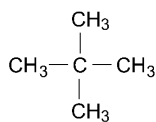
2,7-диметил-3-октина.

172. Напишите структурные формулы углеводородов:

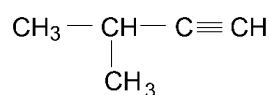
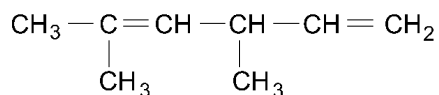
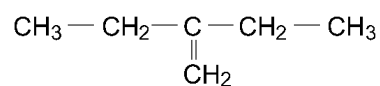
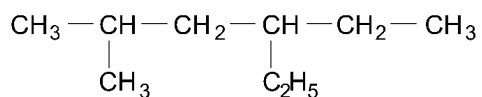
2,4-диметил-4-этил-1-гексена; 2,3-диметил-1,3-пентадиена;

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

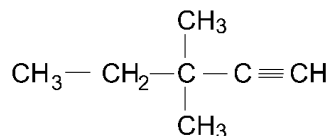
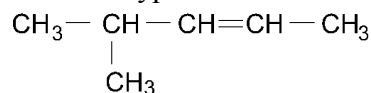
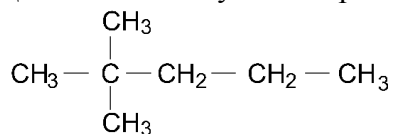
173. Дайте названия углеводородам по номенклатуре ИЮПАК:



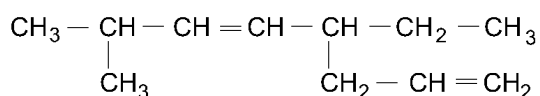
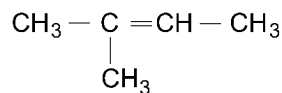
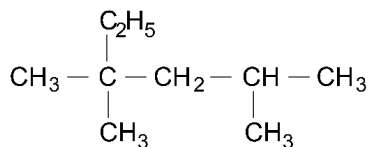
174. Дайте названия углеводородам по номенклатуре ИЮПАК:



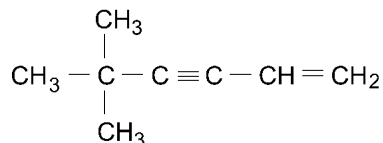
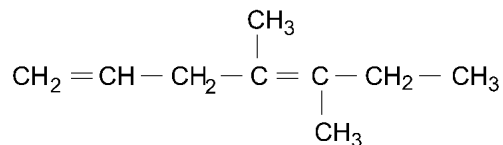
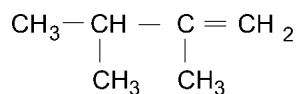
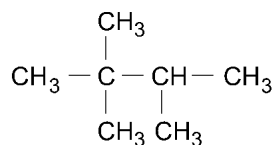
175. Дайте названия углеводородам по номенклатуре ИЮПАК:



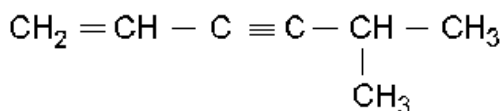
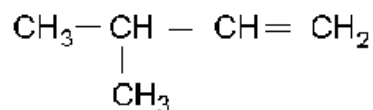
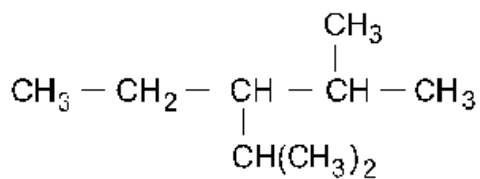
176. Дайте названия углеводородам по номенклатуре ИЮПАК:



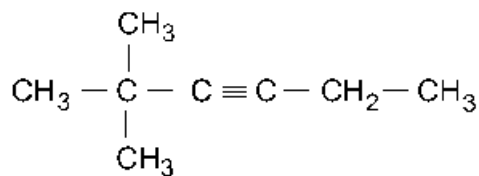
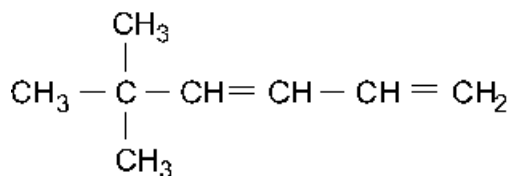
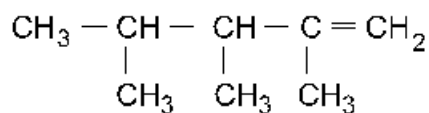
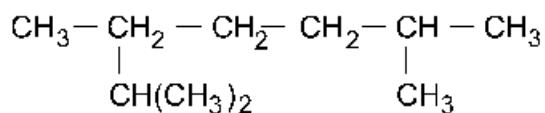
177. Дайте названия углеводородам по номенклатуре ИЮПАК:



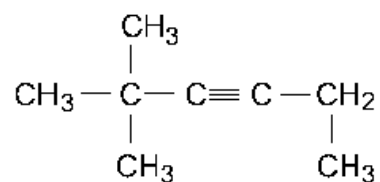
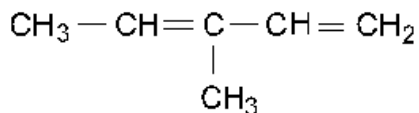
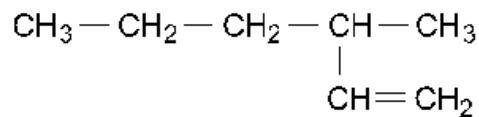
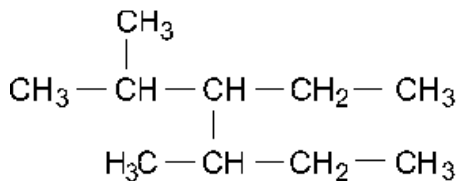
178. Дайте названия углеводородам по номенклатуре ИЮПАК:



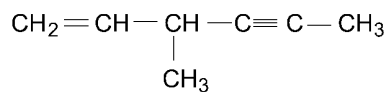
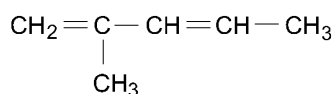
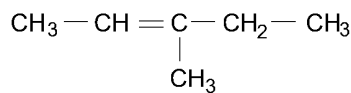
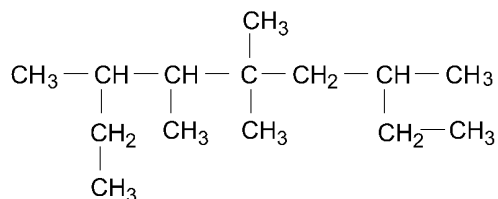
179. Дайте названия углеводородам по номенклатуре ИЮПАК:



180. Дайте названия углеводородам по номенклатуре ИЮПАК:

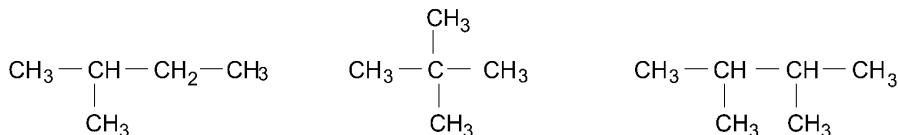


181. Дайте названия углеводородам по номенклатуре ИЮПАК:



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

182. Каковы химические свойства углеводородов следующего строения:



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

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

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

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

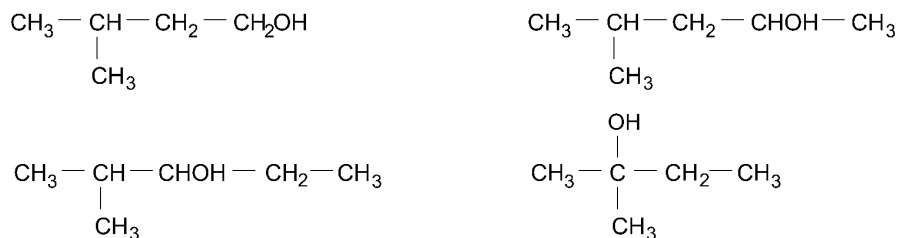
186. Какова структурная формула углеводорода C_5H_{12} , если при его нитровании (в условиях реакции Коновалова) образуется преимущественно третичное мононитросоединение. Назовите исходный углеводород по номенклатуре ИЮПАК. Дайте краткую характеристику его пожарной опасности.

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

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

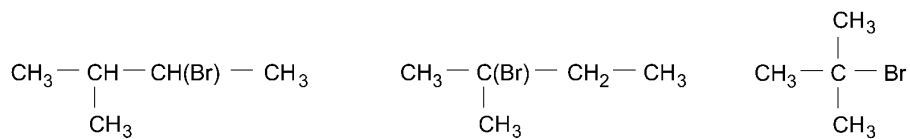
189. Напишите структурные формулы алкенов состава C_6H_{12} , содержащие третичные углеродные атомы. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

190. Получите соответствующие алкены дегидратацией следующих спиртов:

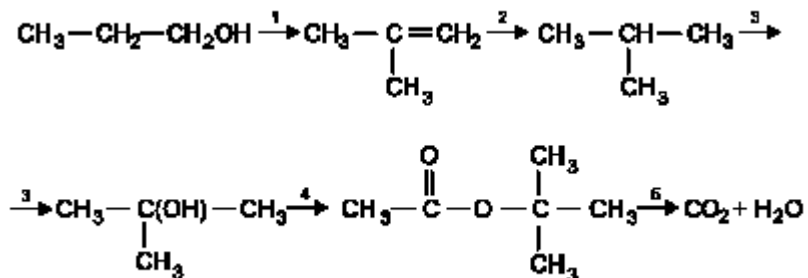


191. Рассчитайте по уравнению реакции, сколько граммов KMnO_4 потребуется для окисления 5,6 л этилена (н.у.) до 1,2-этандиола.

192. Каково должно быть химическое строение алкенов, чтобы при взаимодействии с бромистым водородом получились следующие галогеналкилы:



193. С помощью каких реактивов можно осуществить следующие превращения:



Составьте уравнения соответствующих реакций.

194. Напишите уравнения реакций промышленного получения полихлорвинила, имея в виду в качестве исходного продукта этилен, а в качестве промежуточного продукта - дихлорэтан.

195. Как в промышленности получают этилен, каково его техническое использование? Напишите уравнения реакций возможного превращения этилена в синтетический каучук по следующей схеме:

этилен \longrightarrow этиловый спирт \longrightarrow дивинил \longrightarrow синтетический каучук.

196. Каковы физические свойства ацетиленов. Напишите реакцию горения ацетиленов в кислороде. Вычислите тепловой эффект этой реакции.

197. На примере 1-бутена и 1-бутина напишите уравнения реакций, которые являются общими для алкинов и алкенов, а также уравнения реакций, с помощью которых можно отличить алкины от алкенов.

198. Напишите уравнения реакций взаимодействия:

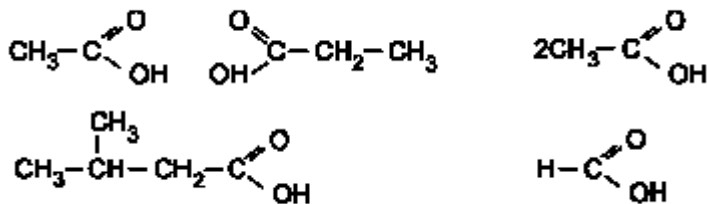
2-бром-3-метил-1-бутена с бромистым водородом;

2-хлорбутана со спиртовым раствором щелочи;

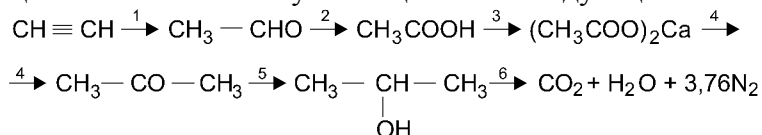
1-пентина с аммиачным раствором оксида серебра.

Назовите полученные соединения по номенклатуре ИЮПАК.

199. Окисление ацетиленовых углеводородов сопровождается распадом молекулы по месту тройной связи и образованием карбоновых кислот. Составьте соответствующие схемы превращений, если в результате окисления водным раствором марганцевокислого калия образовались следующие кислоты:



200. Из ацетиленда можно получить ацетон по следующей схеме:



Напишите полные уравнения химических реакций, с помощью которых можно осуществить эти превращения.

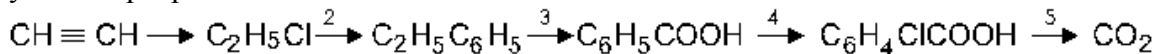
201. Изложите современные представления о строении бензола (изобразите схематически и поясните). Совокупность каких свойств бензола и его производных называют ароматическими? Чем объясняется устойчивость бензола к окислению?

202. Какова общая формула углеводородов гомологического ряда бензола? Напишите возможные структурные формулы гомологов бензола состава: C_8H_{10} ; C_9H_{12} ; $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$. Дайте названия этим соединениям по номенклатуре ИЮПАК.

203. Какие углеводороды получают (по реакции Фриделя-Крафтса) при взаимодействии следующих веществ:

- бензола с бромистым этилом; – толуола с бромистым
- триметилбензола с йодистым метилом; – этилом;
- бензола с этиленом; – толуола с пропиленом.

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



Составьте уравнения соответствующих реакций.

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

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

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

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

209. Напишите структурные формулы первичных, вторичных и третичных спиртов, имеющих молекулярную формулу $C_6H_{13}OH$. Назовите их по номенклатуре ИЮПАК. Какие из этих спиртов наиболее трудно окисляются и почему? Составьте уравнение реакции окисления.

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

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

212. Осуществите превращения:

пропан \longrightarrow пропин \longrightarrow 2,2-дихлорпропан \longrightarrow пропанон \longrightarrow
 \longrightarrow 2-пропанол \longrightarrow диизопропиловый эфир \longrightarrow вода + углекислый газ.

213. Осуществите превращения:

метан \longrightarrow ацетилен \longrightarrow этилен \longrightarrow 1,2-этанediол \longrightarrow динитроэтиленгликоль.

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

214. Осуществите превращения:

пропан \longrightarrow пропен \longrightarrow 2-пропанол \longrightarrow пропанон \longrightarrow
 \longrightarrow муравьиная кислота + уксусная кислота \longrightarrow
 \longrightarrow уксусно-этиловый эфир \longrightarrow $CO_2 + H_2O$.

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

Составьте уравнения соответствующих реакций.

216. Напишите структурную формулу вещества состава $C_5H_{12}O$, если известно, что оно реагирует с металлическим натрием, при окислении дает кетон состава $C_5H_{10}O$, при дегидратации образует 2-метил-2-бутен, при взаимодействии с перекисью натрия самовозгорается.

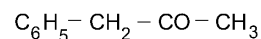
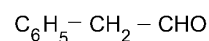
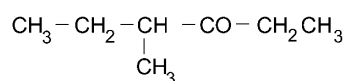
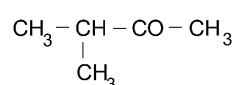
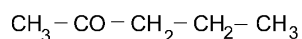
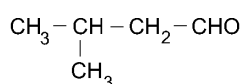
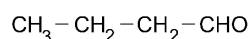
Составьте уравнения соответствующих реакций.

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

218. Осуществить цепь превращений:

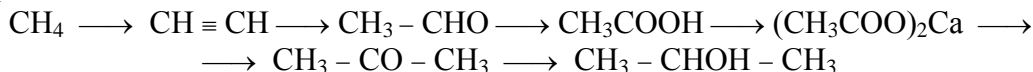
ацетилен \longrightarrow бензол \longrightarrow хлористый бензил \longrightarrow бензиловый спирт \longrightarrow
 \longrightarrow уксуснобензиловый эфир

219. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:



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

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



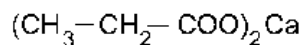
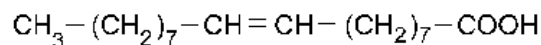
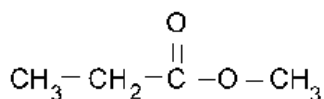
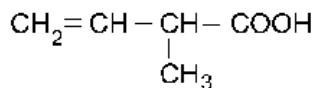
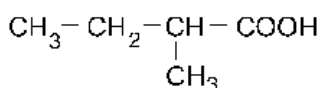
Напишите молекулярное и электронное уравнения самовозгорания 2-пропанола с Na_2O_2 .

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

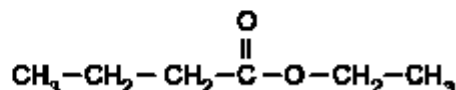
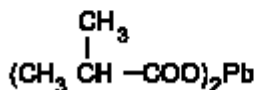
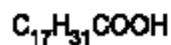
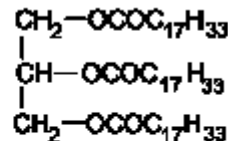
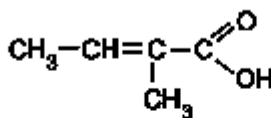
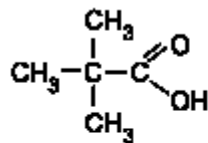
223. Из какого этиленового углеводорода реакцией оксосинтеза можно получить 2-метилбутаналь и 2,2-диметилпропаналь? Напишите молекулярное и электронное уравнения взаимодействия 2-метилбутанала с хромовым ангидридом (процесс самовозгорания).

224. Метилэтилкетон широко применяется как растворитель. Приведите показатели пожарной опасности метилэтилкетона. Напишите молекулярное и электронное уравнения взаимодействия метилэтилкетона с хромовым ангидридом (процесс самовозгорания). Напишите уравнение реакции получения метилэтилкетона.

225. Назовите следующие соединения по номенклатуре ИЮПАК:



226. Назовите следующие соединения по номенклатуре ИЮПАК:



Рассчитайте йодное число триглицерида олеиновой кислоты.

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

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

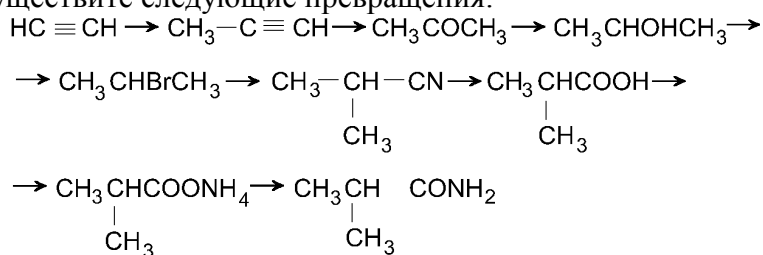
229. Каковы методы получения бензойной кислоты. Напишите уравнение реакции взаимодействия кислоты с перекисью натрия (процесс самовозгорания).

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

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

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

233. Осуществите следующие превращения:



Назовите исходные вещества и типы реакции.

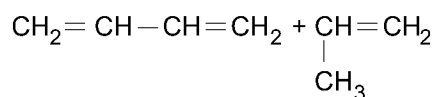
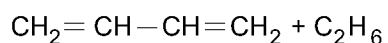
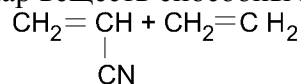
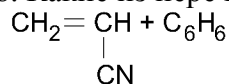
234. Составьте молекулярное и электронное уравнения реакции окисления толуола раствором бихромата калия в кислой среде. Напишите уравнения реакций взаимодействия полученного продукта со следующими веществами: гидроксидом натрия, треххлористым фосфором, хлором, этиловым спиртом.

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

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

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

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

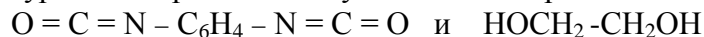


Для выбранных пар составьте схему реакций и назовите полученные продукты.

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

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

241. Напишите уравнение реакции получения полимера из мономеров:



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

243. Рассчитать количество воздуха, необходимого для сгорания 20 кг полимера, полученного из мономеров $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH}_2$ и $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$. Определите состав и объем продуктов сгорания данного полимера. Назовите исходные вещества и конечный продукт реакции получения полимера.

244. Рассчитать количество воздуха, необходимого для сгорания 40 кг полимера, полученного из мономеров $\text{HOOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ и $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$. Определите состав и объем продуктов сгорания данного полимера. Назовите исходные мономеров и конечный продукт реакции поликонденсации.

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

246. Рассчитать количество воздуха, необходимого для сгорания 80 кг полимера, полученного из мономера $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$. Назовите исходные вещества и конечные продукты реакции получения полимера. Определите объем продуктов сгорания.

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

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

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

250. При термическом разложении полиметилметакрилата (органическое стекло) образуется в основном мономер метилметакрилат. Составьте схему реакции деполимеризации и вычислите массу метилметакрилата, которая может получиться при разложении 10 кг органического стекла.

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

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

253. В эластичном пенополиуретане содержится 7 % (масс.) азота. Сколько цианистого водорода образуется при разложении 10 кг пенополиуретана, если из все-го имеющегося азота 1 % превращается в цианистый водород?

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

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

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

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

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

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

260. Сколько тринитротолуола (тола или тротила) взорвалось, если в результате взрыва образовалось 40 кг CO_2 ? Продукты реакции – CO_2 , H_2O , N_2 .

261. Рассчитайте стандартную энтальпию образования тринитротолуола, если в результате разложения 1 моля его на простые вещества выделилось 958,4 кДж тепла.

262. Напишите уравнение реакции получения тринитроглицерина и рассчитайте, сколько литров диоксида углерода выделилось при взрыве 1,5 кг тринитроглицерина? Продукты реакции – CO_2 , H_2O , N_2 .

263. При действии нитрующей смеси ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$) на диметиланилин получается бризантное вещество повышенной мощности – тетрил (тетранитрометиланилин). Напишите уравнение реакции получения тетрила.

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

265. Удушающее отравляющее вещество фосген получают по следующей обратимой реакции



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

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

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

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

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

ХИМИЯ ОГNETУШАЩИХ ВЕЩЕСТВ

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

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

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

Вода и водные растворы смачивателей

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

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

Основным механизмом действия воды при тушении пламени на пожаре является *охлаждение*. В зависимости от степени дисперсности капля воды и типа пожара охлаждаться может либо преимущественно зона горения, либо горящий материал, либо и то и другое вместе.

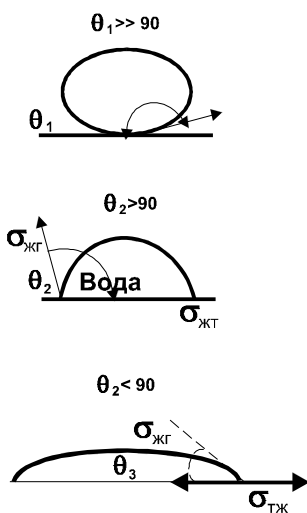
Не менее важным фактором является *разбавление* горючей газовой смеси водяными парами, что ведет к ее *флегматизации* и прекращению горения. Кроме этого, распыленные капли воды поглощают лучистое тепло, абсорбируют горючий компонент и приводят к коагуляции дымовых частиц.

Эффект тушения пламени капиллярно-пористых, гидрофобных материалов, таких как торф, хлопок и тканые материалы достигается при добавлении к воде поверхностно-активных веществ – смачивателей. *Вода с добавками смачивателей* становится более эффективной при тушении гидрофобных горючих материалов, таких как торф, уголь, резина, хлопок, ткани и др.

Закономерности смачивания горючих материалов водой и водными растворами смачивателей

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

Рис. 1. Иллюстрация картины смачивания водой поверхности различной природы. Величина краевого угла смачивания определяется природой поверхности и составом водного раствора.



Вода без добавок не смачивает поверхности "гидрофобных" материалов, таких как резина, хлопок, торф, уголь и др., но хорошо смачивает хлопчатобумажную ткань, бумагу, дерево.

При введении в водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) они концентрируются на границе раздела "вода – твердое тело", при этом природа поверхностного слоя воды становится гидрофобной, поскольку молекулы ПАВ выстраиваются на поверхности частокотлом, образуя плотный мономолекулярный слой, в котором молекулы ориентированы гидрофобными конусами к твердой поверхности. В результате такая жидкость хорошо смочит "родственную" и ей теперь твердую поверхность. Схема такого частокотла представлена на рисунке (рис. 2).

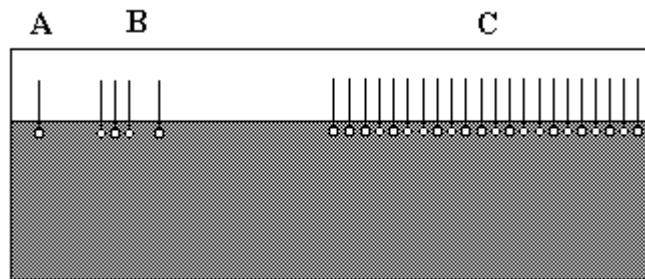


Рисунок 2. Образование частокола молекул ПАВ на поверхности воды.

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

$$f_{\sigma} = \sigma_{\text{ТГ}} - (\sigma_{\text{ТЖ}} + \sigma_{\text{ЖГ}}),$$

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

Смачивание пористых материалов

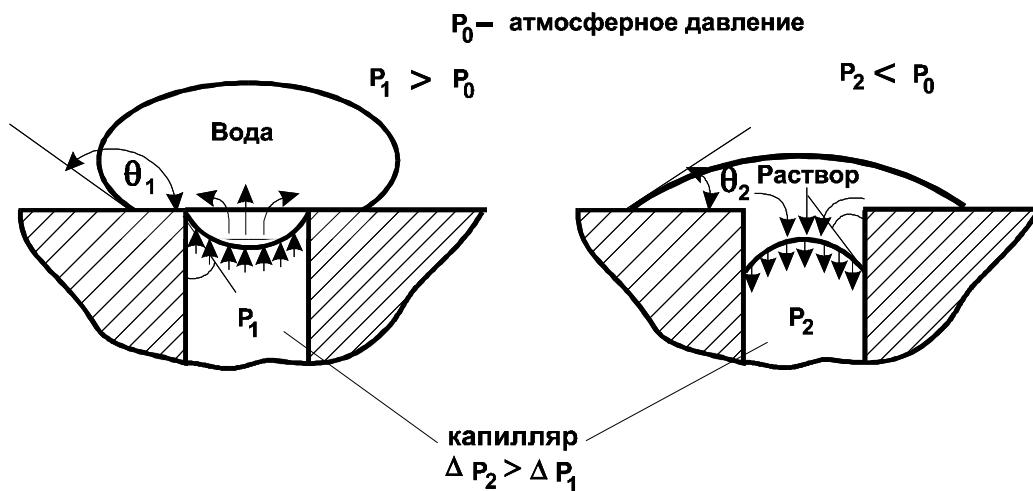


Рис. 3. Схема процесса смачивания пористых материалов.

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

Движущая сила смачивания – капиллярное давление. Жидкость под действием атмосферного давления будет впитываться в поры твердого материала, причем усилие

будет тем выше, чем меньше размер пор, как это показано на рис 3.

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

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

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

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

Закономерности растекания капель воды по поверхности углеводородов

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

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

где: $\sigma_{ГЖ}$ – поверхностное натяжение горючей жидкости; $\sigma_В$ – поверхностное натяжение воды или водного раствора; $\sigma_{В-ГЖ}$ – межфазное натяжение на границе раздела водный раствор/горючая жидкость.

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

Получить столь низкие значения поверхностного натяжения можно только с помощью фторсодержащих поверхностно-активных веществ. Особая структура этих молекул позволяет настолько ослабить взаимодействие молекул воды в поверхностном слое, что его величина снижается с 72 до 15...18 мН/м. Следует отметить, что поверхностное натяжение водных растворов обычных пенообразователей составляет 32...36 мН/м.

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

Процесс самопроизвольного концентрирования молекул ПАВ на поверхности

называется адсорбцией, при этом, молекулы на границе раздела образуют адсорбционный слой.

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

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

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

анионные – придают поверхности отрицательный заряд;

катионные – заряжают поверхность положительно;

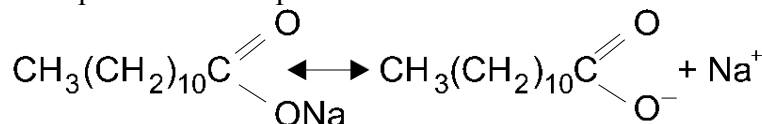
неионогенные – практически не влияют на заряд поверхности;

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

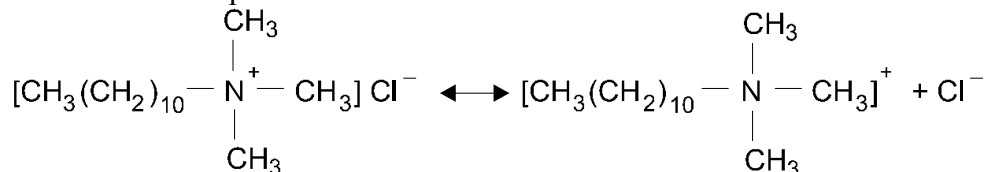
Такое поведение ПАВ зависит от их химического строения и характера диссоциации молекул. Так, анионные ПАВ диссоциируют с образованием поверхностно-активного аниона, а катионные образуют поверхностно-активный катион.

Примеры.

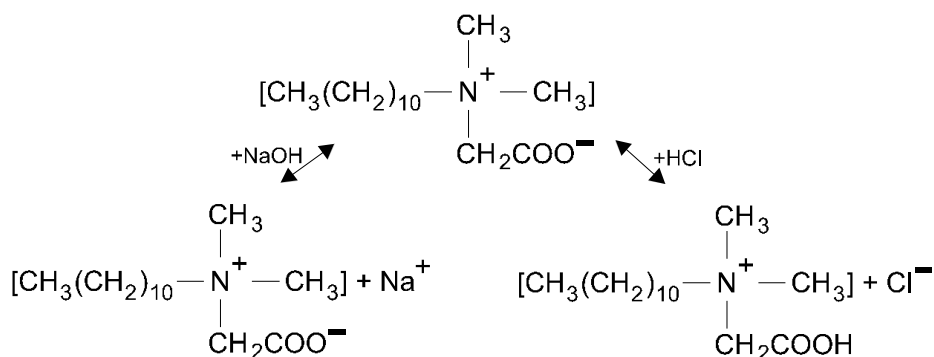
Анионные ПАВ: натриевая соль карбоновой кислоты



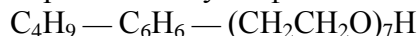
Катионное ПАВ: четвертичная аммонийная соль



Амфолитное ПАВ: карбоксибетаин



Неоногенное ПАВ: оксиэтилированный бутилфенол



Величина адсорбции молекул ПАВ на границе "раствор-воздух" устанавливается экспериментально на основании анализа изменения величины поверхностного натяжения водного раствора. Расчет проводят по формуле Гиббса:

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

где Γ_M – адсорбция, кмоль·м²; C – концентрация ПАВ; σ – поверхностное натяжение раствора, Н·м⁻¹; R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,31 \cdot 10^3$ Дж·кмоль⁻¹·К⁻¹); T – абсолютная температура, К.

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

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

Используя значения Γ_M и плотность ПАВ, можно определить структурные параметры адсорбционного слоя, схема которого показана на рис. 2.

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

$$S = 1/(\Gamma_M \cdot N_A) \quad (3)$$

где N_A – число Авогадро, $6,06 \cdot 10^{26}$ молекул в одном киломоле; S – площадь молекулы, м².

При известной плотности и молекулярной массе ПАВ рассчитывается толщина адсорбционного слоя молекул δ :

$$\delta = \Gamma_M \cdot M / \rho \quad (4)$$

где ρ – плотность вещества, кг·м⁻³; M – молярная масса ПАВ, кг·кмоль⁻¹.

Из графика зависимости $\sigma = f(\ln C)$ определяют величину ККМ – C_K , которая соответствует точке, где наблюдается резкий излом кривой, после которого поверхностное натяжение мало изменяется. Одновременно фиксируется величина σ_K , соответствующая концентрации C_K .

Показатель поверхностной активности G определяют по формуле

$$G = (\sigma_0 - \sigma_K) / C_K \quad (5)$$

где σ_0 , σ_K – поверхностное натяжение воды и раствора при концентрации ПАВ, равной C_K , Н·м⁻¹; G – показатель поверхностной активности ПАВ, Н·м⁻¹·кмоль⁻¹.

$$D = (4S/\pi)^{1/2}$$

По результатам расчета можно представить габаритные размеры молекулы ПАВ в адсорбционном слое.

Противопожарные пены

Пена является основным средством тушения пожаров нефтепродуктов и полярных горючих жидкостей. Огнетушащая эффективность пены определяется природой пенообразователя и кратностью пены.

Пена – это структурированная дисперсная система, состоящая из деформированных пузырьков воздуха и жидкости, содержащейся в пленках и каналах. Структура пены определяется средней дисперсностью пенных пузырьков, толщиной пенных пленок и приведенным диаметром пенных каналов.

Отношение объема пены V_1 к объему жидкости в пене V_0 называется кратностью K .

$$K = V_1 / V_0$$

Пена является неустойчивой дисперсной системой. С момента образования в пене начинается процесс диффузионного переноса воздуха из маленьких пузырьков в большие. В результате число пузырьков со временем уменьшается, а их средний размер увеличивается.

Классификация пены

По величине кратности, пены разделяют на четыре группы:

- пеноэмульсия, $K < 3$;
- низкократные пены, $3 < K < 20$;
- пены средней кратности, $20 < K < 200$;
- пены высокой кратности, $K > 200$.

Пены получают различными способами и устройствами:

- пеноэмульсии – соударением свободных струй раствора;
- низкократные пены – пеногенераторами, в которых эжектируемый воздух перемешивается с раствором пенообразователя;
- пена средней кратности образуется на металлических сетках эжекционных пеногенераторов;
- высокократная пена получается в результате принудительного наддува воздуха на сетки пеногенератора от вентилятора или за счет интенсивной эжекции воздуха распыленным раствором в пеногенераторах специальной конструкции.

Жидкость из пленок через систему каналов постепенно выделяется из пены. Этот процесс традиционно называют синерезисом (по аналогии с термином, принятым для обозначения потери воды в студнях).

Пенные каналы обладают высокой кривизной поверхности, что объясняет существование в них пониженного давления (по отношению к атмосферному).

Устойчивость пены к обезвоживанию определяет их изолирующее действие, которое выражается в снижении скорости поступления паров горючего через слой пены в зону горения. Чем больше пена теряет жидкости, тем тоньше становятся пленки пены, тем меньше они препятствуют испарению горючего.

Скорость синерезиса определяется средним диаметром пенных каналов, высотой слоя пены и подвижностью поверхности пенных каналов. Если стенки каналов жесткие, то течение жидкости будет определяться вязкостью раствора, а при подвижных стенках происходит совместное движение раствора и канала, что заметно снижает устойчивость пены.

Подвижность стенок каналов определяется природой поверхностно-активных веществ, содержащихся в пенообразователе.

Предельное напряжение сдвига (прочность) адсорбированного слоя молекул вторичных алкилсульфатов натрия (пенообразователь ПО-3АИ "ИВА") очень низко, поэтому в процессе обезвоживания пены поверхность каналов движется вместе с раствором.

Для повышения устойчивости пены в состав пенообразователя вводят дополнительно жирные спирты, например тетрадециловый спирт. Образуется композиция, которая обеспечивает высокую прочность и неподвижность адсорбционного слоя на поверхности пенных пленок и каналов, что резко снижает скорость истечения жидкости и замедляет процесс синерезиса пены.

Пенообразователи представляют собой концентрированные водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ), содержание которых обычно составляет 25 % масс.

Рабочие растворы, из которых непосредственно образуют пену в пеногенераторах, содержат 3...6 % об. пенообразователя, т.е. 1...2 % масс. поверхностно-активного вещества.

Минимальное содержание молекул ПАВ в пенообразующем рабочем растворе определяется необходимостью обеспечить на вновь сформированной поверхности пенных пленок плотный монослой адсорбированных молекул пенообразователя. Поскольку образование плотного монослоя адсорбированных молекул ПАВ происходит при достижении в растворе критической концентрации мицеллообразования (ККМ) – C_K (когда в объеме раствора начинают образовываться ассоциаты, называемые мицеллами), то общее содержание ПАВ в растворе должно складываться из вещества в растворе, соответствующего C_K , и массы ПАВ, адсорбированной поверхностью пенных пленок.

Если суммарную поверхность пены, полученной из единичного объема раствора, обозначить S , а величину предельной адсорбции данного вида ПАВ через Γ_M , то масса адсорбированных молекул ПАВ m составит:

$$m_{\Gamma} = \Gamma_M \cdot S \quad [\text{кмоль}] \quad (2)$$

Удельная поверхность пены обратно пропорциональна среднему размеру пузырька, поэтому чем выше дисперсность пены (т.е. чем меньше пенные пузырьки), тем больше суммарная поверхность пленок в пене и тем большей должна быть концентрация ПАВ, необходимая для стабилизации пены.

Если выразить суммарную поверхность пены, полученной из единичного объема раствора, через средний радиус пузырьков r , а от концентрации, выраженной в кмольях, перейти к массовым процентам, то получим формулу для определения концентрации раствора, необходимой для стабилизации пены заданной кратности и дисперсности. Эта же формула используется для определения максимальной кратности пены, которая может быть получена из раствора с заданной концентрацией ПАВ:

$$C = C_k + 3 \cdot 10^2 \cdot \Gamma_0 \cdot M \cdot K_M / \rho \cdot r \quad [\%, \text{ масс.}] \quad (3)$$

$$K_M = 10^{-2} \cdot r \cdot \rho (C - C_k) \cdot \rho / 3 \cdot \Gamma_0 \cdot M \quad (4)$$

где M – молекулярная масса, кмоль, ρ – плотность, кг/м³, r – средний радиус пузырьков пены, м, Γ_0 – максимальная адсорбция, кмоль/м².

Устойчивость пены к обезвоживанию (синерезису) характеризуется периодом времени, в течение которого из пены выделится 50 % об. жидкости.

При сопоставлении результатов синерезиса пены, полученных с использованием одного и того же ПАВ следует ожидать повышения устойчивости пены с ростом ее кратности и с уменьшением среднего радиуса пенных пузырьков, поскольку синхронно уменьшается сечение пенных каналов, через которые жидкость вытекает из пены.

При постоянной высоте пенного столба и неизменной площади, скорость обезвоживания пены определяется суммарной площадью сечения пенных каналов, через которые происходит отток водного раствора.

В простейшем случае, можно принять, что течение раствора в пенных каналах можно описать формулой Пуазейля, а их сечение пенных каналов – выразить через средний радиус пенного пузырька и кратность пены. для оценки периода времени, в течение которого содержание жидкости в пене уменьшится в два раза получена приближенная формула:

$$t_{0,5} = b \cdot K / r^2$$

где b – коэффициент, имеющий размерность м²·с.

Из экспериментальных измерений зависимости $t_{0,5}$ от K/r^2 можно определить коэффициент пропорциональности b , который в может использоваться для оценки устойчивости пены.

Для расчета максимальной кратности и устойчивости низкократных пены необходимо знать молекулярные характеристики: величину предельной адсорбции Γ_0 , концентрацию мицеллообразования C_k , которые прилагаются в виде справочного материала.

Механизм контактного разрушения пены углеводородами в процессе тушения пожара

В процессе тушения пожара пена непрерывно разрушается в результате теплового воздействия факела пламени и от контактного взаимодействия с горючей жидкостью.

При описании тушения пламени пеной наибольший интерес вызывает процесс проникновения горючего пара через слой пены, в результате, над различными участками пенного слоя возникают языки пламени. При этом языки пламени периодически перемещаются по поверхности, то исчезая, то появляясь вновь. Типичная картина изолирующего действия пены представлена на рис.1-3.

Огнетушащая эффективность пены зависит от характера ее взаимодействия с нефтепродуктом и определяется, в первую очередь, соотношением величин поверхностного натяжения, взаимным смачиванием и самопроизвольным растеканием на границе раздела фаз.

Способность пены предотвращать поступление горючего пара в зону горения характеризуется изолирующей эффективностью пены, которая зависит от типа пенообразователя, структуры пены и природы горючей жидкости. Чем меньше пара проходит через слой пены, тем выше ее изолирующая эффективность.

При объяснении изолирующего действия пены ряд исследователей связывали этот параметр с дисперсностью пены, полагая, что высокодисперсная пена имеет большую прочность структуры, что должно препятствовать «прорыву» пузыря с горючим паром от поверхности горючего через пенный слой.

На самом деле пузырь, заполненный паром горючей жидкости не способен самопроизвольно подняться через слой пены, в которой пузырьки заполнены воздухом, поскольку плотность пара горючей жидкости всегда выше плотности воздуха.

Например, при тушении пламени гептана, плотность его насыщенного пара, при температуре близкой к температуре кипения, в 2,5 раза превышает плотность воздуха.

Поэтому *прорыв пара через слой пены связан не с самопроизвольным всплыванием пузыря с паром, а с вытеснением пара из полости, которая образуется в результате разрушения пенных пленок, контактирующих с нефтепродуктом.*

Разрушение пенных пленок происходит в результате растекания по их поверхности углеводорода. Чем выше поверхностное натяжение водного раствора пенообразователя, тем больше скорость растекания нефтепродукта и тем больше вероятность «прорыва пара горючего через слой пены.

Огнетушащие порошковые составы

В состав огнетушащих порошков входят:

- негорючая основа – неорганические соли;
- гидрофобизатор;
- депрессант;
- активаторы.

Химический состав негорючей неорганической основы:

– неорганические соли (карбонат натрия Na_2CO_3 , гидрокарбонат натрия NaHCO_3 ; дигидрофосфат аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; гидрофосфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; аммофос $(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; хлориды щелочных металлов (NaCl – хлорид натрия, KCl – хлорид калия).

– гидрофобизаторы – добавки, придающие поверхности частиц основы гидрофобные (водоотталкивающие) свойства и предотвращающие поглощение влаги: аэросил (SiO_2), обработанный дихлордиметилсиланом $(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Si}$; стеараты металлов Ca , Mg , Al : $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Ca}$ – стеарат кальция; $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_2\text{Mg}$ – стеарат магния; $(\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO})_3\text{Al}$ – стеарат алюминия; триалкилфосфаты R_3PO_4 , где R – углеводородный радикал (например, трибутилфосфат $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}$). Гидрофобизаторы замедляют процесс слеживания порошков.

– депрессанты – добавки, улучшающие текучесть порошков и предотвращающие процесс образования сводов на пути движения порошков: нефелиновый концентрат $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; тальк $(3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$; слюда $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$;

графит (углерод).

Основной состав отечественных порошков представлен в таблице.

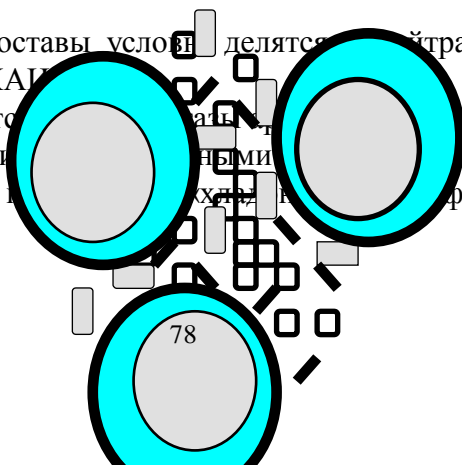
№ п/п	Марки	Класс пожара	Основной компонент	Тушащая концентрация, кг/м ²	Изготовитель
1	ПСБ-3	В, С, Е	Бикарбонат натрия NaHCO_3	1,5 ÷ 2,0	СПО "Химпром", г.Славянск, РФ
2	ПФ	А, В, С, Е	Диаммоний-фосфат $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	1,5 ÷ 2,0	СПО "Химпром", г.Славянск, РФ
3	П-1А	А, В, С, Е	Аммофос $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2,5 ÷ 3,5	Химзавод г. Константиновка, РФ
4	СИ-2	В, С, Е	Силикагель и хладон 114В2 SiO_2 и $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$	0,3	Заводы МХП и МРХП, РФ
5	ПС	Д	Карбонат натрия Na_2CO_3	До 20	СПО "Химпром", г.Славянск, РФ
6	ПХ	А,В,С, Д, Е	Хлорид калия KCl	0,9	РФ
7	ПГС	А,В,С, Д, Е	Минерал силик-вит NaCl 57÷78% KCl 20÷40%	1,5	РФ
8	КС	В, С, Е	Сульфат калия K_2SO_4	1,4 ÷ 2,0	РФ
9	ПМ	В, С, Е	NH_2CONH_2 и KHCO_3	0,4	РФ

Газовые огнетушащие составы

Газовые огнетушащие составы условно делятся на инертные (нейтральные (негорючие) - ИГ) и химически активные - ХАИ.

К нейтральным относятся азот, углекислый газ, гелий, аргон, криптоген, также азот и двуокись углерода. Применяются смеси инертных газов.

К химически активным, «химическим», «хладным», «реонами» относятся



органические соединения с низкой теплотой испарения в молекулах которых содержатся атомы галогенов, таких как бром или хлор.

Первым из группы «хладонов», практически примененным для тушения пожаров был четыреххлористый углерод, который использовался для заполнения ручных огнетушителей. Высокая токсичность этого вещества привела к отравлению людей, поэтому дальнейшее его использование было запрещено.

Не менее токсичными оказались и хладон 1001 – метилбромид и хлорбромметан – хладон 1011, которые также не нашли широкого применения.

В качестве хладонов с низкой токсичностью оказались соединения углерода с фтором и бромом в различных пропорциях.

Свойства хладонов

Хладон - это общее название галогензамещенных углеводородов, причем для их обозначения применяют численное обозначение, характеризующее число и последовательность атомов углерода, фтора, хлора, брома, называемое *хладоновым номером*, например CF_3Br обозначают числом 1301.

Огнетушащая способность хладона, как правило, тем выше, чем больше атомов брома, фтора и хлора в молекуле.

Наиболее широко применяется хладон 1301 – бромтрифторметан и бромхлордифторметан (хладон 1211), а также дибромтетрафторэтан (2402). Выше даны обозначения хладонов в соответствии с их торговым наименованием.

Для хладонов – средств тушения пожаров – принято *иное обозначение* этих веществ: цифрами последовательно указывают число атомов углерода минус 1, далее число атомов водорода плюс 1, далее число атомов фтора. Наличие в молекуле атомов брома отмечается дополнительно буквой "В" и далее их количество цифрой. О количестве атомов хлора следует догадываться из оставшихся свободных валентностей атомов углерода. Поэтому вышеперечисленные соединения могут быть представлены набором цифр: CH_3Br – 4В1; CHClBr – 2В1; CF_3Br – 13В1; CF_2Br_2 – 12В2; $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ – 114В2.

Наиболее известные в России, в 70-е годы, огнетушащие газовые составы базировались на использовании бромистого этила ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$), который относится к трудногорючим веществам, имеет температуру самовоспламенения 455 °С.

Огнетушащий газовый состав "7" состоит из 80 % бромистого метила и 20 % бромистого этилена.

Состав "3,5" состоит из 80 % бромистого метилена и 20 % диоксида углерода. Огнетушащая эффективность этого состава приблизительно в 3,5 раза выше, чем у диоксида углерода – этим и объясняется его название.

Составы БФ-1 и БФ-2 содержат 84 % и 73 % бромистого этила, 16 % и 28% тетрафтордибромэтана, соответственно.

Состав БМ состоит из 70 % бромэтила и 30 % бромистого метилена.

Огнетушащие концентрации перечисленных составов находятся в пределах 4,6...4,8 % об.

Наиболее эффективными являются составы ТФ (100 % тетрафтордибромэтан - хладон 114В2) и хладон 13В1. Флегматизирующая концентрация этих газов для гексано-воздушных смесей составляет 3,5 и 5,5 % об.

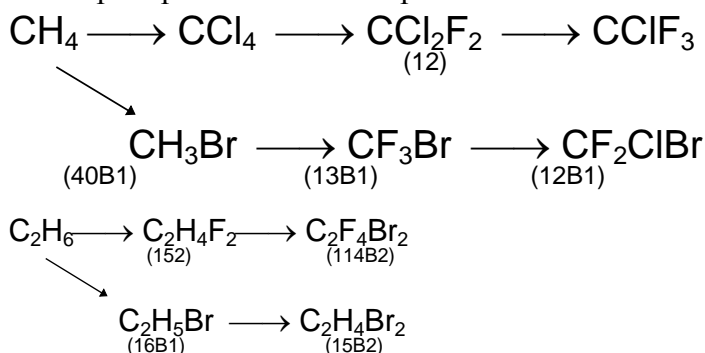
Широкое применение хладонов в закрытых помещениях ограничено из-за их

токсичности. Хладон 114В2 обладает наименьшей токсичностью, но из-за воздействия на озоновый слой земли его применение сильно ограничено.

Эффективность огнетушащего действия хладонов максимальна при их использовании в закрытых и ограниченных объемах.

Состав и свойства химически активных газовых средств пожаротушения

Механизм огнетушащего действия химически активных ингибиторов определяется химической структурой их молекул, как правило, содержащих несколько различных атомов, в том числе атомы галогенов – брома, фтора, хлора, йода и один или два атома углерода, а также возможно наличие атомов водорода. Если за исходную химическую единицу взять метан или этан, то на их базе может существовать большой набор соединений, отличающихся низкой температурой кипения, невысокой теплотой парообразования и негорючестью.



В практике тушения пожаров используются CH_3Br , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, CF_3Br и $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ и их смеси с CO_2 . Огнетушащие концентрации (объемные) ХАИ в 5...10 раз ниже, чем у нейтральных газов.

Это обусловлено, в первую очередь, высокой собственной мольной теплоемкостью и способностью некоторых связей распадаться в пламени при невысоких температурах. В результате часть тепла реакции горения будет расходоваться на разогрев молекул ингибитора, вторая часть поглотится в процессе распада ингибитора и лишь третья часть пойдет на разогрев собственно горючего и окислителя. При этом за счет ингибирования реакции, часть горючего не будет участвовать в горении и этим снизится общее количество тепла, выделяющегося при горении.

Принцип химического ингибирования.

Связь С–F в молекуле хладона прочная, $E_{\text{св.}} = 452$ кДж/моль. Связь С–Br слабая, $E_{\text{св.}} = 238$ кДж/моль. В пламени связь С–Br разрывается с образованием активных радикалов:



Эти радикалы соединяются с радикалами, ведущими цепную реакцию горения, цепь обрывается:



Обрыв цепи, ведущей химическую реакцию горения, приводит к уменьшению количества тепла, подводимого в зону горения.

Инертный фторуглеродный радикал не распадается в диапазоне температур до

1000 К.

Контрольное задание

270. Определить суммарную площадь поверхности частиц алюминия массой 5 г, если при его дроблении получаются частицы: 1) кубической формы с длиной ребра 10^{-5} м; 2) шарообразной формы с радиусом 10^{-6} м. Плотность алюминия $2,7 \text{ г/см}^3$.

271. Определить свободную поверхностную энергию гептана в резервуаре диаметром 100 м, если поверхностное натяжение гептана при 20°C : $21,1 \text{ мН/м}$.

272. Определить адсорбцию для водного раствора фторуглеродного ПАВ при температуре 295 К на основании следующих экспериментальных данных:

концентрация C , кмоль/ м^3	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$
поверхностное натяжение σ , мН/м	25,3	65,9

273. Определить способность к самопроизвольному растеканию по ацетону и краевой угол смачивания водного раствора четвертичной аммониевой соли перфторпеларгоновой кислоты, если поверхностное натяжение ацетона $24,0 \text{ мН/м}$, поверхностное натяжение раствора четвертичной аммониевой соли перфторпеларгоновой кислоты $20,1 \text{ мН/м}$, межфазное натяжение на границе раздела раствор ПАВ/ацетон $3,1 \text{ мН/м}$.

274. Определить суммарную площадь поверхности частиц кремния массой 3 г, если при его дроблении получаются частицы: 1) кубической формы с длиной ребра 10^{-8} м; шарообразной формы с радиусом 10^{-7} м. Плотность кремния $2,4 \text{ г/см}^3$.

275. Определить свободную поверхностную энергию ацетона в резервуаре диаметром 500 м, если поверхностное натяжение ацетона при 20°C $24,0 \text{ мН/м}$.

276. Определить адсорбцию для водного раствора фторуглеродного ПАВ при 300 К на основании следующих экспериментальных данных:

концентрация C , кмоль/ м^3	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
поверхностное натяжение σ , мН/м	16,6	41,7

277. Определить способность к растеканию и краевой угол смачивания водного раствора пенообразователя "Универсальный" по гептану, если поверхностное натяжение гептана $21,1 \text{ мН/м}$, поверхностное натяжение раствора пенообразователя "Универсальный" $18,0 \text{ мН/м}$, межфазное натяжение на границе раздела раствор ПАВ - гептан $1,9 \text{ мН/м}$.

278. Определить суммарную площадь поверхности частиц йода массой 2 г, если при его дроблении получаются частицы: 1) шарообразной формы с радиусом 10^{-4} м; 2) конической формы с радиусом основания 10^{-8} м и высотой 10^{-5} м. Плотность йода $4,93 \text{ г/см}^3$.

279. Определить свободную поверхностную энергию 2-пропанола в резервуаре диаметром 50 м, если поверхностное натяжение 2-пропанола при 20°C равно $22,0 \text{ мН/м}$.

280. Определить адсорбцию для водного раствора фторуглеродного ПАВ при температуре 296 К на основании следующих экспериментальных данных:

концентрация C , кмоль/ м^3	$6,31 \cdot 10^{-4}$	$3,06 \cdot 10^{-6}$
поверхностное натяжение σ , мН/м	25,3	50,6

281. Определить способность к растеканию и краевой угол смачивания водно-

го раствора пенообразователя ПО-6К по бензолу, если поверхностное натяжение раствора ПО-6К 32,3 мН/м, межфазное натяжение на границе раздела раствор ПАВ - бензин 2,0 мН/м.

282. Активная площадь поверхности активированного угля равна 1000 м^2 (на $1 \cdot 10^{-3}$ кг угля). Рассчитать, сколько килограммов фосгена COCl_2 должно поглотиться $0,3 \text{ м}^2$ площади поверхности угля, если $1 \cdot 10^{-3}$ кг угля адсорбирует $0,44 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ фосгена?

283. Коробка противогаса содержит $40 \cdot 10^{-3}$ кг активированного угля. Какое весовое количество хлора может быть поглощено противогазом, если $1 \cdot 10^{-3}$ кг активированного угля адсорбирует $0,235 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ хлора (при нормальных условиях)?

284. Вычислить теплоту адсорбции этиленбензола древесным углем, если теплота адсорбции водорода составляет $10,5 \text{ кДж/кмоль}$. Температура кипения водорода равна $20,4 \text{ К}$, температура кипения этилбензола $409,2 \text{ К}$.

285. Определить теплоту адсорбции азота, оксида углерода (II), метана, аммиака, ацетилена, бутадиена древесным углем, если теплота адсорбции водорода равна $10,46 \text{ кДж/кмоль}$. Температура кипения вышеперечисленных веществ составляет (К): $\text{H}_2 - 20,4$; $\text{N}_2 - 77,3$; $\text{CH}_4 - 111,7$; $\text{CO}_2 - 194,6$; $\text{NH}_3 - 240$; бутадиена - $268,5$. Для решения задачи воспользуйтесь приближенной зависимостью:

$$\Delta H_{\text{адс}} / \sqrt{T_{\text{к}}} = \text{const}$$

286. Вычислить теплоту адсорбции оксида углерода (II) древесным углем, если теплота адсорбции оксида углерода (IV) древесным углем составляет $29,8 \text{ кДж/кмоль}$.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Стандартные энтальпии образования ($\Delta H_{f,298}^{\circ}$) энтропии (S_{298}°) и энергии Гиббса образования веществ ($\Delta G_{f,298}^{\circ}$)

Вещество	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль	S_{298}° , Дж/моль·К	$\Delta G_{f,298}^{\circ}$, кДж/моль
1	2	3	4
<u>Неорганические вещества</u>			

C	0	5,7	0
Cl ₂ (г)	0	223,0	0
F ₂ (г)	0	202,9	0
H ₂ (г)	0	130,6	0
N ₂	0	191,5	0
Na _(кр)	0	51,42	0
O ₂	0	205,0	0
AlCl ₃ (кр)	-698,00	167,00	-258,04
Al ₂ O ₃ (кр)	-1669,80	50,92	-1582,27
Al ₂ (SO ₄) ₃ (кр)	-3434,90	239,2	-3100,87
B ₂ O ₃ (кр)	1264,0	53,85	-119,29
CO (г)	-110,5	197,4	-137,15
CO ₂ (г)	-393,51	213,6	-394,37
COCl ₂ (г)	-223,0	289,2	-205,31
CaCl ₂ (кр)	-799,00	118,80	-749,34
CaO _(кр)	-638,00	39,70	-603,46
CrO ₃ (кр)	-594,5	72	-513,44
Cr ₂ O ₃ (кр)	-1141,0	81,1	-1058,97
FeO (êð.)	-264,85	60,75	-244,30
Fe ₂ O ₃ (кр)	-821,32	89,96	-740,34
Fe ₃ O ₄ (кр)	-1117,13	146,19	-1014,17
HCl _(г)	-92,3	186,7	-95,30
HJ _(г)	25,9	200,00	1,58
HNO ₃ (ж)	-173,0	156,16	-79,90
H ₂ O _(г)	-241,84	186,74	-228,61
H ₂ O _(ж)	-285,84	69,96	-237,23
H ₂ S _(г)	-20,1	205,64	-33,50
H ₂ SO ₄ (ж)	-811,3	156,90	-690,14
KCl _(кр)	-435,89	82,68	-408,93
KClO ₃ (кр)	-391,20	142,97	-289,80
KClO ₄ (кр)	-814,53	171,95	-300,58
KMnO ₄ (кр)	-813,37	171,71	-729,14
K ₂ O _(кр)	-361,17	94,1	-322,1
MnO _(кр)	-384,93	60,25	-363,34
MgO _(кр)	-601,24	26,94	-569,27
NH ₃ (г)	-46,2	192,5	-16,71
NH ₄ NO ₃ (кр)	-365,10	150,60	-183,93
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ (кр)	-1798,6	-	-
(NH ₄) ₂ SO ₄ (кр)	-1179,0	220,3	-901,53
NO (г)	90,37	210,62	87,58
NO ₂ (г)	33,89	240,45	52,29
N ₂ O _(г)	81,55	220,00	104,12
NaF _(кр)	-570,09	51,30	-543,46
NaCl _(кр)	-411,12	72,13	-384,13
Na ₂ CO ₃ (кр)	-1129,00	136,00	-1048,20

$\text{Na}_2\text{O}_{(\text{кр})}$	-430,60	71,10	-379,26
$\text{Na}_2\text{O}_2_{(\text{кр})}$	-510,90	93,30	-449,81
$\text{SO}_2_{(\text{г})}$	-296,90	248,10	-318,35
$\text{SO}_3_{(\text{г})}$	-395,20	256,23	-371,17
$\text{ZnO}_{(\text{кр})}$	-349,00	43,50	-318,10
<u>Органические вещества</u>			
$\text{CH}_4_{(\text{г})}$	-74,85	186,19	-50,85
$\text{C}_2\text{H}_2_{(\text{г})}$	226,75	200,80	209,21
$\text{C}_2\text{H}_4_{(\text{г})}$	52,30	219,40	68,14
$\text{C}_3\text{H}_6_{(\text{г})}$	-84,67	229,5	-23,53
$\text{C}_4\text{H}_6_{(\text{г})}$	111,90	278,70	150,64
$\text{C}_6\text{H}_6_{(\text{ж})}$	49,04	173,20	124,38
$\text{CCl}_4_{(\text{ж})}$	-139,30	214,40	-62,66
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$	-272,60	160,70	-174,15
$\text{CH}_3\text{COH}_{(\text{г})}$	-166,00	264,20	-132,55
$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})}$	-484,90	159,8	-389,36
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2_{(\text{ж})}$	-454,90	179,50	-328,49
$\text{CH}_3\text{COCH}_3_{(\text{ж})}$	-247,70	200,00	-155,42
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3_{(\text{ж})}$	-668,60	204,47	-477,07
$\text{CCl}_2\text{F}_2_{(\text{г})}$	-477,44	300,79	-438,50

Приложение 2

Энтальпии сгорания некоторых химических веществ ($\Delta H^\circ_{\text{C},298}$)

Вещество	$\Delta H^\circ_{\text{C},298}$, кДж/моль	Вещество	$\Delta H^\circ_{\text{C},298}$, кДж/моль
$\text{H}_2_{(\text{г})}$	-280,40	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{ж})}$	-1366,90
$\text{CO}_{(\text{г})}$	-283,41	$\text{CH}_3\text{COH}_{(\text{г})}$	-1173,20
$\text{CH}_4_{(\text{г})}$	-890,31	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{ж})}$	-873,80
$\text{C}_2\text{H}_2_{(\text{г})}$	-1299,63	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2_{(\text{ж})}$	-1192,86
$\text{C}_4\text{H}_6_{(\text{г})}$	-2497,94	$\text{CH}_3\text{COCH}_3_{(\text{ж})}$	-1789,80
$\text{C}_6\text{H}_6_{(\text{ж})}$	-3267,60	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2_{(\text{ж})}$	-2396,20

Приложение 3

Стандартные электродные потенциалы металлов при 298 К

Электрод	Электродные реакции	Стандартный электрод-
----------	---------------------	-----------------------

		ный потенциал, В
1	2	3
Mg / Mg ²⁺	Mg ⁰ = Mg ²⁺ + 2e	-2,38
Al / Al ³⁺	Al ⁰ = Al ³⁺ + 3e	-1,66
Mn / Mn ²⁺	Mn ⁰ = Mn ²⁺ + 3e	-1,05
Zn / Zn ²⁺	Zn ⁰ = Zn ²⁺ + 2e	-0,76
Fe / Fe ²⁺	Fe ⁰ = Fe ²⁺ + 2e	0,44
Ni / Ni ²⁺	Ni ⁰ = Ni ²⁺ + 2e	-0,23
Pb / Pb ²⁺	Pb ⁰ = Pb ²⁺ + 2e	-0,126
Co / Co ²⁺	Co ⁰ = Co ²⁺ + 2e	-0,277
H ₂ / 2H ⁺	H ₂ ⁰ = 2H ⁺ + 2e	±0
Cu / Cu ²⁺	Cu ⁰ = Cu ²⁺ + 2e	+0,34
Ag / Ag ⁺	Ag ⁰ = Ag ⁺ + e	+0,80
Hg / Hg ²⁺	Hg ⁰ = Hg ²⁺ + 2e	+0,85
Pt / Pt ²⁺	Pt ⁰ = Pt ²⁺ + 2e	+1,2
Au / Au ⁺	Au ⁰ = Au ⁺ + e	+1,7

Приложение 4

Значения констант уравнения Антуана для индивидуальных веществ

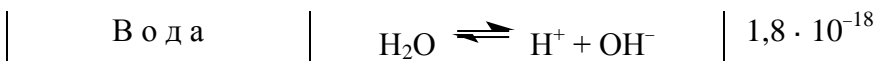
Вещество	Химическая формула	Молярная масса М	Константы уравнения Антуана		
			A	B	C _A
1	2	3	4	5	6
Ацетон	C ₃ H ₆ O	58	6,3755	1281,72	237,08
Бензол	C ₆ H ₆	78	1	1	8
			1		9
Диэтиловый эфир	C ₄ H ₁₀ O	74	6,1227	1098,94	232,27
Метанол	CH ₄ O	32	7,3527	1660,45	245,81
				4	8
<i>n</i> -Пропанол	C ₃ H ₈ O	60	7,4420	1751,98	225,12
Толуол	C ₇ H ₈	92	1	1	5
			6,0507	1328,17	217,71
				1	3

Уксусная кислота	C ₂ H ₄ O ₂	60	7,1033 7	1906,53	255,97 3
Этиленгликоль	C ₂ H ₆ O ₂	62	8,1375 4	27,5318 3	252,00 9
Этанол	C ₂ H ₆ O	46	7,8115 8	1918,50 8	252,12 5

Приложение 5

Константы (К) электролитической диссоциации при 298 К

Название	Уравнение электролитической диссоциации	К
К и с л о т ы:		
Азотистая	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Борная	$\text{H}_3\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{BO}_3^-$	$5,7 \cdot 10^{-10}$
Иодноватая	$\text{HIO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{IO}_3^-$	$1,9 \cdot 10^{-1}$
Иодноватистая	$\text{HJO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{JO}^-$	$2,0 \cdot 10^{-11}$
Перекись водорода	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Пирофосфорная	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^-$	$1,4 \cdot 10^{-1}$
Плавиковая	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
Серная	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$
Сернистая	$\text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_3^-$	$1,7 \cdot 10^{-2}$
Сероводородная	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$	$1,02 \cdot 10^{-7}$
Угльная	$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$4,0 \cdot 10^{-7}$
Уксусная	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Фосфористая	$\text{H}_3\text{PO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_3^-$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
Фосфорная	$\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$8,0 \cdot 10^{-3}$
"	$\text{H}_2\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^-$	$7,5 \cdot 10^{-8}$
"	$\text{HPO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	$5,0 \cdot 10^{-13}$
Хлорноватистая	$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	$3,2 \cdot 10^{-8}$
Цианистоводородная	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	$7,2 \cdot 10^{-10}$
Амиака водный раствор	$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	$1,79 \cdot 10^{-5}$
Свинца гидроокись	$\text{Pb(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{PbOH}^+ + \text{OH}^-$	$9,6 \cdot 10^{-4}$
Серебра гидроокись	$\text{AgOH} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$	$1,1 \cdot 10^{-4}$



Приложение 6

Таблица вариантов контрольных заданий

Номер варианта	Номер контрольной работы	Номера задач, относящихся к данному заданию
01	1	1, 21, 40, 59, 79, 102, 124, 142
	2	166, 182, 194, 217, 238, 246, 253, 268
02	1	2, 22, 41, 60, 80, 103, 125, 143
	2	167, 183, 195, 218, 239, 247, 254, 269
03	1	3, 23, 42, 61, 81, 104, 126, 144
	2	168, 184, 196, 219, 240, 248, 255, 270
04	1	4, 24, 43, 62, 82, 105, 127, 145
	2	169, 185, 197, 220, 241, 249, 256, 271
05	1	5, 25, 44, 63, 83, 106, 128, 146
	2	170, 186, 198, 221, 242, 250, 257, 272
06	1	6, 26, 45, 64, 84, 106, 129, 147
	2	171, 187, 199, 222, 243, 251, 258, 273
07	1	7, 27, 46, 65, 85, 107, 130, 148
	2	172, 188, 200, 223, 244, 252, 259, 277
08	1	8, 28, 47, 66, 86, 108, 131, 149
	2	173, 189, 201, 224, 245, 253, 260, 278
09	1	9, 29, 48, 67, 87, 109, 132, 150
	2	174, 190, 202, 225, 246, 254, 261, 270
10	1	10, 30, 49, 68, 88, 110, 133, 151
	2	175, 191, 203, 226, 247, 255, 262, 280
11	1	11, 31, 50, 69, 89, 111, 134, 152
	2	176, 192, 204, 227, 248, 256, 263, 281
12	1	12, 32, 54, 70, 90, 112, 135, 153
	2	177, 193, 205, 228, 249, 257, 264, 282
13	1	13, 33, 52, 71, 91, 113, 136, 154
	2	178, 194, 206, 229, 250, 258, 265, 283
14	1	14, 34, 53, 72, 92, 114, 137, 155
	2	179, 195, 207, 230, 251, 259, 266, 275
15	1	15, 35, 54, 73, 93, 115, 138, 156
	2	180, 196, 208, 231, 252, 260, 267, 276
16	1	16, 36, 55, 74, 94, 116, 139, 157
	2	181, 197, 209, 232, 253, 261, 268, 277
17	1	17, 37, 56, 75, 95, 117, 140, 158
	2	166, 198, 210, 233, 254, 262, 269, 278
18	1	18, 38, 57, 76, 96, 118, 141, 159
	2	167, 199, 211, 234, 256, 263, 270, 279
19	1	19, 39, 58, 77, 97, 119, 142, 160
	2	168, 200, 212, 235, 257, 264, 271, 280

20	1	20, 21, 40, 78, 98, 120, 143, 161
	2	169, 201, 213, 236, 258, 265, 272, 281
21	1	1, 22, 41, 59, 99, 121, 144, 162
	2	170, 202, 214, 237, 259, 266, 273, 282
22	1	2, 23, 42, 60, 100, 122, 145, 163
	2	171, 182, 203, 215, 260, 267, 274, 283
23	1	3, 24, 43, 61, 101, 123, 146, 164
	2	172, 183, 204, 216, 258, 261, 268, 284
24	1	4, 25, 44, 59, 62, 102, 147, 165
	2	173, 184, 205, 217, 259, 262, 269, 285
25	1	5, 26, 45, 63, 79, 102, 124, 142
	2	174, 206, 220, 238, 246, 253, 260, 276
26	1	6, 27, 46, 64, 80, 103, 125, 143
	2	175, 207, 221, 239, 247, 254, 261, 277
27	1	7, 27, 47, 65, 81, 104, 126, 144
	2	176, 208, 222, 240, 248, 288, 262, 278
28	1	8, 29, 48, 66, 82, 105, 127, 145
	2	177, 209, 223, 241, 249, 256, 263, 279
29	1	9, 30, 49, 67, 83, 106, 128, 146
	2	178, 210, 224, 242, 250, 257, 264, 280
30	1	10, 31, 50, 68, 84, 107, 129, 147
	2	179, 211, 225, 243, 251, 253, 265, 281
31	1	11, 32, 51, 69, 85, 108, 130, 148
	2	176, 209, 227, 244, 252, 254, 266, 282
32	1	12, 33, 52, 70, 86, 103, 131, 149
	2	180, 212, 226, 237, 246, 255, 267, 283
33	1	13, 34, 53, 71, 87, 110, 132, 150
	2	181, 213, 227, 238, 247, 256, 268, 284
34	1	14, 35, 54, 72, 88, 111, 133, 151
	2	166, 214, 228, 239, 248, 257, 269, 275
35	1	15, 36, 55, 73, 89, 112, 134, 152
	2	167, 215, 229, 240, 249, 253, 270, 285
36	1	16, 37, 56, 74, 90, 113, 135, 153
	2	168, 216, 230, 241, 250, 254, 271, 277
37	1	17, 38, 57, 75, 91, 114, 136, 154
	2	168, 217, 231, 242, 251, 255, 272, 278
38	1	18, 39, 58, 76, 92, 115, 137, 155
	2	170, 218, 232, 243, 252, 256, 273, 279
39	1	19, 21, 40, 77, 93, 116, 138, 156
	2	171, 219, 233, 244, 257, 270, 274, 280
40	1	20, 22, 41, 78, 94, 117, 139, 157
	2	172, 184, 220, 234, 245, 253, 258, 281
41	1	1, 23, 42, 59, 95, 118, 140, 158
	2	173, 182, 235, 238, 243, 254, 259, 282

42	1	2, 24, 43, 60, 96, 119, 141, 159
	2	174, 183, 236, 239, 244, 255, 260, 283
43	1	3, 25, 44, 61, 97, 120, 142, 160
	2	175, 184, 237, 240, 245, 256, 261, 284
44	1	4, 26, 45, 62, 98, 121, 124, 161
	2	176, 185, 220, 241, 243, 257, 262, 275
45	1	5, 27, 46, 63, 99, 122, 125, 162
	2	177, 186, 221, 242, 244, 253, 263, 276
46	1	6, 28, 47, 64, 100, 123, 126, 163
	2	178, 187, 222, 238, 243, 254, 264, 277
47	1	7, 29, 48, 65, 101, 102, 127, 164
	2	179, 188, 223, 244, 253, 255, 265, 278
48	1	8, 30, 49, 66, 79, 103, 128, 165
	2	180, 189, 224, 245, 253, 256, 267, 279
49	1	9, 31, 50, 67, 80, 104, 128, 142
	2	181, 190, 225, 238, 257, 265, 268, 280
50	1	10, 32, 51, 68, 81, 105, 130, 143
	2	166, 191, 226, 239, 258, 266, 274, 281
51	1	11, 33, 52, 69, 82, 106, 131, 144
	2	167, 192, 227, 240, 245, 253, 254, 282
52	1	12, 34, 53, 70, 83, 107, 132, 145
	2	168, 193, 228, 241, 246, 254, 255, 283
53	1	13, 35, 54, 71, 84, 110, 124, 142
	2	166, 182, 196, 238, 256, 258, 269, 275
54	1	14, 36, 55, 72, 85, 111, 125, 143
	2	167, 183, 197, 239, 257, 259, 270, 276
55	1	15, 37, 56, 73, 86, 112, 126, 144
	2	168, 184, 198, 240, 246, 260, 271, 277
56	1	16, 38, 57, 74, 87, 113, 127, 145
	2	169, 185, 199, 241, 247, 261, 272, 278
57	1	17, 39, 58, 75, 88, 114, 128, 146
	2	170, 186, 200, 242, 248, 262, 273, 279
58	1	18, 21, 40, 76, 89, 115, 129, 147
	2	171, 187, 201, 243, 249, 263, 274, 285
59	1	19, 22, 41, 77, 90, 116, 130, 148
	2	172, 188, 202, 244, 250, 264, 268, 281
60	1	20, 23, 42, 78, 91, 117, 131, 149
	2	173, 189, 203, 245, 251, 265, 269, 282
61	1	1, 24, 43, 59, 92, 118, 132, 150
	2	174, 190, 204, 238, 252, 266, 270, 283
62	1	2, 25, 44, 60, 93, 119, 133, 151
	2	175, 191, 205, 239, 253, 267, 271, 284
63	1	3, 26, 45, 61, 94, 120, 134, 152
	2	176, 192, 206, 240, 254, 268, 272, 275

64	1	4, 27, 46, 62, 95, 121, 135, 153
	2	177, 193, 207, 241, 256, 258, 273, 276
65	1	5, 28, 47, 63, 96, 122, 136, 154
	2	178, 194, 208, 242, 257, 259, 274, 278
66	1	6, 29, 48, 64, 97, 123, 137, 155
	2	179, 195, 209, 243, 246, 260, 269, 279
67	1	7, 30, 49, 65, 98, 102, 138, 156
	2	180, 182, 210, 244, 247, 261, 270, 280
68	1	8, 31, 50, 66, 99, 103, 139, 157
	2	181, 183, 211, 245, 248, 262, 271, 281
69	1	9, 32, 51, 67, 100, 104, 140, 158
	2	166, 184, 212, 238, 249, 263, 272, 282
70	1	10, 33, 52, 68, 101, 105, 141, 159
	2	167, 185, 213, 239, 250, 264, 273, 283
71	1	11, 34, 53, 69, 79, 106, 124, 160
	2	168, 186, 214, 240, 251, 265, 274, 284
72	1	12, 35, 54, 70, 107, 125, 161
	2	169, 187, 215, 241, 252, 266, 275, 285
73	1	13, 36, 55, 71, 108, 126, 162
	2	170, 188, 216, 242, 253, 267, 269, 276
74	1	14, 37, 56, 72, 82, 109, 127, 163
	2	171, 189, 217, 243, 254, 268, 270, 277
75	1	15, 38, 57, 73, 183, 110, 128, 164
	2	172, 190, 218, 244, 255, 258, 271, 285
76	1	16, 39, 58, 74, 84, 111, 129, 165
	2	173, 191, 219, 245, 256, 259, 272, 279
77	1	17, 21, 40, 75, 85, 108, 130, 143
	2	174, 192, 220, 238, 257, 260, 273, 280
78	1	18, 22, 41, 76, 86, 109, 131, 144
	2	175, 193, 221, 239, 246, 261, 274, 281
79	1	19, 23, 42, 77, 87, 110, 132, 145
	2	176, 194, 222, 240, 247, 262, 268, 282
80	1	20, 24, 43, 78, 88, 111, 133, 146
	2	177, 195, 223, 241, 248, 263, 269, 283
81	1	1, 25, 44, 59, 89, 112, 134, 147
	2	178, 182, 224, 242, 249, 264, 270, 284
82	1	2, 26, 45, 60, 90, 113, 135, 148
	2	179, 183, 225, 243, 250, 265, 271, 275
83	1	3, 27, 46, 61, 91, 114, 136, 149
	3	180, 184, 226, 244, 251, 266, 272, 276
84	1	4, 28, 47, 62, 92, 115, 137, 150
	2	181, 185, 227, 245, 252, 267, 273, 277
85	1	5, 29, 48, 63, 93, 116, 138, 151
	2	166, 186, 228, 238, 253, 268, 275, 278

86	1	6, 30, 49, 64, 94, 117, 139, 152
	2	167, 187, 229, 239, 254, 258, 269, 279
87	1	7, 31, 50, 65, 95, 118, 140, 153
	2	168, 188, 230, 240, 255, 259, 270, 280
88	1	8, 32, 51, 66, 96, 119, 141, 154
	2	169, 189, 231, 241, 256, 260, 271, 278
89	1	9, 33, 52, 67, 97, 120, 142, 155
	2	170, 190, 232, 242, 257, 261, 272, 282
90	1	10, 34, 53, 68, 98, 124, 143, 156
	2	171, 191, 233, 243, 246, 262, 273, 283
91	1	11, 35, 54, 69, 99, 122, 125, 157
	2	172, 192, 234, 244, 247, 263, 274, 284
92	1	12, 36, 55, 70, 100, 123, 126, 158
	2	173, 193, 235, 245, 248, 264, 269, 275
93	1	13, 37, 56, 71, 101, 102, 127, 159
	2	174, 194, 236, 238, 249, 265, 270, 276
94	1	14, 38, 57, 72, 79, 103, 128, 160
	2	175, 195, 237, 241, 250, 266, 271, 277
95	1	15, 39, 58, 73, 80, 104, 129, 161
	2	176, 182, 195, 239, 251, 267, 272, 285
96	1	16, 21, 40, 74, 81, 105, 130, 162
	2	177, 183, 196, 240, 252, 268, 273, 279
97	1	17, 22, 41, 75, 82, 106, 131, 163
	2	178, 184, 197, 241, 253, 258, 274, 280
98	1	18, 23, 42, 76, 83, 107, 132, 164
	2	179, 185, 198, 242, 254, 259, 269, 281
99	1	19, 24, 43, 47, 77, 84, 108, 133, 165
	2	180, 186, 199, 243, 255, 260, 270, 282
100	1	20, 25, 44, 78, 85, 109, 134, 143
	2	181, 187, 200, 244, 256, 261, 273, 285

Рекомендуемая литература

Аверина А. В., Снигерева А. Я. Лабораторный практикум по органической химии. –М.: Высшая школа, 1980.

Гамиева О. С. Физическая и коллоидная химия. –М.: Высшая школа, 1978.

Глинка Н. Л. Общая химия. –Л.: Химия, 1988.

Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии. –М.: ВИПТШ МВД РФ, 1991.

Краткий справочник физико-химических величин. –Л.: Химия, 1988.

Пожарная безопасность. Взрывоопасность: Справ. изд. –М.: Химия, 1987.

Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: Справ. изд.: в 2 книгах. –М.: Химия, 1990.

Потапов В. М., Татаринчик С. Н. Задачи и упражнения по органической хи-

мии. –М.: Химия, 1978.Потапов В. М., Татаринчик С. Н. Органическая химия. –М.: Химия, 1980.

Евтеев А. М., Шароварников А. Ф. Методические указания по изучению курса химии по темам № 1,2,3. –М.: ВИПТШ МВД РФ, 1991.

Евтеев А. М., Шароварников А. Ф. Методические указания по изучению курса химии по теме «Окисление-восстановление». –М.: ВИПТШ МВД РФ, 1993.

Кутейникова Т. А. Методические указания по изучению курса химии по теме: «Основные классы неорганических веществ». –М.: ВИПТШ МВД РФ, 1991.

Кутейникова Т. А. Методические указания по изучению курса химии по теме: «Окисление и восстановление». –М.: ВИПТШ МВД РФ, 1993.