

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра физической химии

**А. В. Блохин,
Л. М. Володкович,
Л. А. Мечковский**

**ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ
ПО ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ,
КИНЕТИКЕ И КАТАЛИЗУ**

Учебно-методическое пособие для студентов химического факультета
специальности 1-31 05 01 Химия (по направлениям)

МИНСК
БГУ
2009

УДК
ББК

А в т о р ы:

А.В. Блохин, Л.М. Володкович, Л.А. Мечковский

Рекомендовано Ученым советом
химического факультета
20 октября 2009 г., протокол № 2

Р е ц е н з е н т ы:

кандидат химических наук, доцент *Г.С. Петров*;
кандидат химических наук, доцент *А.Ф. Полуян*

Печатается по решению
Редакционно-издательского совета
Белорусского государственного университета

Тестовые задания по химической термодинамике, кинетике и катализу :
для студентов хим. фак. спец. 1-31 05 01 Химия (по направлениям) / А.В.
Блохин [и др.]. – Минск : БГУ, 2009. – 100 с.

Учебно-методическое пособие содержит большое число тестовых вопросов различного уровня сложности в соответствии с типовой программой курса физической химии, составленной по модульному принципу.

Предназначено для проведения практических занятий и самостоятельной работы студентов 2-го и 3-го курсов химического факультета.

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Физическая химия является теоретическим фундаментом современной химии, а физико-химические теории химических процессов лежат в основе самого широкого круга научных и технических проблем. Преподавание физической химии ставит следующие цели: раскрыть физический смысл основных физико-химических законов, научить студентов видеть области применимости этих законов и четко понимать их принципиальные возможности при решении конкретных химических проблем. Знание законов протекания химических процессов при различных условиях в природе и технике необходимо для того, чтобы профессионально управлять этими процессами.

Основной задачей изучения физической химии является развитие у студентов умения грамотно применять теоретические законы физической химии к решению конкретных задач, успешно проводить расчеты выхода продуктов химических реакций, умения пользоваться современными справочниками физико-химических величин, умения делать грамотные оценки приближенных значений физико-химических параметров, умения использовать различные диаграммы для предсказания свойств многокомпонентных материалов.

С этой точки зрения весьма полезным представляется создание учебно-методических пособий, позволяющих максимально активизировать самостоятельную работу студента, что особенно актуально в связи с общей тенденцией уменьшения числа часов на аудиторные занятия и переносом центра тяжести процесса познания на внеаудиторную работу.

Именно поэтому необходимо найти такие формы самостоятельной работы студентов, которые были бы доступны и интересны для всех, независимо от уровня их подготовки и давали возможность объективного самоконтроля знаний по изученному материалу. Всем этим требованиям отвечает тестовая форма контроля знаний.

Предлагаемое учебно-методическое пособие «Тестовые задания по химической термодинамике, кинетике и катализу» составлено в соответствии с типовой программой курса физической химии и может быть использовано преподавателями при проведении практических занятий и самостоятельной работы студентов 2-го и 3-го курсов химического факультета.

Р а з д е л 1. «ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА»

М о д у л ь 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, ТЕРМИНОЛОГИЯ И ПОСТУЛАТЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

Предмет и методы исследования термодинамики. Термодинамический и статистический методы исследования, их преимущества и недостатки. Термодинамическая система и окружающая среда. Характеристика граничной (контрольной) поверхности. Типы термодинамических систем: изолированные, закрытые, адиабатически изолированные, замкнутые, открытые. Равновесное состояние системы, его описание. Стационарное состояние системы. Параметры состояния системы, их классификация: внешние и внутренние, интенсивные и экстенсивные, независимые параметры и функции, основные параметры. Функции состояния и функции процесса, их математическое описание. Термодинамические процессы: равновесные (квазистатические), неравновесные, обратимые, необратимые, циклические (круговые). Характеристики равновесных и обратимых процессов. Уравнения состояния. Термические и калорические уравнения состояния, их значение для полного термодинамического описания системы. Термические коэффициенты α , β , χ , связь между ними. Термические уравнения состояния для газов: Менделеева-Клапейрона, Ван-дер-Ваальса, Бертло, Дитеричи, Редлиха-Квонга. Уравнения состояния газов в вириальной форме. Особенности изотермы газа Ван-дер-Ваальса, бинадаль и спинодаль. Критическое состояние. Связь индивидуальных постоянных двухпараметрических уравнений состояния с критическими параметрами. Термические уравнения состояния в приведенной форме. Принцип соответственных состояний и его роль в химии.

Исходные постулаты (положения) термодинамики. Постулат о термодинамическом равновесии (исходное положение термодинамики) и его значение для термодинамики. Релаксация и флуктуации. Постулат о существовании температуры (нулевой закон термодинамики). Постулат о внутренних параметрах (постулат о монотонной зависимости внутренней энергии от температуры) или постулат об аддитивности энергии. Общая вариантность системы, вытекающая из исходных постулатов термодинамики, правило Дюгема для изолированных, закрытых и открытых систем. Внутренняя энергия системы, теплота, работа, их определение, единицы измерения. Правила выбора знаков теплоты и работы. Первый закон термодинамики, его формулировки. Аналитическое выражение первого закона термодинамики. Виды работы, потерянная работа. Работа расширения идеальных и реальных газов в различных обратимых и не-

обратимых процессах. Калорические коэффициенты C_V , l , C_P , h и др. и их интерпретация. Энтальпия, определение. Теплоемкость, средняя и истинная теплоемкость, их связь. Пределы изменения теплоемкости. Соотношения между C_P и C_V . Классическая теория теплоемкости идеального газа. Эмпирические правила для теплоемкости твердых тел Дюлонга и Пти, Коппа и Неймана. Основные положения теории теплоемкости одноатомного кристалла по Эйнштейну и Дебаю. Недостатки теории теплоемкости кристаллических тел Эйнштейна и Дебая. Характеристическая температура по Эйнштейну и Дебаю, соотношения между ними. Оценка характеристических температур по формулам Линдемана. Теплоемкость газов и жидкостей. Составляющие теплоемкости газов, их определение. Зависимость теплоемкости от температуры, различные степенные полиномы, температурные интервалы их применимости. Адиабатическое расширение газа. Уравнение политропы и адиабаты идеального газа, уравнение Пуассона.

Термохимия. Теплота и тепловой эффект химической реакции. Закон Гесса как следствие первого закона термодинамики. Формулировки закона Гесса и следствий из него. Стандартное состояние и стандартные условия, базисные температуры. Выбор стандартного состояния газов и конденсированных фаз. Стандартные теплоты (энтальпии) образования химических соединений, нуль отсчета. Базисная (стандартная) энтальпия образования элементов. Стандартные теплоты сгорания и их определения. Стандартные энтальпии химических реакций, их обозначения.

Тестовые вопросы к модулю 1

1. Как в термодинамике называют объект исследования?

- а) образец;
- б) макроскопический образец;
- в) термодинамическая система;
- г) материальный образец.

2. Термодинамическая система – это

- а) микроскопический объект, выделенный из внешней среды;
- б) макроскопический материальный объект, который обменивается с внешней средой теплотой;

- в) материальный объект, который обменивается с внешней средой веществом;
- г) любой макроскопический материальный объект, выделенный из внешней среды с помощью реально существующей или воображаемой граничной поверхности.

3. Какие контакты с внешней средой может иметь изолированная термодинамическая система?

- а) любые контакты невозможны;
- б) только механические контакты;
- в) только диффузионные контакты;
- г) только термические контакты.

4. Какие контакты с внешней средой может иметь закрытая система?

- а) только диффузионные контакты;
- б) термические и механические контакты;
- в) любые контакты невозможны;
- г) диффузионные и термические контакты.

5. Открытые термодинамические системы могут обмениваться с внешней средой

- а) только веществом;
- б) только теплотой;
- в) только энергией;
- г) энергией и веществом.

6. Какие системы изучает термодинамика?

- а) только изолированные системы;
- б) макроскопические системы любых размеров;
- в) макроскопические термодинамические системы, которые могут находиться в равновесии;
- г) только закрытые макроскопические системы.

7. Какие из перечисленных величин относятся к термодинамическим свойствам?

- а) масса, плотность, давление, сжимаемость;
- б) температура, вязкость, теплоемкость, энергия;
- в) химическое количество вещества, теплопроводность, энергия;
- г) диффузия, энтальпия, объем, намагниченность.

8. Какие из перечисленных величин являются интенсивными термодинамическими переменными?

- а) температура, химическое количество вещества, плотность, удельный объем;
- б) энергия, давление, плотность, концентрация;
- в) плотность, концентрация, удельный объем, температура;
- г) энтропия, давление, плотность, энергия.

9. Какие из перечисленных величин являются внутренними параметрами системы?

- а) температура, магнитная индукция, энтропия, намагниченность;
- б) давление, поляризованность, теплоемкость при постоянном объеме, температура;
- в) давление, объем, внутренняя энергия, энтальпия;
- г) химические количества веществ, давление, температура, энтропия.

10. Какие термодинамические параметры относятся к обобщенным силам?

- а) давление, химический потенциал, температура;
- б) количество вещества, поверхностное натяжение, электрический потенциал;
- в) плотность, объем, давление, химический потенциал;
- г) масса, давление, объем, поверхностное натяжение.

11. Какие перечисленные величины обладают свойствами функции состояния?

- а) энергия Гиббса, теплота, теплоемкость, давление;
- б) температура, энтропия, теплоемкость при постоянном давлении;
- в) внутренняя энергия, работа, объем, химический потенциал;
- г) энтропия, теплота, внутренняя энергия, температура.

12. В чем отличие термодинамического описания состояния системы и фазы вещества?

- а) для описания состояния фазы вещества достаточно указать только экстенсивные параметры;
- б) для описания состояния фазы вещества необходимо указать интенсивные и все экстенсивные параметры;
- в) для описания состояния системы необходимо указать интенсивные параметры и хотя бы один экстенсивный параметр;
- г) для описания состояния системы необходимо указать только экстенсивные параметры.

13. Какое состояние термодинамической системы называется равновесным?

- а) состояние изолированной системы;
- б) состояние закрытой системы при постоянном давлении;
- в) состояние открытой системы при постоянном объеме;
- г) состояние, в которое переходит система при постоянных внешних условиях, характеризующееся неизменностью во времени термодинамических параметров и отсутствием в системе потоков вещества и теплоты.

14. Выберите правильное определение стационарного состояния системы.

- а) это равновесное состояние изолированной системы;
- б) это состояние, при котором термодинамические переменные постоянны во времени, но в системе имеются потоки;
- в) равновесное состояние закрытой системы;
- г) равновесное состояние открытой системы.

15. Что в термодинамике называют термодинамическим процессом?

- а) неравновесное состояние системы;
- б) стационарное состояние системы;
- в) последовательность неравновесных состояний системы;
- г) изменение состояния системы, характеризующееся изменением ее термодинамических переменных.

16. Какой термодинамический процесс называют равновесным квазистатическим?

- а) процесс, при котором изменяются только внешние переменные;
- б) процесс, рассматриваемый как непрерывный ряд равновесных состояний системы;
- в) процесс, при котором изменяются только внутренние переменные;
- г) процесс, рассматриваемый как непрерывный ряд неравновесных состояний системы.

17. Какое из приведенных ниже определений обратимого термодинамического процесса является правильным?

- а) процесс, для осуществления которого не надо затрачивать энергию;
- б) процесс, происходящий только при затрате энергии системы;
- в) равновесный процесс, после которого система и окружающая среда могут возвратиться в начальное состояние;
- г) процесс, протекающий при конечных разностях действующих и противодействующих сил.

18. Какой процесс называют адиабатическим?

- а) процесс, при котором система не получает теплоты извне и не отдает ее;
- б) любой равновесный процесс;
- в) процесс в идеальном газе, характеризующийся постоянной теплоемкостью;
- г) процесс, при котором система имеет тепловой контакт с окружающей средой.

19. Какие из перечисленных ниже процессов являются термодинамически необратимыми?

- а) расширение идеального газа в вакуум, смешение идеальных газов;
- б) нагревание системы, изотермическое сжатие, адиабатическое расширение;
- в) охлаждение системы, изобарное расширение, смешение газов;
- г) адиабатическое сжатие, теплообмен между системами с разными начальными температурами.

20. При каких условиях термодинамический процесс может протекать равновесно (квазистатически)?

- а) при конечной разности действующих и противодействующих сил;
- б) бесконечно малая разность действующих и противодействующих сил, бесконечно медленное течение процесса, абсолютные значения работ прямого и обратного процессов одинаковы, а их пути совпадают;
- в) совершение минимальной работы;
- г) при конечной начальной разности действующей и противодействующей сил.

21. Какие уравнения в термодинамике называют уравнениями состояния?

- а) уравнения, связывающие интенсивные параметры неравновесной системы;
- б) уравнения, связывающие термодинамические параметры равновесной системы;
- в) уравнения, связывающие экстенсивные параметры равновесной системы;
- г) уравнения, связывающие интенсивные параметры равновесной системы.

22. Какое из приведенных ниже уравнений является термическим уравнением состояния простой системы?

- а) $U = U(V, T)$; б) $U = U(P, T)$; в) $P = P(U, T)$; г) $P = P(V, T)$.

23. Сколько независимых уравнений состояния имеет простая система?

- а) одно;
- б) число уравнений равно числу компонентов системы;
- в) два;
- г) число уравнений неограничено.

24. Чему равен фактор сжимаемости Z для идеальных и реальных газов?

- а) для идеальных и реальных газов Z равен единице при любом давлении;
- б) для идеальных газов равен нулю;

- в) для идеальных газов Z равен единице, для реальных $1 \leq Z \leq 1$ в зависимости от давления газа;
- г) для реальных газов Z всегда меньше единицы.

25. Отличаются ли изотермы реального и идеального газа при температурах ниже критической?

- а) принципиально не отличаются;
- б) на изотерме реального газа имеется горизонтальный участок, соответствующий его конденсации;
- в) горизонтальный участок имеется на изотермах обоих газов;
- г) горизонтальные участки на обеих изотермах расположены на разных уровнях.

26. Какой газ в термодинамике называют идеальным?

- а) газ, равновесное состояние которого описывается уравнением Ван-дер-Ваальса;
- б) одноатомный газ;
- в) двухатомный газ, равновесное состояние которого описывается уравнением Редлиха-Квонга;
- г) газ, равновесное состояние которого для одного моля описывается уравнением $PV = RT$.

27. Какое численное значение имеет универсальная газовая постоянная R ?

- а) $8,31 \text{ Дж}\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$; б) $8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$;
- в) $1,98 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; г) $1,98 \text{ моль}\cdot\text{К}\cdot\text{кал}^{-1}$.

28. В каких единицах измеряется универсальная газовая постоянная R в системе СИ?

- а) $\text{Н}\cdot\text{м}^{-1}$; б) $\text{К}\cdot\text{моль}\cdot\text{Н}^{-1}$; в) $\text{Па}\cdot\text{К}\cdot\text{моль}^{-1}$; г) $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

29. Какой физической величине численно равна универсальная газовая постоянная R ?

- а) работе, которую выполняет 1 моль идеального газа при его нагревании на 1 К при постоянном давлении;

- б) теплоемкости C_V 1 моль идеального газа;
- в) теплоемкости C_P 1 моль идеального газа;
- г) изменению внутренней энергии при нагревании 1 моль идеального двухатомного газа.

30. Уравнение Ван-дер-Ваальса записывается

$$\begin{array}{ll} \text{а) } PV = nRT; & \text{б) } \left(P + \frac{a}{V}\right)(V - b) = nRT; \\ \text{в) } \left(P - \frac{a}{V}\right)(V + Bb) = nRT; & \text{г) } \left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \end{array}$$

31. Уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенной форме записывается

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \left(P - \frac{3}{V}\right)(3V_r - 1) = 8T; & \text{б) } \left(P_r + \frac{3}{V_r^2}\right)(3V_r - 1) = 8T_r; \\ \text{в) } (P - 3V_r^2)(V_r + 1) = 8T_r; & \text{г) } (P_r + 3V_r^2)(3V_r + 1) = 8T_r. \end{array}$$

32. Уравнение состояния Бертло для одного моля газа записывается

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \left(P - \frac{aT}{V^2}\right)(V - b) = RT; & \text{б) } \left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V + b) = RT; \\ \text{в) } \left(P + \frac{aV^2}{T}\right)(V - b) = RT; & \text{г) } \left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT. \end{array}$$

33. Какое из известных Вам уравнений состояний с высокой точностью описывает поведение любого реального газа?

- а) уравнение Ван-дер-Ваальса;
- б) уравнение Ван-дер-Ваальса в приведенной форме;
- в) все двухпараметрические уравнения;
- г) вириальное уравнение состояния.

34. Какие состояния различных газов или жидкостей называют соответственными?

- а) состояния при одинаковых температурах и давлениях;

- б) состояния при одинаковых объемах и температурах;
- в) состояния разных веществ, имеющие одинаковые значения приведенных переменных;
- г) состояния различных веществ, имеющие одинаковые критические объемы.

35. Согласно закону соответственных состояний

- а) если критические объемы различных газов одинаковы, то одинаковыми будут и другие критические параметры;
- б) если для рассматриваемых газов значения двух приведенных параметров одинаковы, то должны быть одинаковыми и значения третьих приведенных параметров;
- в) если критические давления различных газов одинаковы, то одинаковы и их критические объемы;
- г) если критические температуры различных веществ одинаковы, то одинаковы и другие термодинамические свойства.

36. Постулат о термодинамическом равновесии (первое исходное положение термодинамики) гласит

- а) любая система находится в состоянии термодинамического равновесия;
- б) любая изолированная система с течением времени приходит в состояние термодинамического равновесия и самопроизвольно выйти из него не может;
- в) изолированная система самопроизвольно не может перейти в состояние термодинамического равновесия;
- г) равновесное состояние открытой термодинамической системы недостижимо.

37. Второе исходное положение термодинамики, или нулевой закон термодинамики, утверждает, что

- а) внутренняя энергия системы при 0 К равна нулю;
- б) если система *A* находится в тепловом равновесии с системой *B*, а система *B* находится в равновесии с системой *C*, то системы *A* и *C* также находятся в тепловом равновесии;

- в) существует интенсивная функция состояния равновесной системы – температура, при этом равенство температур двух или нескольких систем является необходимым условием их равновесия между собой;
- г) температура – внешний параметр равновесной системы.

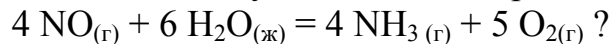
38. Прямым следствием из первого и второго исходных положений термодинамики является вывод о том, что

- а) температура является внешним параметром системы;
- б) все внутренние параметры равновесной системы являются функциями внешних параметров и температуры;
- в) все внешние параметры являются функциями внутренних параметров;
- г) внутренняя энергия системы – функция только температуры.

39. Адиабатический коэффициент γ

- а) равен единице для идеальных газов;
- б) равен нулю для идеальных газов;
- в) меньше единицы для конденсированных систем;
- г) больше единицы для газов и конденсированных систем.

40. Каково соотношение между $\Delta_r H$ и $\Delta_r U$ для реакции



- а) $\Delta_r H > \Delta_r U$;
- б) $\Delta_r H < \Delta_r U$;
- в) $\Delta_r H = \Delta_r U$;
- г) $\Delta_r H = \Delta_r U = 0$.

41. Теплоемкость многоатомного идеального газа (молекула нелинейная) по классической теории теплоемкости равна:

- а) $C_p = (3m - 2,5)R$;
- б) $C_v = (3m - 1,5)R$;
- в) $C_v = (3m - 3)R$;
- г) $C_p = (3m - 3)R$.

42. Работа равновесного адиабатического расширения n моль идеального газа равна:

- а) $W = nC_p(T_2 - T_1)$;
- б) $W = nC_v(T_2 - T_1)$;
- в) $W = \frac{n}{\gamma - 1}(T_2 - T_1)$;
- г) $W = \frac{1}{\gamma - 1}(p_1V_1 - p_2V_2)$.

43. Каким соотношением связаны работы обратимого и необратимого процессов при одинаковых исходных и конечных состояниях системы?

а) $W_{\text{обр}} = W_{\text{необр}}$;

б) $W_{\text{обр}} = W_{\text{необр}} - W_{\text{потер}}$;

в) $W_{\text{обр}} < W_{\text{необр}}$;

г) $W_{\text{обр}} = W_{\text{необр}} + W_{\text{потер}}$.

44. По уравнению $W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ рассчитывается:

а) работа необратимого расширения идеального газа при $T = \text{const}$;

б) работа обратимого расширения идеального газа при $P = \text{const}$;

в) работа обратимого расширения реального газа;

г) работа обратимого расширения идеального газа при $T = \text{const}$.

45. При адиабатическом расширении 1 моль идеального одноатомного газа и 1 моль идеального двухатомного газа изменение температуры было одинаковым. Каково соотношение между работами расширения одноатомного (W_1) и двухатомного (W_2) газов?

а) $W_1 < W_2$;

б) $W_1 = W_2$;

в) $W_1 > W_2$;

г) $W_1 = W_2 = 0$.

46. Идеальный газ расширяется от объема V_1 до объема V_2 . Работа расширения будет максимальной, если газ расширяется

а) обратимо и изотермически;

б) обратимо и адиабатически;

в) обратимо против постоянного внешнего давления;

г) необратимо и адиабатически.

47. При каких условиях тепловой эффект реакции прямо пропорционален увеличению температуры?

а) при постоянном давлении;

б) при $\Delta_r C_p = 0$;

в) при $\Delta_r C_p = \text{const} > 0$;

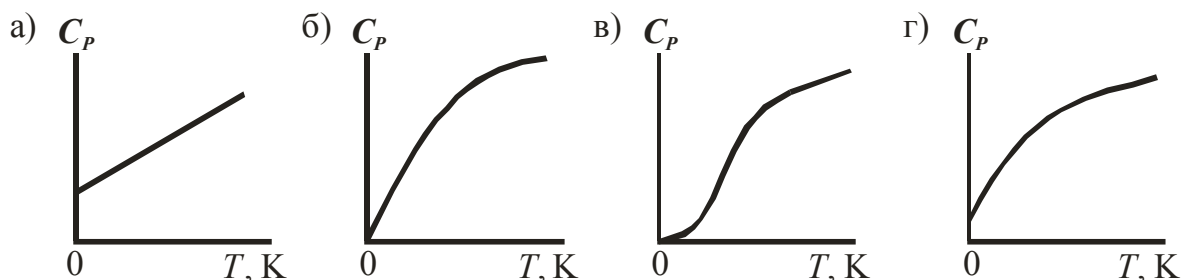
г) при $\Delta_r C_p < 0$.

48. Согласно Эйнштейну, теплоемкость C_V одноатомных кристаллических тел с увеличением температуры стремится:

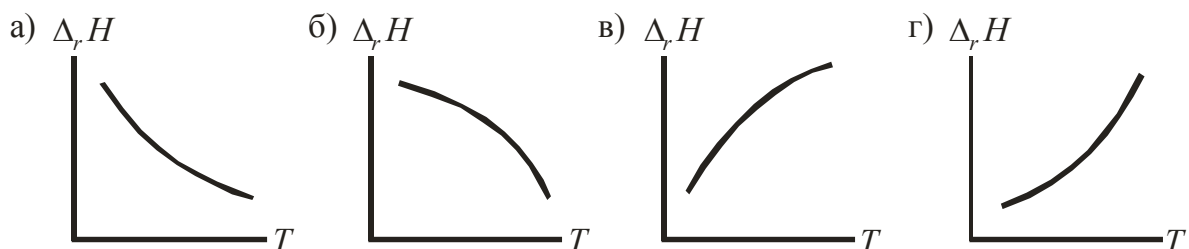
54. Теплоемкости C_P и C_V связаны уравнением:

$$\begin{aligned} \text{а) } C_P - C_V &= \left[V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P \right] \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P; & \text{б) } C_P + C_V &= \left[V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P \right] \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P; \\ \text{в) } C_V - C_P &= - \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P; & \text{г) } C_P - C_V &= \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \end{aligned}$$

55. Зависимость теплоемкости кристаллического вещества от температуры графически изображается:



56. Для некоторой реакции изменение теплоемкости как функция температуры выражается следующим уравнением: $\Delta C_P = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$, где Δa , Δb и Δc больше нуля. Как схематически зависит $\Delta_r H$ от температуры?



57. Какое уравнение справедливо для адиабатического обратимого процесса?

$$\begin{aligned} \text{а) } \frac{T_1}{T_2} &= \frac{V_1}{V_2}; & \text{б) } \frac{T_1}{T_2} &= \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_V}; \\ \text{в) } T_2 V_2^{\gamma-1} &= T_1 V_1^{\gamma-1}; & \text{г) } \frac{T_1}{T_2} &= \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{C_P/C_V}. \end{aligned}$$

58. Теплоемкости C_p и C_V связаны соотношением:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } C_p + C_V = R; & \text{б) } C_p - C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T; \\ \text{в) } C_p = C_V + TV \frac{\alpha^2}{\chi}; & \text{г) } C_p - C_V = T \frac{\chi}{\alpha^2}. \end{array}$$

59. Калорический коэффициент h равен

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P; & \text{б) } \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V - P; \\ \text{в) } \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V; & \text{г) } \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_V + R. \end{array}$$

60. По правилу Дюлонга и Пти при комнатной температуре для твердых тел:

- а) удельная теплоемкость равна $6,4 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;
- б) удельная теплоемкость равна $6,4 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;
- в) мольная теплоемкость элемента равна $6,4 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;
- г) мольная теплоемкость сложного вещества равна $6,4 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

М о д у л ь 2. ВТОРОЙ ЗАКОН ТЕРМОДИНАМИКИ И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЯ. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ

Второй закон термодинамики. Самопроизвольные и несамопроизвольные процессы, их общая характеристика. Положительные и отрицательные процессы, их взаимная компенсация. Направление самопроизвольных процессов и диссипация энергии. Энтропия как мера необратимого рассеяния энергии. Формулировки второго закона термодинамики Клаузиуса, Томсона, Томсона-Оствальда. Вечный двигатель второго рода. Формулировка второго закона в химической термодинамике. Определение энтропии в термодинамике, статистической физике, теории информации. Энтропия и приведенная теплота. Неравенство Клаузиуса. Изменение энтропии изолированной системы в ходе релаксации. Второй закон термодинамики как закон о неубывании энтропии в изолированной

системе. Изменение энтропии системы и окружающей среды (энтропии «вселенной») для неизолированных систем. Обоснование существования энтропии как функции состояния системы. Принцип адиабатической недостижимости Каратеодори. Аксиоматика законов термодинамики Хачополуса и Киннана, закон устойчивого равновесия (ЗУР). Статистический характер второго закона термодинамики, формула Больцмана. Математическая запись второго закона термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Некомпенсированная теплота Клаузиуса и «потерянная» работа при необратимых процессах. Производство энтропии и термодинамика необратимых процессов. Абсолютная температура. Температурные шкалы, термометрические свойства веществ, эмпирические шкалы температур, принципы их создания. Температурные шкалы Цельсия, Реомюра, Фаренгейта. Принципиальные недостатки эмпирических температурных шкал. Температурная шкала газового термометра. Реперные точки. Международные (практические) температурные шкалы, МТШ-90. Термодинамическая (абсолютная) шкала температур, единица измерения абсолютной температуры. Термодинамическое определение абсолютной температуры. Вычисление изменения энтропии в различных обратимых и необратимых процессах. Энтропия идеального газа, энтропийная газовая постоянная. Изменение энтропии при изобарно-изотермическом смешении идеальных газов, парадокс Гиббса. Третий закон термодинамики, постулат Планка, остаточная энтропия. Абсолютные энтропии веществ. Значения энтропии веществ в стандартных условиях, их вычисления, эмпирические соотношения для оценки энтропии в стандартных условиях. Вычисление изменения энтропии в химических реакциях.

Фундаментальные уравнения термодинамики. Характеристические функции. Фундаментальное уравнение термодинамики (уравнение Гиббса) для простых и сложных систем. Независимые переменные фундаментального уравнения термодинамики, их характеристики. Математический аппарат термодинамики. Преобразование Лежандра, его использование в термодинамике. Функции состояния энтальпия (H), энергия Гельмгольца (A), энергия Гиббса (G). Характеристические функции и их свойства. Внутренняя энергия, зависимость внутренней энергии от температуры, объема и давления. Внутреннее давление (для идеальных и реальных газов, конденсированных веществ). Доказательство закона Джоуля. Зависимость внутренней энергии от ее естественных (базовых) переменных. Внутренняя энергия как термодинамический потенциал. Энтальпия простых и сложных систем. Вычисление изменения энтальпии как функции температуры и давления. Энтальпии фазовых перехо-

дов. Вычисление высокотемпературной составляющей энтальпии. Энтальпия как характеристическая функция и термодинамический потенциал. Графическая зависимость энтальпии от ее естественных переменных. Энергия Гельмгольца, зачем она введена? Энергия Гельмгольца и направление самопроизвольного процесса. Связь энергии Гельмгольца с внутренней энергией, с другими термодинамическими функциями и максимальной работой. Вычисление изменения энергии Гельмгольца как функции температуры и объема (аналитическое и графическое представление). Энергия Гиббса. Энергия Гиббса как термодинамический потенциал и характеристическая функция. Связь энергии Гиббса с максимальной полезной работой. Вычисление энергии Гиббса как функции температуры и давления. Характеристические функции идеального газа. Общие условия равновесия изолированных и закрытых систем и критерии самопроизвольного протекания процессов, выраженные через характеристические функции. Стабильные, метастабильные и лабильные равновесия. Абсолютный условный экстремум характеристических функций как критерий устойчивого равновесия. Уравнения Максвелла, их использование при выводе термодинамических соотношений. Уравнение Гиббса-Гельмгольца в дифференциальной и интегральной форме, его роль в химии. Работа и теплота обратимых и необратимых процессов. Условия равновесия в однокомпонентных гетерогенных системах. Уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Фазовые переходы I и II рода. Плавление, испарение, сублимация. Зависимость температуры плавления от внешнего давления. Энтропия плавления. Зависимость давления насыщенного пара вещества от температуры, аналитические и графические формы. Методы измерения давления насыщенного пара веществ. Уравнение Антуана и другие эмпирические уравнения. Правила Трутона и Гильдебранда, их использование для оценки давления насыщенного пара при заданной температуре.

Тестовые вопросы к модулю 2

1. Какой процесс называют обратимым термодинамическим процессом?

- а) процесс, протекающий при конечной разности действующих и противодействующих сил;
- б) процесс, после которого система и окружающая среда могут вернуться в начальное состояние без дополнительной затраты энергии;

- в) процесс, при котором выполняется минимальная работа;
- г) процесс, при котором пути прямого и обратного процесса не совпадают.

2. Самопроизвольные процессы всегда идут

- а) в направлении увеличения общей энергии системы;
- б) в направлении увеличения внутренней энергии системы;
- в) в направлении уменьшения внутренней энергии системы;
- г) в направлении диссипации (рассеивания) энергии.

3. Равновесная передача энергии между телами с различной температурой

- а) невозможна;
- б) возможна, если ΔT – конечная величина;
- в) возможна только для кристаллических тел;
- г) возможна только с помощью посредника (термодинамической системы).

4. Согласно второму закону термодинамики

- а) энтропия является внешним параметром системы;
- б) энтропия – интенсивный параметр системы;
- в) энтропия – интенсивная функция состояния системы;
- г) энтропия – экстенсивная функция состояния системы.

5. Каким соотношением связана энтропия с теплотой, поступающей в систему, и температурой системы?

- а) $dS = \frac{\delta Q}{dT}$ для необратимых процессов;
- б) $dS = \frac{\delta Q}{dT}$ для обратимых процессов;
- в) $dS = \frac{\delta Q}{T}$ для необратимых процессов;
- г) $dS = \frac{\delta Q}{T}$ для обратимых процессов.

6. Математически второй закон термодинамики записывается как

а) $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$; б) $dS \leq \frac{\delta Q}{T}$; в) $dS \geq \frac{\delta Q}{dT}$; г) $dS \leq \frac{\delta Q}{dT}$.

7. Какие параметры необходимо поддерживать постоянными, чтобы по знаку изменения энтропии можно было судить о направлении самопроизвольного процесса?

а) P, T ; б) U, V ; в) V, T ; г) U, P .

8. Один моль идеального газа, взятого при стандартных условиях, адиабатически расширяется от объема V_1 до объема V_2 : первый раз обратимо, второй раз необратимо. Каково соотношение между изменениями энтропии в этих процессах?

а) $\Delta S_{\text{обр}} = \Delta S_{\text{необр}}$; б) $\Delta S_{\text{обр}} = \Delta S_{\text{необр}} = 0$;
в) $\Delta S_{\text{обр}} > \Delta S_{\text{необр}}$; г) $\Delta S_{\text{обр}} < \Delta S_{\text{необр}}$.

9. Как изменяется энтропия изолированной системы, в которой обратимо кристаллизуется вещество?

а) $\Delta S = 0$; б) $\Delta S > 0$; в) $\Delta S < 0$;
г) Необходимо знать свойства вещества, которое кристаллизуется.

10. Температура и давление 1 моль идеального газа увеличились в 3 раза. Как изменится энтропия газа?

а) увеличится; б) не изменится; в) уменьшится;
г) знак изменения энтропии зависит от числа атомов в молекуле газа.

11. В каком соотношении находятся молярные энтропии S_{298}° газов H_2 , O_2 , N_2 и NO ?

а) $S_{298}^{\circ}(\text{H}_2) > S_{298}^{\circ}(\text{NO}) > S_{298}^{\circ}(\text{N}_2) > S_{298}^{\circ}(\text{O}_2)$;
б) $S_{298}^{\circ}(\text{H}_2) < S_{298}^{\circ}(\text{NO}) < S_{298}^{\circ}(\text{N}_2) < S_{298}^{\circ}(\text{O}_2)$;
в) $S_{298}^{\circ}(\text{H}_2) < S_{298}^{\circ}(\text{NO}) = S_{298}^{\circ}(\text{N}_2) < S_{298}^{\circ}(\text{O}_2)$;
г) $S_{298}^{\circ}(\text{H}_2) < S_{298}^{\circ}(\text{N}_2) < S_{298}^{\circ}(\text{O}_2) < S_{298}^{\circ}(\text{NO})$.

12. При самопроизвольных процессах энтропия закрытой системы

- а) не изменяется;
- б) может только увеличиваться;
- в) общая энтропия системы и окружающей среды увеличивается;
- г) общая энтропия системы и окружающей среды не изменяется.

13. Все самопроизвольные процессы при любых условиях идут в направлении:

- а) уменьшения внутренней энергии;
- б) уменьшения энергии Гиббса;
- в) уменьшения энтропии «Вселенной»;
- г) увеличения энтропии «Вселенной».

14. В каком из перечисленных ниже обратимых процессов с 1 моль идеального газа изменение энтропии будет максимальным?

- а) нагревание от 300 К до 400 К при постоянном давлении;
- б) нагревание от 300 К до 400 К при постоянном объеме;
- в) изотермическое расширение от 300 м³ до 400 м³;
- г) адиабатическое расширение от 300 м³ до 400 м³.

15. При изотермическом расширении идеального газа каково соотношение между ΔA и ΔG ?

- а) $\Delta A = \Delta G = 0$;
- б) $\Delta A > \Delta G$;
- в) $\Delta A < \Delta G$;
- г) $\Delta A = \Delta G$.

16. Как изменится энергия Гиббса идеального газа в закрытом сосуде, если ввести в сосуд другой идеальный газ при постоянной температуре?

- а) увеличится;
- б) не изменится;
- в) уменьшится;
- г) знак изменения зависит от соотношения масс газов.

17. Выберите уравнение, связывающее максимальную работу, температурный коэффициент максимальной работы и тепловой эффект процесса:

- а) $W_{\max} = Q - T \frac{dW_{\max}}{dT}$;
- б) $\frac{dW_{\max}}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$;

$$\text{в) } W_{\max} = -Q + T \frac{dW_{\max}}{dT}; \quad \text{г) } W_{\max} = Q + RT \frac{dW_{\max}}{dT}.$$

18. Каким из следующих уравнений можно выразить зависимость теплоты испарения от температуры?

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \Delta_{\text{исп}} H = 62 \cdot 10^3 - 12,5 \cdot T \text{ (Дж);} & \text{б) } \Delta_{\text{исп}} H = 36,61 \cdot T - 19,14 \cdot \lg T \text{ (Дж);} \\ \text{в) } \Delta_{\text{исп}} H = 80,12 \cdot T \text{ (Дж);} & \text{г) } \Delta_{\text{исп}} H = 80,52 + 20 \cdot \ln T \text{ (Дж).} \end{array}$$

19. При адиабатическом обратимом расширении идеального газа

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \Delta H = 0, \Delta S > 0; & \text{б) } \Delta U > 0, \Delta S < 0; \\ \text{в) } \Delta H = 0, \Delta S = 0; & \text{г) } \Delta U < 0, \Delta S = 0. \end{array}$$

20. Зависимость энтальпии системы от температуры и давления определяется соотношением:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P; & \text{б) } \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P; \\ \text{в) } \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V = C_P + R; & \text{г) } \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -P + T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \end{array}$$

21. Жидкость превращается в пар при определенном давлении и температуре. Каково соотношение между ΔG и ΔA для этого процесса ?

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \Delta G > \Delta A; & \text{б) } \Delta A > \Delta G; \\ \text{в) } \Delta G = \Delta A; & \text{г) } \Delta G = \Delta A = 0. \end{array}$$

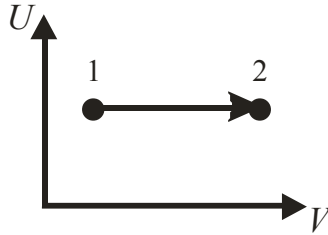
22. Нормальные $T_{\text{кип}}$ бензола, нафталина и CCl_4 равны, соответственно 80,1; 217,5 и 76,7 °С. В каком соотношении находятся энтальпии испарения (ΔH) этих веществ в нормальной точке кипения?

$$\begin{array}{l} \text{а) } \Delta H(\text{C}_6\text{H}_6) > \Delta H(\text{C}_{10}\text{H}_8) > \Delta H(\text{CCl}_4); \\ \text{б) } \Delta H(\text{C}_6\text{H}_6) = \Delta H(\text{C}_{10}\text{H}_8) = \Delta H(\text{CCl}_4); \\ \text{в) } \Delta H(\text{CCl}_4) > \Delta H(\text{C}_6\text{H}_6) > \Delta H(\text{C}_{10}\text{H}_8); \\ \text{г) } . \end{array}$$

23. При давлении $26,6 \cdot 10^3$ Па циклогексан (ц) и этилацетат (э) кипят при одинаковой температуре. Чем можно объяснить, что при нормальном давлении $T_{\text{кип}}$ циклогексана выше $T_{\text{кип}}$ этилацетата на $3,6$ °С ?

- а) $V_{\text{пар}}(\text{ц}) > V_{\text{пар}}(\text{э})$; б) $V_{\text{пар}}(\text{ц}) < V_{\text{пар}}(\text{э})$;
 в) $\Delta_{\text{исп}}H(\text{ц}) > \Delta_{\text{исп}}H(\text{э})$; г) $\Delta_{\text{исп}}H(\text{ц}) < \Delta_{\text{исп}}H(\text{э})$.

24. Для процесса с идеальным газом, представленного на рисунке, справедливо:

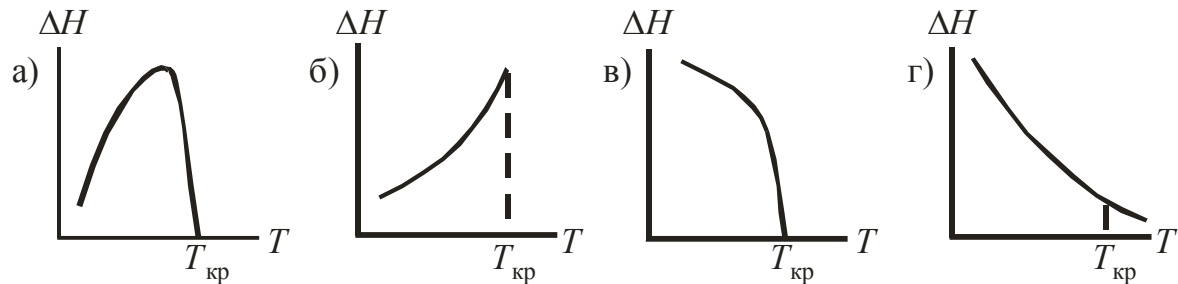


- а) $\Delta G = 0$; б) $\Delta A = 0$; в) $\Delta G < 0$; г) $\Delta A > 0$.

25. Плотность жидкого галлия больше плотности твердого галлия. Как изменится $T_{\text{пл}}$ галлия при повышении давления?

- а) не изменится; б) изменится в зависимости от знака $\Delta_{\text{пл}}H$ галлия;
 в) увеличится; г) уменьшится.

26. Схематически график температурной зависимости энтальпии испарения жидкости ΔH вплоть до критической точки изображается



27. Каким уравнением описывается изменение энтальпии с изменением давления?

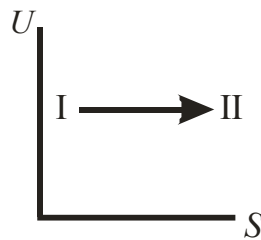
- а) $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$; б) $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$;

$$\text{в) } \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_V; \quad \text{г) } \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V.$$

28. Если зависимость давления насыщенного пара от температуры задано уравнением $\ln P = A + B/T$, то чему равны константы A и B ?

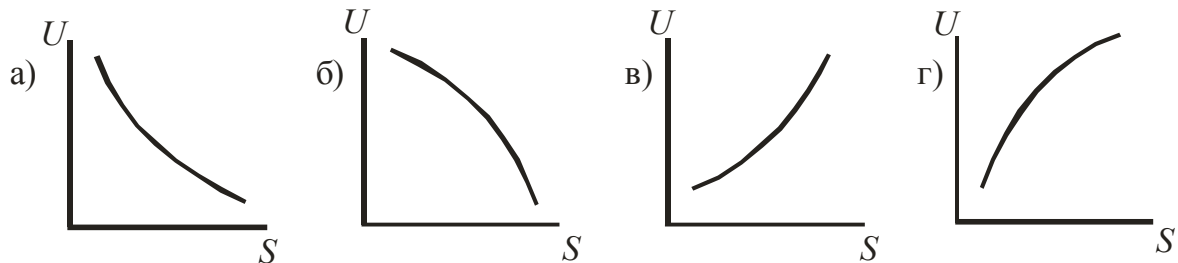
$$\text{а) } B = \frac{\Delta_{\text{исп}} S}{R}; \quad \text{б) } A = \frac{\Delta_{\text{исп}} S}{R}; \quad \text{в) } A = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{R}; \quad \text{г) } B = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{R}.$$

29. Для процесса (система — идеальный газ), представленного на рисунке, справедливо:



$$\text{а) } \Delta G = 0; \quad \text{б) } \Delta V = 0; \quad \text{в) } \Delta G = -T\Delta S; \quad \text{г) } \Delta G > 0.$$

30. Зависимость внутренней энергии от энтропии при постоянном объеме изображается как



31. Как изменяется энтропия изолированной системы, если в ней обратимо плавится вещество?

- а) увеличивается; б) уменьшается;
в) не изменяется; г) изменение зависит от природы вещества.

32. Чему равно $\Delta_{\text{исп}} G$ и $\Delta_{\text{исп}} A$ при равновесном испарении 1 моль жидкости при температуре T , если пар считать идеальным газом?

$$\text{а) } \Delta G = -RT, \Delta A = 0; \quad \text{б) } \Delta G = 0, \Delta A = -RT;$$

в) $\Delta G = \Delta A = RT$;

г) $\Delta G = \Delta A = 0$.

33. В какой из приведенных ниже систем при постоянном давлении энергия Гиббса быстрее изменяется с температурой вблизи 300 К?

- а) 1 моль $\text{H}_2(\text{г})$; б) 1 моль $\text{I}_2(\text{г})$; в) 1 моль $\text{N}_2(\text{г})$; г) 1 моль $\text{O}_2(\text{г})$.

34. Какими точками начинается и заканчивается кривая зависимости давления насыщенного пара вещества от температуры?

а) $T_{\text{н.т.пл}} \div T_{\text{н.т.кип}}$;

б) $T_{\text{тр}} \div T_{\text{н.т.кип}}$;

в) $T_{\text{тр}} \div T_{\text{кр}}$;

г) $T_{\text{н.т.кип}} \div T_{\text{кр}}$;

где $T_{\text{н.т.пл}}$ и $T_{\text{н.т.кип}}$ – нормальные температуры плавления и кипения; $T_{\text{кр}}$ – критическая температура; $T_{\text{тр}}$ – температура тройной точки.

35. В каком соотношении находятся (dP/dT) для сублимации (суб) и испарения (исп) вещества вблизи тройной точки?

а) $\frac{dP}{dT}(\text{суб}) > \frac{dP}{dT}(\text{исп})$;

б) $\frac{dP}{dT}(\text{суб}) < \frac{dP}{dT}(\text{исп})$;

в) $\frac{dP}{dT}(\text{суб}) = \frac{dP}{dT}(\text{исп})$;

г) соотношение зависит от природы вещества.

36. Теплоту плавления вещества можно вычислить по уравнению:

а) $\frac{d \ln P_{\text{тв}}}{dT} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H}{RT^2}$;

б) $\ln \frac{P_{\text{тв}}}{P_{\text{ж}}} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{тр}}} \right)$;

в) $\frac{d \ln P_{\text{ж}}}{dT} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H}{RT^2}$;

г) $\frac{dP}{P \cdot dT} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H}{T \cdot \Delta V}$.

37. Жидкость превращается в пар в нормальной точке кипения. Каково соотношение между энтальпией и внутренней энергией испарения?

а) $\Delta_{\text{исп}} H > 0, \Delta_{\text{исп}} U = 0$;

б) $\Delta_{\text{исп}} H = \Delta_{\text{исп}} U$;

в) $\Delta_{\text{исп}} H > \Delta_{\text{исп}} U$;

г) $\Delta_{\text{исп}} U > \Delta_{\text{исп}} H$.

38. Как изменится энергия Гельмгольца идеального газа при изотермическом сжатии?

- а) не изменится; б) увеличится; в) уменьшится;
 г) знак изменения зависит от атомности молекулы газа.

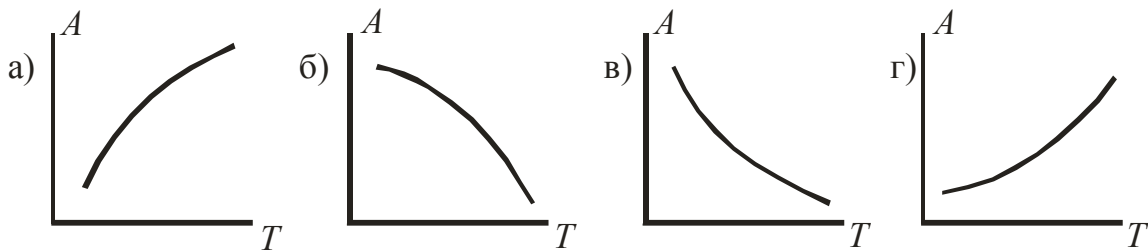
39. В изолированной системе протекает необратимая реакция $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$. Как изменяется внутренняя энергия, энтальпия и энтропия системы?

- а) $\Delta H = 0, \Delta U = 0$; б) $\Delta S < 0, \Delta U = 0$;
 в) $\Delta S > 0, \Delta H \neq 0$; г) $\Delta U \neq 0, \Delta H \neq 0$.

40. Для закрытых систем справедливо

- а) $\left(\frac{\partial G}{\partial U}\right)_T = P$; б) $\left(\frac{\partial A}{\partial S}\right)_P = T$; в) $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$; г) $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P = T$.

41. Зависимость энергии Гельмгольца от температуры при постоянном объеме изображается



42. В каком соотношении находятся S_{298}° газов $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2$ и CO ?

- а) $S_{298}^\circ(\text{H}_2) > S_{298}^\circ(\text{CO}) > S_{298}^\circ(\text{O}_2) > S_{298}^\circ(\text{N}_2)$;
 б) $S_{298}^\circ(\text{CO}) > S_{298}^\circ(\text{O}_2) > S_{298}^\circ(\text{N}_2) > S_{298}^\circ(\text{H}_2)$;
 в) $S_{298}^\circ(\text{O}_2) > S_{298}^\circ(\text{CO}) > S_{298}^\circ(\text{N}_2) > S_{298}^\circ(\text{H}_2)$;
 г) $S_{298}^\circ(\text{O}_2) > S_{298}^\circ(\text{CO}) = S_{298}^\circ(\text{N}_2) > S_{298}^\circ(\text{H}_2)$.

43. В состоянии равновесия при постоянных S, V выполняется

- а) $\delta U > 0$; б) $\delta^2 H > 0$; в) $\delta^2 U = 0$; г) $\delta^2 U > 0$.

44. Зависимость давления насыщенного пара от температуры изображается

50. Энтропия и теплоемкость газа и жидкости при 1 атм и 298.15 К соотносятся следующим образом:

- а) $S_{298}^{\circ}(\Gamma) < S_{298}^{\circ}(\text{ж})$ и $C_p^{\circ}(\Gamma) < C_p^{\circ}(\text{ж})$;
- б) $S_{298}^{\circ}(\Gamma) < S_{298}^{\circ}(\text{ж})$ и $C_p^{\circ}(\Gamma) > C_p^{\circ}(\text{ж})$;
- в) $S_{298}^{\circ}(\Gamma) > S_{298}^{\circ}(\text{ж})$ и $C_p^{\circ}(\Gamma) < C_p^{\circ}(\text{ж})$;
- г) $S_{298}^{\circ}(\Gamma) > S_{298}^{\circ}(\text{ж})$ и $C_p^{\circ}(\Gamma) > C_p^{\circ}(\text{ж})$.

51. Если $G = f(T, P)$, то справедливо:

$$\text{а) } S = \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right)_T; \quad \text{б) } S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P; \quad \text{в) } S = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T; \quad \text{г) } S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V.$$

52. Согласно постулату Планка энтропия при абсолютном нуле равна нулю для

- а) чистого вещества;
- б) кристаллов, лишенных дефектов;
- в) любого кристаллического вещества;
- г) кристаллов чистого вещества без дефектов.

53. Если система совершает только работу расширения, то справедливо следующее дифференциальное соотношение:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } dH \leq TdS + PdV; & \text{б) } dH \leq -TdS + VdP; \\ \text{в) } dH \leq TdS + VdP; & \text{г) } dH \leq SdT + VdP. \end{array}$$

54. Если система переходит из начального состояния в конечное изотермическим путем, то

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \Delta G = 0; & \text{б) } \Delta G = \frac{\Delta S}{T} + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P; \\ \text{в) } \Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_V; & \text{г) } \Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P. \end{array}$$

55. В однокомпонентной гетерогенной изобарно-изотермической системе переход массы вещества из фазы I в фазу II

- а) невозможен;
- б) происходит при любых условиях;
- в) происходит, если молярная энергия Гиббса фазы I меньше молярной энергии Гиббса фазы II;
- г) происходит, если молярная энергия Гиббса фазы I больше молярной энергии Гиббса фазы II.

56. Фазовые переходы первого рода характеризуются тем, что

- а) энтропия и объем изменяются монотонно;
- б) энтропия и объем изменяются скачкообразно;
- в) энтропия и давление претерпевают разрыв в точке перехода;
- г) энтропия и объем не изменяются.

57. Изменение энтропии 1 моль идеального газа в равновесном процессе можно рассчитать по формуле:

$$\begin{aligned}
 \text{а) } \Delta S &= C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1}; & \text{б) } \Delta S &= C_v \ln \frac{P_2}{P_1} + C_p \ln \frac{V_2}{V_1}; \\
 \text{в) } \Delta S &= (C_p - C_v) \cdot \left(\ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{P_2}{P_1} \right); & \text{г) } \Delta S &= C_p \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{P_2}{P_1}.
 \end{aligned}$$

58. Если $A = f(T, V)$, то по соотношениям Максвелла

$$\begin{aligned}
 \text{а) } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T; & \text{б) } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V; \\
 \text{в) } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V; & \text{г) } \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V &= \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V.
 \end{aligned}$$

59. В изолированной системе могут самопроизвольно протекать только процессы,

- а) сопровождающиеся увеличением внутренней энергии системы;
- б) при которых энтропия системы не изменяется;
- в) сопровождающиеся увеличением энтропии системы;
- г) процессы, сопровождающиеся уменьшением энергии Гиббса системы.

М о д у л ь 3. ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ И ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМ

Фундаментальные уравнения термодинамики для открытых систем. Внутренняя энергия и другие термодинамические потенциалы открытых систем. Химический потенциал, его определение через характеристические функции. Химический потенциал и энергия Гиббса индивидуальных веществ. Химический потенциал идеального газа. Однородные функции состава. Теорема Эйлера об однородных функциях. Уравнения Гиббса-Дюгема для различных термодинамических функций. Интегрирование уравнения Гиббса-Дюгема. Парциальные молярные величины и их определение из опытных данных. Соотношения между парциальными молярными и интегральными величинами. Основные методы (аналитические и графические) вычисления парциальных молярных величин. Химический потенциал компонента в смеси идеальных газов. Закон Дальтона для смеси идеальных газов. Функции смешения. Функции смешения идеальных газов.

Растворы. Определение понятия «раствор». Различные способы выражения состава раствора. Классификация растворов. Специфика растворов, роль межмолекулярного и химического взаимодействий, понятие о сольватации. Основные направления в развитии теории растворов. Термодинамические условия образования растворов. Закон Рауля, идеальные растворы и их определение. Доказательство закона Генри. Растворимость газов в жидкостях, высаливание, правило Сеченова. Состав насыщенного пара над идеальным раствором. Общее давление насыщенного пара идеального раствора как функция состава раствора и состава насыщенного пара. Диаграммы равновесия «жидкость – пар», правило рычага. Температура кипения идеальных растворов, физико-химические основы перегонки растворов. Термодинамическое обоснование интенсификации разделения жидкостей путем перегонки. Неидеальные растворы, виды отклонений от закона Рауля, энергия взаимообмена и размерный фактор. Различные виды диаграмм равновесия. Законы Гиббса-Коновалова, азеотропные растворы. Влияние температуры и давления на состав азеотропа, законы Вревского. Ограниченная растворимость жидкостей, верхняя и нижняя критическая температура растворения. Равновесие «пар – жидкий раствор» в системах с ограниченной взаимной растворимостью и полной взаимной нерастворимостью жидкостей. Химический потенциал компонента в идеальном, предельно разбавленном и реальном растворах. Активность, методы определения активностей и коэффициентов активностей. Стандартные состояния при определении хи-

мических потенциалов компонентов. Симметричная и несимметричная системы отсчета. Функции смешения неидеальных растворов. Избыточные термодинамические функции. Термодинамическая классификация растворов. Предельно разбавленные, регулярные и атермальные растворы. Растворимость в идеальных и предельно разбавленных растворах. Уравнение растворимости Шредера, влияние давления на растворимость твердых тел в жидкостях. Интегральные и парциальные (дифференциальные) теплоты растворения, теплоты разбавления. Коллигативные свойства растворов. Криоскопия, криоскопическая константа растворителей, изотонический коэффициент Вант-Гоффа, практическое использование криоскопии. Выделение твердых растворов, коэффициент распределения. Эбулиоскопия, повышение температуры кипения растворов нелетучих веществ. Осмотические явления. Уравнение Вант-Гоффа, его термодинамический вывод и область применимости.

Гетерогенные фазовые равновесия. Условия равновесия в многокомпонентных гетерогенных системах. Правило фаз Гиббса и его вывод. Однокомпонентные системы. Диаграммы состояния воды, серы, фосфора, углерода. Энантиотропные и монокотропные превращения. Двухкомпонентные системы и их анализ на основе правила фаз. Двухкомпонентные системы с одной фазой переменного состава: с химическими соединениями, плавящимися конгруэнтно и инконгруэнтно. Эвтектические и перитектические точки. Криогидраты. Твердые растворы, условия их образования, правила Гиббса-Розебума. Сингулярные точки, фазы переменного состава, бертолиды и дальтониды. Трехкомпонентные системы. Графическое изображение состава трехкомпонентной системы, треугольник Гиббса-Розебума.

Тестовые вопросы к модулю 3

1. Выберите уравнение, которое является фундаментальным уравнением термодинамики для открытых систем:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } dU = SdT - VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i ; & \text{б) } dU = SdT + VdP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i ; \\ \text{в) } dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i ; & \text{г) } dU = SdT - PdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i . \end{array}$$

2. Какое из представленных уравнений определяет химический потенциал компонента в открытой системе?

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} ; & \text{б) } \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} ; \\ \text{в) } \mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} ; & \text{г) } \mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} . \end{array}$$

3. Для однородных термодинамических функций выполняется соотношение

$$\begin{array}{ll} \text{а) } G = -ST + VP + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i ; & \text{б) } U = ST + PV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i ; \\ \text{в) } H = ST + \sum_{i=1}^k \mu_i n_i ; & \text{г) } A = -PV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i . \end{array}$$

4. Уравнение Гиббса-Дюгема записывается как

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \sum_{i=1}^k x_i \mu_i = 0 ; & \text{б) } \sum_{i=1}^k (\mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i) = 0 ; \\ \text{в) } \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i = 0 ; & \text{г) } \sum_{i=1}^k n_i d\mu_i = 0 . \end{array}$$

5. Выберите уравнение, которое определяет парциальную молярную величину компонента в системе:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \bar{U}_i = \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} ; & \text{б) } \bar{U}_i = \left(\frac{\partial \bar{U}_i}{\partial n_i} \right)_{S,P,n_{j \neq i}} ; \\ \text{г) } \bar{U}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} ; & \text{г) } \bar{U}_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S,V,n_{j \neq i}} . \end{array}$$

6. С увеличением температуры химический потенциал компонента в идеальном растворе

- а) увеличивается; б) уменьшается; в) не изменяется;
г) растворителя увеличивается, а растворенного вещества уменьшается.

7. При образовании идеального раствора химический потенциал

- а) растворителя увеличивается;
- б) растворителя и растворенного вещества уменьшается;
- в) растворенного вещества уменьшается, а растворителя увеличивается;
- г) растворенного вещества увеличивается.

8. При образовании идеального раствора:

- а) $\Delta_{\text{mix}}H > 0$;
- б) $\Delta_{\text{mix}}S < 0$;
- в) $\Delta_{\text{mix}}G = 0$;
- г) $\Delta_{\text{mix}}H = 0$.

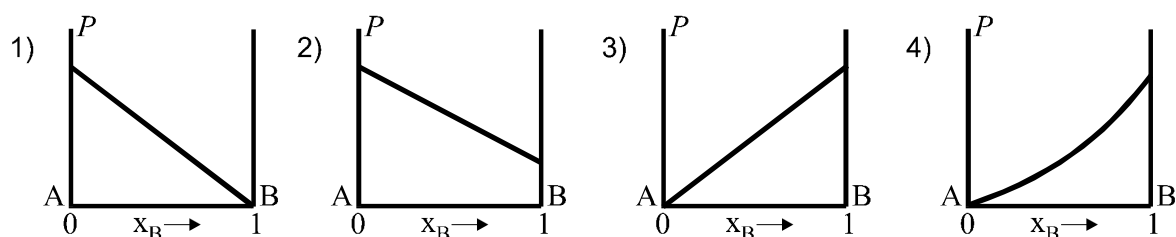
9. Если растворитель подчиняется закону Рауля во всей области составов, то растворенное вещество подчиняется закону Генри в форме:

- а) $P_2 = P_2^* x_2$ только в области предельно разбавленных растворов;
 - б) $P_2 = K x_1$ во всей области концентраций;
 - в) $P_2 = P_2^* a_1$ во всей области концентраций;
 - г) $P_2 = P_2^* x_2$ во всей области концентраций;
- где P_i^* – давление насыщенного пара над чистым компонентом.

10. Для идеальных растворов справедливо:

- а) $\Delta_{\text{mix}}G > 0$;
- б) $\Delta_{\text{mix}}H > 0$;
- в) $\Delta_{\text{mix}}G < 0$;
- г) $\Delta_{\text{mix}}S < 0$.

11. Имеется идеальный раствор двух летучих веществ. Как графически изобразится парциальное давление одного из них (компонента А) от его мольной доли в растворе?



12. Имеются три жидких вещества: A , B и C . При некоторой температуре T $P_A^* = P_B^* = P_C^*$. Вещества A и B образуют идеальный раствор, вещества A и C нерастворимы друг в друге. Приготовлены две системы: I – (0.5 моль A + 0.5 моль B), II – (0.5 моль A + 0.5 моль C). В каком соотно-

18. Химический потенциал компонента в насыщенном паре – μ_i^1 , в ненасыщенном паре – μ_i^2 , в пересыщенном паре – μ_i^3 . Каково соотношение между ними?

а) $\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^3$;

б) $\mu_i^3 > \mu_i^1 > \mu_i^2$;

в) $\mu_i^1 > \mu_i^2 > \mu_i^3$;

г) $\mu_i^2 > \mu_i^1 > \mu_i^3$.

19. В каком соотношении находится химический потенциал чистого растворителя μ_1^* и химический потенциал растворителя в ненасыщенном μ_1^1 , насыщенном μ_1^2 и пересыщенном μ_1^3 растворах?

а) $\mu_1^* = \mu_1^3$;

б) $\mu_1^* > \mu_1^1 > \mu_1^2 > \mu_1^3$;

в) $\mu_1^* < \mu_1^3$;

г) $\mu_1^* > \mu_1^3 > \mu_1^2 > \mu_1^1$.

20. По закону Генри растворимость газов:

а) увеличивается с уменьшением его давления;

б) не зависит от давления газа;

в) увеличивается с возрастанием давления;

г) определяется только константой Генри.

21. Если растворитель подчиняется закону Рауля во всей области составов, то растворенное вещество подчиняется закону Генри в форме:

а) $P_2 = P_2^* x_2$ только в области предельно разбавленных растворов;

б) $P_2 = k x_2$ во всей области концентраций;

в) $P_2 = P_2^* a_2$ во всей области концентраций;

г) $P_2 = P_2^* x_2$ во всей области концентраций.

22. Согласно I закону Коновалова в паре над раствором больше по сравнению с раствором:

а) растворителя;

б) растворенного вещества;

в) растворителя и растворенного вещества поровну;

г) легколетучего компонента.

23. Температура кипения идеального раствора зависит только:

- а) от внешнего давления;
- б) от состава раствора;
- в) от свойств растворителя и растворенного вещества;
- г) от всех перечисленных выше факторов.

24. В растворе с положительным отклонением от идеальности:

- а) $\mu_i^* > \mu_i$;
- б) $\mu_i^* = \mu_i$;
- в) $\mu_i^* < \mu_i$;
- г) соотношение потенциалов зависит от температуры раствора;
где μ_i^* – химический потенциал чистого компонента, μ_i – химический потенциал компонента в растворе.

25. Не смешивающиеся жидкости кипят при температурах:

- а) выше температуры кипения малолетучей жидкости;
- б) выше температуры кипения легколетучей жидкости;
- в) ниже температуры кипения легколетучей жидкости;
- г) при температуре кипения, равной $0.5 \cdot T_{\text{кип}}(1) + 0.5 \cdot T_{\text{кип}}(2)$.

26. Над идеальным раствором состав пара совпадает с составом раствора:

- а) в точках экстремума;
- б) если $T_{\text{кип}}(1) = T_{\text{кип}}(2)$;
- в) во всех областях состава;
- г) для всех идеальных растворов.

27. Разделение жидкостей путем перегонки наиболее эффективно

- а) при высоком давлении;
- б) при высокой температуре кипения;
- в) при близких составах насыщенного пара и раствора;
- г) при низкой температуре кипения.

28. Идеальная растворимость твердых тел в жидкостях зависит от

- а) $T_{\text{пл}}$ и $\Delta_{\text{пл}}H$ растворенного вещества;
- б) $T_{\text{пл}}$ растворителя;
- в) $\Delta_{\text{пл}}H$ растворителя;
- г) $T_{\text{пл}}$ и $\Delta_{\text{пл}}H$ растворителя и температуры растворения.

29. Криоскопическая постоянная зависит от:

- а) концентрации раствора;
- б) свойств растворителя;
- в) свойств растворенного вещества;
- г) свойств растворенного вещества и растворителя.

30. Криоскопическая постоянная равна:

- а) $\frac{RT_{пл1}^2 \cdot 1000 \cdot M_2}{\Delta_{пл} H_1}$;
- б) $\frac{RT_{пл1}^2 \cdot 1000 \cdot M_1}{\Delta_{пл} H_2}$;
- в) $\frac{RT_{пл2}^2 \cdot M_2}{\Delta_{пл} H_2 \cdot 1000}$;
- г) $\frac{RT_{пл1}^2 \cdot M_1}{\Delta_{пл} H_1 \cdot 1000}$;

где индексы 1 и 2 относятся к растворителю и растворенному веществу соответственно.

31. Если вещество при растворении диссоциирует, то криоскопическая постоянная зависит от:

- а) степени диссоциации;
- б) свойств растворителя;
- в) константы диссоциации;
- г) изотонического коэффициента.

32. Диссоциация нелетучего вещества при растворении

- а) уменьшает температуру кипения раствора;
- б) изменяет эбулиоскопическую постоянную;
- в) увеличивает давление пара растворителя;
- г) уменьшает молекулярный вес растворенного вещества, вычисленный по эбулиоскопическим данным.

33. Осмотическое давление неидеального раствора равно

- а) $\pi = \frac{n_1}{V_1} RT$;
- б) $\pi = -C_1 RT \ln x_1$;
- в) $\pi = -\frac{RT}{V_2} \ln a_2$;
- г) $\pi = -\frac{RT}{V_1} \ln a_1$.

40. В эвтектической точке бинарная система

- а) бивариантна;
- б) инвариантна;
- в) моновариантна;
- г) тривариантна.

41. В перитектической точке двухкомпонентной системы число степеней свободы равно

- а) 0;
- б) 3;
- в) 1;
- г) 2.

42. Перитектическую и эвтектическую реакции можно записать как

- а) $liqI + liqII = solid$ (пер.), $liqI = solidI + solidII$ (эвт.);
- б) $liq + solidI = solidII$ (пер.), $liq = solidI + solidII$ (эвт.);
- в) $solid = liqI + liqII$ (пер.), $solidI + solidII = liq$ (эвт.);
- г) $solid = liqI + liqII$ (пер.), $liq + solidI = solidII$ (эвт.).

43. Неограниченные твердые растворы замещения образуются, если компоненты имеют:

- а) различные по величине радиусы (различие больше 15 %), но одинаковые структуры;
- б) благоприятный размерный фактор, но разные валентности и электроотрицательности;
- в) благоприятный размерный фактор и одинаковые структуры;
- г) благоприятный размерный фактор, одинаковые структуры, но сильно отличающиеся электроотрицательности.

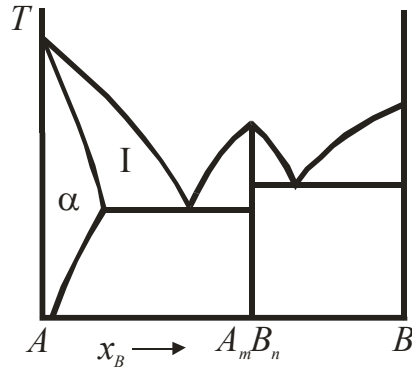
44. Твердые растворы – это

- а) гетерогенная система переменного состава;
- б) тонкодисперсная смесь обоих компонентов;
- в) однофазная система постоянного состава;
- г) гомогенная система переменного состава.

45. У чистого индивидуального вещества число тройных точек равно

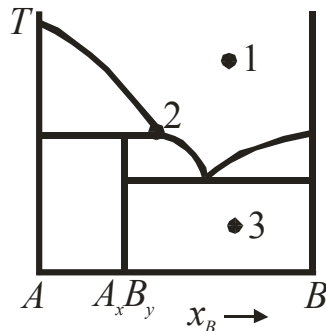
- а) 1;
- б) 3;
- в) 2;
- г) зависит от свойств вещества.

46. В области I диаграммы состояния, представленной на рисунке, находятся



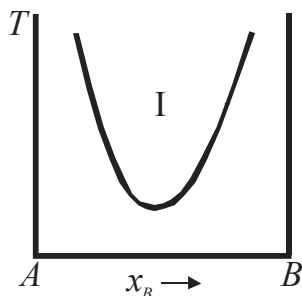
- а) расплав;
- б) кристаллы твердого раствора α + расплав;
- в) кристаллы компонента A + расплав;
- г) кристаллы химического соединения A_mB_n + расплав.

47. Какие фазы находятся в равновесии в точках 1, 2 и 3 приведенной ниже диаграммы?



- а) 1 – расплав, 2 – (расплав + $A_{кр}$ + $B_{кр}$), 3 – ($A_{кр}$ + $B_{кр}$);
- б) 1 – расплав, 2 – ($A_{кр}$ + $A_xB_y_{кр}$), 3 – ($A_xB_y_{кр}$ + $B_{кр}$);
- в) 1 – расплав, 2 – ($A_{кр}$ + $A_xB_y_{кр}$ + расплав), 3 – ($A_xB_y_{кр}$ + $B_{кр}$);
- г) 1 – расплав, 2 – ($A_{кр}$ + расплав), 3 – ($A_xB_y_{кр}$ + эвтектика).

48. Если две жидкости имеют такую диаграмму растворимости, как представлено на рисунке, то в области I находится:



- а) компонент A ;
- б) компонент B ;
- в) гомогенный раствор;
- г) два раствора разного состава.

49. В 1 л водного раствора находится при 25 °С 20 г NaCl и 20 г KBr. Каковы числа компонентов, фаз и степеней свободы системы?

а) $K = 2, \Phi = 2, f = 2;$

б) $K = 3, \Phi = 1, f = 4;$

в) $K = 3, \Phi = 2, f = 3;$

г) $K = 3, \Phi = 1, f = 3.$

50. Вещества A и B ($\Delta_{\text{пл}}H_A > \Delta_{\text{пл}}H_B$), растворяясь в веществе C , образуют идеальный раствор. В каком соотношении находятся растворимости веществ A и B ?

а) $x_A^{\text{нас}} = x_B^{\text{нас}};$

б) $x_A^{\text{нас}} > x_B^{\text{нас}};$

в) $x_A^{\text{нас}} < x_B^{\text{нас}};$

г) соотношение зависит от природы растворителя.

М о д у л ь 4. ХИМИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ

Понятие о химическом сродстве. Принцип Бертло–Томсена и область его применимости. Термодинамическая трактовка понятия химического сродства по Гиббсу и Гельмгольцу, де Донде–Пригожину. Химическая переменная. Условия химического равновесия. Закон действующих масс, история открытия и термодинамический вывод. Термодинамическая константа равновесия, другие виды констант равновесия и связь между ними. Энергия Гиббса химической реакции (уравнение изотермы химической реакции Вант-Гоффа). Стандартная энергия Гиббса химической реакции и ее связь с термодинамической константой равновесия. Химические равновесия в гетерогенных системах и растворах. Особенности гетерогенных реакций с участием фаз постоянного состава. Принцип смещения равновесия Ле-Шаталье–Брауна, его термодинамическая трактовка. Зависимость констант равновесия от температуры. Уравнения изобары и изохоры реакции и их термодинамический вывод. Влияние давления на химические равновесия. Термодинамическое обоснование получения алмаза из графита. Расчеты констант равновесия химических реакций с использованием таблиц стандартных значений термодинамических функций, области применимости подобных расчетов. Вычисление стандартной энергии Гиббса и констант равновесия по методу Темкина–Шварцмана и с помощью функций приведенной энергии Гиббса. Расчеты выхода продуктов химических реакций различных типов. Выходы продуктов при совместном протекании нескольких химических реакций. Химические равновесия и тепловая теорема Нернста, следствия. Третий закон термодинамики. Химические равновесия в ре-

альных системах. Реальные газы. Фугитивность (летучесть), методы ее вычисления. Расчет химических равновесий с реальными газами при высоких давлениях.

Тестовые вопросы к модулю 4

1. За меру химического сродства в настоящее время принимают

- а) $\Delta_r H$ при постоянных T, P ; б) $\Delta_r S$ при постоянных P, T ;
 в) $-\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial \xi}\right)$ при постоянных T, P ; г) $-\Delta_r A = W$ при постоянных T .

2. Химическая переменная ξ равна:

- а) $\frac{\Delta_r G^0}{\nu_i}$; б) $\frac{dn_i}{\nu_i}$; в) $\frac{\nu_i}{dn_i}$; г) $\frac{\mu_i}{\nu_i}$.

3. Общее условие химического равновесия записывается как

- а) $\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{P,T} = 0$; б) $\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{P,T} < 0$;
 в) $\left(\sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i\right)_{P,T} = 0$ г) $\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_{P,T} < 0$.

4. Константа равновесия для реакций с идеальными газами зависит

- а) только от температуры;
 б) только от давления;
 в) от температуры, природы реагирующих веществ, записи стехиометрического уравнения реакции;
 г) от температуры, общего давления и природы реагирующих веществ.

5. Направление реакции при заданных P и T определяется

- а) знаком $\Delta_r G^0$; б) величиной K^0 ;
 в) знаком $\Delta_r G$; г) знаком только $\Delta_r H^0$.

6. Математически принцип Ле-Шателье записывается в виде

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_{P, X_i} \geq 0, \text{ если } \Delta V \leq 0; & \text{б) } \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_{P, X_i} \leq 0, \text{ если } \Delta H \leq 0; \\ \text{в) } \left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right)_{T, X_i} \leq 0, \text{ если } \Delta V \leq 0; & \text{г) } \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_{P, X_i} \leq 0, \text{ если } \Delta H \leq 0. \end{array}$$

7. В какую сторону сместится равновесие реакции $A_{\text{тв}} + B_{\text{тв}} = C_{\text{газ}}$ (где A и B – фазы постоянного состава), если в систему ввести инертный газ при $P, T = \text{const}$?

- а) вправо;
- б) влево;
- в) смещения не произойдет;
- г) смещение зависит от количества инертного газа.

8. Для реакции $A_{\text{тв}} + B_{\text{газ}} = C_{\text{тв}}$ (где A и C – фазы постоянного состава) справедливо:

- а) $K_P > K_x$;
- б) $K_P = K_C$;
- в) $K_x = K_P \cdot P_{\text{общ}}$;
- г) $K_P = K_x \cdot P_{\text{общ}}$.

9. Для реакции $A_{\text{тв}} + B_{\text{газ}} = C_{\text{тв}}$ известно, что $P_A < P_C \ll P_B$, тогда

- а) $K_P = \frac{P_C}{P_A P_B}$ согласно закону действующих масс;
- б) $K_P = \frac{P_C}{P_B}$, так как $P_A < P_C$;
- в) $K_P = \frac{1}{P_B}$, так как $P_A < P_C \ll P_B$;
- г) $K_P = \frac{1}{P_B}$, поскольку $\mu_A, \mu_C = \text{const}$.

10. Вблизи абсолютного нуля для реакции с веществами в кристаллическом состоянии справедливо:

- а) $\Delta_r H = 0$;
- б) $\Delta_r V = 0$;
- в) $\Delta_r C_P = 0$;
- г) $\Delta_r G^0 = 0$.

17. Для реакций с идеальными газами

- а) $K_p > K_x$; б) $K_p < K_x$; в) $K_x > K_p$;
г) соотношения между константами равновесия зависят от типа реакции.

18. Для реакции $2A + B = C + D$ с идеальными газами добавление инертного газа при постоянных P и T будет смещать равновесие

- а) вправо; б) влево; в) смещения равновесия не произойдет;
г) направление смещения зависит от количества инертного газа.

19. Направление реакции $A_{\text{тв}} \rightarrow B_{\text{тв}}$ при $P, T = \text{const}$ зависит

- а) от соотношения парциальных давлений компонентов;
б) от массы компонентов;
в) от термодинамических свойств компонентов;
г) только от температуры реакции.

20. Для реакций с идеальными газами типа $2A + 3B = 2D + C$

- а) состав равновесной смеси не зависит от $P_{\text{общ}}$;
б) K_p увеличивается с ростом $P_{\text{общ}}$;
в) выход продуктов увеличивается с ростом $P_{\text{общ}}$;
г) выход продуктов не зависит от $P_{\text{общ}}$.

21. Для реакции с идеальными газами типа $3A_{\text{газ}} + B_{\text{тв}} = 2C_{\text{газ}}$:

- а) $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$; б) $K_x = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \cdot P_{\text{общ}}$;
в) $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$; г) $K_x = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \cdot (P_{\text{общ}})^2$.

22. Зависимость K_p от температуры может быть задана уравнением:

- а) $\lg K_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$; б) $\lg K_p = -\frac{\Delta H^0}{RT^2} + \text{const}$;
в) $\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{2.3 \cdot RT} + \text{const}$; г) $\lg K_p = -\frac{\Delta H^0}{2.3 \cdot RT} + \text{const}$.

28. Для реакции с идеальными газами $2A_{\text{газ}} + B_{\text{тв}} = C_{\text{газ}}$ справедливо:

- а) $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$; б) $K_x = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \cdot P_{\text{общ}}$;
 в) $K_x = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \cdot P_{\text{общ}}^{-2}$; г) $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$.

29. Для реакции с идеальными газами $D_{\text{газ}} + 3A_{\text{газ}} = C_{\text{тв}} + 2B_{\text{газ}}$ выполняется соотношение:

- а) $K_x = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$; б) $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right)$;
 в) $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$; г) $K_x = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \cdot (P_{\text{общ}})^2$.

30. Для реакции с идеальными газами $A + 3B = 2C + D$ справедливо:

- а) $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial T}\right)_P = -1$; б) $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial P}\right)_T = 1$;
 в) $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T$; г) $\left(\frac{\partial \ln K_p}{\partial P}\right)_T = 0$.

31. Для реакции с идеальными газами $2A + B = 3C$ справедливо:

- а) $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)$; б) $K_x = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$;
 в) $K_x = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \cdot P_{\text{общ}}$; г) $K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \cdot K_c$.

32. Константа равновесия реакции K° связана с приведенной энергией Гиббса Φ соотношением:

- а) $\ln K = RT(\Delta_r H_0^\circ - T\Delta_r \Phi)$; б) $\ln K = RT(\Delta_r H_0^\circ + T\Delta_r \Phi)$;
 в) $\ln K^\circ = -\frac{1}{RT}(\Delta_r H_0^\circ - T\Delta_r \Phi)$; г) $\ln K^\circ = RT(\Delta_r H_0^\circ - T\Delta_r \Phi)$.

33. Константа равновесия реакции по методу Темкина-Шварцмана вычисляется по уравнению:

$$\text{а) } \ln K^\circ = \frac{1}{RT} (\Delta_r H_{298}^\circ + T\Delta_r S_{298}^\circ + \Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2});$$

$$\text{б) } \ln K^\circ = \frac{1}{RT} (-\Delta_r H_{298}^\circ + T\Delta_r S_{298}^\circ + \Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2});$$

$$\text{в) } K^\circ = -\frac{1}{RT} (\Delta_r H_{298}^\circ + T\Delta_r S_{298}^\circ + \Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2});$$

$$\text{г) } K^\circ = \frac{1}{R} (\Delta_r H_{298}^\circ + T\Delta_r S_{298}^\circ + \Delta a M_0 + \Delta b M_1 + \Delta c M_2 + \Delta c' M_{-2}).$$

34. Для реакции $A_{\text{кр}} + B_{\text{газ}} = C_{\text{кон}}$, где A и C – конденсированные фазы переменного состава:

$$\text{а) } K = \frac{1}{P_B};$$

$$\text{б) } K = P_B;$$

$$\text{в) } K = \frac{x_C}{x_A P_B};$$

$$\text{г) } K = \frac{a_C}{a_A P_B}.$$

35. Для реакции $A_{\text{тв}} + B_{\text{газ}} = C_{\text{газ}}$ известно, что $P_A < P_C \ll P_B$, тогда

$$\text{а) } K_p = \frac{P_C}{P_A P_B} \text{ согласно закону действующих масс};$$

$$\text{б) } K_p = P_C / P_B, \text{ поскольку } P_A < P_C;$$

$$\text{в) } K_p = 1 / P_B, \text{ поскольку } P_A < P_C \ll P_B;$$

$$\text{г) } K_p = P_C / P_B, \text{ поскольку } \mu_A = \text{const}.$$

36. Летучесть (фугитивность) газов можно приближенно оценить по уравнению:

$$\text{а) } f = \frac{P^2}{V};$$

$$\text{б) } f = \frac{P^2 V}{RT};$$

$$\text{в) } f = \frac{P}{P_{\text{ид}}};$$

$$\text{г) } f = \frac{P_{\text{ид}}^2}{P}.$$

37. Коэффициент фугитивности (летучести) можно оценить по следующему уравнению:

$$\text{а) } \gamma = 1 - \frac{\alpha P}{RT}; \quad \text{б) } \gamma = \frac{P^2}{P_{\text{ид}}}; \quad \text{в) } \gamma = \frac{P_{\text{ид}}}{P^2}; \quad \text{г) } \gamma = \frac{P_{\text{ид}}}{P}.$$

38. Оценить фугитивность (летучесть) реального газа можно по уравнению:

$$\text{а) } f = \frac{\alpha P}{RT}; \quad \text{б) } f = P \cdot \exp\left(-\int_0^P \frac{\alpha dP}{RT}\right); \quad \text{в) } f = \frac{P_{\text{ид}}^2}{P}; \quad \text{г) } f = \frac{P}{P_{\text{ид}}}.$$

39. Химический потенциал реального газа при высоких давлениях определяется уравнением:

$$\begin{aligned} \text{а) } \mu_i &= \mu_i^\circ + RT \ln P_i; & \text{б) } \mu_i &= \mu_i^\circ + R \ln P_i; \\ \text{в) } \mu_i &= \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i; & \text{г) } \mu_i &= \mu_i^\circ + RT \ln \tilde{f}_i. \end{aligned}$$

40. Константа равновесия K° для реакций с реальными газами при высоких давлениях записывается в следующем виде:

$$\text{а) } K^\circ = \prod_i P_i^{\nu_i}; \quad \text{б) } K^\circ = \prod_i \tilde{P}_i^{\nu_i}; \quad \text{в) } K^\circ = \prod_i f_i^{\nu_i}; \quad \text{г) } K^\circ = \prod_i \tilde{f}_i^{\nu_i}.$$

М о д у л ь 5. ЭЛЕМЕНТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

Макроскопическое и микроскопическое описание состояния системы. Микроскопическое описание состояния системы методами классической и квантовой механики. Фазовые μ - и Γ -пространства. Характеристика микросостояния системы в фазовом пространстве, фазовая траектория. Пространство квантовых чисел Ω -пространство. Число измерений μ -, Γ -, и Ω -пространств. Взаимное соответствие классического Γ -пространства и квантового Ω -пространства. Связь элементов Γ - и Ω -пространств. Статистические ансамбли Гиббса: микроканонический, канонический, большой канонический ансамбли. Два вида средних величин, микроканонические и канонические средние. Основные постулаты

статистической термодинамики. Статистический вес (термодинамическая вероятность) и энтропия, формула Больцмана. Закон распределения Больцмана. Молекулярная сумма по состояниям. Каноническое распределение Гиббса. Распределение Гиббса по квантовым состояниям и по уровням энергии. Сумма по состояниям системы и ее связь с термодинамическими функциями. Соотношения между суммой по состояниям системы и молекулярной суммой по состояниям для локализованных частиц и идеального газа. Поступательная сумма по состояниям. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные поступательным движением. Вращательная сумма по состояниям жесткого ротатора. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости, энтропии, обусловленные вращательным движением. Внутренние вращения, заторможенное вращение в молекулах. Колебательная сумма по состояниям для гармонического осциллятора. Составляющие внутренней энергии, теплоемкости и энтропии, обусловленные колебательным движением. «Замороженные» колебательные степени свободы. Вычисление химических потенциалов и констант равновесия химических реакций в идеальных газах методом статистической термодинамики.

Тестовые вопросы к модулю 5

1. В чем отличие феноменологической и статистической термодинамики?

- а) феноменологическая термодинамика изучает макросостояния системы, а статистическая – микросостояния системы;
- б) феноменологическая термодинамика изучает равновесные состояния макросистем, а статистическая термодинамика – неравновесные состояния микросистем;
- в) феноменологическая термодинамика изучает равновесные системы и процессы на основе общих законов взаимопревращения теплоты, различных видов работы и энергии, а статистическая термодинамика изучает те же системы на основе анализа процессов, происходящих на микроскопическом уровне;
- г) различаются объекты исследования.

2. Какое из определений макро- и микросостояний можно считать достоверным?

- а) микросостояние системы – это совокупность данных о пространственной конфигурации составляющих систему частиц и распределения энергии между ними;
- б) макросостояние системы – это совокупность данных о $2iN$ (где i – число степеней свободы, N – число частиц в системе) обобщенных координат и импульсов;
- в) микросостояние – это совокупность данных о параметрах неравновесной системы;
- г) макросостояние – это совокупность данных о массе, объеме, вязкости, теплопроводности неравновесной системы.

3. Число микросостояний, соответствующее данному макросостоянию, по Больцману вычисляется по уравнению:

а) $\Omega = \ln N!$;

б) $\Omega = k \ln N!$;

в) $\Omega = \frac{\prod N_i!}{N!}$;

г) $\Omega = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$.

4. В методе ячеек Больцмана макросостояние системы определяется

- а) числом частиц в каждой ячейке;
- б) числом различных частиц в каждой ячейке;
- в) числом неразличимых частиц в каждой ячейке;
- г) числом ячеек, соответствующего объему $\Delta\Gamma$ фазового пространства системы.

5. В изолированной системе

- а) вероятность микросостояния зависит от энергии частицы;
- б) вероятность микросостояний различна;
- в) все микросостояния, совместимые с данным макросостоянием, равновероятны;
- г) вероятности всех микросостояний не одинаковы и зависят от изменения объема системы.

6. Согласно Больцману, II закон термодинамики

- а) является абсолютным законом и выполняется для любых систем;
- б) выполняется для микроскопических систем;

- б) совокупность различных систем, находящихся в одинаковом микросостоянии;
 в) большое, стремящееся к бесконечности число идентичных систем, находящихся во всех возможных микросостояниях, совместимых с данным макросостоянием системы;
 г) совокупность частиц системы, находящихся в одинаковых микросостояниях, совместимых с макросостоянием равновесной системы.

12. Сокращенно микроканонический ансамбль Гиббса обозначается:

- а) $\{T, N, V\}$; б) $\{T, U, V\}$; в) $\{T, \mu, V\}$; г) $\{U, N, V\}$.

13. Сокращенно канонический ансамбль Гиббса обозначается:

- а) $\{U, T, V\}$; б) $\{T, V, N\}$; в) $\{U, P, V\}$; г) $\{\mu, P, V\}$.

14. Сокращенно большой канонический ансамбль Гиббса обозначается:

- а) $\{T, V, \mu\}$; б) $\{\mu, N, V\}$; в) $\{U, \mu, T\}$; г) $\{U, T, P\}$.

15. Молекулярная сумма по состояниям Q зависит

- а) только от числа частиц в системе;
 б) только от объема, занимаемого системой;
 в) от температуры и молекулярной массы частиц;
 г) от всех перечисленных величин.

16. Какова размерность молекулярной суммы по состояниям Q ?

- а) $\text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$; б) $\text{Н} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; в) $\text{Н} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$;
 г) Q – безразмерная величина.

17. Сумма по состояниям молекулы равна

- а) $Q = \sum_{i=1}^k g_i P_i V_i$; б) $Q = \sum_{i=1}^k g_i \exp\left(-\frac{P_i V_i}{kT}\right)$;
 в) $Q = \sum_{i=1}^k g_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)$; г) $Q = \sum_{i=1}^k g_i \exp\left(-\frac{kT}{\varepsilon_i}\right)$.

18. Для локализованных систем молекулярная сумма по состояниям Q связана с термодинамическими функциями системы соотношением:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } U - U_0 = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V ; & \text{б) } H - U_0 = NkT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_P ; \\ \text{в) } A - U_0 = -NkT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V ; & \text{г) } U - U_0 = NkT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_P . \end{array}$$

19. Для нелокализованных систем молекулярная сумма по состояниям Q связана с термодинамическими функциями системы соотношением:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } U - U_0 = NkT \left(\frac{\partial \ln Qe}{\partial T} \right)_P ; & \text{б) } U - U_0 = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V ; \\ \text{в) } A - U_0 = -NkT \left(\frac{\partial \ln Qe}{\partial T} \right)_V ; & \text{г) } A - U_0 = -NkT \ln \frac{Qe}{N} . \end{array}$$

20. Сумма по состояниям системы Z связана с суммой по состояниям молекулы Q соотношением:

$$\begin{array}{l} \text{а) } Z = NQ ; \\ \text{б) } Z = NQe \text{ (для локализованных систем)} ; \\ \text{в) } Z = \frac{Q^N}{N!} \text{ (для локализованных систем)} ; \\ \text{г) } \ln Z = N \ln \frac{Qe}{N} \text{ (для нелокализованных систем)} . \end{array}$$

21. Сумма по состояниям многоатомной молекулы может быть представлена в виде:

$$\begin{array}{l} \text{а) } Q = Q_{\text{пост.}} + Q_{\text{вращ.}} + Q_{\text{колеб.}} + Q_{\text{эл.}} + Q_{\text{яд.}} ; \\ \text{б) } Q = Q_{\text{пост.}} + Q_{\text{внутр.}} ; \\ \text{в) } Q = Q_{\text{пост.}}^m + Q_{\text{внутр.}}^m \text{ (где } m \text{ – число атомов в молекуле)} ; \\ \text{г) } Q = Q_{\text{пост.}} \cdot Q_{\text{вращ.}} \cdot Q_{\text{колеб.}} \cdot Q_{\text{эл.}} \cdot Q_{\text{яд.}} . \end{array}$$

22. Сумма по состояниям системы связана с суммой по состояниям многоатомной молекулы соотношением:

- а) $Z = \frac{Q_{\text{пост.}}^N}{N!} + \frac{Q_{\text{внутр.}}^N}{N!}$ (для нелокализованных систем);
- б) $\ln Z = N \ln \left(\frac{Q_{\text{пост.}} \cdot Q_{\text{внутр.}}}{N!} \right)$ (для локализованных систем);
- в) $Z = \frac{Q_{\text{пост.}}^N}{N!} \cdot Q_{\text{внутр.}}^N$ (для нелокализованных систем);
- г) $\ln Z = Q_{\text{пост.}}^N \cdot Q_{\text{внутр.}}^N$ (для локализованных систем).

23. Вращательная сумма по состояниям жесткого ротатора равна

- а) $Q_{\text{вращ.}} = \frac{8\pi^2 I k T^2}{\sigma h}$; б) $Q_{\text{вращ.}} = \frac{2\pi k T^2}{\sigma h^2}$;
- в) $Q_{\text{вращ.}} = \frac{8\pi^2 I^2 k T}{h^3}$; г) $Q_{\text{вращ.}} = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2}$.

24. Для жестких нелинейных молекул вращательная сумма по состояниям равна:

- а) $Q_{\text{вращ.}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k T}{h^2} \right)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}$; б) $Q_{\text{вращ.}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 k T I_1 I_2 I_3}{h^2} \right)^{3/2}$;
- в) $Q_{\text{вращ.}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 h^2}{k T} \right)^{1/2} (I_1 I_2 I_3)^{3/2}$; г) $Q_{\text{вращ.}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{h^2}{8\pi^2 k T} \right)^{3/2} (I_1 I_2 I_3)^{1/2}$.

25. Поступательная сумма по состояниям молекулы равна

- а) $Q_{\text{пост.}} = \frac{(2\pi M k T)^{3/2}}{h} V$; б) $Q_{\text{пост.}} = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^2} V$;
- в) $Q_{\text{пост.}} = \frac{(2\pi m R T)^{3/2}}{h^3} V$; г) $Q_{\text{пост.}} = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} V$.

26. Внутренняя энергия 1 моль одноатомного идеального газа равна

- а) $U - U_0 = \frac{3}{2} k T$; б) $U - U_0 = \frac{3}{2} R T$;

$$\text{в) } U - U_0 = \frac{3}{2}R;$$

$$\text{г) } U - U_0 = \frac{5}{2}RT.$$

27. Энтропия одноатомного идеального газа по формуле Закуре-Тет-роде равна:

$$\text{а) } S^\circ = -2,31 + \frac{3}{2}RT \ln M + \frac{5}{2}R \ln T - R \ln \tilde{P} \quad \{\text{кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}\};$$

$$\text{б) } S^\circ = -9,7 + \frac{3}{2}k \ln M + \frac{5}{2}k \ln T - R \ln \tilde{P} \quad \{\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}\};$$

$$\text{в) } S^\circ = -9,7 + \frac{3}{2}RT \ln M + \frac{5}{2}RT \ln T - R \ln \tilde{P} \quad \{\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}\};$$

$$\text{г) } S^\circ = -9,7 + \frac{3}{2}R \ln M + \frac{5}{2}R \ln T - R \ln \tilde{P} \quad \{\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}\}.$$

28. Приведенная энергия Гиббса Φ идеального газа связана со статистическими суммами уравнением:

$$\text{а) } \Phi = R \ln \frac{Q}{N_A}; \quad \text{б) } \Phi = R \ln \frac{Z}{N_A}; \quad \text{в) } \Phi = k \ln \frac{Q}{N_A}; \quad \text{г) } \Phi = k \ln \frac{N_A}{Z}.$$

29. Химический потенциал идеального газа в смеси равен:

$$\text{а) } \mu_i = U_{0i} + RT \ln \frac{Q_i}{N_i}; \quad \text{б) } \mu_i = U_{0i} - RT \ln \frac{Q_i}{N_i};$$

$$\text{в) } \mu_i = U_{0i} + kT \ln \frac{Q_i}{N_i}; \quad \text{г) } \mu_i = U_{0i} - RT \ln \frac{N_i}{Q_i}.$$

30. Закон действующих масс для реакций с идеальными газами записывается в следующем виде:

$$\text{а) } K_C = \prod_i \left(\frac{\nu_i N_A}{Q_i} \right)^{\nu_i}; \quad \text{б) } K_C = \exp\left(\frac{\Delta_r U_0}{RT}\right) \cdot \prod_i \left(\frac{Q_i}{V N_A} \right)^{\nu_i};$$

$$\text{в) } K_C = \exp\left(-\frac{\Delta_r U_0}{RT}\right) \cdot \prod_i \left(\frac{Q_i}{V N_A} \right)^{\nu_i}; \quad \text{г) } K_C = \exp\left(-\frac{\Delta_r U_0}{RT}\right) \cdot \prod_i \left(\frac{V N_A}{Q_i} \right)^{\nu_i}.$$

31. Колебательная сумма по состояниям гармонического осциллятора $Q_{\text{кол.}}$ определяется уравнением:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } Q_{\text{кол.}} = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}{1 + \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}; & \text{б) } Q_{\text{кол.}} = \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}; \\ \text{в) } Q_{\text{кол.}} = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}; & \text{г) } Q_{\text{кол.}} = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2kT}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)}. \end{array}$$

32. Колебательная составляющая теплоемкости 1 моль гармонического осциллятора вычисляется по уравнению:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } C_{\text{кол.}} = \frac{N_A \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\Theta}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\Theta}{T}\right) - 1\right]^2}; & \text{б) } C_{\text{кол.}} = \frac{3R \left(\frac{\Theta}{T}\right) \exp\left(\frac{\Theta}{T}\right)}{\left[1 - \exp\left(\frac{\Theta}{T}\right)\right]^2}; \\ \text{в) } C_{\text{кол.}} = \frac{R \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\Theta}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\Theta}{T}\right) - 1\right]^2}; & \text{г) } C_{\text{кол.}} = \frac{3k \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \exp\left(\frac{\Theta}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\Theta}{T}\right) - 1\right]^2}. \end{array}$$

33. Колебательная составляющая приведенной энергии Гиббса Φ вычисляется по формуле:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \Phi_{\text{кол.}} = R \ln \left[\exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right) - 1 \right]; & \text{б) } \Phi_{\text{кол.}} = -N \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right) \right]; \\ \text{в) } \Phi_{\text{кол.}} = kT \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right) \right]; & \text{г) } \Phi_{\text{кол.}} = -R \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right) \right]. \end{array}$$

Р а з д е л 2. «ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ»

М о д у л ь 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ПОСТУЛАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Химическая кинетика – наука о скоростях и механизмах химических реакций. Термодинамические и кинетические критерии возможности протекания химического процесса и его практическая реализация. Особенности кинетического подхода к описанию химических реакций. Промежуточные вещества и понятие элементарной стадии химической реакции. Простые и сложные химические реакции. Механизм химической реакции и несоответствие механизмов реакций стехиометрическим уравнениям на примере реакций окисления водорода, синтеза HBr и HI.

Основные понятия химической кинетики. Истинная и средняя скорость химической реакции, скорость по отдельному реагенту. Особенности определения скорости химической реакции, протекающей в потоке. Факторы, влияющие на скорость химической реакции. Экспериментальное определение скорости химической реакции (графический и аналитический методы). Кинетические кривые и кинетические уравнения. Порядок химической реакции. Общий и частный порядок. Реакции переменного порядка и изменение порядка в ходе реакции. Временной и концентрационный порядок реакции. Кинетическая классификация реакций по их порядку. Реакции псевдо n -го порядка. Молекулярность элементарной химической реакции.

Закон действующих масс – основной постулат химической кинетики. Область применения закона действующих масс. Составление кинетических уравнений для известного механизма реакции. Прямая и обратная задачи химической кинетики. Константа скорости химической реакции, ее физический смысл и размерность для реакций различных порядков. Основные принципы химической кинетики: принцип независимости химических реакций и область его применения, принцип лимитирующей стадии химического процесса, принцип детального равновесия.

Тестовые вопросы к модулю 1

1. Скоростью химической реакции будет являться:

а) изменение концентрации любого из участников реакции в единицу времени (при постоянном давлении);

- б) изменение концентрации любого из участников реакции в единицу времени (при постоянном объеме);
- в) изменение числа молей любого из участников реакции в единицу времени (при постоянном давлении);
- г) изменение числа молей любого из участников реакции в единицу времени (при постоянном объеме).

2. Скорость газофазной реакции $I_2 + H_2 \rightarrow 2 HI$ можно определить как

$$\begin{array}{ll}
 \text{а) } W = \frac{dC_{HI}}{dt} = \frac{dC_{H_2}}{dt} = \frac{dC_{I_2}}{dt}; & \text{б) } W = -\frac{dC_{HI}}{dt} = \frac{dC_{H_2}}{dt} = \frac{dC_{I_2}}{dt}; \\
 \text{в) } W = -\frac{1}{2} \frac{dC_{HI}}{dt} = \frac{dC_{H_2}}{dt} = \frac{dC_{I_2}}{dt}; & \text{г) } W = \frac{1}{2} \frac{dC_{HI}}{dt} = -\frac{dC_{H_2}}{dt} = -\frac{dC_{I_2}}{dt}.
 \end{array}$$

3. Если при протекании газофазной реакции $I_2 + H_2 \rightarrow 2 HI$ в замкнутом объеме 1 л за 5 мин количество H_2 уменьшилось на 0,1 моль, то скорость реакции составит:

- а) 0,02 моль·мин⁻¹;
- б) -0,02 моль·мин⁻¹;
- в) 0,02 моль·л⁻¹·мин⁻¹;
- г) -0,02 моль·л⁻¹·мин⁻¹.

4. С течением времени скорость реакции типа $aA \rightarrow bB$, проходящей при постоянной температуре в замкнутом объеме:

- а) не изменяется;
- б) уменьшается;
- в) уменьшается, если реакция происходит с уменьшением числа молей газообразных участников;
- г) увеличивается при наличии (и уменьшается при отсутствии) в системе катализатора.

5. Какой знак имеет величина скорости реакции?

- а) всегда положительна;
- б) положительна, если выражена через изменение концентрации продуктов реакции, и отрицательна, если выражена через изменение концентрации исходных веществ;
- в) зависит от механизма реакции (в случае обратимой реакции скорость положительна для прямой стадии и отрицательна для обратной);
- г) все ответы неверны.

6. Для многостадийной химической реакции $aA + bB \rightarrow cC$ в соответствии с основным постулатом химической кинетики можно записать следующее уравнение скорости:

- а) $W = kC_A^a C_B^b C_C^c$; б) $W = kC_A^{n_1} C_B^{n_2} C_C^{n_3}$; в) $W = kC_A^{n_1} C_B^{n_2}$;
г) $W = kC_A^a C_B^b$; д) $W = kC_A C_B C_C$.

7. Порядком реакции является:

- а) сумма стехиометрических коэффициентов при продуктах в уравнении реакции;
б) сумма стехиометрических коэффициентов при исходных веществах в уравнении реакции;
в) сумма стехиометрических коэффициентов при исходных веществах в уравнении элементарной реакции;
г) сумма всех стехиометрических коэффициентов в уравнении элементарной реакции.

8. Порядок реакции совпадает с молекулярностью:

- а) для газофазных реакций, происходящих при постоянном объеме;
б) для газофазных реакций, происходящих при постоянном давлении;
в) для реакций, протекающих в одну стадию;
г) для реакций, протекающих в конденсированной фазе.

9. Могут ли порядок реакции и молекулярность быть дробными величинами?

- а) нет;
б) да;
в) порядок – да, молекулярность – нет;
г) молекулярность – да, порядок – нет.

10. Для реакций первого и второго порядков константы скорости имеют соответственно следующую размерность:

- а) $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\text{моль}^2 \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; б) мин^{-1} , $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$;
в) $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; г) мин^{-1} , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

16. Для газофазной реакции второго порядка, протекающей при температуре 298 К, константа скорости составляет $10^{-3} \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Чему была бы равна константа скорости, если бы давления участников реакции измеряли в паскалях?

- а) $2\cdot 10^5 \text{ Па}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$; б) $4\cdot 10^{10} \text{ Па}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$;
в) $2\cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$; г) $4\cdot 10^{-10} \text{ Па}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$.

17. Во сколько раз изменится скорость реакции порядка $3/2$ при переходе от Па к моль м^{-3} ?

- а) увеличится в $(RT)^{3/2}$ раз; б) уменьшится в $(RT)^{3/2}$ раз;
в) увеличится в $(RT)^{1/2}$ раз; г) уменьшится в $(RT)^{1/2}$ раз.

18. Константа скорости газофазной реакции второго порядка



при температуре 400 °С составляет $0,391 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$. Рассчитайте значение скорости этой реакции в размерности $(\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}\cdot\text{с}^{-1})$ при следующих парциальных давлениях участников: $P_A = 15 \text{ бар}$; $P_B = 5 \text{ бар}$.

- а) $89,4\cdot 10^{-3}$; б) $268,1\cdot 10^{-5}$;
в) $9,37\cdot 10^{-6}$; г) $6,99\cdot 10^{-11}$.

19. Во сколько раз увеличится скорость прямой и обратной газофазной реакции $A \leftrightarrow 2B$ при увеличении давления в системе в 4 раза?

- а) скорость и прямой, и обратной реакции увеличится в 4 раза;
б) скорость прямой реакции увеличится в 4 раза, обратной – в 8 раз;
в) скорость прямой реакции увеличится в 2 раза, обратной – в 8 раз;
г) скорость прямой реакции увеличится в 4 раза, обратной – в 16 раз.

20. Как изменится скорость одностадийной газофазной реакции типа $2A + B \rightarrow C$, протекающей при постоянных объеме и температуре, при увеличении давления в системе в 2 раза?

- а) не изменится;
б) увеличится в 2 раза;
в) увеличится в 4 раза;
г) увеличится в 8 раз;
д) уменьшится в 2 раза.

М о д у л ь 2. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В СТАТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Кинетические особенности протекания простых необратимых реакций – кинетические уравнения, константа скорости, зависимость концентрации участников реакции от времени, время полупревращения. Реакции нулевого порядка. Реакции первого порядка, средняя продолжительность жизни молекулы в реакции первого порядка. Кинетические особенности реакций второго порядка при одинаковой и различной начальной концентрации участников реакции. Реакции третьего порядка. Общее выражение для константы скорости реакции n -го порядка.

Методы определения порядка реакции и константы скорости по экспериментальным данным. Понятие об интегральных и дифференциальных методах определения порядка реакции и константы скорости. Определение частного порядка реакции, метод избытка (метод Оствальда). Метод равных концентраций. Метод подбора уравнений в графическом и аналитическом вариантах. Метод определения порядка реакции по времени полупревращения (метод Оствальда–Нойеса). Дифференциальный метод Вант-Гоффа. Особенности применения метода Вант-Гоффа для определения временного и концентрационного порядков реакции.

Кинетические особенности протекания сложных необратимых реакций – кинетические уравнения, константа скорости, зависимость концентрации участников реакции от времени. Обратимые реакции первого порядка, нахождение константы скорости прямой и обратной реакций по экспериментальным данным. Параллельные реакции. Последовательные реакции на примере двух необратимых реакций первого порядка. Анализ кинетических кривых для промежуточного и конечного продуктов реакции. Переходное и вековое равновесия. Кинетический анализ процессов, протекающих через образование промежуточных продуктов. Метод квазистационарных концентраций Боденштейна и условия его применения. Лимитирующая стадия сложного процесса. Квазиравновесное приближение.

Кинетика реакций в динамических условиях. Режимы идеального смешения и идеального вытеснения. Кинетика реакций в потоке на примере необратимой и обратимой реакций первого порядка.

Зависимость скорости реакции от температуры. Эмпирическое правило Вант-Гоффа и область его применения. Температурный коэффициент скорости реакции. Уравнение Аррениуса и его термодинамический вывод. Понятие об энергии активации химической реакции. Истин-

ная и кажущаяся энергия активации. Нахождение энергии активации химической реакции по экспериментальным данным. Эмпирические правила оценки энергии активации. Тепловой взрыв.

Тестовые вопросы к модулю 2

1. Для реакции нулевого порядка константа скорости рассчитывается по формуле:

а) $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$;

б) $k = \frac{1}{t} (C_0 - C)$;

в) $k = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C_0 C}$;

г) $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0 - C}{C_0}$.

2. При увеличении начальной концентрации исходного вещества в два раза время полупревращения в реакции нулевого порядка:

- а) увеличится в два раза;
- б) уменьшится в два раза;
- в) увеличится в четыре раза;
- г) не изменится.

3. Для реакции первого порядка константа скорости может быть рассчитана по формуле:

а) $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0 - C}{C}$;

б) $k = \frac{C_0 - C}{t}$;

в) $k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$;

г) $k = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C_0}$.

4. Для реакции первого порядка $A \rightarrow B$ при начальной концентрации исходного вещества $C_A^0 = 1$ моль·л⁻¹ время полупревращения составило 2500 секунд. Каково значение времени полупревращения при $C_A^0 = 2,5$ моль·л⁻¹?

- а) 6250 с;
- б) 1250 с;
- в) 2500 с;
- г) 5000 с.

5. При уменьшении начальной концентрации исходного вещества в два раза время полупревращения в реакции второго порядка:

- а) увеличится в два раза; б) уменьшится в два раза;
в) увеличится в четыре раза; г) не изменится.

6. В каком количественном соотношении находятся константы скоростей k_{11} и k'_{11} двух реакций третьего порядка типа $3A \rightarrow B$, если при одинаковой начальной концентрации исходного реагента время полупревращения первой реакции $t_{1/2}$ в 2 раза больше времени полупревращения второй реакции $t'_{1/2}$?

- а) $k_{11} = 2k'_{11}$; б) $2k_{11} = k'_{11}$; в) $8k_{11} = k'_{11}$; г) $k_{11} = 8k'_{11}$.

7. Для определения константы скорости реакции второго порядка графическим методом следует построить график в координатах:

- а) $\ln C - t$; б) $\frac{1}{C} - t$; в) $\frac{1}{C^2} - t$; г) $C - \frac{1}{t}$.

8. В элементарной реакции типа $2A \rightarrow B$ начальная концентрация вещества А равна $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Через 10 мин от начала реакции концентрация вещества В составила $0,9 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Тогда константа скорости реакции равна

- а) $1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; б) $0,1 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$;
в) $0,9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$; г) $9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$.

9. В элементарной реакции типа $3A \rightarrow B$ начальная концентрация вещества А равна $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Через 5 мин от начала реакции концентрация вещества В составила $0,9 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Рассчитайте константу скорости.

- а) $0,9 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$; б) $9,9 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$;
в) $0,99 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$; г) $9,0 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$.

10. Дифференциальный метод Вант – Гоффа позволяет определить:

- а) порядок и молекулярность реакции;
б) порядок и скорость реакции;

- в) порядок и энергию активации;
 г) порядок и константу скорости реакции.

11. Для определения порядка реакции дифференциальным методом Вант-Гоффа используют график в координатах:

- а) $\ln C - \ln t$; б) $\frac{1}{C} - t$; в) $\ln W - \ln C$; г) $\ln k - \frac{1}{t}$.

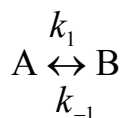
12. При определении порядка химической реакции графическим методом получили линейную зависимость в координатах « $C - t$ ». Какой порядок имеет данная реакция?

- а) нулевой; б) первый; в) второй; г) третий.

13. При определении порядка химической реакции графическим методом получили линейную зависимость в координатах « $1/C^2 - t$ ». Какой порядок имеет данная реакция?

- а) нулевой; б) первый; в) второй; г) третий.

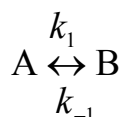
14. Дифференциальное кинетическое уравнение для обратимой реакции первого порядка типа



имеет следующий вид:

- а) $-\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}(b+x)$; б) $\frac{dx}{dt} = \frac{k_1a - k_{-1}b}{k_1 + k_{-1}}$;
 в) $\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_{-1})(a-x)$; г) $\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) + k_{-1}(b+x)$.

15. Интегральное кинетическое уравнение для обратимой реакции первого порядка типа



имеет следующий вид:

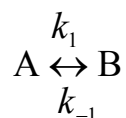
$$\text{а) } (k_1 + k_{-1}) = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0A} - C_A}{C_A};$$

$$\text{б) } (k_1 + k_{-1}) = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{C_{0A} - x_\infty};$$

$$\text{в) } x = x_\infty \{1 - \exp[-(k_1 + k_{-1}) \cdot t]\};$$

$$\text{г) } (k_1 + k_{-1}) = \frac{1}{t} \ln \frac{x - x_\infty}{x_\infty}.$$

16. Для отдельного определения констант скоростей k_1 и k_{-1} обратной реакции типа



следует

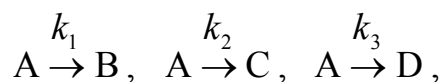
а) провести реакцию при двух различных температурах и определить взаимное соотношение констант;

б) провести реакцию сначала только в прямом направлении для определения k_1 , а затем только в обратном – для определения k_{-1} ;

в) в прямом кинетическом эксперименте определить сумму констант, а затем – константу равновесия реакции;

г) отдельное определение констант возможно только с применением оценочных методов расчета.

17. Интегральное кинетическое уравнение для параллельных реакций типа



при условии, что в начальный момент времени продукты отсутствуют, имеет следующий вид:

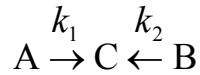
$$\text{а) } k_1 + k_2 + k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0A}}{C_B + C_C + C_D};$$

$$\text{б) } k_1 + k_2 + k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_A}{C_B + C_C + C_D};$$

$$\text{в) } k_1 + k_2 + k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0A} - C_A}{C_A};$$

$$\text{г) } k_1 + k_2 + k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{C_{0A}}{C_{0A} - (C_B + C_C + C_D)}.$$

18. Изменение во времени концентрации продукта параллельных реакций



выражается уравнением:

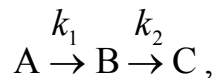
а) $C_C = C_{0C} + C_{0A} \exp(-k_1 t) + C_{0B} \exp(-k_2 t);$

б) $C_C = C_{0C} + C_{0A} \exp(k_1 t) + C_{0B} \exp(k_2 t);$

в) $C_C = C_{0C} + (C_{0A} + C_{0B}) \exp[-(k_1 + k_2) \cdot t];$

г) $C_C = C_{0C} + C_{0A} [1 - \exp(-k_1 t)] + C_{0B} [1 - \exp(-k_2 t)].$

19. Если в системе протекают последовательные реакции типа



то концентрация вещества В максимальна в момент времени:

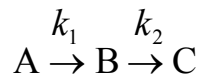
а) $t_{\max} = \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{k_2 - k_1};$

б) $t_{\max} = \frac{\ln k_1 - \ln k_2}{k_1 - k_2};$

в) $t_{\max} = \frac{\ln(k_2 - k_1)}{k_2 - k_1};$

г) $t_{\max} = \frac{\ln(k_1 - k_2)}{k_1 - k_2}.$

20. В последовательных реакциях типа



квазистационарная концентрация промежуточного продукта В будет достигнута, если:

а) значение k_1 мало;

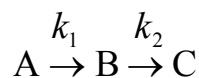
б) значение k_2 мало;

в) значение $(k_2 - k_1)$ мало;

г) $k_2 \gg k_1;$

д) $k_1 \gg k_2.$

21. В последовательных реакциях типа



$$\text{a) } k = A \exp\left(-\frac{E}{RT^2}\right);$$

$$\text{б) } \ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right);$$

$$\text{в) } d \ln k = -\frac{E}{RT^2} dT;$$

$$\text{г) } \ln k = -\frac{E}{RT} + C.$$

30. Может ли энергия активации химической реакции принимать нулевое значение? Если «да», то для каких реакций?

- а) нет, так как это избыточная энергия;
- б) да, если реакция протекает между молекулой и свободным радикалом;
- в) да, если реакция протекает с нулевым тепловым эффектом;
- г) да, если происходит реакция рекомбинации.

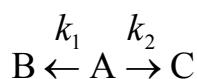
31. Какой должна быть энергия активации, чтобы скорость реакции возросла в три раза при увеличении температуры от 300 К до 310 К?

- а) 84,9 кДж·моль⁻¹;
- б) 849,0 кДж·моль⁻¹;
- в) 8,49 кДж·моль⁻¹;
- г) все ответы неверны.

32. Во сколько раз возрастет скорость реакции при повышении температуры от 25 °С до 100 °С, если энергия активации реакции составляет 120 кДж·моль⁻¹? Рассчитайте температурный коэффициент реакции γ .

- а) в 12500 раз, $\gamma = 3,5$;
- б) в 1250 раз, $\gamma = 2,6$;
- в) в 1694 раза, $\gamma = 2,7$;
- г) в 16960 раз, $\gamma = 3,7$.

33. Получите выражение, связывающее эффективную энергию активации реакции



с энергиями активации отдельных стадий.

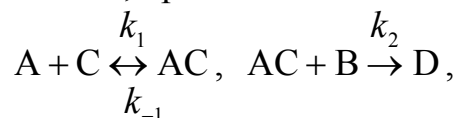
$$\text{а) } E_{\text{эфф.}} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2};$$

$$\text{б) } E_{\text{эфф.}} = (k_1 + k_2)(E_1 + E_2);$$

$$\text{в) } E_{\text{эфф.}} = \frac{E_1 + E_2}{k_1 + k_2};$$

$$\text{г) } E_{\text{эфф.}} = k_1 E_1 + k_2 E_2.$$

34. Получите выражение, связывающее эффективную энергию активации реакции $A + B + C \rightarrow D$, протекающей по механизму:



с энергиями активации отдельных стадий.

а) $E_{\text{эфф.}} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_{-1} E_{-1}};$

б) $E_{\text{эфф.}} = k_1 E_1 - k_{-1} E_{-1} + k_2 E_2;$

в) $E_{\text{эфф.}} = E_1 - E_{-1} + E_2;$

г) $E_{\text{эфф.}} = \frac{k_1 E_1}{k_{-1} E_{-1}} + k_2 E_2.$

35. Если в системе протекает экзотермическая реакция с энергией активации E , то предельную температуру системы, выше которой тепловой взрыв неизбежен, можно оценить из соотношения:

а) $T = \frac{E}{R};$

б) $T = \frac{2E}{R};$

в) $T = \frac{E}{2R};$

г) $T = \frac{4E}{R}.$

М о д у л ь 3. ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Теория активных соударений. Основы молекулярно-кинетической теории газов: распределение молекул по энергиям и скоростям, общее число и частота двойных соударений, эффективные диаметр и сечение соударения. Бимолекулярные реакции в теории активных соударений. Скорость реакции и число активных соударений. Стерический фактор. Расчет константы скорости бимолекулярной химической реакции. Формула Траутца–Льюиса. Истинная энергия активации. Мономолекулярные реакции в теории активных соударений. Схема Линдемана, ее значение и сопоставление с опытными данными. Причины неточности схемы Линдемана и возможные пути ее уточнения (поправки Гиншельвуда и Касселя, понятие о теории РРКМ). Тримолекулярные реакции в теории активных соударений. Достоинства и недостатки теории активных соударений.

Теория активированного комплекса (переходного состояния). Основные положения теории активированного комплекса, адиабатическое

приближение. Поверхность потенциальной энергии для взаимодействия трех атомов и способы ее расчета. Активированный комплекс и его свойства. Статистический расчет константы скорости бимолекулярной реакции. Трансмиссионный коэффициент. Особенности применения теории активированного комплекса для расчета константы скорости моно-, би- и тримолекулярных реакций и сопоставление ее результатов с результатами теории активных соударений. Термодинамический аспект теории активированного комплекса. Различные формы записи основного уравнения теории активированного комплекса. Энтропия и энтальпия активации, их вычисление на основании экспериментальных данных. Достоинства и недостатки теории активированного комплекса.

Тестовые вопросы к модулю 3

1. Общее число двойных столкновений одинаковых молекул в единицу времени в единице объема можно рассчитать по формуле:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } Z = d^2 n^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} ; & \text{б) } Z = 2d^2 n^2 \left(\frac{\pi RT}{M} \right)^{1/2} ; \\ \text{в) } Z = d^2 n^2 \left(\frac{\pi kT}{M} \right)^{1/2} ; & \text{г) } Z = 2d^2 n^2 \left(\frac{\pi RT}{m} \right)^{1/2} . \end{array}$$

2. Общее число двойных столкновений различных молекул в единицу времени в единице объема можно рассчитать по формуле

$$\begin{array}{ll} \text{а) } Z = d_{12}^2 n_1 n_2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^{1/2} \right] ; & \text{б) } Z = d_{12}^2 n_1 n_2 \left[8\pi RT \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2} ; \\ \text{в) } Z = d_{12}^2 n_1 n_2 \left[8kT \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2} ; & \text{г) } Z = d_{12}^2 n_1 n_2 \left[8\pi kT \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2} . \end{array}$$

3. Рассчитайте общее число соударений молекул кислорода в 1 см^3 за 1 с, если давление кислорода равно 10^{-3} мм ртутного столба, а температура составляет 298 К. Диаметр молекулы кислорода равен $3,61 \text{ \AA}$.

$$\begin{array}{ll} \text{а) } 13,4 \cdot 10^{14}; & \text{б) } 15,4 \cdot 10^{20}; \\ \text{в) } 13,4 \cdot 10^{10}; & \text{г) } 15,4 \cdot 10^{16}. \end{array}$$

4. Как связаны между собой общее число столкновений молекул Z и число активных столкновений $Z_{\text{акт}}$?

- а) $Z_{\text{акт}}$ больше Z в (E/RT) раз; б) $Z_{\text{акт}}$ больше Z в $\exp(-E/RT)$ раз;
в) $Z_{\text{акт}}$ меньше Z в (E/RT) раз; г) Z больше $Z_{\text{акт}}$ в $\exp(-E/RT)$ раз.

5. Согласно теории активных соударений константу скорости бимолекулярной реакции можно рассчитать по формуле:

- а) $k_{\text{II}} = N_A P Z_{\text{акт}} e^{-E/RT}$; б) $k_{\text{II}} = N_A P Z_0 e^{-E/RT}$;
в) $k_{\text{II}} = P Z e^{-E/RT}$; г) $k_{\text{II}} = P Z_0 e^{-E/RT}$.

6. Согласно теории активных столкновений, для расчета константы скорости бимолекулярной реакции в размерности (л, моль, с) следует воспользоваться формулой:

- а) $k = P d_{12}^2 \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}}$;
б) $k = \frac{1000}{N_A} P d_{12}^2 \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}}$;
в) $k = N_A P d_{12}^2 \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}}$;
г) $k = \frac{N_A}{1000} P d_{12}^2 \left[8\pi RT \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \right]^{1/2} e^{-\frac{E}{RT}}$.

7. Какие величины, согласно теории активных столкновений, определяют предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса?

- а) общее число столкновений и энергия активации;
б) частота столкновений и вероятностный фактор;
в) больцмановский множитель и диаметр соударения;
г) вероятностный фактор и доля активных молекул.

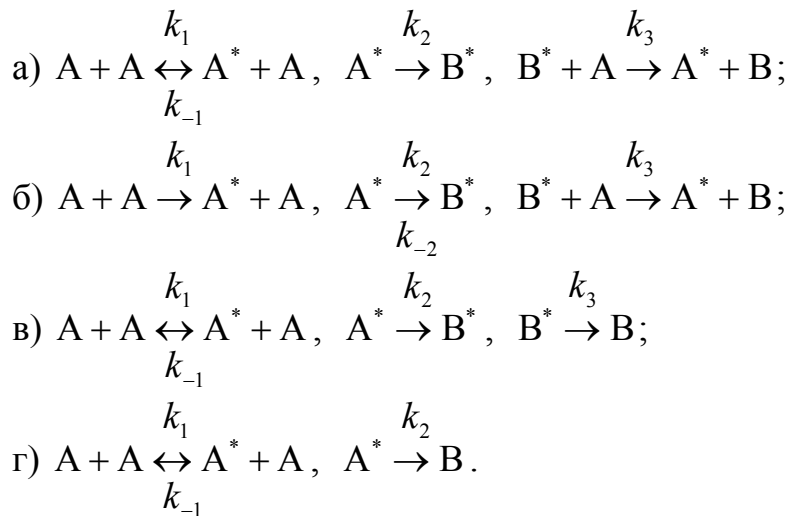
8. С какой целью в теории активных соударений в уравнение для расчета константы скорости вводится стерический множитель P ?

- а) для учета реального распределения сталкивающихся молекул по энергиям;
- б) для учета того, что к реакции приводит только активное столкновение молекул;
- в) для учета взаимной пространственной ориентации молекул при активном соударении;
- г) для учета возможности протекания реакции в обратном направлении.

9. Опытная (E_A) и истинная (E_{TAC}) энергии активации связаны соотношением:

$$\begin{array}{ll} \text{а) } E_A = E_{\text{TAC}} + \frac{1}{2}RT; & \text{б) } E_A = E_{\text{TAC}} - \frac{1}{2}RT; \\ \text{в) } E_{\text{TAC}} = E_A + \frac{1}{2}RT; & \text{г) } E_{\text{TAC}} = E_A - \frac{1}{2}RT. \end{array}$$

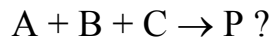
10. В соответствии со схемой Линдемана механизм газофазной мономолекулярной реакции $A \rightarrow B$ можно представить как



11. Какой порядок имеет газофазная мономолекулярная реакция при высоких давлениях? Как, пользуясь схемой Линдемана (выберите верный вариант схемы, см. вопрос 10), оценить давление $P_{1/2}$, при котором происходит смена порядка реакции?

- а) первый, $P_{1/2} = \frac{k_1}{k_3}$; б) второй, $P_{1/2} = \frac{k_1}{k_3}$; в) первый, $P_{1/2} = \frac{k_2}{k_{-1}}$;
 г) второй, $P_{1/2} = \frac{k_2}{k_{-1}}$; д) первый, $P_{1/2} = \frac{k_2}{k_3}$.

12. Известно, что кинетику ряда тримолекулярных реакций можно описать схемой, состоящей из совокупности бимолекулярных стадий. Какая из приведенных схем позволяет подтвердить третий порядок реакции



- а) $A + B \xrightarrow{k_1} AB, AB + C \xrightarrow{k_2} P$; б) $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} AB, AB + C \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} P$;
 в) $A + B + C \xrightarrow{k_1} ABC^*, ABC^* + M \xrightarrow{k_2} P$; г) $A + B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} AB, AB + C \xrightarrow{k_2} P$.

Ответ подтвердите соответствующим расчетом.

13. Уравнение Морзе, описывающее потенциальную энергию системы, состоящей из двух частиц, имеет вид:

- а) $U = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_0)}\right)^2$; б) $U = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_0)}\right)^{1/2}$;
 в) $U = A + B + C - \left\{ \frac{1}{2} \left[(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2 \right] \right\}^{1/2}$;
 г) $U = A + B + C + \left\{ \frac{1}{2} \left[(\alpha + \beta)^2 - (\beta + \gamma)^2 - (\gamma + \alpha)^2 \right] \right\}^2$.

14. Уравнение Лондона, описывающее потенциальную энергию системы из трех частиц, имеет вид:

- а) $U = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_0)}\right)^2$; б) $U = D_e \left(1 - e^{-a(r-r_0)}\right)^{1/2}$;
 в) $U = A + B + C - \left\{ \frac{1}{2} \left[(\alpha - \beta)^2 + (\beta - \gamma)^2 + (\gamma - \alpha)^2 \right] \right\}^{1/2}$;
 г) $U = A + B + C + \left\{ \frac{1}{2} \left[(\alpha + \beta)^2 - (\beta + \gamma)^2 - (\gamma + \alpha)^2 \right] \right\}^2$.

- в) для реакций любой молекулярности;
 г) для всех реакций, кроме тримолекулярных.

20. Какая из формул для расчета константы скорости записана правильно?

$$\begin{array}{ll} \text{а) } k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta U^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S_C^\ddagger}{R}} e^{-\frac{E}{RT}}; & \text{б) } k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S_C^\ddagger}{R}} (RT)^{x-1}; \\ \text{в) } k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} e^{\frac{\Delta S_P^\ddagger}{R}} (RT)^{x-1}; & \text{г) } k = \frac{kT}{h} e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot e \cdot e^{\frac{\Delta S_C^\ddagger}{R}}. \end{array}$$

21. Как связаны между собой экспериментально определяемая энергия активации E_A и энтальпия активации ΔH^\ddagger ?

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \Delta H^\ddagger = E_A + RT\Delta n; & \text{б) } E_A = \Delta H^\ddagger + RTx; \\ \text{в) } \Delta H^\ddagger = E_A + RTx; & \text{г) } \Delta H^\ddagger = E_A - RT\Delta n. \end{array}$$

22. Как связаны между собой значения энтропии активации ΔS_C^\ddagger и ΔS_P^\ddagger в случае протекания бимолекулярной реакции?

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \Delta S_P^\ddagger = \Delta S_C^\ddagger - R \ln RT; & \text{б) } \Delta S_C^\ddagger = \Delta S_P^\ddagger + \ln RT; \\ \text{в) } \Delta S_C^\ddagger = \Delta S_P^\ddagger + RT; & \text{г) } \Delta S_C^\ddagger = \Delta S_P^\ddagger + RT \ln x. \end{array}$$

23. Для реакций какого типа значение энтропии активации не зависит от выбора стандартного состояния?

- а) для мономолекулярных; б) для бимолекулярных;
 в) для тримолекулярных; г) для моно и бимолекулярных.

24. Константа скорости газовой реакции разложения $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ при температуре 990 К составляет $6,72 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, а при 932 К – $5,27 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте энтальпию (ΔH^\ddagger) и энтропию (ΔS^\ddagger) активации.

$$\begin{array}{ll} \text{а) } \Delta H^\ddagger = 328 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, \Delta S^\ddagger = 356 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; & \\ \text{б) } \Delta H^\ddagger = 32,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, \Delta S^\ddagger = 35,6 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; & \\ \text{в) } \Delta H^\ddagger = 328 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, \Delta S^\ddagger = 35,6 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}; & \\ \text{г) } \Delta H^\ddagger = 32,8 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}, \Delta S^\ddagger = 356 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}. & \end{array}$$

25. Энергии активации двух реакций первого порядка равны между собой, а энтропии активации различаются на $42 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Рассчитайте соотношение констант скоростей этих реакций при температуре 300 К.

а) $63,9 \cdot 10^{-4}$;

б) 156,3;

в) 1154,9;

г) $47,2 \cdot 10^{-3}$.

М о д у л ь 4. ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ НЕКОТОРЫХ ТИПОВ РЕАКЦИЙ

Кинетика реакций в растворах. Число соударений частиц в жидкости и обоснование возможности применения к реакциям в растворе уравнений формальной кинетики. Клеточный эффект. Диффузионный механизм реакций в растворе. Применение основного уравнения теории активированного комплекса к описанию кинетики реакций в растворе. Уравнение Бренстеда–Бьеррума. Реакции между ионами в растворах сильных электролитов. Особенности взаимодействия ионов с молекулами. Влияние ионной силы раствора на скорость реакции. Первичный и вторичные солевые эффекты.

Кинетика цепных реакций. Цепные реакции, их открытие и особенности протекания. Элементарные процессы возникновения, продолжения, развития и обрыва цепи. Разветвленные и неразветвленные цепные реакции. Длина цепи. Особенности кинетики неразветвленных цепных реакций на примере реакции образования HCl . Применение метода квазистационарных концентраций Боденштейна для описания кинетики неразветвленных цепных реакций. Особенности кинетики разветвленных цепных реакций на примере реакции окисления водорода. Предельные явления – первый, второй и третий пределы воспламенения и их природа. Полуостров воспламенения. Зависимость скорости реакции на нижнем пределе воспламенения от диаметра сосуда и природы его поверхности. Уравнение Семенова и его анализ для различных режимов протекания цепного процесса. Метод квазистационарных концентраций Семенова и его применение для описания предельных явлений в окрестностях первого и второго пределов воспламенения.

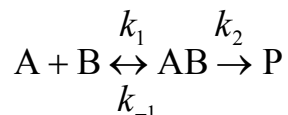
Кинетика фотохимических реакций. Основные законы фотохимии: законы Гротгуса, Вант-Гоффа и Эйнштейна. Квантовый выход. Элементарные фотохимические процессы, происходящие при поглощении света веществом. Флуоресценция и фосфоресценция. Кинетика фотохимических реакций на примере флуоресценции. Механизм Штерна-Фольмера. Определение кинетических параметров фотохимических реакций по экспериментальным данным. Фотохимические реакции в природе.

Основы кинетики гетерогенных процессов. Кинетика процессов растворения и кристаллизации. Роль диффузии при протекании гетерогенной химической реакции. Нестационарная и стационарная диффузия. Диффузионная и кинетическая области протекания гетерогенной реакции. Роль адсорбции при протекании поверхностной реакции. Адсорбционный коэффициент. Топохимические реакции, их механизм и особенно-

сти протекания. Скорость топохимической реакции. Уравнение Ерофеева-Колмогорова.

Тестовые вопросы к модулю 4

1. Если бимолекулярная реакция $A + B \rightarrow P$ протекает в растворе по механизму



то влияние растворителя на кинетику реакции будет максимальным при следующем условии:

- а) $k_1 \gg k_2$; б) $k_2 \gg k_1$; в) $k_2 \gg k_{-1}$; г) $k_{-1} \gg k_2$.

2. Первый закон Фика, описывающий диффузионный процесс (в том числе и в растворе) можно представить следующим уравнением:

а) $\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dl^2}$; б) $\frac{dn}{dt} = -DS \frac{dC}{dl}$;
 в) $\frac{dC}{dt} = DS \frac{dn}{dl}$; г) $\frac{dn}{dt} = DS \frac{d^2C}{dl^2}$.

3. Уравнение Бренстеда-Бьеррума в случае протекания в растворе бимолекулярной реакции $A + B \rightarrow P$ имеет следующий вид:

а) $k = k_0 \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}$; б) $K_c = K_a \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}}$;
 в) $k = \frac{kT}{h} \frac{C_{AB^*}}{C_A C_B}$; г) $k_0 = \kappa \frac{kT}{h} K_a$.

4. Если в растворе протекает реакция между катионом и анионом, то при линейном увеличении ионной силы раствора за счет введения электролита, не имеющего общих ионов с реагентами,

- а) скорость реакции линейно возрастает;
 б) скорость реакции линейно уменьшается;
 в) скорость реакции экспоненциально возрастает;
 г) все ответы неверны.

5. Если в растворе протекает реакция между катионом и нейтральной молекулой, то при линейном увеличении ионной силы раствора за счет введения электролита, не имеющего общих ионов с реагентами,

- а) скорость реакции линейно возрастает;
- б) скорость реакции линейно уменьшается;
- в) скорость реакции экспоненциально возрастает;
- г) все ответы неверны.

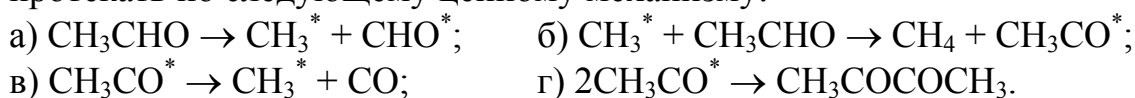
6. Проявлением вторичного солевого эффекта является:

- а) увеличение степени диссоциации слабого электролита при увеличении ионной силы раствора за счет введения в раствор соли, не имеющей общих ионов со слабым электролитом;
- б) уменьшение степени диссоциации слабого электролита при увеличении ионной силы раствора за счет введения в раствор соли, не имеющей общих ионов со слабым электролитом;
- в) независимость степени диссоциации слабого электролита от величины ионной силы раствора;
- г) возрастание константы диссоциации слабого электролита при увеличении ионной силы раствора за счет введения в раствор соли, не имеющей общих ионов со слабым электролитом.

7. Для реакций какого типа характерны предельные явления («полуостров воспламенения»)?

- а) для неразветвленных цепных реакций;
- б) для разветвленных цепных реакций;
- в) как для разветвленных, так и для неразветвленных цепных реакций;
- г) при невысоких температурах – только для разветвленных цепных реакций, при высоких температурах – как для разветвленных, так и для неразветвленных цепных реакций.

8. При некоторых условиях реакция разложения ацетальдегида может протекать по следующему цепному механизму:



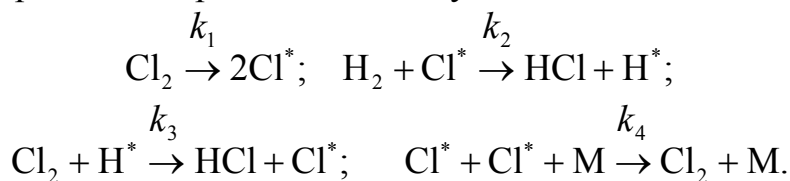
Выделите звено цепи.

- а) реакции (а) – (г); б) реакции (а) – (в);
- в) реакции (б) – (г); г) реакции (б) – (в).

9. Известно, что скорость разветвленной цепной реакции, проводимой при одинаковых температурах в реакторах равного объема, изготовленных из одного и того же материала, зависит от формы сосуда. Где она будет большей – в сферическом или в цилиндрическом сосуде? Почему?

- а) в сферическом сосуде, поскольку относительно мала вероятность гибели активных частиц в результате их адсорбции на стенках сосуда;
- б) в сферическом сосуде, поскольку длина свободного пробега активной частицы относительно велика, т.е. мала вероятность гибели активных частиц за счет их рекомбинации в объеме;
- в) в цилиндрическом сосуде, поскольку из-за частых столкновений молекул со стенками, приводящими к разрушению молекул, число активных частиц (свободных атомов и радикалов) резко возрастает;
- г) в цилиндрическом сосуде, поскольку длина свободного пробега активной частицы относительно мала, следовательно, мала вероятность гибели активных частиц за счет их рекомбинации в объеме сосуда.

10. Известно, что протекающую на свету реакцию взаимодействия водорода и хлора можно представить следующей схемой:



Получите выражение, связывающее эффективную энергию активации реакции с энергиями активации отдельных элементарных стадий.

- а) $E_{\text{эфф.}} = 2E_1 + E_2 + E_3 + 2E_4$;
- б) $E_{\text{эфф.}} = \frac{1}{2}E_1 + E_2 + E_3 - \frac{1}{2}E_4$;
- в) $E_{\text{эфф.}} = \frac{1}{2}E_1 + E_2 + \frac{1}{2}E_4$;
- г) $E_{\text{эфф.}} = \frac{1}{2}E_1 + E_3 - \frac{1}{2}E_4$.

11. Уравнение Семенова, описывающее кинетические особенности протекания цепных реакций, можно представить в виде:

- а) $\frac{dn}{dt} = W_1 + n(f - g)$;
- б) $\frac{dn}{dt} = W_1 - n(f - g)$;
- в) $\frac{dn}{dt} = n(g - f) - W_1$;
- г) $\frac{dn}{dt} = n(f - g) - W_1$.

Поясните смысл параметров, входящих в это уравнение.

12. В каком режиме будет проходить разветвленная цепная реакция, если удельная скорость стадии обрыва значительно превышает удельную скорость стадии разветвления?

- а) система будет находиться на пределе воспламенения;
- б) реакция будет идти как неразветвленная цепная реакция;
- в) система будет находиться внутри области воспламенения и произойдет взрыв;
- г) через малый промежуток времени активные частицы в системе исчезнут и реакция прекратится.

13. В каком режиме будет проходить разветвленная цепная реакция, если удельная скорость стадии обрыва и удельная скорость стадии разветвления примерно одинаковы?

- а) система будет находиться на пределе воспламенения;
- б) реакция будет идти как неразветвленная цепная реакция;
- в) система будет находиться внутри области воспламенения и произойдет взрыв;
- г) через малый промежуток времени активные частицы в системе исчезнут и реакция прекратится.

14. Применение метода квазистационарных концентраций Семенова для описания кинетики разветвленной цепной реакции взаимодействия водорода и кислорода позволяет записать:

а) $\frac{dC_{H^*}}{dt} = \frac{dC_{O^*}}{dt} = \frac{dC_{OH^*}}{dt} = 0$; б) $\frac{dC_{H^*}}{dt} = \frac{dC_{O^*}}{dt} = 0$; $\frac{dC_{OH^*}}{dt} \neq 0$;

в) $\frac{dC_{H^*}}{dt} \neq 0$; $\frac{dC_{O^*}}{dt} = \frac{dC_{OH^*}}{dt} = 0$; г) $\frac{dC_{H^*}}{dt} = \frac{dC_{OH^*}}{dt} = 0$; $\frac{dC_{O^*}}{dt} \neq 0$.

15. Согласно закону квантовой эквивалентности Эйнштейна:

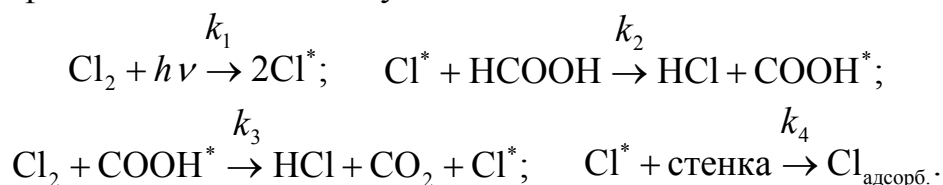
- а) количество фотохимически превращенного вещества пропорционально величине поглощенной энергии света;
- б) фотохимической активностью обладает только тот свет, который поглощается веществом;
- в) каждый поглощенный веществом квант света вызывает превращение одной молекулы;

г) суммарная скорость фотохимической реакции пропорциональна величине поглощенной световой энергии.

16. Квантовым выходом фотохимической реакции называется:

- а) число квантов, поглощенных 1 моль вещества в единицу времени;
- б) число квантов, вызвавших фотохимическое превращение 1 моль вещества;
- в) доля молекул, претерпевших фотохимическое превращение при поглощении света, в расчете на 1 моль вещества;
- г) число молекул, претерпевших превращение, в расчете на 1 квант поглощенного света.

17. Кинетика фотохимического хлорирования муравьиной кислоты в газовой фазе описывается следующим цепным механизмом:



Получите выражение для скорости реакции в целом.

- а) $-\frac{dC_{\text{Cl}_2}}{dt} = k_{\text{эфф.}} C_{\text{Cl}_2} C_{\text{НСООН}}$;
- б) $-\frac{dC_{\text{Cl}_2}}{dt} = k_{\text{эфф.}} C_{\text{Cl}_2}^{1/2} C_{\text{НСООН}}$;
- в) $-\frac{dC_{\text{Cl}_2}}{dt} = k_{\text{эфф.}} C_{\text{Cl}_2} C_{\text{НСООН}}^{1/2}$;
- г) $-\frac{dC_{\text{Cl}_2}}{dt} = k_{\text{эфф.}} C_{\text{Cl}_2}^{1/2} C_{\text{НСООН}}^{1/2}$.

18. С чем связано явление флуоресценции?

- а) с протеканием в системе безизлучательного перехода;
- б) с протеканием в системе излучательного перехода без изменения мультиплетности;
- в) с протеканием в системе излучательного перехода с изменением мультиплетности;
- г) с процессом перехода молекул в возбужденное состояние при поглощении света веществом.

19. Схема Штерна-Фольмера описывает:

- а) механизм перехода молекулы в активное состояние в процессе поглощения света веществом;

- б) совокупность вторичных процессов, следующих за поглощением молекулой кванта света;
- в) кинетику процесса испускания света фотохимически возбужденными молекулами (кинетику флуоресценции);
- г) зависимость времени жизни возбужденной молекулы от интенсивности поглощенного света и квантового выхода фотохимической реакции.

Приведите схему Штерна-Фольмера.

20. Гетерогенная химическая реакция, включающая стадию диффузии, протекает в диффузионной области, если:

- а) скорость химической реакции значительно превышает скорость стадии диффузии при данной температуре;
- б) скорость химической реакции значительно меньше скорости стадии диффузии при данной температуре;
- в) температурный коэффициент скорости химической реакции значительно превышает температурный коэффициент скорости стадии диффузии;
- г) температурный коэффициент скорости диффузии значительно превышает температурный коэффициент скорости химической реакции.

21. Если гетерогенная химическая реакция, происходящая в растворе, протекает в кинетической области, то перевести процесс в диффузионную область можно следующим способом:

- а) повысить температуру;
- б) понизить температуру;
- в) при постоянной температуре увеличить интенсивность перемешивания;
- г) при постоянной температуре уменьшить интенсивность перемешивания.

22. Если гетерогенная реакция типа $A_{\text{газ}} \rightarrow B_{\text{газ}}$ протекает на твердой поверхности по механизму $A_{\text{газ}} \rightarrow A_{\text{адсорб.}} \rightarrow B_{\text{адсорб.}} \rightarrow B_{\text{газ}}$, то:

- а) скорость суммарного процесса всегда пропорциональна давлению вещества А;
- б) скорость суммарного процесса не зависит от давления вещества А, поскольку собственно реакция протекает в адсорбционном слое на поверхности;

М о д у л ь 5. КАТАЛИЗ

Определение и общие принципы катализа. Роль катализаторов в химии. Активность катализатора. Активаторы и ингибиторы. Специфичность и селективность катализатора. Промоторы. Основные механизмы катализа. Общая характеристика и классификация каталитических реакций.

Гомогенные каталитические реакции. Механизм и энергетический профиль каталитической реакции. Промежуточные вещества Аррениуса и промежуточные вещества Вант-Гоффа. Скорость каталитической реакции. Автокатализ – возможные механизмы и скорость автокаталитической реакции. Колебательные реакции и их особенности. Реакция Белоусова-Жаботинского. Кислотно-основной катализ. Классификация и механизмы реакций кислотно-основного типа. Кинетические особенности реакций специфического кислотного катализа. Функция кислотности Гамета и ее использование для вычисления скорости каталитического процесса. Кинетические особенности реакций общего кислотного катализа. Соотношение Бренстеда-Поляни. Солевые эффекты в кислотно-основном катализе. Ферментативный катализ. Причины высокой каталитической активности ферментов. Механизм реакций ферментативного катализа. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Константа Михаэлиса. Методы определения кинетических параметров уравнения Михаэлиса-Ментен по экспериментальным данным. Влияние температуры и рН среды на скорость ферментативной реакции. Ингибирование ферментативных реакций и экспериментальное установление механизма ингибирования.

Гетерогенные каталитические реакции. Общие принципы гетерогенного катализа. Активационный процесс и роль адсорбции в гетерогенном катализе. Энергетический профиль каталитической реакции. Истинная и кажущаяся энергия активации гетерогенного каталитического процесса. Кинетика гетерогенной каталитической реакции на равнодоступной поверхности. Механизмы Ленгмюра-Гиншельвуда и Риделя-Или. Учет массопереноса в гетерогенном катализе. Внешнедиффузионная, внутридиффузионная и кинетическая области протекания процесса. Отравление катализатора. Неоднородность поверхности катализатора. Теория активных центров. Мультиплетная теория Баландина. Принципы геометрического и энергетического соответствия. Вулканообразные кривые Баландина и основы прогнозирования каталитической активности. Теория активных ансамблей Кобозева; основное уравнение теории и его применение для определения состава активного центра.

Важнейшие классы промышленных катализаторов. Основные промышленные каталитические процессы.

Тестовые вопросы к модулю 5

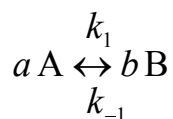
1. Увеличение скорости обратимой химической реакции в присутствии катализатора происходит:

- а) в результате увеличения константы скорости прямой реакции и уменьшения константы скорости обратной реакции;
- б) в результате смещения положения равновесия в сторону образования продуктов реакции;
- в) в результате уменьшения энергии активации реакции при сохранении механизма процесса;
- г) в результате уменьшения энергии активации реакции с изменением механизма процесса.

2. Основным результатом введения в состав катализатора промоторов является

- а) повышение специфичности и селективности действия катализатора;
- б) увеличение устойчивости катализатора к воздействию каталитических ядов;
- в) увеличение каталитической активности катализатора;
- г) существенное увеличение удельной поверхности катализатора.

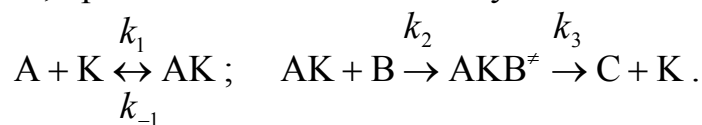
3. Каким образом скажется на величине константы химического равновесия обратимой реакции типа



введение в систему катализатора?

- а) константа химического равновесия не изменится;
- б) константа химического равновесия увеличится;
- в) константа химического равновесия уменьшится, если $\Delta_r H_T < 0$, и увеличится, если $\Delta_r H_T > 0$;
- г) константа химического равновесия увеличится, так как уменьшится число промежуточных стадий процесса.

4. Получите выражение для скорости гомогенной каталитической реакции $A + B \rightarrow C$, протекающей по механизму:



а) $W = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1}} C_A C_B C_K;$

б) $W = \frac{k_1 k_2 C_A C_K}{k_{-1} C_B};$

в) $W = \frac{k_1 k_2 C_A C_B C_K}{k_2 C_B + k_{-1}};$

г) $W = \frac{k_1 k_2 C_A C_B C_K}{k_3 C_K + k_2}.$

5. Если гомогенная каталитическая реакция протекает по механизму, представленному в вопросе 4, то суммарная скорость процесса:

- а) прямо пропорциональна произведению концентраций веществ А, В и К при любом соотношении констант скоростей отдельных стадий;
- б) не зависит от концентрации вещества А, если константа скорости k_{-1} очень мала;
- в) не зависит от концентрации вещества В, если константа скорости k_{-1} очень мала;
- г) не зависит от концентрации катализатора К, если константы скорости k_1 и k_2 очень малы.

6. Характерной особенностью автокаталитических колебательных реакций является:

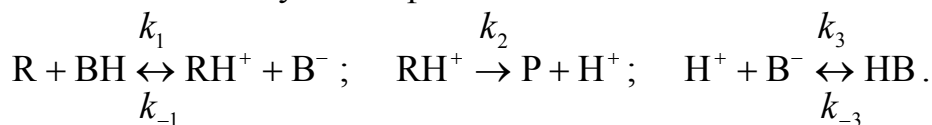
- а) обязательное наличие не менее двух сопряженных стадий;
- б) обязательное наличие не менее двух промежуточных продуктов;
- в) обязательное установление стационарных концентраций всех участников реакции;
- г) обязательное установление стационарной концентрации всех исходных веществ.

Приведите 2–3 примера известных Вам автокаталитических реакций.

7. Катализаторами реакций общего кислотного катализа являются следующие вещества:

- а) NaCl, CH₃COOH, CH₃OH, H₂O; б) CH₃COOH, CH₃OH, NH₃, H₂O;
- в) NH₄Cl, CH₃COOH, CH₃OH, H₂O; г) CH₃COOH, HCl, NH₃, H₂O.

8. Реакция $R \rightarrow P$ в присутствии кислоты Бренстеда BH (катализатор) происходит по механизму специфического кислотного катализа:



Как сказывается изменение рН среды на скорости процесса?

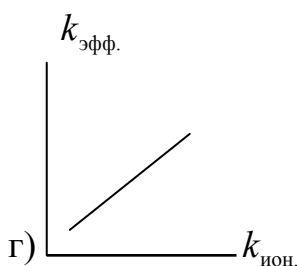
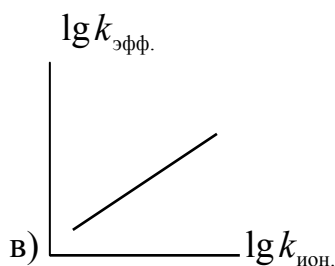
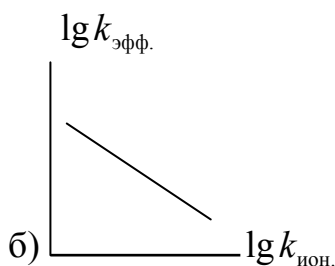
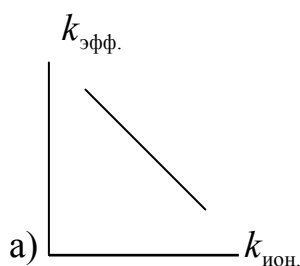
- а) с увеличением рН скорость реакции всегда увеличивается;
- б) с увеличением рН скорость реакции всегда уменьшается;
- в) при указанном механизме скорость реакции не зависит от рН среды;
- г) в разбавленных растворах скорость реакции практически не зависит от рН среды, в концентрированных – растет с уменьшением рН.

Подтвердите свой ответ соответствующими расчетами.

9. Каким должно быть соотношение констант скоростей отдельных стадий реакции, рассмотренной в вопросе 8, чтобы реакция протекала как реакция общего кислотного катализа?

- а) $k_1 \approx k_{-1}$;
- б) $k_3 \approx k_{-3}$;
- в) $k_1 \gg k_{-1}$;
- г) $k_1 \gg k_3$.

10. Соотношение Бренстеда-Поляни, связывающее константу скорости каталитической реакции и константу ионизации катализатора кислотного (основного) типа схематически можно представить в виде следующего графика:



11. Механизм Михаэлиса-Ментен для реакции ферментативного катализа $S \rightarrow P$, протекающей в присутствии фермента E , можно представить следующей схемой:

- а) $S + E \leftrightarrow SE \rightarrow P + E$; б) $S + E \rightarrow SE \rightarrow P + E$;
 в) $S + E \rightarrow SE \leftrightarrow P + E$; г) $S + E \leftrightarrow SE \leftrightarrow P + E$.

12. Уравнение Михаэлиса-Ментен, описывающее кинетику реакции ферментативного катализа $S \rightarrow P$, можно представить в виде:

- а) $W_0 = \frac{k_2 C_{0S} C_{0E}}{C_{0S} + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}}$; б) $W_0 = \frac{k_2 C_S C_E}{C_{0S} + k_M}$;
 в) $W_0 = \frac{W_{\max} C_{0E}}{C_{0S} + k_M}$; г) $W_0 = \frac{W_{\max} C_{0S}}{C_{0E} + k_M}$.

Поясните смысл всех входящих в уравнение величин.

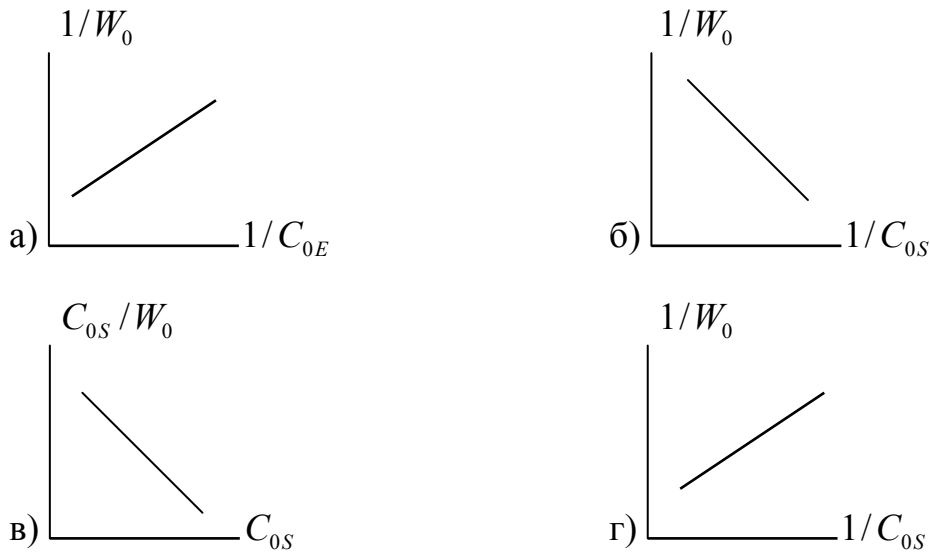
13. Какой физический смысл имеет константа Михаэлиса k_M ?

- а) k_M численно равна концентрации фермента, обеспечивающей максимальную скорость ферментативной реакции;
 б) k_M численно равна концентрации субстрата, обеспечивающей максимальную скорость ферментативной реакции;
 в) k_M численно равна концентрации фермента, при которой скорость реакции равна половине максимальной;
 г) k_M численно равна концентрации субстрата, при которой скорость реакции равна половине максимальной.

14. Зависит ли скорость ферментативной реакции, и если «да», то каким образом, от рН среды?

- а) зависит и проходит через минимум;
 б) зависит и проходит через максимум;
 в) возрастает в той области температур, где данный фермент проявляет максимальную активность, при других температурах скорость реакции практически постоянна;
 г) практически не зависит, поскольку молекула фермента содержит как кислотные, так и основные группы.

15. Для нахождения численных значений максимальной скорости ферментативной реакции и константы Михаэлиса на основании экспериментальных данных можно воспользоваться следующим графиком:



Поясните методику нахождения указанных величин.

16. Ингибирование ферментативной реакции происходит по конкурентному механизму: $S + E \leftrightarrow SE \rightarrow P + E$; $E + I \leftrightarrow EI$ и характеризуется константой диссоциации комплекса $K_I = C_E C_I / C_{EI}$. Получите уравнение для начальной скорости реакции, используя метод стационарных концентраций Боденштейна. Чему равна эффективная константа Михаэлиса?

$$а) W_0 = \frac{W_{\max} C_{0S}}{C_{0S} + k_M^{\text{эфф.}}}; k_M^{\text{эфф.}} = k_M \left(1 + \frac{C_{0I}}{K_I} \right);$$

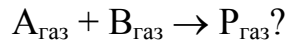
$$б) W_0 = \frac{W_{\max} C_{0S}}{C_{0S} + k_M^{\text{эфф.}}}; k_M^{\text{эфф.}} = k_M (1 + K_I);$$

$$в) W_0 = \frac{W_{\max} C_{0E}}{C_{0E} + k_M^{\text{эфф.}}}; k_M^{\text{эфф.}} = k_M \left(1 + \frac{C_{0I}}{K_I} \right);$$

$$г) W_0 = \frac{W_{\max} C_{0E}}{C_{0E} + k_M^{\text{эфф.}}}; k_M^{\text{эфф.}} = k_M (1 + K_I).$$

17. При экспериментальном установлении механизма ингибирования ферментативной реакции получен следующий график в координатах

20. В чем состоит механизм Ленгмюра-Гиншельвуда в случае протекания на поверхности катализатора гетерогенной реакции

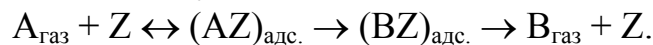


- а) вещества А и В адсорбируются на поверхности катализатора и реагируют в адсорбционном слое с образованием продукта Р;
- б) вещество А адсорбируется на поверхности катализатора и затем реагирует с веществом В, находящимся в газовой фазе, с образованием продукта Р;
- в) вещества А и В реагируют в газовой фазе с образованием промежуточного соединения АВ[#], которое адсорбируется на поверхности катализатора и затем образует продукт Р;
- г) все ответы неверны.

21. В чем состоит механизм Риделя-Или в случае протекания на поверхности катализатора гетерогенной реакции $A_{\text{газ}} + B_{\text{газ}} \rightarrow P_{\text{газ}}?$

- а) вещества А и В адсорбируются на поверхности катализатора и реагируют в адсорбционном слое с образованием продукта Р;
- б) вещество А адсорбируется на поверхности катализатора и затем реагирует с веществом В, находящимся в газовой фазе, с образованием продукта Р;
- в) вещества А и В реагируют в газовой фазе с образованием промежуточного соединения АВ[#], которое адсорбируется на поверхности катализатора и затем образует продукт Р;
- г) все ответы неверны.

22. Получите уравнение для скорости мономолекулярной гетерогенной каталитической реакции $A_{\text{газ}} \rightarrow B_{\text{газ}}$, происходящей на каталитических центрах Z по механизму



$$\text{а) } W = \frac{kb_A P_A}{b_B P_B};$$

$$\text{б) } W = \frac{kb_B P_B}{b_A P_A};$$

$$\text{в) } W = \frac{kb_A P_A}{b_A P_A + b_B P_B};$$

$$\text{г) } W = \frac{kb_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B}.$$

23. Какой физический смысл имеет коэффициент b_i в уравнении скорости гетерогенной каталитической реакции (см. вопрос 22)?

- а) константа скорости процесса адсорбции исходного вещества на поверхность катализатора;
- б) константа скорости процесса десорбции продукта реакции с поверхности катализатора;
- в) константа равновесия процесса адсорбции исходного вещества на поверхности катализатора;
- г) константа равновесия процесса десорбции продукта реакции с поверхности катализатора.

24. Получите уравнение для скорости бимолекулярной гетерогенной каталитической реакции $A_{\text{газ}} + B_{\text{газ}} \rightarrow P_{\text{газ}}$, происходящей по механизму Ленгмюра-Гиншельвуда, при условии, что вещества А и В адсорбируются на различных каталитических центрах.

$$\begin{array}{ll} \text{а) } W = \frac{kb_A P_A b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B}; & \text{б) } W = \frac{k(b_A + b_B) P_A P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B}; \\ \text{в) } W = \frac{kb_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A + b_B P_B)^2}; & \text{г) } W = \frac{kb_A P_A b_B P_B}{(1 + b_A P_A)(1 + b_B P_B)}. \end{array}$$

25. Получите уравнение для скорости бимолекулярной гетерогенной каталитической реакции $A_{\text{газ}} + B_{\text{газ}} \rightarrow P_{\text{газ}}$, происходящей по механизму Риделя-Или.

$$\begin{array}{ll} \text{а) } W = \frac{kb_A P_A b_B P_B}{1 + b_A P_A}; & \text{б) } W = \frac{kb_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B}; \\ \text{в) } W = \frac{kb_A P_A P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B}; & \text{г) } W = \frac{kb_A P_A P_B}{1 + b_A P_A}. \end{array}$$

26. В каком случае скорость гетерогенной каталитической реакции типа $A_{\text{газ}} \rightarrow P_{\text{газ}}$, лимитирующей стадией которой является адсорбция исходного вещества на поверхность катализатора, описывается уравнением первого порядка?

- а) при слабой адсорбции вещества А;
- б) при сильной адсорбции вещества А;
- в) при слабой адсорбции вещества Р;
- г) при сильной адсорбции вещества Р.

27. Скорость гетерогенной каталитической реакции будет наибольшей, если реакция протекает:

- а) во внешнедиффузионной области;
- б) во внутридиффузионной области;
- в) в кинетической области;

В какой из областей протекания эффективная энергия активации гетерогенной каталитической реакции будет минимальна?

28. В соответствии с принципом геометрического соответствия мультиплетной теории катализа:

- а) каталитическую активность по отношению к данной реакции могут проявлять только вещества, тип кристаллической решетки которых совпадает с типом кристаллической решетки хотя бы одного из участников реакции;
- б) основные кристаллохимические параметры катализатора должны максимально приближаться к соответствующим значениям для участников реакции;
- в) пространственное расположение атомов в реагирующей части молекулы должно быть таким, чтобы она могла налагаться на активный центр катализатора без искажения валентных углов;
- г) удельная каталитическая активность катализатора практически не зависит от состояния поверхности катализатора и определяется его химическим строением и структурой.

29. В соответствии с принципом энергетического соответствия мультиплетной теории катализа:

- а) для проявления высокой каталитической активности сумма энергия связей реагирующих атомов с катализатором для эндотермической реакции должна максимально приближаться к половине суммы энергий реагирующих связей, а энергетический барьер – к половине теплового эффекта реакции;
- б) максимальной каталитической активностью по отношению к данной реакции будут обладать вещества, для которых суммарная энергия связей с реагирующими атомами приближается к половине суммарной энергии диссоциации продуктов реакции;
- в) каталитическая активность как функция адсорбционной способности катализатора проходит через максимум, определяемый оптимальными значениями величины адсорбционной связи;

г) на энергетически неоднородной поверхности катализатора реакция будет происходить лишь на тех участках поверхности, для которых суммарная энергия связи с реагирующими атомами для эндотермической реакции максимально приближается к половине теплового эффекта реакции.

30. В соответствии с представлениями теории активных ансамблей, носителем каталитической активности катализатора являются

- а) микроучастки поверхности катализатора, характеризующиеся определенной кристаллической структурой;
- б) поверхностные микроучастки катализатора, характеризующиеся повышенной дефектностью;
- в) атомная фаза катализатора, нанесенная на его поверхность или инертную подложку;
- г) кластеры, образованные поверхностными атомами катализатора и микропримесями на его поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Физическая химия / под ред. К.С. Краснова, т. 1-2. М.: Высшая школа. 2001.
2. Курс физической химии / под ред. Я.И. Герасимова, т.1-2. М.: Химия. 1973.
3. *Полторак О.М.* Термодинамика в физической химии / О.М. Полторак. М.: Высшая школа. 1991.
4. *Еремин Е.Н.* Основы химической термодинамики / Е.Н. Еремин. М.: Высшая школа. 1974.
5. *Еремин В.В.* Основы физической химии. Теория и задачи: уч. пособие для вузов / В.В.Еремин, С.И. Каргов, И.А.Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. М.: Экзамен. 2005.
6. *Байрамов В.М.* Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. М.: Академия. 2003.
7. *Еремин Е.Н.* Основы химической кинетики / Е.Н. Еремин. М.: Высшая школа. 1976.
8. *Панченков Г.М.* Химическая кинетика и катализ / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. М.: Химия. 1985.

9. Физическая химия: типовая учебная программа для высших учебных заведений по специальности 1-31 05 01 Химия (по направлениям) / А.В. Блохин, Л.А. Мечковский, Л.М. Володкович. Минск, 2009.

Дополнительная:

1. Физическая химия. / под ред. Б.П.Никольского. Л.: Химия. 1987.
2. *Бажин Н.М.* Термодинамика для химиков / Н.М. Бажин, В.А. Иванченко, В.Н. Пармон. М.: Химия. 2000.
3. *Карапетьянец М.Х.* Химическая термодинамика / М.Х. Карапетьянец. М.: Химия. 1975.
4. *Эткинс П.* Курс физической химии т. 1-2 / П. Эткинс. М.: Мир. 1980.
5. *Даниэльс Ф.* Физическая химия / Ф. Даниэльс, Р. Олберти. М.: Мир. 1978.
6. *Воронин Г.Ф.* Основы термодинамики / Г.Ф. Воронин. М.: МГУ. 1987.
7. *Пригожин И.* Современная термодинамика: от тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепудис. М.: Мир. 2002.
8. *Карякин Н.В.* Основы химической термодинамики / Н.В.Карякин. М.: АСАДЕМА. 2003.
9. *Семиохин И.А.* Кинетика химических реакций / И.А. Семиохин, Б.В. Страхов, А.И. Осипов. М.: МГУ. 1995.
10. *Денисов. Е.Т.* Химическая кинетика / Е.Т. Денисов, О.М. Саркисов, Г.И. Лихтенштейн. М.: Химия. 2000.
11. Физическая химия в вопросах и ответах / под ред. К.В. Топчиевой, Н.Ф. Федорович. М.: МГУ. 1981.
12. *Пурмаль А.П.* А, Б, В...химической кинетики / А.П. Пурмаль. М.: Академкнига. 2004.
13. *Романовский Б.В.* Основы химической кинетики / Б.В. Романовский. М.: Экзамен. 2006.
14. *Дамаскин Б.Б.* Введение в электрохимическую кинетику / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. М.: Высшая школа. 1983.