



**О. В. Лефедова  
Ю.Е. Романенко**

# **Химическая термодинамика**

Учебно-методическое пособие  
для аспирантов



Иваново  
2016

Министерство образования и науки Российской Федерации

Ивановский государственный химико-технологический университет

О.В. Лефедова, Ю.Е. Романенко

# **Х и м и ч е с к а я т е р м о д и н а м и к а**

Учебно-методическое пособие  
для аспирантов

Иваново 2016

УДК 541.1

**Лефедова, О.В.** Химическая термодинамика : учебно-методическое пособие для аспирантов / О.В. Лефедова, Ю.Е. Романенко; ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2016. – 82 с.

Необходимость написания данного учебно-методического пособия связана с вступлением в силу ФГОС РФ для учащихся третьей ступени высшего профессионального образования – аспирантов и ограниченностью числа учебных пособий по дисциплинам, оговоренным учебным планом их подготовки.

Пособие включает разделы, посвященные положениям классической химической термодинамики, содержит краткую теоретическую часть, уравнения и формулы, необходимые для проведения расчетов, задачи для самостоятельного решения и разбора с группой при проведении практических занятий, а также тест-задания для проверки знаний по разделу "Химическая термодинамика" как одному из важнейших разделов общего курса физической химии. Отдельные задачи заимствованы из различных задачников и учебников.

Пособие предназначено для самостоятельной работы аспирантов, желающих систематизировать свои знания в области химической термодинамики.

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор М.В. Клюев (Ивановский государственный университет); доктор химических наук, профессор А.П. Ильин (Ивановский государственный химико-технологический университет)

© Лефедова, О.В., Романенко Ю.Е., 2016  
© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет», 2016

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

## 1. ВВЕДЕНИЕ В ХИМИЧЕСКУЮ ТЕРМОДИНАМИКУ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Согласно *первому закону термодинамики*, количество теплоты, подведенное к системе, расходуется на изменение внутренней энергии и совершение работы. Из свойств величин, характеризующих состояние системы, следует, что теплота не является функцией состояния. Поэтому теплота не может быть рассчитана исходя из характеристик начального и конечного состояний термодинамической системы. Однако при определенных условиях, например при постоянном объеме или постоянном давлении, теплота процесса приобретает свойства функции состояния.



Раздел химической термодинамики, посвященный исследованиям тепловых эффектов различных физико-химических процессов: химических реакций, фазовых переходов, растворения, разбавления и пр. называется *термохимией*.

Под *тепловым эффектом химической реакции* понимают количество теплоты, которое выделяется или поглощается системой при условии, что процесс протекает необратимо при постоянном давлении или объеме, а температура исходных веществ равна температуре конечных продуктов.

Тепловой эффект химической реакции  $\Delta_r H^\circ(T)$  не зависит от пути процесса и определяется только начальным и конечным состоянием системы. Данное положение называется *законом Гесса* и позволяет проводить практические расчеты тепловых эффектов физико-химических процессов.

При практических расчетах тепловые эффекты химических реакций рассчитывают по первому и второму следствиям из закона Гесса.

По *первому следствию из закона Гесса* тепловой эффект химической реакции равен разности сумм теплот образования продуктов реакции и исходных веществ с учетом их стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H^\circ(298) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(298)_{\text{кон}} - \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(298)_{\text{исх}}, \quad (1)$$

где  $\Delta_r H^\circ(298)$  – тепловой эффект реакции при стандартных температуре 298 К и давлении  $P^\circ = 1,0133 \cdot 10^5$  Па;  $\Delta_f H^\circ(298)_i$  – теплоты образования продуктов

реакции и исходных веществ;  $\nu_i$  - стехиометрические коэффициенты продуктов реакции и исходных веществ.

Стандартные теплоты образования различных веществ приведены в справочной литературе, например в [1]. Под *стандартной теплотой образования* понимают количество теплоты, которое выделяется или поглощается в процессе образования 1 моля сложного вещества из простых веществ, взятых в устойчивом стандартном состоянии. Необходимые в практических расчетах значения теплот образования газообразных веществ приведены в табл.1 Приложения.

По *второму следствию из закона Гесса* тепловой эффект реакции равен разности сумм теплот сгорания исходных веществ и продуктов реакции с учетом их стехиометрических коэффициентов:

$$\Delta_r H^\circ(298) = \sum_i \nu_i \Delta_{cr} H_i^\circ(298)_{\text{исх}} - \sum_i \nu_i \Delta_{cr} H_i^\circ(298)_{\text{кон}}, \quad (2)$$

где  $\Delta_{cr} H^\circ(298)$  – *стандартная теплота сгорания* исходных веществ и продуктов реакции до высших солеобразующих окислов.

Тепловой эффект химической реакции зависит от температуры. Характер данной зависимости определяется теплоемкостью веществ – участников реакции.

Под *молярной теплоемкостью вещества* понимают количество теплоты, которое необходимо сообщить 1 молю вещества для нагревания на 1 К. Различают *теплоемкости при постоянном давлении* – индекс **p**, и *теплоемкости при постоянном объеме* – индекс **v**, а также *средние и истинные теплоемкости* веществ. Если средняя теплоемкость постоянна в данном температурном интервале, то истинная теплоемкость  $c_i$  зависит от температуры.

Истинная теплоемкость индивидуальных веществ может быть рассчитана по температурным рядам теплоемкости:

для органических веществ

$$c_{p_i} = a_i + b_i T + c_i T^2; \quad (3)$$

для неорганических веществ

$$c_{p_i} = a_i + b_i T + c_i' T^{-2}. \quad (4)$$

Коэффициенты полиномов 3 и 4 **a**, **b**, **c** и **c'** для индивидуальных веществ приведены в справочной литературе [1], стр. 72-89. Для некоторых веществ и соединений эти данные представлены в Приложении.

Изменение теплоемкости веществ в ходе реакции  $\Delta_r c_p$  можно рассчитать по обобщенному уравнению (5):

$$\Delta_r c_p = \Delta_r a + \Delta_r b T + \Delta_r c T^2 + \Delta_r c' T^{-2}, \quad (5)$$

где  $\Delta_r a$ ,  $\Delta_r b$ ,  $\Delta_r c$ ,  $\Delta_r c'$  – изменение коэффициентов температурных рядов теплоемкости в ходе реакции.

Зависимость теплового эффекта реакции от температуры описывается уравнением Кирхгофа, которое в дифференциальной форме записывается в виде (6):

$$\left( \frac{\partial \Delta_r H^\circ(T)}{\partial T} \right)_p = \Delta_r c_p \quad (6)$$

Из уравнения (6) следует, что влияние температуры на тепловой эффект химической реакции определяется знаком  $\Delta_r c_p$ . Если  $\Delta_r c_p > 0$ , то тепловой эффект реакции возрастает, а если  $\Delta_r c_p < 0$ , то уменьшается с ростом температуры. При  $\Delta_r c_p = 0$  тепловой эффект реакции не зависит от температуры.

Если проинтегрировать уравнение (6) в пределах от стандартной температуры до температуры  $T$  с учетом температурного ряда (5) для расчета изменения температуры, то можно получить интегральную форму уравнения Кирхгофа:

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \Delta_r a(T - 298) + \frac{\Delta_r b}{2}(T^2 - 298^2) + \\ + \frac{\Delta_r c}{3}(T^3 - 298^3) - \Delta_r c^\circ \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right). \end{aligned} \quad (7)$$

Уравнение (7) позволяет рассчитать значения тепловых эффектов реакции при различных температурах с использованием данных по стандартным теплотам образования веществ и коэффициентам температурных рядов теплоемкости, которые приведены в справочной литературе, например [1], стр. 72-89 и в Приложении.

Другим методом расчета тепловых эффектов реакции при различных температурах является использование данных по высокотемпературным составляющим энтальпии  $[H^\circ(T) - H^\circ(298)]$ . По данному методу тепловой эффект реакции при температуре  $T$  можно найти из выражения (8):

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) + \Delta_r [H^\circ(T) - H^\circ(298)], \quad (8)$$

где  $\Delta_r [H^\circ(T) - H^\circ(298)]$  – изменение высокотемпературной составляющей энтальпии в ходе реакции, которое находится на основании I следствия из закона Гесса с использованием справочных данных, например, приведенных в [1], табл.50. Высокотемпературные составляющие энтальпии некоторых газообразных веществ приведены в Приложении.

*Второй закон термодинамики* вводит понятие энтропии как меру той энергии, которая не может быть переведена в полезную работу и рассеивается в ходе процесса. *Энтропия* представляет собой приведенную теплоту и для обратимого процесса равна отношению количества теплоты, выделившегося или поглотившегося при переходе системы из начального в конечное состояние, к температуре. Энтропия обладает свойствами функции состояния, и стандартное изменение энтропии в ходе процесса  $\Delta_r S^\circ(298)$  может быть рассчитано из справочных данных аналогично изменению энтальпии по уравнению (9):

$$\Delta_r S^\circ(298) = \sum_i \nu_i S_{f_i}^\circ(298)_{\text{кон}} - \sum_i \nu_i S_{f_i}^\circ(298)_{\text{исх}}, \quad (9)$$

где  $S_f^\circ(298)$  – абсолютные значения стандартных энтропий образования продуктов реакции и исходных веществ.

Расчет абсолютных значений энтропии веществ возможен благодаря *постулату Планка*, согласно которому при абсолютном нуле значение энтропии идеального бездефектного кристалла равно нулю. Численные значения стандартных энтропий образования веществ приведены в справочной литературе, например, в [1], табл.44, стр. 72-89. Для некоторых веществ и соединений эти данные представлены в Приложении.

Объединенное уравнение I и II законов термодинамики позволяет получить *термодинамические потенциалы* – функции состояния, которые служат критериями возможности самопроизвольного протекания процесса. При постоянных давлении и температуре такой функцией состояния является *изобарно-изотермический потенциал* или *энергия Гиббса*  $\Delta_r G(T)$ , которая численно равна отрицательной полезной работе процесса  $W'$ :

$$\Delta_r G(T) = -W' = \sum_i \mu_i \nu_i, \quad (10)$$

где  $\mu_i$  – химический потенциал  $i$ -го компонента реакционной системы, или парциальная мольная энергия Гиббса.

В случае, если  $\Delta_r G(T) > 0$ , то в рассматриваемой системе протекание самопроизвольного процесса в прямом направлении невозможно, а если  $\Delta_r G(T) < 0$ , то самопроизвольный процесс возможен. При  $\Delta_r G(T) = 0$  в системе устанавливается равновесие – состояние с постоянными значениями термодинамических параметров состояния, которое не поддерживается никакими внешними воздействиями.

Стандартные значения изменений энергии Гиббса  $\Delta_r G^\circ(T)$  отвечают стандартным парциальным давлениям компонентов системы и могут быть рассчитаны из уравнения Гиббса-Гельмгольца:

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T). \quad (11)$$

Значения стандартных энергий Гиббса образования веществ при 298 К приведены в справочной литературе, например, в [1], стр. 72-89 и в табл.1 Приложения.

Важнейшей характеристикой любого процесса является *термодинамическая константа равновесия*, которая равна отношению произведений относительных равновесных парциальных давлений газообразных продуктов реакции и исходных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов. В общем виде для реакции:



термодинамическая константа равновесия  $K^\circ$  записывается в виде:

$$K^o = \frac{P_3^{\nu_3} P_4^{\nu_4}}{P_1^{\nu_1} P_2^{\nu_2}} \quad (12)$$

Относительные равновесные парциальные давления  $P_i$  являются безразмерными величинами и равны отношению парциальных давлений в момент равновесия к стандартному давлению  $P^o$ . Так, для газофазной реакции



$$K^o = \frac{P_{\text{NO}}^4 P_{\text{H}_2\text{O}}^6}{P_{\text{NH}_3}^4 P_{\text{O}_2}^5} \quad (13)$$

Так как парциальные давления  $i$ -го компонента газовой смеси  $P_i$  связаны с мольной долей компонента  $x_i$  и общим давлением  $P_{\text{общ}}$  соотношением (14):

$$P_i = P_{\text{общ}} x_i, \quad (14)$$

то константа равновесия непосредственно связана с равновесными концентрациями компонентов реакционной системы.

Константа равновесия химической реакции зависит от природы реагирующих веществ и температуры. Зависимость константы равновесия от температуры описывается уравнением изобары химической реакции:

$$\left( \frac{\partial \ln K^o}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^o(T)}{RT^2} \quad (15)$$

Из уравнения (15) следует, что характер влияния температуры на константу равновесия определяет знак теплового эффекта реакции. Для экзотермического процесса с  $\Delta_r H^o(T) < 0$  константа равновесия падает, а для эндотермического с  $\Delta_r H^o(T) > 0$  – возрастает с ростом температуры. В случае, если  $\Delta_r H^o(T) = 0$ , константа равновесия не зависит от температуры.

Уравнение изобары позволяет произвести расчет теплового эффекта реакции по температурной зависимости термодинамической константы равновесия. Из уравнения (15) следует, что

$$\Delta_r H^o(T) = RT^2 \left( \frac{\partial \ln K^o}{\partial T} \right)_p = -R \left( \frac{\partial \ln K^o}{\partial (1/T)} \right)_p = -R \text{tg} \alpha \quad (16)$$

Согласно (16), тепловой эффект реакции при заданной температуре можно определить из тангенса угла  $\alpha$  наклона касательной, проведенной в точке  $T$  к зависимости  $\ln K^o$  от  $1/T$ .

Основные задачи термодинамических расчетов химических равновесий заключаются:

- в определении возможности самопроизвольного протекания процесса в заданном направлении;



- расчете термодинамических констант и состава равновесной смеси с использованием справочных данных по термодинамическим функциям образования веществ и соединений;
- разработке методов теоретического подбора условий проведения процесса, обеспечивающих максимальную степень превращения реагентов.

Возможность самопроизвольного протекания процесса в заданном направлении может быть определена по знаку изобарно-изотермического потенциала, численные значения которого рассчитываются по *уравнению изотермы химической реакции*:

$$\Delta_r G(T) = -RT \ln K^\circ + RT \ln \frac{P_3^{v_3} P_4^{v_4}}{P_1^{v_1} P_2^{v_2}}. \quad (17)$$

Парциальные относительные давления компонентов газовой смеси, которые входят в правую часть уравнения (17), в общем случае не равны равновесным относительным парциальным давлениям и определяют знак изменения энергии Гиббса.

Если парциальные давления компонентов газовой смеси равны стандартным, то уравнение изотермы химической реакции переходит в *уравнение нормального сродства*:

$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ. \quad (18)$$

Уравнение нормального сродства позволяет рассчитать термодинамическую константу равновесия по стандартным изменениям энергии Гиббса, которые могут быть найдены по термодинамическим функциям образования веществ с использованием уравнения Гиббса-Гельмгольца.

Расчет стандартных значений изменения энергии Гиббса при температурах, отличных от стандартных, может быть проведен двумя способами:

- по значениям стандартных теплот и энтропий образования веществ и коэффициентов температурных рядов теплоемкости с использованием *уравнения Темкина-Шварцмана*:

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(298) - T \Delta_r S^\circ(298) - T(M_0 \Delta_r a + M_1 \Delta_r b + M_2 \Delta_r c + M_{-2} \Delta_r c'). \quad (19)$$

Необходимые для проведения расчетов значений  $\Delta_r G^\circ(T)$  термодинамические функции приведены в справочной литературе, например, в [1], табл.44, стр.72-89 и в табл.1 Приложения. Коэффициенты  $M_n$  уравнения (19) не зависят от природы реагирующих веществ, определяются только температурой и приведены в справочной литературе, например, в [1], табл.45, стр.92 и табл.2 Приложения.

- *методом приведенных термодинамических потенциалов*. По данному методу значения  $\Delta_r G^\circ(T)$  находят по уравнению (20):

$$\Delta_r G^\circ(T) = -T \cdot \Delta_r \left( -\frac{G^\circ(T) - H^\circ(0)}{T} \right) + \Delta_r H^\circ(0). \quad (20)$$

Значения приведенных термодинамических потенциалов  $-[G^\circ(T)-H^\circ(0)]/T$  индивидуальных веществ и  $\Delta_r H^\circ(0)$  приведены в справочниках, например, в [1], табл.50, стр.102-107.

Термодинамические константы равновесия рассчитываются по стандартным значениям изменений энергии Гиббса с использованием уравнения нормального сродства. Можно показать, что в стехиометрической смеси исходных веществ константа равновесия связана с равновесной степенью превращения  $\alpha$  выражением (21):

$$K^\circ = \frac{v_3^{v_3} \cdot v_4^{v_4}}{v_1^{v_1} \cdot v_2^{v_2}} \frac{\alpha^{v_3+v_4}}{(1-\alpha)^{v_2+v_2}} \left[ \frac{P_{\text{н.к.}}}{v_1 + v_2 + \Delta_r v \cdot \alpha} \right]^{\Delta v}, \quad (21)$$

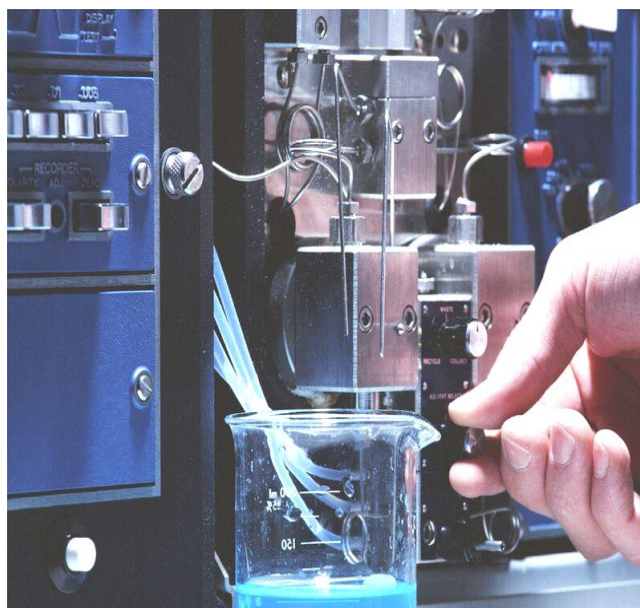
где  $\Delta_r v$  – изменение числа молей газообразных веществ-участников реакции.

Получая аналитическое уравнение взаимосвязи константы равновесия и равновесной степени превращения, можно проводить расчеты состава равновесной смеси и, варьируя температуру, давление и соотношения концентраций реагирующих веществ, теоретически подбирать оптимальные условия проведения процесса с точки зрения законов термодинамики.

# ЭЛЕКТРОХИМИЯ

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ В ЭЛЕКТРОХИМИЮ

Электрохимия – раздел физической химии, в котором изучаются законы взаимного превращения химической и электрической форм энергии и системы, где эти превращения совершаются. В электрохимии также изучаются физико-химические свойства ионных проводников, процессы и явления на границах раздела фаз с участием заряженных частиц – ионов и электронов.



Электрохимические системы и явления рассматриваются как в равновесных условиях в отсутствие электрического тока (или при протекании бесконечно малого тока), так и в неравновесных условиях при прохождении тока измеримых значений.

Возникновение электрохимии как науки относится к рубежу XVIII и XIX вв. и связано с работами Л. Гальвани, А. Вольта, В.В.Петрова, Г. Дэви. В 1833 г. М.Фарадеем были открыты законы электролиза – основные законы электрохимии. Теория электролитической диссоциации С.Аррениуса (1887 г.) оказалась весьма плодотворной для развития учения о механизме электродных процессов и прохождения тока через электролиты. В 1890 г. Нернстом предложена первая теория возникновения электродного потенциала, которая позднее была усовершенствована Л.В Писаржевским, Н.А. Изгарышевым, Р. Герни.

Электрохимические процессы имеют большое практическое значение. Электролиз используется в металлургии легких и цветных металлов, в химической промышленности, в технологии гальванотехники. Электрохимические процессы лежат в основе многих современных методов научного исследования и анализа. Новая отрасль техники – хемотроника – занимается созданием электрохимических преобразователей информации. Одной из важнейших задач электрохимии является изучение коррозии и разработка эффективных методов защиты металлов.

## 2.1. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролитами называются вещества, которые в растворе или в расплаве самопроизвольно частично или полностью распадаются на ионы – заряженные частицы, способные к самостоятельному существованию. Число ионов каждого знака определяется стехиометрическими коэффициентами в формуле электролита при соблюдении закона электронейтральности, в соответствии с которым сумма положительных зарядов равна сумме отрицательных. Таким образом, несмотря на наличие ионов, раствор электролита остается электронейтральным.

Электролиты обычно подразделяют на сильные и слабые, иногда выделяя группу электролитов средней силы. К сильным электролитам относятся вещества, которые в растворах полностью распадаются на ионы. В водных растворах сильными электролитами являются многие минеральные кислоты ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$  и др.), основания ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  и др.), большинство солей ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и др.). К слабым электролитам относятся вещества, которые в растворах распадаются на ионы лишь частично. В водных растворах слабыми электролитами являются некоторые неорганические кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и др.), основания ( $\text{NH}_3$ ), некоторые соли ( $\text{HgCl}_2$ ), большинство органических кислот ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  и др.), фенолы ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$  – гидрохинон и др.), амины ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ , – анилин и др.). Исследования неводных растворов показали, что сила электролита зависит от природы растворителя. Одно и то же вещество в одном растворителе может быть сильным электролитом, а в другом – слабым.

Процесс распада растворенного вещества в растворе на ионы называется *электролитической диссоциацией*.

Важной количественной характеристикой состояния электролита в растворе является константа диссоциации ( $K_{\text{дис}}$ ). Так, для электролита АВ, диссоциирующего в растворе на ионы по схеме:



выражение для константы диссоциации ( $K_{\text{дис}}$ ) имеет вид:

$$K_{\text{дис}} = \frac{c_{\text{A}^+} c_{\text{B}^-}}{c_{\text{AB}}} \quad (22)$$

Если  $c$  – концентрация электролита, а  $\alpha$  – степень диссоциации, то равновесные концентрации частиц будут равны соответственно:

$$c_{\text{A}^+} = \alpha c, \quad c_{\text{B}^-} = \alpha c, \quad c_{\text{AB}} = c(1 - \alpha).$$

Подставляя эти соотношения в уравнение (22), получаем

$$K_{\text{дис}} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (23)$$

Уравнение (23) называется законом разведения Оствальда.

При небольших значениях  $a$  можно принять, что  $1 - \alpha \simeq 1$ . Тогда (23) переходит в уравнение (24):

$$a = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{c}}. \quad (24)$$

Как видно, степень диссоциации обратно пропорциональна корню квадратному из концентрации электролита. При уменьшении концентрации электролита, например, в 100 раз степень диссоциации возрастает в 10 раз.

Константа диссоциации зависит от природы растворителя и температуры, но не зависит от концентрации электролита в растворе.

Температурная зависимость констант диссоциации выражается уравнением изобары. Для реакций в растворах эта зависимость нередко имеет вид кривой с максимумом. Например, константа диссоциации муравьиной кислоты максимальна при 24,4 °С, уксусной – при 22,5 °С и т.д. При температуре, соответствующей максимуму этой кривой, тепловой эффект процесса диссоциации, очевидно, становится равным нулю.

Исследования показали, что свойства растворов электролитов существенно отличаются от свойств идеальных растворов, и отклонения от идеальности в растворах электролитов более значительны, чем в растворах неэлектролитов той же концентрации. Это объясняется увеличением числа частиц в растворе электролита за счет диссоциации и электростатическим взаимодействием между ионами. Было найдено, что повышение температуры кипения, понижение температуры замерзания и осмотическое давление в растворах электролитов значительно больше, чем в растворах неэлектролитов той же концентрации.

Многие аномалии в свойствах растворов сильных электролитов были следствием полной диссоциации. Зависимость электрической проводимости, осмотического давления и других свойств растворов сильных электролитов от концентрации в действительности была связана с действием межмолекулярных сил и сольватационными эффектами, а не с изменением степени электролитической диссоциации, как предполагалось. Непостоянство констант диссоциации слабых электролитов уже в области умеренных концентраций также было проявлением сил межмолекулярного взаимодействия, не предусмотренного и не учитываемого классической теорией электролитической диссоциации. Действие этих сил количественно рассматривается в теории Дебая–Хюккеля.

Отклонения свойств реальных растворов электролитов от свойств идеальных растворов учитывают с помощью коэффициентов активности, а концентрацию в выражении константы диссоциации слабых электролитов заменяют на активность. Таким образом, вместо выражения (22) получают

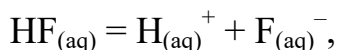
$$K_{\text{дис}}^o = \frac{c_{A^+} c_{B^+} g_{A^+} g_{B^+}}{c_{AB} g_{AB}}. \quad (25)$$

Величина  $K_{\text{дис}}^{\circ}$  остается постоянной при всех концентрациях – это термодинамическая константа в отличие от концентрационной, выражаемой соотношением (22).

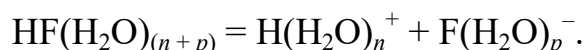
Ионы в растворах электролитов сольватированы (в водных растворах гидратированы). Например, равновесие в водных растворах HF обычно представляют схемой:



или



(aq) означает некоторое, достаточно большое количество воды, вместо более строгой записи:



## 2.2. Средняя ионная активность и коэффициент активности

В связи с тем, что в растворах электролитов одновременно присутствуют и катионы и анионы растворенного вещества (получить раствор, содержащий только катионы или анионы, невозможно), для растворов электролитов вводятся понятия *средней ионной активности* и *среднего ионного коэффициента активности*.

Если молекула электролита в растворе диссоциирует на  $\nu_+$  катионов и  $\nu_-$  анионов, то средняя ионная активность электролита  $a_{\pm}$  равна:

$$a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{1/\nu} , \quad (26)$$

где  $a_+$  и  $a_-$  – активность катионов и анионов соответственно;  $\nu$  – общее число ионов, образующихся при диссоциации молекулы электролита ( $\nu = \nu_+ + \nu_-$ ).

Например, для раствора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ :  $a_{\pm \text{Cu}(\text{NO}_3)_2} = (a_{\text{Cu}^{2+}} a_{\text{NO}_3^-}^2)^{1/3}$ .

Средний ионный коэффициент активности электролита  $\gamma_{\pm}$  равен

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-})^{1/\nu} , \quad (27)$$

где  $\gamma_+$  и  $\gamma_-$  – коэффициент активности катионов и анионов соответственно.

В термодинамике растворов электролитов обычно используется моляльная шкала концентраций. Если концентрация раствора выражена через моляльность  $m$ , то средняя ионная активность электролита

$$a_{m_{\pm}} = m_{\pm} \gamma_{m_{\pm}} , \quad (28)$$

где  $m_{\pm} = (m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-})^{1/\nu}$  – средняя ионная моляльность электролита.

Моляльность ионов ( $m_+$  и  $m_-$ ) в растворе связана с моляльностью раствора электролита  $m$ :

$$m_+ = m\nu_+ \quad m_- = m\nu_- .$$

Тогда

$$m_{\pm} = m\nu_{\pm},$$

где

$$\nu_{\pm} = (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}.$$

У бинарного 1,1-зарядного электролита (NaCl, KNO<sub>3</sub> и др.)  $\nu_+ = 1$ ,  $\nu_- = 1$ ,  $\nu = 2$  и  $\nu_{\pm} = 1$ . Для такого электролита

$$m_{\pm} = m, \quad \gamma_{m_{\pm}} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}, \quad a_{m_{\pm}} = \gamma_{m_{\pm}} m.$$

У 1,2-зарядного электролита (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, и др.)  $\nu_+ = 2$ ,  $\nu_- = 1$ ,  $\nu = 3$ ,  $\nu_{\pm} = (2^2 \cdot 1)^{1/3} = \sqrt[3]{4}$ ,  $m_{\pm} = (2^2 \cdot 1)^{1/3} = \sqrt[3]{4}m$ ,  $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^2 \gamma_-^1)^{1/3}$ ,  $a_{m_{\pm}} = \sqrt[3]{4}m\gamma_{m_{\pm}}$ .

Чтобы определить среднюю ионную активность электролита, необходимо выбрать стандартное состояние. В термодинамике растворов электролитов обычно используется несимметричная система стандартных состояний, в которой за стандартное состояние растворенного вещества принимается его состояние в гипотетическом одномоляльном растворе. В таком растворе  $m_{\pm} = 1$ ,  $\gamma_{\pm} = 1$ ,  $a_{m_{\pm}} = 1$  при всех температурах и давлениях.

Средняя ионная активность и средний ионный коэффициент активности зависят не только от концентрации раствора, но и от заряда иона. В области низких концентраций средний ионный коэффициент активности определяется зарядом образующихся ионов и не зависит от других свойств электролитов. Например, в области низких концентраций  $\gamma_{\pm}$  для растворов KCl, NaNO<sub>3</sub>, HCl и др. одинаковы. В разбавленных растворах  $\gamma_{\pm}$  зависит от общей концентрации всех присутствующих в растворе электролитов и зарядов ионов, т.е.  $\gamma_{\pm}$  зависит от ионной силы раствора  $I$ . При расчете  $I$  необходимо учитывать все ионы, находящиеся в растворе. Например, при моляльности  $m$  ионная сила растворов NaClO<sub>4</sub>, CaBr<sub>2</sub> и LaCl<sub>3</sub> равна:

$$I_{\text{NaClO}_4} = \frac{1}{2}(m_{\text{Na}^+} z_{\text{Na}^+}^2 + m_{\text{ClO}_4^-} z_{\text{ClO}_4^-}^2) = m_{\text{NaClO}_4};$$

$$I_{\text{CaBr}_2} = \frac{1}{2}(m_{\text{Ca}^{2+}} z_{\text{Ca}^{2+}}^2 + m_{\text{Br}^-} z_{\text{Br}^-}^2) = \frac{1}{2}(m_{\text{Ca}^{2+}} 2^2 + m_{\text{Br}^-} 1) = 3m_{\text{CaBr}_2};$$

$$I_{\text{LaCl}_3} = \frac{1}{2}(m_{\text{La}^{3+}} z_{\text{La}^{3+}}^2 + m_{\text{Cl}^-} z_{\text{Cl}^-}^2) = \frac{1}{2}(m_{\text{La}^{3+}} 3^2 + m_{\text{Cl}^-} 1) = 6m_{\text{LaCl}_3}$$

Ионной силой, равной трем, обладают 3М NaClO<sub>4</sub>, 1М CaBr<sub>2</sub> и 0,5М LaCl<sub>3</sub>. В приведенных соотношениях учитывалось, что, например, в растворе CaBr<sub>2</sub> с моляльностью  $m_{\text{CaBr}_2}$  моляльность ионов Ca<sup>2+</sup> равна  $m_{\text{CaBr}_2}$ , а моляльность ионов брома  $m_{\text{Br}^-} = 2m_{\text{CaBr}_2}$ ; в растворе LaCl<sub>3</sub> с моляльностью  $m_{\text{LaCl}_3}$  моляльность ионов La<sup>3+</sup> =  $m_{\text{LaCl}_3}$ , а моляльность ионов Cl<sup>-</sup> – в три раза больше, т.е.  $m_{\text{Cl}^-} = 3m_{\text{LaCl}_3}$ .

### 2.3. Основные понятия электростатической теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля

Различие между химическим потенциалом реального раствора электролита  $\mu$  и химическим потенциалом идеального раствора такой же концентрации  $\mu_{ид}$  обусловлено, в основном, электростатическими силами, что позволило Дебаю и Хюккелю получить уравнение, связывающее коэффициент активности с ионной силой раствора и известное как предельный закон Дебая:

$$\lg \gamma_{\pm} = - A_{\gamma} |z_K z_A| \sqrt{I}. \quad (29)$$

Для 1,1-электролитов –  $\ln \gamma_{\pm} = - A_{\gamma} \sqrt{m}$ .

Коэффициент  $A_{\gamma}$  называют предельным коэффициентом или коэффициентом предельного закона Дебая. Значения  $A_{\gamma}$  для водных растворов приведены в справочной литературе.

Предельный закон устанавливает линейную зависимость  $\lg \gamma_{\pm}$  от  $\sqrt{I}$ : чем меньше произведение  $\varepsilon T$ , тем больше угловой коэффициент этой зависимости. Так, например, если для воды при 25 °С  $A_{\gamma} = 0,5107$ , то для метанола при той же температуре он равен 1,7783, а для ацетона – 3,7613. Предельный закон Дебая справедлив для узкой области концентраций – сильно разбавленные растворы.

Во втором приближении теории Дебая–Хюккеля конечные размеры ионов учитываются с помощью параметра  $a$ , определяемого как среднее расстояние при максимальном сближении ионов. Однако точное определение физического смысла этой величины для растворов электролитов затруднено. Методов независимого определения параметра  $a$  не существует, поэтому он нередко рассматривается как некоторая эмпирическая константа, отражающая конечные размеры ионов. Уравнение второго приближения имеет вид:

$$\lg \gamma_{\pm} = - \frac{A_{\gamma} |z_K z_A|}{1 + aB\sqrt{I}} \sqrt{I}, \quad (30)$$

где  $A_{\gamma}$  определяется соотношением (31), а  $B$  вычисляется по уравнению (32):

$$A_{\gamma} = \frac{1}{2,303} \sqrt{\frac{2\pi N_A P_0}{10^2} \left[ \frac{e^2}{\varepsilon kT} \right]^{3/2}} = \frac{1,8245 \cdot 10^6 \cdot P_0^{1/2}}{(\varepsilon T)^{3/2}}, \quad (31)$$

$$B = \sqrt{\frac{8\pi e^2 N_A}{1000 \varepsilon kT}} P_0 = \frac{50,289 \cdot 10^8 \cdot P_0^{1/2}}{(\varepsilon T)^{1/2}}. \quad (32)$$

Коэффициент  $B$ , например, для воды при 25 °С равен  $0,3287 \cdot 10^8$  и сравнительно мало зависит от температуры.



## 2.4. Электрическая проводимость электролитов

Мерой способности веществ проводить электрический ток является электрическая проводимость  $L$  величина, обратная электрическому сопротивлению  $R$ . Так как

$$R = \rho \frac{L}{S}, \quad (33)$$

то

$$L = \frac{1}{\rho} \frac{S}{l} = \kappa \frac{S}{l}, \quad (34)$$

где  $\rho$  – удельное сопротивление, Ом·м;  $S$  – поперечное сечение, м<sup>2</sup>;  $l$  – длина проводника, м;  $\kappa$  – удельная электрическая проводимость.

**Молярная электрическая проводимость** раствора – мера электрической проводимости всех ионов, образующихся при диссоциации 1 моль электролита при данной концентрации. Она численно равна электрической проводимости объема  $V$  м<sup>3</sup> раствора, заключенного между двумя параллельными электродами с межэлектродным расстоянием 1 м, причем каждый электрод имеет такую площадь, чтобы в этом объеме содержался 1 моль растворенного вещества.

Молярная и удельная электропроводности связаны соотношением:

$$\lambda = \kappa \cdot V = \kappa / C, \quad (33)$$

где  $\lambda$  – молярная электрическая проводимость, Ом·м<sup>2</sup>/моль,  $\kappa$  – удельная электрическая проводимость, Ом/м,  $V$  – разведение раствора, м<sup>3</sup>/моль,  $C$  – концентрация раствора, моль/м<sup>3</sup>.

С увеличением разведения молярная электрическая проводимость возрастает и в области больших разведений стремится к предельному значению  $\lambda_{\infty}$ . Данная величина отвечает проводимости гипотетического бесконечно разбавленного раствора, характеризующегося полной диссоциацией электролита и отсутствием сил электростатического взаимодействия между ионами:

$$\lambda_{\infty} = zF(U_{+}^{\infty} + U_{-}^{\infty}). \quad (34)$$

С увеличением разведения раствора степень диссоциации электролита возрастает, в пределе стремясь к 1.

**Удельная электрическая проводимость** раствора электролита – это электрическая проводимость объема раствора, заключенного между двумя параллельными электродами, имеющими площадь по 1 м<sup>2</sup> и расположенными на расстоянии 1 м друг от друга.

Удельная электрическая проводимость раствора электролита определяется количеством ионов, переносящих электричество, и скоростью их миграции.

В разбавленных растворах электролитов удельная электропроводность возрастает с ростом числа ионов, проводящих электрический ток, затем

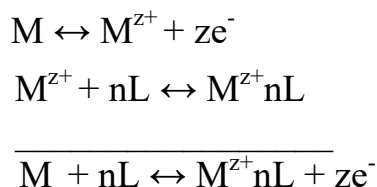
проходит через максимум и в области высоких концентраций снижается, что связано с ростом вязкости раствора и снижением скорости движения ионов и электрической проводимости.

При повышении температуры электролита возрастает скорость движения ионов и удельная электрическая проводимость.

### 3. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭДС

*Теоретическое введение.* Переход энергии химической реакции в электрическую энергию происходит в электрохимических системах – гальванических элементах, состоящих из электродов и проводников второго рода – электролитов. *Электрод* представляет собой систему, состоящую как минимум из двух фаз, одна из которых всегда является электролитом, а другая – металлом или полупроводником. Между компонентами фаз происходит *электродный процесс* – химическая реакция, сопровождающаяся переходом электрических зарядов из одной фазы в другую и возникновением скачка потенциала на межфазной границе раздела. В результате возникновения скачка потенциала каждый электрод приобретает *электродный потенциал*, величина которого зависит от природы и условий протекания реакции на электроде. Совокупность электродных потенциалов определяет *электродвижущую силу ( ЭДС )* гальванического элемента как суммарный результат всех процессов, протекающих на границах раздела фаз в электрохимической системе.

При помещении металла в раствор электролита, представляющего раствор его хорошо растворимой соли (электрод I рода) на границе "металл–раствор" возникает электродный потенциал. Скачок потенциала на границе "раствор – металл" вызван следующими процессами: 1) ионизацией атомов металла на ионы и электроны внутри металла. Согласно современным представлениям о строении металлов в узлах кристаллической решетки расположены ионы металла, находящиеся в равновесии с электронами, которые образуют электронный газ, обеспечивающий электрическую проводимость металлов; 2) сольватацией ионов металла, находящихся на его поверхности, при соприкосновении с раствором, содержащим молекулы растворителя L. Обе стадии и общую реакцию на границе раствор – металл записываем в следующем виде:



Каждая стадия имеет свою энергетическую характеристику: для первой – это  $U_M$  – работа выхода катиона, зависящая от природы металла, для второй  $U_{\text{solv}}$  – энергия сольватации ионов зависит от природы ионов и растворителя. Соотношение между  $U_M$  и  $U_{\text{solv}}$  определяет начальное направление процесса при контакте металла с раствором, заряд металла и раствора и скачок потенциала, возникающий на границе их раздела.

Допустим, что металл  $M$  погружен в раствор, содержащий его сольватированные ионы  $M^{z+} nL$ . Если  $U_{\text{solv}} > U_M$ , то начальный процесс при соприкосновении металла с раствором будет заключаться преимущественно в переходе металла в раствор:



Обратный процесс – выделение металла из раствора – при этом будет протекать с меньшей скоростью:



В ходе растворения металл приобретает отрицательный, а раствор – положительный электрический заряд. По мере протекания реакций (I) и (II) их скорости выравниваются, и на границе раствор – металл устанавливается состояние динамического равновесия:



К моменту наступления равновесия металл получил определенный отрицательный электрический заряд, а раствор – равный ему положительный заряд. На границе раздела "раствор-металл" формируется двойной электрический слой, которому соответствует скачок потенциала, называемый *равновесным*.

Если  $U_{\text{solv}} < U_M$ , то начальный процесс заключается преимущественно в выделении металла из раствора (реакция (II)). К достижению равновесного состояния металл получает определенный положительный, а раствор – отрицательный электрический заряд, что сопровождается формированием двойного электрического слоя и возникновением скачка потенциала на границе "раствор-металл".

Согласно Герни, величина потенциала на границе "водный раствор электролита – металл" в стандартном состоянии определяется энергией  $U_M$  выхода иона из металла в вакуум и энергией гидратации ионов  $U_\Gamma$ , отнесенных к 1 моль:

$$g_{LM}^\circ = \frac{U_M - U_\Gamma}{zF} \quad (35)$$

Переход заряженных частиц через границу "раствор-металл" сопровождается возникновением на этой границе *двойного электрического слоя* (д.э.с.) и скачка потенциала. Двойной электрический слой создается электрическими зарядами, находящимися на металле, и ионами противоположного заряда (*противоионами*), ориентированными в растворе у поверхности электрода.

В формировании ионной обкладки д.э.с. принимают участие как электростатические силы, под влиянием которых противоионы подходят к поверхности электрода, так и силы теплового (молекулярного) движения, в результате действия которых д.э.с. приобретает размытое, диффузное строение. Кроме того, в создании двойного электрического слоя на границе металл – раствор существенную роль играет эффект специфической адсорбции

поверхностно-активных ионов и молекул, которые могут содержаться в электролите. Теория двойного электрического слоя сложилась на основе работ Гельмгольца, Штерна, А.Н.Фрумкина и др.

**Строение двойного электрического слоя в отсутствие специфической адсорбции.** Под строением д.э.с. понимают распределение зарядов в его ионной обкладке. Упрощенно ионную обкладку можно условно разделить на две части: 1) плотную, или гельмгольцевскую, образованную ионами, практически вплотную подошедшими к металлу; 2) диффузную, созданную ионами, находящимися на расстояниях от металла, превышающих радиус сольватированного иона (рис.1, I). Толщина плотной части порядка  $10^{-8}$  см, диффузной –  $10^{-7} \div 10^{-3}$  см. Согласно закону электронейтральности:

$$r_M = r_L = r_1 + r_2, \quad (36)$$

где  $r_M, r_L, r_1, r_2$  – плотность заряда со стороны металла, со стороны раствора, в плотной и диффузной части д.э.с. соответственно.

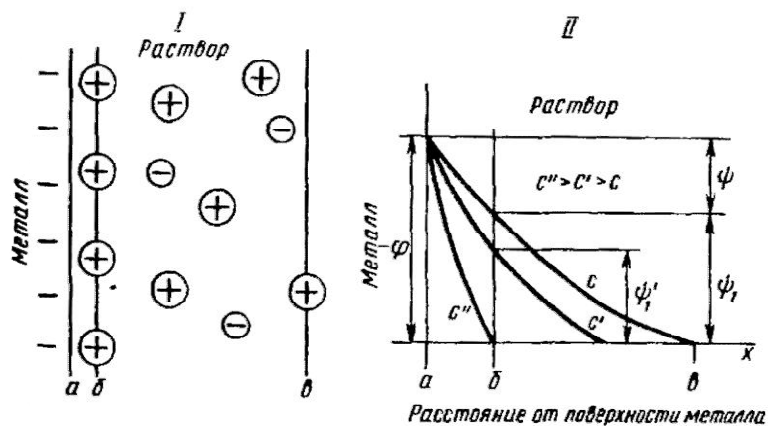


Рис. 1. Строение двойного электрического слоя (I) на границе «раствор-металл» и распределение потенциала в ионной обкладке при различной концентрации раствора (II):  $ab$  – плотная часть;  $бв$  – диффузная часть;  $\varphi$  – разность потенциалов между раствором и металлом;  $\psi, \psi_1$  – падение потенциала в плотной и диффузной частях двойного электрического слоя

Распределение потенциала в ионной обкладке двойного электрического слоя, отражающее его строение, представлено на рис.1, II. Величина скачка потенциала  $\varphi$  на границе раствор – металл соответствует сумме величин падения потенциала  $\psi$  в плотной части д.э.с и  $\psi_1$  – в диффузной. Строение д.э.с. определяется общей концентрацией раствора. С её ростом диффузия противоионов от поверхности металла в массу раствора ослабляется, в результате чего сокращаются размеры диффузной части. Это приводит к изменению  $\psi_1$ -потенциала. В концентрированных растворах диффузная часть практически отсутствует, и двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, что соответствует модели Гельмгольца, впервые предложившего теорию строения д.э.с. (1853 г.).

*Строение двойного электрического слоя в условиях специфической адсорбции.* Адсорбция – концентрирование вещества из объема фаз на поверхности раздела между ними – может быть вызвана как электростатическими силами, так и силами межмолекулярного взаимодействия и химическими.

Скачок потенциала, отвечающий двойному электрическому слою при незаряженной поверхности металла, называется *потенциалом нулевого заряда* (п.н.з.). Его значение принято выражать по водородной шкале.

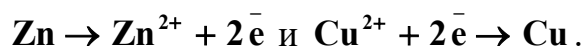
Потенциал нулевого заряда определяется природой металла и составом электролита. При адсорбции катионов п.н.з. становится более положительным, анионов – более отрицательным. Потенциал нулевого заряда является важной электрохимической характеристикой электродов. При потенциалах, близких к п.н.з., некоторые свойства металлов достигают предельных значений: велика адсорбция ПАВ, максимальна твёрдость, минимальна смачиваемость растворами электролитов и др.

В настоящее время нет прямых экспериментальных и расчетных методов определения величин отдельных скачков потенциала на границе раздела раствор – металл. Поэтому вопрос об условиях, при которых скачок потенциала обращается в нуль (так называемый абсолютный нуль потенциала), остается пока открытым. Однако для решения большинства электрохимических задач знание отдельных скачков потенциалов не обязательно. Достаточно пользоваться значениями электродных потенциалов, выраженными в условной, например, водородной шкале.

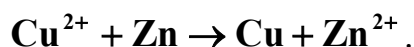
Строение двойного электрического слоя не отражается на термодинамических свойствах равновесных электродных систем. Но при протекании электрохимических реакций в неравновесных условиях ионы испытывают влияние электрического поля двойного слоя, что приводит к изменению скорости электродного процесса.

Рассмотрим работу гальванического элемента на примере элемента Якоби-Даниеля, принципиальная схема которого приведена на рис.2.

Элемент Якоби-Даниеля представляет собой металлические медь и цинк, опущенные в растворы сульфатов меди и цинка. Контакт растворов производится через полупроницаемую перегородку, а замыкание внешней цепи – через сопротивление  $R_{вн}$ . Если сопротивление  $R_{вн}$  достаточно велико и ток во внешней цепи мал, то в системе устанавливается равновесие, а на электродах протекают равновесные электродные процессы. На цинковом электроде происходит процесс окисления – растворение цинка, и данный электрод заряжается отрицательно, а на медном электроде процесс восстановления – осаждение ионов меди из раствора, в результате чего электрод заряжается положительно. Реакции на электродах элемента могут быть записаны в виде:



Общая реакция, протекающая в элементе Якоби-Даниеля, может быть получена суммированием данных электродных реакций:



Таким образом, в гальваническом элементе Якоби-Даниеля протекает химическая реакция взаимодействия металлического цинка с ионами меди. Возможность преобразования энергии химической реакции в электрическую обусловлена тем, что в гальваническом элементе процессы окисления и восстановления протекают на разных электродах, то есть разделены в пространстве. Схематично гальванический элемент Якоби-Даниеля может быть изображен в виде:  $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4||\text{CuSO}_4|\text{Cu}$ .

При записи схемы нужно учитывать, что в гальваническом элементе отрицательный электрод, на котором протекает процесс восстановления, изображается слева, а положительный, на котором протекает процесс окисления – справа. Вертикальная сплошная черта, разделяющая металл и электролит, обозначает границу раздела фаз, на которой формируется двойной электрический слой, определяющий электродный потенциал. Скачок потенциала возникает также на границе раздела растворов электролитов. Он обусловлен различной подвижностью ионов в растворах и называется

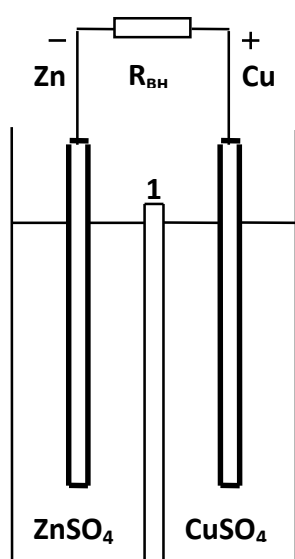


Рис. 2. Схема гальванического элемента Якоби-Даниеля:  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cu}$  – металлические электроды;  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  – растворы электролитов; 1 – полупроницаемая перегородка;  $R_{\text{вн}}$  – внешнее сопротивление цепи

*диффузионным потенциалом.*

Диффузионный потенциал имеет значения в десятки милливольт и в ряде случаев может оказывать существенное влияние на ЭДС гальванических элементов. Учет диффузионного потенциала в расчетах ЭДС весьма сложен, поэтому для его устранения в гальванических элементах используют специальные устройства – солевые мостики, представляющие собой насыщенные растворы электролитов с близкими скоростями движения аниона и катиона, загущенные добавками желеобразующих веществ (агар-агара, крахмала, желатина и т.п.). В качестве электролитов в солевых мостиках используются водные растворы  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KCl}$  и др., которые характеризуются примерно одинаковыми эффективными радиусами аниона и катиона. Солевой мостик в схеме элемента

изображается двойной вертикальной чертой. Если в элементе электролиты разделяет полупроницаемая мембрана, не исключая влияния диффузионного потенциала на ЭДС, то граница раздела растворов

электролитов обозначается вертикальной пунктирной линией. В элементах с одним электролитом диффузионный потенциал отсутствует. С использованием изложенных выше принципов записываются схемы любых гальванических элементов.

Рассмотрим термодинамику гальванического элемента при равновесном режиме его работы.

Протекание электрохимических реакций подчиняется законам Фарадея. Согласно второму закону Фарадея, для электрохимического превращения одного грамм-эквивалента любого вещества требуется одинаковое количество электричества  $F$ , называемое числом Фарадея и равное 96485 Кл/г-экв. Если электродвижущую силу гальванического элемента, которая равна разности потенциалов положительного и отрицательного электродов элемента, обозначить через  $E$ , то электрическую работу  $W_{эл}$ , совершаемую в гальваническом элементе, можно найти из выражения (37):

$$W_{y'} = zFE, \quad (37)$$

где  $z$  – число электронов, отданных или принятых в электродных реакциях.

Так как электрическая работа в элементе совершается за счет полезной работы химической реакции  $W'$ , то легко получить соотношение (38):

$$E = \frac{W}{zF} = -\frac{\Delta_r G(T)}{zF} = -\frac{\sum_i \mu_i \nu_i}{zF} = -\frac{\sum_i \mu_i^0 \nu_i}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (38)$$

где  $a_{Ox}$  и  $a_{Red}$  – активности окисленной и восстановленной форм общей реакции в элементе, рассчитываемые как произведение активностей отдельных ионов в степенях их стехиометрических коэффициентов.

Первое слагаемое правой части уравнения (38) связано со стандартными химическими потенциалами веществ-участников электродных реакций и может быть определено как *стандартная ЭДС гальванического элемента*  $E^0$ , численно равная значению ЭДС при активностях веществ, равных единице. Тогда уравнение (39) может быть записано в виде:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}. \quad (39)$$

Выражение (39) называется *уравнением Нернста* и позволяет рассчитать численные значения ЭДС различных гальванических элементов.

Значения ЭДС непосредственно связаны с термодинамическими характеристиками реакции, протекающей в гальваническом элементе. Из уравнения (37) и определения изменения энергии Гиббса  $\Delta_r G(T)$  следует, что

$$\Delta_r G(T) = -W_{y'} = zFE. \quad (40)$$

Изменение энергии Гиббса связано с изменением энтропии процесса. Используя выражение (40), можно получить уравнение для расчета изменения энтропии  $\Delta_r S(T)$  реакции, протекающей в элементе:

$$\Delta_r S(T) = - \left( \frac{\partial \Delta_r G(T)}{\partial T} \right)_p = zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (41)$$

Величина  $(\partial E / \partial T)_p$  в уравнении (41) называется температурным коэффициентом ЭДС и может быть определена из зависимости ЭДС гальванического элемента от температуры.

Подставляя выражения для расчета  $\Delta_r G(T)$  и  $\Delta_r S(T)$  в уравнение Гиббса-Гельмгольца, можно найти изменение энтальпии  $\Delta_r H(T)$  реакции:

$$\Delta_r H(T) = zF \left( -E + T \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \right). \quad (42)$$

Количество теплоты  $Q(T)$ , выделяющееся или поглощающееся при обратимом режиме работы элемента, можно рассчитать из выражения (43):

$$Q(T) = T \Delta_r S(T) = zFT \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p. \quad (43)$$

Константа равновесия реакции, протекающей в элементе  $K_a^0$ , может быть найдена по стандартному значению ЭДС гальванического элемента

$$E^0 = \frac{RT}{zF} \ln K_a^0. \quad (44)$$

Температурные коэффициенты ЭДС определяются обработкой экспериментальных зависимостей ЭДС гальванических элементов от температуры. Определение проводится двумя методами. Графический метод основан на определении тангенсов углов наклона касательных, проведенных к графику зависимости ЭДС от температуры. Аналитический метод заключается в расчете численных значений  $(\partial E / \partial T)_p$  дифференцированием уравнения, описывающего температурную зависимость ЭДС.

Рассмотрим основные типы гальванических элементов. В зависимости от особенностей конструкции различают:

- *элементы с переносом*, в которых каждый электрод помещен в свой электролит, контакт которых осуществляется через полупроницаемую перегородку или солевой мостик;
- *элементы без переноса* или элементы с одним электролитом;
- *концентрационные элементы*, в которых электрохимическая цепь состоит из электродов с одинаковыми электродными реакциями, отличающимися друг от друга активностями участвующих в них веществ.

Отличительная особенность гальванических элементов с переносом заключается в том, что в электродных пространствах элемента используются электролиты различной природы и концентрации, что обуславливает возникновение диффузионного потенциала на границе раствор-раствор. Примером элемента с переносом может служить элемент Якоби-Даниеля. Уравнение Нернста для расчета ЭДС данного элемента следует записать в виде:



$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}. \quad (45)$$

В гальванических элементах без переноса ионы электролита принимают участие в реакциях на обоих электродах. Например, к элементам без переноса относится элемент, условная запись которого приведена ниже:



На электродах данного элемента протекают реакции:



Общая реакция в элементе запишется как



ЭДС данного элемента можно рассчитать по уравнению (46):

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Zn^{2+}} a_{Cl^-}^2 = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{ZnCl_2} \quad (46)$$

Движущей силой процессов в концентрационных элементах является разность химических потенциалов компонентов электродных процессов. Наиболее часто встречаются концентрационные элементы с разными концентрациями растворов электролитов. Так, для элемента, в качестве металлического электрода I рода которого выступает цинковая пластина, при разных концентрациях электролита  $a_1 > a_2$ :



ЭДС можно найти из уравнения (47):

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_1}{a_2}. \quad (47)$$

Как следует из уравнения (47), численное значение ЭДС концентрационного элемента увеличивается с ростом разности концентраций электролитов в электродных пространствах элемента.

ЭДС гальванического элемента может быть рассчитана как разность потенциалов положительного  $\phi_+$  и отрицательного  $\phi_-$  электродов:

$$E = \phi_+ - \phi_-. \quad (48)$$

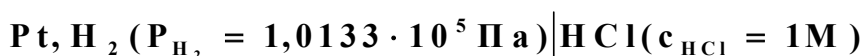
Потенциал электрода возникает в результате формирования на границе раздела фаз "раствор-металл" двойного электрического слоя, который определяет свойства данной электрохимической системы. По аналогии с ЭДС потенциал электрода может быть рассчитан из уравнения Нернста:

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \quad (49)$$

где  $a_{Ox}$  и  $a_{Red}$  – активности окисленной и восстановленной форм участников реакции, равные произведению активностей ионов в степенях их стехиометрических коэффициентов;  $\phi^0$  – стандартный электродный потенциал.

В практических расчетах ЭДС гальванических элементов за положительный электрод принимается электрод с более электроположительным потенциалом. Стандартная ЭДС элемента может быть найдена как разность стандартных потенциалов отдельных электродов.

Абсолютные значения электродных потенциалов, так же как и других термодинамических характеристик веществ и процессов, невозможно определить экспериментально или вычислить теоретически. Поэтому в электрохимии потенциалы всех электродов определяются относительно стандартного водородного электрода, потенциал которого условно принят равным нулю. Стандартный водородный электрод изображается схемой:



Необходимые для проведения практических расчетов значения стандартных потенциалов различных электродов приведены в справочной литературе и в табл.4 Приложения.

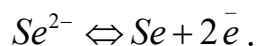
Различают несколько типов электродов гальванических элементов.

К **электродам первого рода** относятся электроды, представляющие собой металл или полупроводник, погруженный в раствор, содержащий одноименные ионы. В электродных реакциях на электродах первого рода принимает участие один вид ионов, то есть они обратимы либо относительно катиона, либо аниона. Уравнение Нернста для расчета потенциала электрода первого рода, обратимого относительно катиона, записывается в виде :

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{Me^{z+}}, \quad (50)$$

где  $a_{Me^{z+}}$  – активность ионов металла в растворе электролита.

Примерами электродов первого рода служат медный и цинковый электроды, составляющие элемент Якоби-Даниэля. К неметаллическим электродам первого рода относится селеновый электрод, на котором протекает реакция:



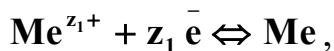
Селеновый электрод обратим относительно аниона.

**Электроды второго рода** представляют собой металл, покрытый слоем труднорастворимого соединения, и погруженный в раствор, содержащий одноименный анион. Схема электрода второго рода записывается в виде:



где  $\text{Me}_p\text{A}_q$  – труднорастворимое соединение металла  $\text{Me}$ ;  $\text{A}^{z-}$  – одноименный анион хорошо растворимой соли.

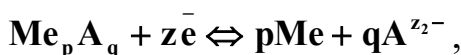
Потенциал электрода второго рода возникает в результате протекания потенциалобразующей реакции разряда ионов металла:



которые образуются при диссоциации труднорастворимого соединения:



Суммарный электродный процесс протекает по реакции:



где  $z = qz_2$

Отличительной особенностью электродов второго рода является то, что эти электроды обратимы относительно как катиона, так и аниона. Причина этого явления заключается в том, что активности ионов металла и аниона в растворе связаны между собой через произведение растворимости, поэтому потенциал электрода определяется активностями обоих видов ионов. Уравнение Нернста для расчета потенциала электрода записывается в виде:

$$\phi = \phi_{II}^0 - \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{A}^{z_2-}}, \quad (51)$$

где  $\phi_{II}^0$  – стандартный электродный потенциал электрода второго рода.

Электроды второго рода находят широкое применение в потенциометрических измерениях в качестве электродов сравнения. Потенциал электродов данного типа устойчив во времени, хорошо воспроизводим и слабо зависит от внешних условий – температуры и давления. Примерами электродов сравнения могут служить хлорсеребряный и каломельный электроды, основные характеристики которых приведены в таблице.

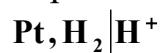
Таблица

Основные характеристики хлорсеребряного и каломельного электродов

Характеристика	Хлорсеребряный электрод	Каломельный электрод
Схема электрода	$\text{Ag}, \text{AgCl}   \text{Cl}^-$	$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2   \text{Cl}^-$
Реакция на электроде	$\text{AgCl} + \bar{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$
Выражение для расчета потенциала	$\phi = 0,222 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$	$\phi = 0,268 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$

В электродных реакциях на *газовых электродах* принимают участие газообразные вещества. Двойной электрический слой в газовых электродах формируется на поверхности инертного металла, который играет роль катализатора электродных реакций и фазы для передачи электронов в электродном процессе. В основном, газовые электроды относятся к электродам первого рода.

Примером газового электрода является водородный электрод:

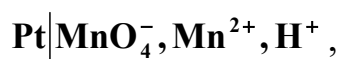


На данном электроде протекает ионизация газообразного водорода, и потенциал водородного электрода может быть рассчитан по уравнению (52):

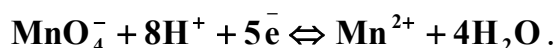
$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}. \quad (52)$$

Из уравнения (52) следует, что потенциал водородного электрода, как и других газовых электродов, зависит не только от концентрации ионов в растворе, а и от парциального давления газа в электродном пространстве.

Все электроды гальванических элементов представляют собой окислительно-восстановительные системы. Однако в особую группу *окислительно-восстановительных электродов* выделяются электроды, на которых протекают сложные процессы окисления и восстановления. Окислительно-восстановительный электрод состоит из инертного металла, погруженного в раствор, содержащий окисленную и восстановленную форму веществ-участников электродной реакции. Инертный металл в электроде выполняет роль границы раздела фаз, на которой формируется двойной электрический слой, и источника электронов для протекания электродной реакции. В качестве примера окислительно-восстановительного электрода можно привести схему следующего электрода:



на котором протекает окислительно-восстановительная реакция:



Потенциал данного электрода рассчитывается по уравнению (53):

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{a_{\text{MnO}_4^-} a_{\text{H}^+}^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}. \quad (53)$$

Как следует из данного уравнения, активность окисленной формы зависит не только от активности перманганат-иона, но и от активности ионов водорода. В случае, если в электродной реакции принимают участие газообразные вещества, то в соответствующие уравнения войдут их парциальные давления. Активности твердых веществ при расчете потенциалов окислительно-восстановительных электродов не учитываются. Одной из основных областей

применения электрохимии является потенциометрия – метод определения термодинамических и физико-химических характеристик веществ и растворов по результатам измерения ЭДС гальванических элементов. Потенциометрическими методами производится экспресс-определение рН растворов, концентраций различных ионов, коэффициентов активности электролитов и пр.

*Более подробно раздел "Химическая термодинамика" изложен в учебной литературе, например, в [2], Ч.І, стр.186-319.*

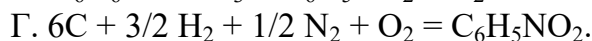
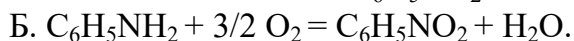
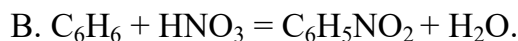
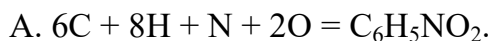
*Более подробно раздел "Электрохимия" изложен в учебной литературе, например, в [2], Ч.ІІ, стр.4-85.*



#### 4. ТЕСТ-ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ ПО РАЗДЕЛУ "I И II ЗАКОНЫ ТЕРМОДИНАМИКИ"

##### ВАРИАНТ 1

**Задание №1.** Стандартная теплота образования жидкого нитробензола равна 11,2 кДж/моль. Запишите уравнение реакции, к которой относится этот тепловой эффект.



**Задание №2.** 1 моль газа изохорно охлаждается от  $T_1$  до  $T_2$ . Напишите наиболее общее выражение для изменения внутренней энергии газа в этом переходе.

А.  $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$ .

В.  $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$ .

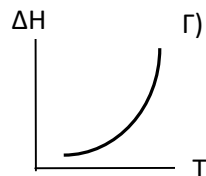
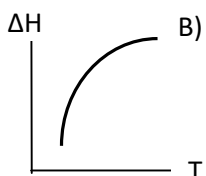
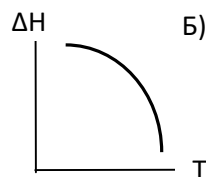
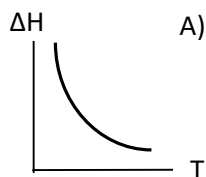
Б.  $\Delta U = \int C_V dT$ .

Г.  $\Delta U = \int \Delta C_V dT$ .

**Задание №3.** Для некоторой химической реакции изменение теплоемкости как функции температуры выражается уравнением

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot dT + \Delta c \cdot T^2.$$

Величины  $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$  больше нуля. Изобразите схематически зависимость теплового эффекта от температуры.



**Задание №4.** Для какого из следующих веществ:  $H_2O$  или  $D_2O$  температурный коэффициент теплоты испарения при 298 К больше?

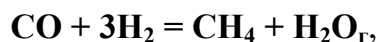
А. Для ответа на этот вопрос необходимо знать величины теплот испарения от температуры.

В. Величина температурного коэффициента одинакова для обоих веществ.

Б. Для  $H_2O$ .

Г. Для  $D_2O$ .

**Задание №5.** Пользуясь справочными данными, рассчитайте тепловой эффект реакции:



протекающей при температуре 1200 К и постоянном объеме (считать, что в данном температурном интервале теплоемкость веществ постоянна).

А. - 205,54 кДж.

В. 213,31 кДж.

Б. - 270,00 кДж.

Г. - 225,54 кДж.

**Задание №6.** Как зависит изобарно-изотермический потенциал от температуры (при условии, что единственной работой является работа расширения)? Какая математическая запись соответствует этой зависимости?

А. Увеличивается с ростом температуры.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = V.$$

В. С ростом температуры может уменьшаться, может увеличиваться, в зависимости от знака  $\Delta V$ .

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = P\Delta V.$$

Б. Увеличивается с ростом температуры.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = VdP.$$

Г. Уменьшается с ростом температуры.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S.$$

**Задание №7.** При постоянстве каких параметров термодинамическая система считается изолированной?

А. При постоянстве объема и давления.

В. При постоянстве внутренней энергии и объема или энтальпии и объема.

Б. При постоянстве энтропии.

Г. При постоянстве объема и температуры или давления и температуры.

**Задание №8.** Укажите, в каком из четырех случаев расположения частиц по ячейкам фазового пространства энтропия наибольшая:

А.

*	*
*	

В.

	*	
*		*

Б.

		*
*		
	*	

Г.

		*	
*			*

**Задание №9.** При изотермическом расширении 1 моль идеального газа его объем изменился от  $V_1$  до  $V_2$ . Укажите, у какой из перечисленных термодинамических функций: энергии Гельмгольца, энтальпии, энтропии или внутренней энергии в этих условиях будет наблюдаться максимальное изменение?

А. Максимальное изменение энтропии.

В. Максимальное изменение энтальпии.

Б. Максимальное изменение внутренней энергии.

Г. Максимальное изменение энергии Гельмгольца.

**Задание №10.** Рассчитайте изменение изохорно-изотермического потенциала в реакции



протекающей в газовой фазе при 300 К, если тепловой эффект этой реакции при постоянном давлении равен  $237 \cdot 10^6$  Дж/кмоль, а изменение энтропии составляет  $230 \cdot 10^3$  Дж/(кмоль·град).

- А.  $163 \cdot 10^6$  Дж/кмоль.  
Б.  $467 \cdot 10^6$  Дж/кмоль.

- В.  $306 \cdot 10^6$  Дж/кмоль.  
Г.  $168 \cdot 10^6$  Дж/кмоль.

## ВАРИАНТ 2

**Задание №1.** Выберите формулу, показывающую в каком соотношении находятся энтальпия, внутренняя энергия данной термодинамической системы.

- А.  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ .  
Б.  $\Delta H = \Delta U - RT$ .

- В.  $H = U + R$ .  
Г.  $H = U + PV$ .

**Задание №2.** Поясните, как зависит тепловой эффект реакции от температуры.

А. В зависимости от знака  $\Delta C$  в данном интервале температур: растёт, если  $\Delta C > 0$ , уменьшается, если  $\Delta C < 0$ , не изменяется, если  $\Delta C = 0$ .

В. Растёт с ростом температуры, если одновременно увеличивается  $\Delta C$ .

Б. При увеличении температуры тепловой эффект реакции всегда увеличивается.

Г. В зависимости от знака разности числа молей конечных и исходных газообразных веществ: растёт, если  $\Delta n > 0$ , падает, если  $\Delta n < 0$ .

**Задание №3.** Запишите формулу для расчета работы, изотермического расширения  $n$  молей идеального газа от объема  $V_1$  до объема  $V_2$ .

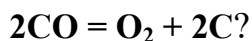
А.  $A = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

В.  $A = RT \ln \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^n$ .

Б.  $A = (RT)^n \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

Г.  $A = \frac{RT}{n} \ln \frac{V_2}{V_1}$ .

**Задание №4.** Какое соотношение сохраняется между тепловыми эффектами и какой тепловой эффект больше при постоянном объеме и при постоянном давлении в интервале при температур от 298 К до 600 К для реакции:



- А.  $\Delta H < \Delta U$ .  
Б.  $\Delta H > \Delta U$ .

- В.  $\Delta H = \Delta U$ .  
Г. Ответ можно дать на основании данных об условиях протекания реакции (Т, Р).

**Задание №5.** 160 г азота находятся при  $0^\circ\text{C}$  и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup>. Рассчитайте величину изохорического увеличения давления до  $1,519 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup>.

- А. 2424 кДж.  
Б. 2,82 кДж.

- В. 16,1 кДж.  
Г. 1600 кДж.



**Задание №6.** Запишите в дифференциальной форме уравнение, отражающее зависимость изобарно-изотермического потенциала от давления и температуры, при условии отсутствия всех видов работ кроме работы расширения.

А.  $dG = -VdP - SdT$ .

В.  $dG = TdS - PdV$ .

Б.  $dG = TdS + PdV$ .

Г.  $dG = VdP - SdT$ .

**Задание №7.** При каких условиях внутренняя энергия системы может служить критерием направленности процесса? Как она изменяется в ходе СПП в этих условиях?

А. При постоянстве энтропии и объема.

В. При постоянстве энтропии и объема.

В СПП внутренняя энергия уменьшается.

В СПП внутренняя энергия возрастает.

Б. При постоянстве энтропии и давления. В СПП внутренняя энергия уменьшается.

Г. При постоянстве энтропии и давления. В СПП внутренняя энергия возрастает.

**Задание №8.** В некотором самопроизвольно протекающем изобарно-изотермическом процессе энтропия убывает. Сопоставьте изменение энергии Гиббса и тепловой эффект реакции по величине, что больше?

А. Тепловой эффект меньше изменения энергии Гиббса.

В. В изобарно-изотермических процессах тепловой эффект и изменение энергии Гиббса равны.

Б. Тепловой эффект больше изменения энергии Гиббса.

Г. Для ответа на вопрос необходимо знать, какой именно процесс протекает.

**Задание №9.** Укажите, для какой из приведенных ниже систем в идеальном газовом состоянии энергия Гельмгольца быстрее изменяется при увеличении объема ( $T=\text{const}$ ).

А. 1 моль  $H_2$ ,  $P=100 \text{ н/м}^2$ .

В. 1 моль  $O_2$ ,  $P=1 \text{ н/м}^2$ .

Б. 1 моль  $H_2$ ,  $P=10 \text{ н/м}^2$ .

Г. 1 моль  $O_2$ ,  $P=0,1 \text{ н/м}^2$ .

**Задание №10.** Рассчитайте изменение энтропии при смешении 2,3 г этилового спирта при  $70^\circ\text{C}$  и 5,75 г этилового спирта при  $-110^\circ\text{C}$ . Теплоемкость спирта можно считать постоянной и равной  $111,4 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{град)}$ . Изменение объема в процессе смешения равно нулю.

А.  $1,40 \text{ Дж/град}$ .

В.  $5,80 \text{ Дж/град}$ .

Б.  $1,23 \text{ Дж/град}$ .

Г.  $5,14 \text{ Дж/град}$ .

### ВАРИАНТ 3

**Задание №1.** Запишите выражение I закона термодинамики и укажите, какие величины зависят от пути процесса.

А.  $Q = \Delta U + A$ ;  $Q$  и  $A$ .

В.  $A = Q + \Delta U$ ;  $U$ .

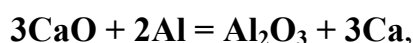
Б.  $Q = \Delta U + A$ ;  $Q$  и  $U$ .

Г.  $\Delta Q = \Delta U + \Delta A$ ;  $U$  и  $A$ .

**Задание №2.** Что называется стандартной теплотой образования данного вещества?

- А. Тепловой эффект образования данного вещества из элементов при 298 К и давлении 1 атм.  
Б. Тепловой эффект образования данного соединения из простых веществ, находящихся в наиболее устойчивом в этих условиях агрегатном состоянии.
- В. Тепловой эффект образования данного вещества из простых веществ при 0 °С и давлении 1 атм.  
Г. Тепловой эффект образования данного вещества из элементов, находящихся в стандартном состоянии.

**Задание №3.** Укажите, какое соотношение между внутренней энергией и энтальпией для реакции



протекающей при 500 К. Какая величина больше и почему?

- А. В зависимости от скорости проведения реакции: при медленном обратимом протекании реакции  $\Delta H > \Delta U$ , в противном случае –  $\Delta H < \Delta U$ .  
Б.  $\Delta H > \Delta U$ .  
В.  $\Delta H = \Delta U$ .  
Г.  $\Delta H < \Delta U$ .

**Задание №4.** Получите формулу для расчета работы при изобарическом повышении температуры для 1 моль идеального газа от  $T_1$  до  $T_2$ .

- А.  $A = 0$ .  
Б.  $A = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$ .
- В.  $A = C_p(T_2 - T_1)$ .  
Г.  $A = R(T_2 - T_1)$ .

**Задание №5.** Рассчитайте тепловой эффект реакции:



протекающей при температуре 1000 К и постоянном объеме. При расчете теплоемкости использовать коэффициенты **а** и **в**.

- А. 25280 кДж.  
Б. - 223 кДж.
- В. - 198 кДж.  
Г. 24720 кДж.

**Задание №6.** К какому значению стремится энтропия правильно образованного кристалла при приближении температуры к абсолютному нулю?

- А. К нулю.  
Б. К бесконечности.
- В. К некоторой постоянной величине, характерной для каждого вещества.  
Г. К величине, равной  $\frac{1}{2}R$ .

**Задание №7.** Как зависит энергия Гельмгольца системы от объема при постоянной температуре (при условии, что единственный вид работы – работа расширения)? Выберите выражение, соответствующее данной зависимости.

А. Растет при увеличении объема. В. Падает при увеличении объема.

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = P.$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -S.$$

Б. Падает при увеличении объема. Г. Может расти и может падать при увеличении объема в зависимости от

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P.$$

знака  $\Delta S$ .  $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = \Delta S.$

**Задание №8.** Укажите направление СПП в системе, для которой при постоянстве давления и температуры " $\partial^2 G < 0$ ".

А. СПП идет в прямом направлении.

В. Система находится в состоянии термодинамического равновесия.

Б. СПП идет в обратном направлении.

Г. Для ответа на вопрос необходимо определить знак:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

**Задание №9.** Как изменяется связанная энергия системы при нагревании газа и при его конденсации?

А. В том и другом случае растет.

В. При нагревании падает, при конденсации растет.

Б. При нагревании растет, при конденсации не изменяется.

Г. При нагревании растет, при конденсации падает.

**Задание №10.** Пользуясь справочными данными, рассчитайте абсолютную энтропию 1 моль воды при 200 °С и стандартном давлении. Теплоемкость газообразной воды принять равной 34,4 Дж/(моль·град).

А. 114 Дж/(моль·град).

В. 206 Дж/(моль·град).

Б. 721 Дж/(моль·град).

Г. 548 Дж/(моль·град).

#### ВАРИАНТ 4

**Задание №1.** Каково соотношение между  $C_p$  и  $C_v$  для 1 моль идеального газа?

А.  $C_p + C_v = R$ .

В.  $C_p = C_v + R$ .

Б.  $C_p / C_v = R$ .

Г.  $C_p = C_v + RT$ .

**Задание №2.** В изолированной системе протекает реакция сгорания водорода до жидкой воды. Изменится ли внутренняя энергия и энтальпия системы?

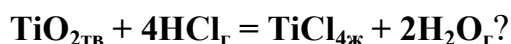
А. Внутренняя энергия остается постоянной, энтальпия системы изменяется.

В. И внутренняя энергия, и энтальпия системы изменяются.

Б. Ни внутренняя энергия, ни энтальпия системы не изменяются.

Г. Энтальпия системы остается постоянной, а внутренняя энергия изменяется.

**Задание №3.** Какова количественная связь между тепловыми эффектами при постоянном давлении и постоянном объеме для реакции:



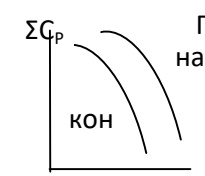
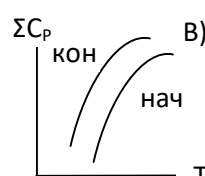
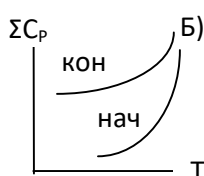
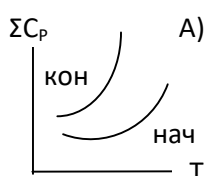
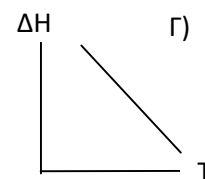
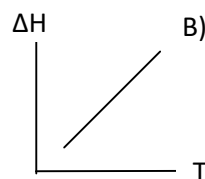
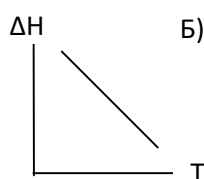
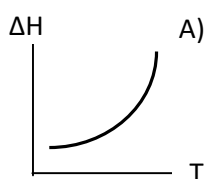
А.  $Q_p - Q_v = 2RT$ .

В.  $Q_p - Q_v = -RT$ .

Б.  $Q_p - Q_v = 0$ .

Г.  $Q_p - Q_v = -2RT$ .

**Задание №4.** Изобразите схематически зависимость теплового эффекта и теплоемкостей продуктов реакции и исходных веществ от температуры при переходе ромбической серы в моноклинную, если в интервале температур от  $0^\circ\text{C}$  до  $95,4^\circ\text{C}$  разность теплоемкостей моноклинной и ромбической серы составляет  $0,029$  Дж/(г·град).



**Задание №5.** 100 г азота находятся при  $0^\circ\text{C}$  и давлении  $1,013 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup>. Рассчитайте теплоту изотермического расширения азота до объема 200 л.

А. 7320 Дж.

В. 3180 Дж.

Б. 7320 кДж.

Г. 3180 кДж.

**Задание №6.** За счет чего совершается максимальная полезная работа химической реакции при постоянном давлении и температуре?

А. За счет убыли энергии Гельмгольца;

В. За счет убыли энергии Гиббса;

$A_{\text{макс}} = -\Delta F$ .

$A_{\text{макс}} = -\Delta G$ .

Б. За счет убыли энтальпии;  $A_{\text{макс}} = -\Delta H$ .

Г. За счет убыли внутренней энергии;

$A_{\text{макс}} = -\Delta U$ .

**Задание №7.** Выберите выражение II закона термодинамики для бесконечно малого изменения состояния в обратимом и необратимом процессе в изолированной системе.

А. Обратимый процесс –  $dS = 0$ ,  
необратимый процесс –  $dS < 0$ .

В. Обратимый процесс –  $dS = \frac{dH}{T}$ ,

необратимый процесс –  $dS > \frac{dH}{T}$ .

Б. Обратимый процесс –  $dS < \frac{\delta Q}{T}$ , Г. Обратимый процесс –  $dS = \frac{\delta Q}{T}$ ,  
 необратимый процесс –  $dS = \frac{\delta Q}{T}$ . необратимый процесс –  $dS > \frac{\delta Q}{T}$ .

**Задание №8.** Как зависит изменение энергии Гиббса от температуры? Приведите необходимые объяснения.

- А. Так как зависимость  $\Delta G$  от температуры определяется уравнением  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\Delta C_p$ , то  $\Delta G$  увеличивается с ростом температуры, если теплоемкость продуктов реакции меньше теплоемкости исходных веществ. В противном случае величина  $\Delta G$  уменьшается с ростом температуры.
- Б. Так как зависимость  $\Delta G$  от температуры определяется уравнением  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\Delta C_p$ , то  $\Delta G$  уменьшается с ростом температуры, если теплоемкость продуктов реакции меньше теплоемкости исходных веществ. В противном случае величина  $\Delta G$  увеличивается с ростом температуры.
- В. Так как зависимость  $\Delta G$  от температуры определяется уравнением  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\Delta C_p$ , то  $\Delta G$  увеличивается с ростом температуры, если энтропия продуктов реакции больше энтропии исходных веществ. В противном случае величина  $\Delta G$  уменьшается с ростом температуры.
- Г. Так как зависимость  $\Delta G$  от температуры определяется уравнением  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\Delta C_p$ , то  $\Delta G$  увеличивается с ростом температуры в том случае, если энтропия продуктов реакции меньше энтропии исходных веществ. В противном случае величина  $\Delta G$  уменьшается с ростом температуры.

**Задание №9.** При изобарическом нагревании 6 моль одноатомного идеального газа температура повысилась от  $T_1$  до  $T_2$ . В другом случае при изобарическом нагревании 10 моль одноатомного идеального газа температура повысилась также от  $T_1$  до  $T_2$ . Укажите, в каком из этих процессов изменение энтропии будет больше?

- А.  $\Delta S_{\text{изобар}} > \Delta S_{\text{изохор}}$ .  
 Б.  $\Delta S_{\text{изобар}} < \Delta S_{\text{изохор}}$ .  
 В.  $\Delta S_{\text{изобар}} = \Delta S_{\text{изохор}}$ .  
 Г.  $\Delta S_{\text{изобар}} < \Delta S_{\text{изохор}}$ , в зависимости от молекулярного веса газа.

**Задание №10.** Рассчитайте изменение энергии Гиббса при сжатии одного киломоля водорода от  $10 \text{ м}^3$  до  $1 \text{ м}^3$  при  $1000 \text{ К}$ .

- А.  $19,1 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$ .  
 Б.  $47,8 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$ .  
 В.  $74,8 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$ .  
 Г.  $67,0 \cdot 10^6 \text{ Дж/кмоль}$ .

## ВАРИАНТ 5

**Задание №1.** Если 2 моля He нагреть на  $1^\circ \text{C}$  в закрытом сосуде объемом 1 л, то чему будет равна работа этого процесса?

- А. 0.  
 Б.  $RT$ .  
 В.  $p\Delta V$ .  
 Г.  $2RT$ .

**Задание №2.** Какова связь между тепловыми эффектами реакции при постоянном объеме и постоянном давлении?

А.  $Q_p = Q_v$ .

В.  $Q_v = Q_p + \Delta nRT$ .

Б.  $Q_p = Q_v - P\Delta V$ .

Г.  $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ .

**Задание №3.** Теплота испарения  $D_2O$  и  $H_2O$  при 298 К соответственно равны 45,41 и 44,0 кДж/моль. Можно ли ожидать, что при некоторой температуре  $T$  ( $298 < T < T_{кр}$ ) теплоты испарения этих веществ станут равными? Аргументируйте ответ.

А. Нельзя. Температурный коэффициент теплоты испарения отрицательная величина. Для воды величина  $\Delta C = C_g - C_{ж}$  более отрицательная, чем для  $D_2O$ . Следовательно, при росте температуры величина  $\Delta H_{исп}$  для  $H_2O$  будет убывать быстрее, чем для  $D_2O$ , и разница между теплотами испарения будет расти.

В. Можно. Температурный коэффициент теплоты испарения положительная величина. Для  $H_2O$  он больше, чем для  $D_2O$ . Поэтому при некоторой температуре величина  $\Delta H_{исп}$  для  $H_2O$  станет равной величине  $\Delta H_{исп}$  для  $D_2O$ .

Б. Можно. Температурный коэффициент теплоты испарения отрицательная величина. Для  $D_2O$  величина  $\Delta C = C_g - C_{ж}$  более отрицательная, чем для  $H_2O$ . При росте температуры величина  $\Delta H_{исп}$  для  $D_2O$  будет убывать быстрее, значения теплот испарения будут сближаться.

Г. Нельзя. Температурный коэффициент теплоты испарения положительная величина. Для  $D_2O$  он больше, чем для  $H_2O$ . Поэтому при росте температуры величина  $\Delta H_{исп}$  для  $D_2O$  будет увеличиваться быстрее, разница между теплотами испарения будет расти.

**Задание №4.** 1 моль одноатомного газа и 1 моль двухатомного газа изобарически нагреваются на 100 °С. Для какого из этих газов работа расширения будет больше?

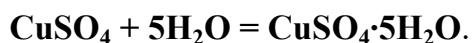
А. Работа расширения обоих газов одинакова.

В. Работа расширения двухатомного газа больше.

Б. Работа расширения одноатомного газа больше.

Г. Работа расширения больше для газа с большей молекулярной массой.

**Задание №5.** Пользуясь справочными данными об интегральных теплотах растворения солей, рассчитайте тепловой эффект реакции:



А. -837 кДж.

В. 1,26 кДж.

Б. -11,9 кДж.

Г. -78,2 кДж.

**Задание №6.** Как зависит от температуры величина энергии Гиббса при условии, что единственной работой является работа расширения?

А. Падает при увеличении температуры.

В. Проходит через максимум при увеличении температуры.

Б. Возрастает при увеличении температуры.

Г. Проходит через минимум при увеличении температуры.

**Задание №7.** Как меняется энтропия вещества при его нагревании?

- А. Падает. В. Не меняется.  
 Б. Может расти, может и падать. Г. Возрастает.

**Задание №8.** Укажите, какая из трех систем (каждая состоит из 15 молекул, распределенных по ячейкам фазового пространства) имеет наибольшую энтропию:

1.

**	**	**	**	**
*	**	*	*	**

2.

**	*	**		**
**		**		**

3.

**	**	**	**	**
*	*	*	*	*

- А. Система 1. В. Система 2.  
 Б. Система 3. Г. Все три системы имеют одинаковую энтропию, так как они состоят из одинакового числа частиц.

**Задание №9.** Как влияет повышение температуры на изменение энергии Гиббса при химической реакции?

- А. В зависимости от природы реакции и интервала температур  $\Delta G$  реакции может расти, падать или не меняться с ростом температуры. В. С ростом температуры  $\Delta G$  реакции всегда падает.  
 Б. С ростом температуры  $\Delta G$  реакции всегда растет. Г.  $\Delta G$  реакции не зависит от температуры.

**Задание №10.** Рассчитайте изменение энтропии при переходе 1 киломоля FeS из  $\alpha$ - в  $\beta$ -кристаллическую модификацию, если известно, что переход совершается при 411 К, а теплоты образования FeS- $\alpha$  и FeS- $\beta$  соответственно равны: -95,4 и -91,0 кДж/моль.

- А.  $21,4 \cdot 10^3$  Дж/(кмоль·град). В.  $10,7 \cdot 10^3$  Дж/(кмоль·град).  
 Б. 1810 Дж/(кмоль·град). Г. 10,7 Дж/(кмоль·град).

## ВАРИАНТ 6

**Задание №1.** Что называется тепловым эффектом химической реакции?

- А. Теплота разложения всех участников реакции на простые вещества. В. Количество энергии, которое система выделяет или поглощает при полном необратимом протекании реакции в виде тепла при условии, что постоянными остаются температура и давление или температура и объем.  
 Б. Теплота, которая выделяется в ходе реакции при переходе от начального состояния к конечному. Г. Теплота, которая выделяется или поглощается в ходе данной реакции.

**Задание №2.** Изменение теплоемкости реакции в некотором интервале температур меньше нуля. Как изменится тепловой эффект этой реакции в данном температурном интервале?

- А. С ростом температуры тепловой эффект будет увеличиваться.      В. С ростом температуры тепловой эффект может и возрасти и уменьшиться, все зависит от знака теплового эффекта.
- Б. С ростом температуры тепловой эффект будет уменьшаться.      Г. Ответить на этот вопрос нельзя, не зная конкретной реакции.

**Задание №3.** Два газа (одноатомный и двухатомный) адиабатически расширяются. Для какого из этих газов работа расширения будет больше, если число молей обоих газов одинаково, а температура того и другого газа понизилась на одинаковую величину?

- А. Для двухатомного.      В. Для одноатомного.
- Б. Работа расширения одинакова для обоих газов.      Г. Необходимо иметь значения начального и конечного  $V$  и  $P$ .

**Задание №4.** Энтальпия какого из следующих газообразных веществ – метана или ацетилена – возрастет больше, если одинаковое число молей того и другого вещества нагреть от 298 до 300 К при постоянном давлении?

- А. Метана.      В. Ацетилена.
- Б. Величина  $\Delta H$  одинакова для обоих газов.      Г. Это зависит от длительности нагревания: при медленном нагревании в обратимом процессе наблюдается наибольшее изменение энтальпии.

**Задание №5.** Пользуясь справочными данными, рассчитайте теплоту сгорания антрацена  $C_{14}H_{10}$  при постоянном давлении, равном  $1.013 \cdot 10^5$  н/м<sup>2</sup>, и температуре 298 К.

- А. 6950 кДж/моль.      В. -52148 кДж/моль.
- Б. -7060 кДж/моль.      Г. 38052 кДж/моль.

**Задание №6.** Процесс протекает при постоянных температуре и объеме. Какой термодинамический потенциал следует выбрать в качестве критерия СПП в этих условиях?

- А. Внутреннюю энергию  $U$ .      В. Энергию Гельмгольца  $A$ .
- Б. Энергию Гиббса  $G$ .      Г. Энтальпию  $H$ .

**Задание №7.** Запишите математическое выражение зависимости энергии Гиббса от давления в дифференциальной форме при условии постоянства температуры и отсутствия других видов работ, кроме работы расширения.

- А.  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = S$ .      В.  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ .
- Б.  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = V$ .      Г.  $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -V$ .



**Задание №8.** В каком из четырех обратимых процессов с одним молем идеального газа изменение энтропии будет наибольшим: а) изобарическом нагревании от 300 до 400 К; б) изохорическом нагревании от 300 до 400 К; в) изотермическом расширении от 300 до 400 м<sup>3</sup>; г) адиабатическом расширении от 300 до 400 м<sup>3</sup>?

- А. Изобарическое нагревание. В. Изотермическое расширение.  
 Б. Изохорическое нагревание. Г. Адиабатическое расширение.

**Задание №9.** Укажите, в каком процессе и при каких условиях изменение энтропии равно работе этого процесса?

- А. В процессах, протекающих в изолированной системе. В. Всегда равна работе, так как энтропия характеристическая функция.  
 Б. Не равна работе, так как энтропия не термодинамический потенциал. Г. В обратимых процессах.

**Задание №10.** 14 кг азота при 273 К нагревают при постоянном объеме до тех пор, пока его температура не станет равной 373 К. Считая азот идеальным газом, рассчитайте изменение энтропии в этом процессе. Зависимость теплоемкости азота при постоянном объеме от температуры выражается уравнением:  $C_V = 19,56 + 4,27 \cdot 10^{-3} T$  Дж/(моль·град).

- А. 0,98 Дж/град. В.  $1,96 \cdot 10^3$  Дж/град.  
 Б. 3,26 Дж/град. Г.  $6,54 \cdot 10^3$  Дж/град.

### ВАРИАНТ 7

**Задание №1.** Запишите выражение I закона термодинамики для бесконечно малого и конечного изменения состояния системы.

- А.  $\delta Q = dU + \delta A$ ;  $Q = \Delta U + A$ . В.  $\delta Q = \Delta U + \delta A$ ;  $\Delta Q = \Delta U + A$ .  
 Б.  $\delta Q = dU + \delta A$ ;  $\Delta Q = \Delta U + A$ . Г.  $dQ = \delta U + \delta A$ ;  $Q = U + A$ .

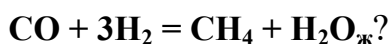
**Задание №2.** 1 моль газа изотермически нагревается от  $T_1$  до  $T_2$ . Запишите формулу для расчета изменения внутренней энергии газа при этом переходе, если теплоемкость в этом интервале температур постоянна.

- А.  $\Delta U = \Delta C_V(T_2 - T_1)$ . В.  $\Delta U_{T_2} = \Delta U_{T_1} + \Delta C_V(T_2 - T_1)$ .  
 Б.  $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$ . Г.  $\Delta U = \Delta C_p = \text{const}$ .

**Задание №3.** Как влияет температура на теплоту испарения жидкости? Приведите обоснование.

- А. Растет, если  $\Delta C_p$  увеличивается с ростом температуры. В. Изменяется в зависимости от знака  $\Delta C_p$ : растет, если  $\Delta C_p > 0$  и падает, если  $\Delta C_p < 0$ .  
 Б. Растет, так как  $C_g > C_{ж}$ . Г. Уменьшается, так как  $C_g < C_{ж}$ .

**Задание №4.** Какова связь между тепловым эффектом при постоянном объеме и постоянном давлении для реакции:



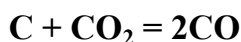
А.  $Q_p = Q_v - 2RT$ .

В.  $Q_p = Q_v$ .

Б.  $Q_p = Q_v + 3RT$ .

Г.  $Q_p = Q_v - 3RT$ .

**Задание №5.** Пользуясь справочными данными рассчитайте тепловой эффект реакции:



при постоянном объеме и температуре 1000 К. При расчете теплоемкости использовать коэффициенты **a** и **b**.

А. 173,0 кДж.

В. - 173,0 кДж.

Б. 167,1 кДж.

Г. 158,7 кДж.

**Задание №6.** Как зависит от температуры энергия Гельмгольца при постоянном объеме системы? Выберите математическое выражение этой зависимости.

А. При росте температуры уменьшается

В. При росте температуры

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -S.$$

увеличивается  $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = S.$

Б. Не зависит от температуры

Г. При росте температуры может увеличиваться или уменьшаться, это зависит

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = 0.$$

от природы вещества  $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = \frac{g}{\mu} RT.$

**Задание №7.** При каких условиях максимальная работа в системе совершается за счет убыли энергии Гиббса?

А. В обратимом процессе при постоянных температуре и объеме.

В. В необратимом процессе при постоянных температуре и объеме.

Б. В обратимом процессе при постоянных температуре и давлении.

Г. В необратимом процессе при постоянных температуре и давлении.

**Задание №8.** Между некоторым исходным состоянием I и конечным состоянием II осуществляется два перехода. Один из них совершается обратимо, другой – необратимо. Известны тепловые эффекты процессов, причем  $Q_{\text{обр}} > Q_{\text{необр}}$ . Каково соотношение между изменением энтропии в том и другом процессе? Что больше?

А. Соотношение между  $\Delta S_{\text{зобр}}$  и  $\Delta S_{\text{необр}}$  может быть различным в зависимости от конкретных условий протекания реакции.

В.  $\Delta S_{\text{зобр}} < \Delta S_{\text{необр}}$ .

Б.  $\Delta S_{\text{зобр}} > \Delta S_{\text{необр}}$ .

Г.  $\Delta S_{\text{зобр}} = \Delta S_{\text{необр}}$ .

**Задание №9.** Выберите формулу, устанавливающую связь между изменением энергии Гиббса и энергией Гельмгольца при расширении 1 моль идеального газа от объема  $V_1$  до  $V_2$ .

А.  $\Delta G = \Delta A + RT$ .

В.  $\Delta A = \Delta G + RT$ .

Б.  $\Delta G = \Delta A + P(V_2 - V_1)$ .

Г.  $\Delta G = \Delta A$ .

**Задание №10.** Рассчитайте изменение энергии Гиббса в процессе изобарно-изотермического расширения 1 моля воды при  $100^\circ\text{C}$  и стандартном давлении.

А. Для изобарно-изотермического процесса величину  $\Delta A$  рассчитать нельзя.

В. 0.

Б. -835 Дж/моль.

Г. -3,1 кДж/моль.

### ВАРИАНТ 8

**Задание №1.** Как зависит от температуры внутренняя энергия индивидуального вещества? Запишите математическое выражение этой зависимости.

А.  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \tilde{N}_p$ , растет.

В.  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \tilde{N}_v$ , растет.

Б.  $\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial T}\right)_V = \Delta \tilde{N}_v$ , может уменьшаться.

Г.  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \tilde{N}_v$ , может расти и может уменьшаться. Это зависит от знака  $\Delta C_V$ .

Это зависит от знака  $\Delta C_V$ .

**Задание №2.** Что называется тепловым эффектом химической реакции?

А. Теплота разложения всех веществ реакции на простые.

В. Теплота, выделяющаяся или поглощающаяся в ходе химической реакции.

Б. Теплота, которая выделяется в ходе химической реакции при переходе от начального состояния в конечное.

Г. Количество энергии, которое выделяет или поглощает система при полном необратимом протекании реакции при условии постоянства температуры и давления или температуры и объема.

**Задание №3.** В каком из процессов в изолированной системе при расширении 1 моль идеального газа работа расширения будет больше – в изобарическом, изохорическом, изотермическом?

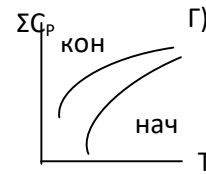
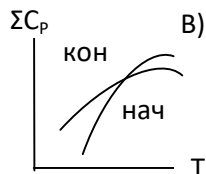
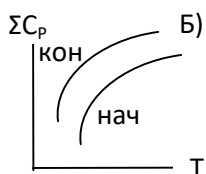
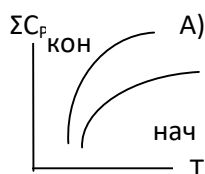
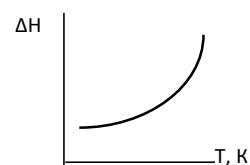
А. В изобарическом.

В. Это будет зависеть от природы газа (одно-, двух-, трех- или многоатомный газ).

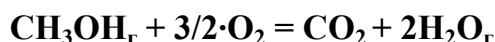
Б. В изотермическом.

Г. В адиабатическом.

**Задание №4.** Какой вид графических зависимостей сумм теплоемкостей конечных и исходных веществ отвечает схематическому графику зависимости теплового эффекта реакции от температуры?



**Задание №5.** Для реакции:



зависимость теплового эффекта от температуры выражается следующим уравнением (в Дж):

$$\Delta H_T = -684,70 \cdot 10^3 + 36,77T - 38,56 \cdot 10^{-3}T^2 + 8,21 \cdot 10^{-6}T^3 + 2,88 \cdot 10^5(1/T),$$

рассчитайте изменение теплоемкости  $\Delta C_p$  для данной реакции при 500 К.

А. 70,5 Дж/град.

В. 3,22 Дж/град.

Б. 0,9 Дж/град.

Г. 105 Дж/град.

**Задание №6.** Выберите выражение, связывающее изменение энтропии с теплотой необратимого процесса.

А.  $dS_{\text{необр}} < \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{необр}}$ .

В.  $TdS_{\text{необр}} = \delta Q_{\text{необр}} = 0$ .

Б.  $dS_{\text{необр}} = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{необр}}$ .

Г.  $dS_{\text{необр}} > \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{необр}}$ .

**Задание №7.** Как изменяется энергия Гельмгольца в процессе изотермического сжатия идеального газа?

А. Необходимо знать, какой газ сжимается.

В. Не меняется.

Б. Убывает.

Г. Возрастает.

**Задание №8.** Выберите математическое выражение, показывающее как изменяется энтропия, энергия Гельмгольца и энергия Гиббса при конденсации водяного пара в лед при 273 К и стандартном давлении, считая водяной пар идеальным газом.

А.  $\Delta S = -\frac{\Delta H_{6032}}{T}$ ,  $\Delta G = RT$ ,  $\Delta A = RT$ .

В.  $\Delta S = \frac{\Delta H_{6032}}{T}$ ,  $\Delta G = RT$ ,  $\Delta A = -RT$ .

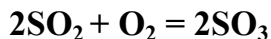
Б.  $\Delta S = R \ln(V_{\text{п}}/V_{\text{ж}})$ ,  $\Delta G = RT$ ,  $\Delta A = 0$ .

Г.  $\Delta S = C_v \ln T$ ,  $\Delta G = RT$ ,  $\Delta A = RT \ln(V_{\text{п}}/V_{\text{ж}})$ .

**Задание №9.** Укажите, в каком процессе и при каких условиях убыль внутренней энергии равна максимальной полезной работе.

- А. В обратимом процессе при постоянных объеме и энтропии.  
 Б. В необратимом процессе при постоянных объеме и энтропии.
- В. В обратимом процессе при постоянных объеме и температуре.  
 Г. В необратимом процессе при постоянных объеме и температуре.

**Задание №10.** Пользуясь справочными данными, рассчитайте изменение энтропии для реакции:



при 298 К и сделайте вывод о СПП в этих условиях.

- А. -31,0 Дж/град, слева направо.  
 Б. -188,8 Дж/град, вывода сделать нельзя.
- В. -31,0 Дж/град, вывода сделать нельзя.  
 Г. -188,8 Дж/град, справа налево.

### ВАРИАНТ 9

**Задание №1.** Выберите формулу, отражающую связь между изменением внутренней энергии и изменением энтальпии для химической реакции.

- А. Необходимо знать, как изменяется объем в ходе реакции.  
 Б.  $\Delta U = \Delta H + \Delta nRT$ .
- В.  $\Delta U = \Delta H$ .  
 Г.  $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$ .

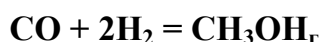
**Задание №2.** Запишите формулу для расчета теплового эффекта реакции: а) по теплотам образования исходных веществ и продуктов реакции; б) по теплотам сгорания исходных веществ и продуктов реакции.

- А.  $\Delta H = \sum n_i(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{исх.}} - n_i(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{прод.}}$   
 $\Delta H = \sum n_i(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх.}} - \sum n_i(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{прод.}}$
- Б.  $\Delta H = \sum n_i(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{прод.}} - n_i(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{исх.}}$   
 $\Delta H = \sum n_i(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{прод.}} - \sum n_i(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх.}}$
- В.  $\Delta H = \sum n_i(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{прод.}} - n_i(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{исх.}}$   
 $\Delta H = \sum n_i(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх.}} - \sum n_i(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{прод.}}$
- Г.  $\Delta H = \sum n_i(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{прод.}} + n_i(\Delta H_{\text{обр}})_{\text{исх.}}$   
 $\Delta H = \sum n_i(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{исх.}} + \sum n_i(\Delta H_{\text{сгор}})_{\text{прод.}}$

**Задание №3.** 1 моль одноатомного и 1 моль двухатомного газа изохорически нагреваются на 50 °С. Для каких из этих газов работа расширения будет больше?

- А. Для обоих газов работа расширения будет равна нулю;  $A = P\Delta V$ .  
 Б. Для одноатомного газа, так как для него  $C_V$  больше;  $A = C_V(T_2 - T_1)$ .
- В. Для двухатомного газа, так как для него  $C_V$  больше;  $A = C_V(T_2 - T_1)$ .  
 Г. Для ответа на вопрос необходимо знать, на какую величину увеличилось давление того и другого газа, так как  $A = RT \ln(P_1/P_2)$ .

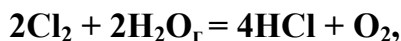
**Задание №4.** Возрастает, уменьшается или остается неизменным тепловой эффект реакции



при постоянном давлении и при повышении температуры от 298 до 2000 К.

- А. Уменьшится в интервале от 298 К до 1000 К. Для данного температурного интервала справочных данных нет.  
 Б. Увеличивается.  
 В. Уменьшается.  
 Г. Остается без изменений, так как для всего интервала данных нет.

**Задание №5.** Пользуясь справочными данными, рассчитайте тепловой эффект ( $\Delta H_T$ ) реакции



протекающей при 798 К и стандартном давлении, считая, что теплоемкость всех веществ в интервале температур 298÷798 К величина постоянная.

- А. 117,1 кДж.  
 Б. 113,8 кДж.  
 В. -149,5 кДж.  
 Г. -155,8 кДж.

**Задание №6.** При каких условиях убыль энтропии равна максимальной полезной работе?

- А. Величина  $\Delta H$  никогда не равна работе.  
 Б. В любом необратимом процессе.  
 В. В обратимом процессе при постоянных давлении и температуре.  
 Г. В обратимом процессе при постоянных энтропии и давлении.

**Задание №7.** Выберите уравнение, связывающее изменение энергии Гельмгольца, температурный коэффициент этого изменения и изменение внутренней энергии в термодинамическом процессе при постоянной температуре.

- А.  $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ .  
 Б.  $A = U - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V$ .  
 В.  $\Delta A = \Delta U + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$ .  
 Г.  $\Delta U = \Delta A + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$ .

**Задание №8.** Укажите направление СПП в системе, для которой при постоянном объеме и внутренней энергии " $\partial^2 S < 0$ ".

- А. Система находится в состоянии термодинамического равновесия.  
 Б. СПП идет в прямом направлении.  
 В. СПП идет в обратном направлении.  
 Г. Направление СПП не определяется знаком " $\partial^2 S$ ".

**Задание №9.** Жидкость превращается в пар при определенной температуре и при постоянном давлении. Каково соотношение между энергией Гиббса и энергией Гельмгольца для этого процесса? Что больше?

- А.  $\Delta G > \Delta A$ .  
 Б.  $\Delta G < \Delta A$ .  
 В.  $\Delta G = \Delta A$ .  
 Г. Вывод возможен при известном соотношении между объемами пара и жидкости при данной температуре.

**Задание №10.** Рассчитайте изменение энтропии в процессе образования 1 моль воздуха при смешении азота и кислорода при 298 К. Воздух состоит из азота (80 об. %) и кислорода (20 об. %).

А. 4,17 Дж/(моль·град).

В. -1,38 Дж/(моль·град).

Б. 5,12 Дж/(моль·град).

Г. 3,40 Дж/(моль·град).

### ВАРИАНТ 10

**Задание №1.** Запишите уравнение зависимости теплового эффекта реакции от температуры в дифференциальной форме.

А.  $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = \Delta C_P.$

В.  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P.$

Б.  $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_P = -\Delta C_P.$

Г.  $\left(\frac{\Delta H}{T}\right) = \Delta C_P.$

**Задание №2.** 1 моль идеального газа изобарно расширяется на один градус. Чему равна работа этого процесса?

А. 8,31 Дж.

В. 4,18 Дж.

Б. 1,987 Дж.

Г. 0,082 Дж.

**Задание №3.** Тепловой эффект реакции



протекающей в открытом сосуде при температуре 400 К и стандартном давлении, равен 89,03 кДж. Будет ли и как отличаться от этого значения тепловой эффект реакции, если проводить ее в закрытом сосуде при той же температуре?

А. Он может быть больше и меньше В. Тепловой эффект больше 89,03 кДж. 89,03 кДж в зависимости от знака изменения теплоемкости в этих условиях.

Б. Тепловой эффект останется равным Г. Тепловой эффект меньше 89,03 кДж. 89,03 кДж.

**Задание №4.** При изобарическом нагревании объемы 1 моль одноатомного идеального газа и 1 моль двухатомного идеального газа увеличились на одну величину. Для какого из этих газов изменение энтальпии будет наибольшим?

А. Изменение энтальпии больше для того газа, у которого больше молекулярная масса. В. Изменение энтальпии больше для двухатомного газа.

Б. Изменение энтальпии больше для одноатомного газа. Г. Изменение энтальпии одинаково для обоих газов.

**Задание №5.** Пользуясь справочными данными, рассчитайте тепловой эффект ( $\Delta H_r$  Дж/моль) для реакции разложения глюкозы при температуре 298 К и стандартном давлении:



- А.  $311,5 \cdot 10^6$  Дж/кмоль.  
 Б.  $-311,5 \cdot 10^6$  Дж/кмоль.

- В.  $-82,0 \cdot 10^6$  Дж/кмоль.  
 Г.  $82,0 \cdot 10^6$  Дж/кмоль.

**Задание №6.** Каково соотношение между энергиями Гиббса и Гельмгольца для данной термодинамической системы? Выберите математическое выражение.

- А.  $G = A + PV$ .  
 Б.  $G = A - PV$ .

- В.  $G = A + \Delta nRT$ .  
 Г.  $G = A - TS$ .

**Задание №7.** Как изменяется энтропия (при постоянной внутренней энергии и объеме) и энергия Гиббса (при постоянстве давления и температуры) при СПП?

- А.  $\Delta S > 0, \Delta G < 0$ .  
 Б.  $\Delta S < 0, \Delta G > 0$ .

- В.  $\Delta S = 0, \Delta G = 0$ .  
 Г.  $\Delta S < 0, \Delta G < 0$ .

**Задание №8.** В каком соотношении находятся молярные энтропии агрегатных состояний одного вещества – пара, жидкости, твердого тела? Что больше?

А. Молярная энтропия пара меньше молярной энтропии жидкости, а последняя, в свою очередь, больше молярной энтропии твердого тела.

В. Так как переход из одного состояния в другое всегда совершается при постоянстве температуры и давления, молярные энтропии твердого тела, жидкости и пара равны между собой.

Б. Энтропия твердого состояния всегда больше энтропии жидкости и пара.

Г. Молярная энтропия пара больше молярной энтропии жидкости, а последняя, в свою очередь, больше молярной энтропии твердого тела.

**Задание №9.** Как изменятся значение энергии Гиббса процесса, если при переходе от начального состояния к конечному сначала провести его обратимо, а затем необратимо?

- А.  $\Delta G_{\text{обр}} > \Delta G_{\text{необр}}$ .  
 Б.  $\Delta G_{\text{обр}} < \Delta G_{\text{необр}}$ .

- В.  $\Delta G_{\text{обр}} = \Delta G_{\text{необр}}$ .  
 Г.  $\Delta G_{\text{обр}}$  может быть больше, меньше или равно  $\Delta G_{\text{необр}}$ .

**Задание №10.** Пользуясь справочными данными о зависимости теплоемкости азота от температуры, рассчитайте величину изменения энтропии для изобарического нагревания 1 моль  $N_2$  от 300 до 600 К.

- А. 9,63 Дж/(моль·град).  
 Б. 20,5 Дж/(моль·град).

- В. 1,48 Дж/(моль·град).  
 Г. 32,0 Дж/(моль·град).



Примечание. Время выполнения тест-заданий 30 мин



## 5. ТЕСТ-ЗАДАНИЯ ДЛЯ ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ ПО РАЗДЕЛУ "РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭДС"

### ВАРИАНТ 1

**Задание №1.** Зависят ли и как удельная электропроводность электролита от разведения?

- А. Проходит через максимум.  
Б. Проходит через минимум.

- В. Не зависит.  
Г. Падает, достигая предельного значения.

**Задание №2.** Раствор слабой кислоты НА при температуре 298 К и разведении в 32 л имеет эквивалентную электропроводность  $9,2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г-экв}^{-1}$ , а при бесконечном разведении  $389 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^2\cdot\text{г-экв}^{-1}$ . Рассчитайте концентрацию ионов водорода в этом растворе и константу диссоциации кислоты.

- А.  $7,4\cdot 10^{-4}$  г-экв/л;  $0,013\cdot 10^{-3}$ .  
Б.  $6,1\cdot 10^{-2}$  г-экв/л; 7,6

- В.  $6,1\cdot 10^{-2}$  г-экв/л;  $1,19\cdot 10^{-5}$ .  
Г.  $7,4\cdot 10^{-4}$  г-экв/л;  $1,8\cdot 10^{-5}$ .

**Задание №3.** Какая реакция (окисления или восстановления) протекает на положительном электроде ГЭ?

- А. Реакция восстановления.  
Б. Реакция окисления.

- В. Обе реакции идут одновременно.  
Г. Может быть как реакция восстановления, так и реакция окисления.

**Задание №4.** Что называется условным электродным потенциалом?

- А. ЭДС элемента, составленного из данного электрода и стандартного каломельного.  
Б. ЭДС элемента, в котором данный электрод при измерении соединен с элементом Вестона.

- В. ЭДС элемента, составленного из данного электрода и стандартного водородного электрода.  
Г. Потенциал данного электрода в стандартных условиях.

**Задание №5.** Напишите химическую реакцию, указав ее направление, протекающую в ГЭ при температуре 298 К и стандартном давлении:



- А.  $\text{Mn}^{2+} + 5\text{Co}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = 5\text{Co}^{2+} + 8\text{H}^{+} + \text{MnO}_4^{-}$ .  
Б.  $5\text{Co}^{2+} + 8\text{H}^{+} + \text{MnO}_4^{-} = \text{Mn}^{2+} + 5\text{Co}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ .  
В.  $\text{Mn}^{2+} + \text{Co}^{3+} = \text{Co}^{2+} + \text{MnO}_4^{-}$ .  
Г.  $\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$ .

**Задание №6.** При работе в обратимых условиях ГЭ выделяет тепло. Зависит ли ЭДС этого элемента от температуры?

- А. Растет.  
Б. Не зависит.

- В. Падает.  
Г. На основании приведенных данных на этот вопрос ответить нельзя.

**Задание №7.** Рассчитайте растворимость  $\text{AgCl}$  в воде при  $50^\circ\text{C}$ , если при этой температуре ЭДС ГЭ



равна  $0,199\text{ В}$ , а коэффициент активности иона  $\text{Ag}^+$  в данном растворе азотнокислого серебра при  $50^\circ\text{C}$  равен  $0,9$ .

А.  $7,6 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

В.  $1,3 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Б.  $3,5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

Г.  $1,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

**Задание №8.** ЭДС цепи, составленной из каломельного и хингидронного электрода, в исследуемом растворе равна  $0,274$  при температуре  $298\text{ К}$ . Рассчитайте рН исследуемого раствора, пренебрегая значением диффузионного потенциала. Значения потенциалов электродов взять из справочника.

А.  $12,4$ .

В.  $2,5$ .

Б.  $7,7$ .

Г.  $3,1$ .

**Задание №9.** Рассчитайте величину среднеионной активности  $a_{\pm}$  раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с моляльностью  $m = 0,02$  и коэффициентом активности  $\gamma_{\pm}$ , равным  $0,642$ .

А.  $a_{\pm} = 0,01284$ .

В.  $a_{\pm} = 0,02038$ .

Б.  $a_{\pm} = 0,05136$ .

Г. Для расчета не хватает данных.

**Задание №10.** Для каких электролитов величина ионной силы и концентрации совпадают?

А.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$ .

В.  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ .

Б.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ .

Г.  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KOH}$ .

## ВАРИАНТ 2

**Задание №1.** Напишите формулу, связывающую удельную электропроводность ( $\chi$ ) и сопротивление раствора электролита ( $R_x$ ).

А.  $\chi = \frac{R_x}{\phi}$

В.  $\chi = \frac{\phi_x}{R_x}$

Б.  $\chi = R_x \phi$

Г.  $\chi = \sqrt{R_x \phi}$

**Задание №2.** Удельная электропроводность  $0,05\text{ н}$ . раствора уксусной кислоты при  $298\text{ К}$  имеет значение  $0,000362\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Рассчитайте степень диссоциации и концентрацию ионов водорода в растворе. Величину эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении найдите с помощью справочных данных.

А.  $1,66\%$ ;  $16,6 \cdot 10^{-3}$  г-ион/л.

В.  $15\%$ ;  $8,3 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л.

Б.  $15\%$ ;  $0,018$  г-ион/л.

Г.  $1,66\%$ ;  $8,3 \cdot 10^{-4}$  г-ион/л.

**Задание №3.** Какая реакция окисления или восстановления протекает на отрицательном электроде ГЭ?

- А. Реакция восстановления.
- Б. Реакция окисления.

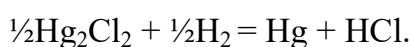
- В. Обе реакции идут одновременно.
- Г. Может быть как реакция восстановления, так и реакция окисления.

**Задание №4.** Влияет ли и как давление газообразного хлора на величину потенциала хлорного электрода?

- А. При увеличении давления потенциал становится более положительным.
- Б. Не влияет.

- В. При увеличении давления потенциал становится более отрицательным.
- Г. Это зависит от условий эксперимента.

**Задание №5.** Составьте элемент в котором протекает реакция:



- А.  $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}, \text{HCl} \mid \text{H}_2, \text{Pt}.$
- Б.  $\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \parallel \text{H}_2, \text{Pt}.$

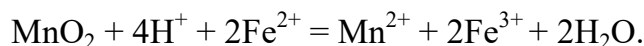
- В.  $\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{HCl}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg} \mid \text{Pt}.$
- Г.  $\text{Hg} \mid \text{HCl} \mid \text{H}_2, \text{Pt} \mid \text{Hg}.$

**Задание №6.** ГЭ совершает электрическую работу без изменения внутренней энергии. В каком соотношении находятся в этом случае величина полезной работы –  $nFE$  и теплоты –  $Q$ , которой элемент обменивается с окружающей средой?

- А.  $Q = nFE, dE/dT = 0.$
- Б.  $Q = nFE, dE/dT > 0.$

- В.  $nFE > Q, dE/dT > 0.$
- Г.  $nFE < Q, dE/dT < 0.$

**Задание №7.** Рассчитайте константу равновесия реакции, протекающей в ГЭ при 298 К, используя значения стандартных электродных потенциалов:



- А.  $4,0 \cdot 10^{15}.$
- Б.  $1,6 \cdot 10^{-8}.$

- В.  $6,3 \cdot 10^7.$
- Г.  $2,5 \cdot 10^{-16}.$

**Задание №8.** ЭДС цепи, составленной из водородного (слева) и хингидронного (справа) электродов, при 298 К в исследуемом растворе равна 0,544В. Пренебрегая диффузионным потенциалом, определите рН раствора.

- А. 7,55
- Б. 3,48

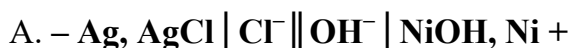
- В. 9,60
- Г. 2,62

**Задание №9.** Как изменяется ЭДС гальванического элемента с ростом температуры, если в обратимых условиях он работает с выделением теплоты?

- А. Не изменяется.
- Б. Уменьшается.

- В. Возрастает.
- Г. Может и возрасти, и уменьшиться. Это зависит от природы окислительно-восстановительной реакции.

**Задание №10.** Какая из указанных электрохимических цепей пригодна для определения произведения растворимости гидроксида никеля и по какому выражению ее можно рассчитать?



$$E = \varphi_1^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{PP_{Ni(OH)_2}}{a_{OH^-}^2} - \varphi_{xc}$$



$$E = \varphi_{xc} - \varphi_1^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{PP_{Ni(OH)_2}}{a_{OH^-}^2}$$



$$E = \varphi_2 - \varphi_1^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{OH^-}^2}{PP_{Ni(OH)_2}}$$



$$E = \frac{0,059}{2} \lg \frac{PP_{Ni(OH)_2}}{a_{OH^-}^2 a_{Ni^{2+}}}$$

### ВАРИАНТ 3

**Задание №1.** Сформулируйте правило ионной силы (предельный закон Дебая-Хюккеля).

А. Ионная сила равна половине суммы произведения концентраций всех ионов на квадрат заряда ионов.

В. В сильно разбавленных растворах среднеионный коэффициент активности не зависит от природы электролита в пределах данного валентного типа и определяется только величиной ионной силы.

Б. В сильно разбавленных растворах с одинаковой ионной силой коэффициенты активности всех ионов равны между собой.

Г. В растворах с одинаковой концентрацией одинакова и ионная сила.

**Задание №2.** Рассчитайте при 308 К величину эквивалентной электропроводности при бесконечном разведении уксусной кислоты в воде, если при этой температуре для водных растворов NaCl, HCl и CH<sub>3</sub>COONa эквивалентная электропроводность при бесконечном разведении равна соответственно 14,80, 48,75 и 10,96 Ом<sup>-1</sup>·м<sup>2</sup>·кг-экв<sup>-1</sup>.

А. 65,36 м<sup>2</sup>·кг-экв<sup>-1</sup>.

В. 58,18 м<sup>2</sup>·кг-экв<sup>-1</sup>.

Б. 39,07 м<sup>2</sup>·кг-экв<sup>-1</sup>.

Г. 44,93 м<sup>2</sup>·кг-экв<sup>-1</sup>.

**Задание №3.** Каково термодинамическое условие образования положительного заряда на поверхности металла при помещении его в раствор соли этого металла?

А. Химический потенциал металла больше химического потенциала ионов этого металла в растворе.

В. Химический потенциал металла меньше химического потенциала ионов этого металла в растворе.

Б. Химический потенциал металла равен химическому потенциалу ионов этого металла в растворе.

Г. Такого условия нет. Поверхность металла в растворе, содержащем ионы этого металла, всегда заряжена отрицательно.

**Задание №4.** Существуют ли ГЭ, ЭДС которых не зависит от стандартных электродных потенциалов? Если существуют, то укажите тип элементов.

А. Это может наблюдаться для любых ГЭ при определенном соотношении активностей ионов в растворе.

В. Да. Концентрационные.

Б. Да. Химические.

Г. Таких ГЭ не существует.

**Задание №5.** Какой из членов правой части уравнения Нернста для электрода I рода вносит наибольший вклад в величину электродного потенциала при данной активности ионов?

А.  $(RT/nF)\ln U_+$ .

В.  $\varphi^0 \approx (RT/nF)\ln U_+$ .

Б.  $\varphi^0$ .

Г. Может быть как  $\varphi^0 \gg (RT/nF)\ln U_+$ , так и  $\varphi^0 \ll (RT/nF)\ln U_+$ .

**Задание №6.** Можно ли измерить ЭДС гальванического элемента с помощью вольтметра? Приведите обоснование.

А. Нельзя, так как при этом не будут соблюдаться условия электрохимического равновесия: через систему будет проходить ток и из-за электрохимической поляризации показания вольтметра не дадут истинного значения ЭДС

В. Нельзя, так как через систему пойдет ток, а это вызывает диссоциацию электролита.

Б. Можно, так как существуют вольтметры постоянного тока с очень большой степенью точности измерений.

Г. Можно, если ГЭ правильно разомкнут и измерения выполняются с помощью лампового вольтметра.

**Задание №7.** ЭДС элемента:  $\text{Cd} \mid \text{CdCl}_2, \text{AgCl} \mid \text{Ag} \mid \text{Cd}$ , при 298 К равна 0,675 В, а температурный коэффициент ЭДС равен  $-6,5 \cdot 10^{-4}$  В/град. Запишите уравнение реакций и рассчитайте значения  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ .

А.  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- + \text{Cd} = \text{AgCl} + \text{Cd}^{2+}$ ,  
 $\Delta G = -65$  кДж;  $\Delta S = -63$  Дж/град;  
 $\Delta H = -84$  кДж.

В.  $\text{AgCl} + \text{Cd} = \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- + \text{Cd}^{2+}$ ,  
 $\Delta G = 65$  кДж;  $\Delta S = 63$  Дж/град;  
 $\Delta H = 168$  кДж.

Б.  $2\text{AgCl} + \text{Cd}^{2+} = 2\text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{Cd}$ ,  
 $\Delta G = -55$  кДж;  $\Delta S = -520$  Дж/град;  
 $\Delta H = -354$  кДж.

Г.  $2\text{AgCl} + \text{Cd} = 2\text{Ag} + 2\text{Cl}^- + \text{Cd}^{2+}$ ,  
 $\Delta G = -130$  кДж;  $\Delta S = -126$  Дж/град;  
 $\Delta H = -168$  кДж.

**Задание №8.** ГЭ, состоящий из раствора, водородного электрода в нем и хингидронного электрода, имеет значение ЭДС 0,664 при 298 К. Рассчитайте pH раствора и активность ионов водорода в нем.

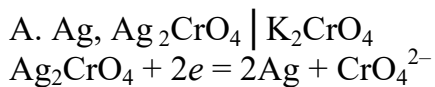
А. 6,72;  $1,91 \cdot 10^{-7}$ .

В. 15,4;  $3,98 \cdot 10^{-16}$ .

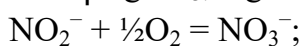
Б. 7,04;  $9,10 \cdot 10^{-4}$ .

Г. 7,15;  $7,10 \cdot 10^{-8}$ .

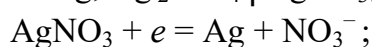
**Задание №9.** Запишите схему электрода второго рода, если имеются: **Ag** (металл), **Pt** (металл), соли **AgNO<sub>3</sub>**, **K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>**, **AgNO<sub>2</sub>**, **K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>**, **Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>**, кислота **HNO<sub>3</sub>**, вода, какая реакция является потенциалопределяющей, и как можно рассчитать потенциал электрода?



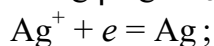
$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{CrO}_4^{2-}} \cdot$$



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{NO}_3^-}}{a_{\text{NO}_2^-}} \cdot$$



$$\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{NO}_3^-}$$



$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \cdot$$

**Задание №10.** К какому типу относятся электроды, составляющие гальванический элемент: **Pb, PbO | NaOH || Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | PbSO<sub>4</sub>, Pb**. По какому уравнению можно рассчитать потенциал положительного электрода в этом элементе?

A. Положительный электрод является электродом второго рода, обратимым относительно аниона, а отрицательный – электродом первого рода, обратимым относительно катиона;  $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot$

Б. Оба электрода относятся к электродам первого рода, обратимым относительно катиона;  $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pb}^{2+}} \cdot$

В. Положительный электрод является электродом первого рода, а отрицательный – электродом второго рода. Оба электрода обратимы относительно аниона;  $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot$

Г. Оба электрода относятся к электродам второго рода, обратимым относительно аниона;  $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot$

#### ВАРИАНТ 4

**Задание №1.** Какова главная отличительная особенность электрической схемы для определения электропроводности растворов электролитов по сравнению со схемой для измерения электропроводности проводников I рода? Чем вызвано различие в этих схемах?

A. Принципиально схемы ничем не отличаются. Для большей точности измерений для растворов электролитов используется другой нуль-инструмент: наушники или индикаторный глазок.

Б. Для растворов электролитов используется переменный высокочастотный ток. Это делается для того, чтобы избежать электролиза и возникающей в связи с этим противоЭДС (ЭДС-поляризации).

В. Для растворов электролитов источником тока является звукогенератор по той причине, что в схеме в качестве нуль-прибора используется индикаторный глазок или наушники.

Г. Схемы различаются источником тока. Для растворов электролитов используется переменный ток звуковой частоты во избежание диссоциации электролита и перемещения полученных ионов по направлению электрического поля.

**Задание №2.** Эквивалентная электропроводность монохлоруксусной кислоты с разведением 512 л/моль при 298 К равна  $219,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ . Рассчитайте степень диссоциации кислоты в этих условиях, если эквивалентная электропроводность монохлоруксусного натрия при этой температуре и бесконечном разведении равна  $89,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ . Предельные подвижности ионов натрия и водорода соответственно равны 50,1 и  $349,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ .

А. 0,563.

В. 0,342.

Б. 0,826.

Г. 0,425.

**Задание №3.** Используя обозначения  $a_{\text{ок}}$ ,  $a_{\text{H}^+}$ ,  $a_{\text{в}}$ , выберите уравнение Нернста для окислительно-восстановительного электрода, на котором протекают реакции с участием ионов водорода:  $m\text{Ok} + n\text{H}^+ + e^- = q\text{В}$ .

А.  $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}^m \cdot a_{\text{H}^+}^n}{a_{\text{в}}^q}$ .

В.  $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{в}}^q \cdot a_{\text{H}^+}^n}{a_{\text{ок}}^m}$ .

Б.  $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{в}}^q \cdot a_{\text{H}^+}^n}{a_{\text{ок}}^m}$ .

Г.  $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ок}}^m}{a_{\text{в}}^q \cdot a_{\text{H}^+}^n}$ .

**Задание №4.** Какие ГЭ называются химическими?

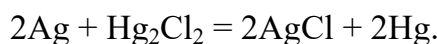
А. Элементы, на электродах которых идут реакции окисления – восстановления.

В. Элементы, составленные из электродов любого типа и водородного электрода.

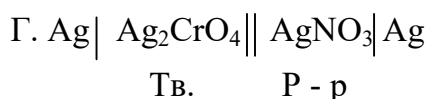
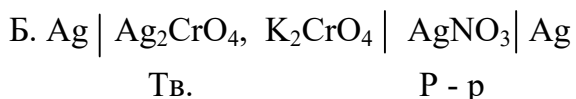
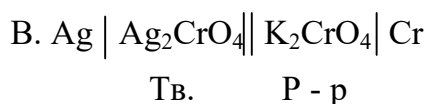
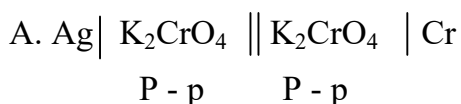
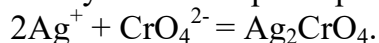
Б. Элементы, электрическая работа которых получается за счет химической реакции, идущей в элементе.

Г. Элементы, в ходе работы которых запас внутренней энергии уменьшается.

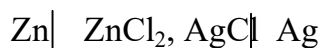
**Задание №5.** Составьте схему ГЭ в котором протекает реакция:



**Задание №6.** Приведите схему ГЭ в котором протекает реакция:



**Задание №7.** Напишите уравнение реакции, протекающей в ГЭ:



Моляльная концентрация раствора хлористого цинка равна 2,0 м. Вычислите для этого элемента значения  $E_0$  и  $E$ .

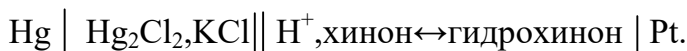
А.  $E^0 = -0,541$  В;  $E = -0,532$  В;  
 $Zn + 2Ag^+ = Zn^{2+} + 2Ag$ , слева направо.

В.  $E^0 = 1,562$  В;  $E = 0,553$  В;  
 $Zn + 2AgCl = ZnCl_2 + 2Ag$ , слева направо.

Б.  $E^0 = 0,985$  В;  $E = 1,005$  В;  
 $Zn + 2Ag^+ = Zn^{2+} + 2Ag$ , справа налево.

Г.  $E^0 = 0,985$  В;  $E = 0,988$  В;  
 $Zn + 2AgCl = Zn^{2+} + 2Cl^- + 2Ag$ , слева направо.

**Задание №8.** ЭДС ГЭ имеет значение 0,15 В при 298 К. Рассчитайте рН раствора в правом полуэлементе данного гальванического элемента:



А. 3,64.

В. 8,7.

Б. 8,2.

Г. 7,28.

**Задание №9.** Какая из указанных электрохимических цепей пригодна для точного определения рН с водородным электродом?

А.  $- Pt, H_2 \mid H^+ \parallel KCl_{\text{нас.}} \mid Ag^+$ .

В.  $- Pt, H_2 \mid H^+ \parallel KCl_{\text{нас.}} \mid AgCl, Ag^+$ .

Б.  $- Ag \mid AgNO_3 \parallel H^+ \mid H_2, Pt^+$ .

Г.  $- Pt, H_2 \mid H^+ \parallel H_2SO_4 \mid Pt^+$ .

**Задание №10.** ГЭ совершает электрическую работу без изменения энтальпии. В каком соотношении находятся величина электрической работы ( $zFE$ ) и количество теплоты ( $Q$ ), которой элемент обменивается с окружающей средой в этом случае? Какой знак имеет при этом температурный коэффициент ЭДС?

А.  $Q = zFE$ ;  $dE/dT > 0$ .

В.  $Q > zFE$ ;  $dE/dT < 0$ .

Б.  $Q < zFE$ ;  $dE/dT > 0$ .

Г.  $Q = zFE$ ;  $dE/dT = 0$ .

## ВАРИАНТ 5

**Задание №1.** Как связаны между собой удельная и эквивалентная электропроводности электролитов? Выберите необходимую формулу.

А.  $\lambda = \frac{\chi}{C}$ .

В.  $\chi = \frac{\lambda \cdot 1000}{C}$ .

Б.  $\lambda = \chi \cdot \alpha$ .

Г.  $\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{C}$ .

**Задание №2.** Используя справочные данные о ПР  $AgCl$ , рассчитайте растворимость этой соли в водном растворе  $HCl$  с моляльностью 0,03 при 298 К. При расчете воспользуйтесь предельным законом разведения Дебая-Хюккеля.

А.  $3,60 \cdot 10^{-6}$  моль/л.

В.  $6,95 \cdot 10^{-9}$  моль/л.

Б.  $5,81 \cdot 10^{-11}$  моль/л.

Г.  $8,70 \cdot 10^{-9}$  моль/л.

**Задание №3.** Каково термодинамическое условие образования отрицательного заряда на поверхности металла при помещении в раствор его соли?



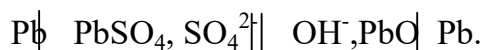
А. Химический потенциал металла меньше химического потенциала ионов этого металла в растворе.  
 Б. Химический потенциал металла равен химическому потенциалу ионов этого металла в растворе.

В. Химический потенциал металла больше химического потенциала ионов этого металла в растворе.  
 Г. Такого условия нет, так как поверхность металла в растворе всегда заряжена отрицательно.

**Задание №4.** Запишите уравнение Нернста для хлорсеребряного электрода.

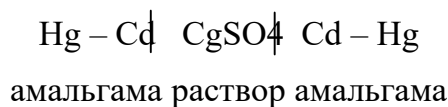
А.  $\varphi_{AgCl/Ag} = \varphi^0_{AgCl/Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$  .      В.  $\varphi_{AgCl/Ag} = \varphi^0_{AgCl/Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$  .  
 Б.  $\varphi_{AgCl/Ag} = \varphi^0_{Ag^+/Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$  .      Г.  $\varphi_{AgCl/Ag} = \varphi^0_{Ag^+/Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$  .

**Задание №5.** Напишите уравнение реакции, протекающей в ГЭ



А.  $PbSO_4 + OH^- = PbO + HSO_4^-$       В.  $PbSO_4 + 2OH^- = PbO + SO_4^{2-} + 2OH^-$   
 Б.  $Pb(OH)_2 + SO_4^{2-} = PbSO_4 + 2OH^-$       Г.  $Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4$

**Задание №6.** Определите знаки электродов амальгамного концентрационного элемента, если  $a_1 > a_2$ .



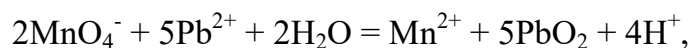
$a_1$                        $a_3$                        $a_2$

А. "+", "-".      В. "+", "+".  
 Б. "-", "+".      Г. "-", "-".

**Задание №7.** Рассчитайте ПР AgBr при 323 К, если стандартные потенциалы бромсеребряного и серебряного электродов соответственно равны 0,046 и 0,749 В.

А.  $0,26 \cdot 10^{-12}$ .      В.  $1,1 \cdot 10^{-11}$ .  
 Б.  $5,1 \cdot 10^{-13}$ .      Г.  $1,4 \cdot 10^{-13}$ .

**Задание №8.** Определите изменение энергии Гиббса и энтропии при 298 К для реакции



если для элемента, в котором она протекает, " $dE^0/dT$ " =  $2 \cdot 10^{-4}$  В/град.

А. -26 кДж; 97 Дж/град.      В. -53 кДж; 193 Дж/град.  
 Б. 26 кДж; -97 Дж/град.      Г. 53 кДж; -193 Дж/град.

**Задание №9.** Какая из указанных электрохимических цепей пригодна для точного определения рН с водородным электродом?

А. – Pt, H<sub>2</sub> | H<sup>+</sup> || KCl<sub>нас.</sub> | Ag +.  
Б. – Ag | AgNO<sub>3</sub> || H<sup>+</sup> | H<sub>2</sub>, Pt +.

В. – Pt, H<sub>2</sub> | H<sup>+</sup> || KCl<sub>нас.</sub> | AgCl, Ag +.  
Г. – Pt, H<sub>2</sub> | H<sup>+</sup> || H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> | Pt +.

**Задание №10.** Влияет ли и как давление газообразного хлора на величину потенциала хлорного электрода? К какому типу электродов он относится?

А. При увеличении давления газообразного хлора потенциал становится более положительным. Это электрод I рода, обратимый относительно аниона.

Б. При увеличении давления газообразного хлора потенциал становится более отрицательным. Это электрод II рода, обратимый относительно аниона.

В. Давление газообразного хлора не влияет на величину потенциала хлорного электрода. Это газовый электрод, обратимый относительно катиона.

Г. Это зависит от условий эксперимента. Это окислительно-восстановительный электрод.

### ВАРИАНТ 6

**Задание №1.** Выберите выражение закона предельного разведения Дебая-Хюккеля для раствора AlCl<sub>3</sub>.

А.  $\lg \gamma_{\pm} = -3A\sqrt{Y}$ .

Б.  $\lg \gamma_{\pm} = 3A\sqrt{Y}$ .

В.  $\lg \gamma_{\pm} = A\sqrt{Y}$ .

Г.  $\lg \gamma_{\pm} = -3A\sqrt{m}$ .

**Задание №2.** Используя справочные данные, рассчитайте рН раствора HCl с концентрацией 0,1 м при 298 К.

А. 2,1.

Б. 1,1.

В. -1,0.

Г. 2,3.

**Задание №3.** Как изменяются потенциалы водородного и хлорного электродов при увеличении давления соответственно водорода или хлора?

А. Потенциал водородного электрода становится более отрицательным, а хлорного – более положительным.

Б. Потенциалы водородного и хлорного электродов становятся более положительными.

В. Потенциал водородного электрода становится более положительным, а хлорного – более отрицательным.

Г. Потенциалы водородного и хлорного электродов становятся более отрицательными.

**Задание №4.** В каком случае знак ЭДС ГЭ считается положительным?

А. Если положительный заряд внутри элемента переносится слева направо.

Б. Всегда.

В. Если отрицательный заряд внутри элемента переносится слева направо.

Г. В случае, если потенциалы обоих электродов положительны.

**Задание №5.** Влияет ли и как присутствие посторонних ионов в растворе умеренной концентрации на потенциал каломельного электрода и почему?

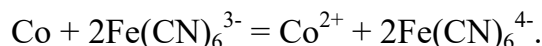
А. Увеличивает, так как увеличивается коэффициент активности и растет активность ионов хлора.

Б. Не влияет, так как потенциал зависит только от концентрации ионов хлора.

В. Уменьшает, так как увеличивается ионная сила и падает коэффициент активности.

Г. Увеличивает, так как уменьшается коэффициент активности и падает активность ионов хлора.

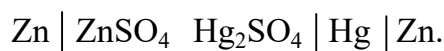
**Задание №6.** Составьте схему ГЭ, в котором протекает реакция:



А.  $\text{Pt} \mid \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \parallel \text{Co}^{2+} \mid \text{Co} \mid \text{Pt}$ .      В.  $\text{Co} \mid \text{Co}^{2+} \parallel \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \mid \text{Pt}$ .

Б.  $\text{Pt} \mid \text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+} \parallel \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \mid \text{Pt}$ .      Г.  $\text{Pt} \mid \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}, \text{Co}^{3+} \parallel \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \mid \text{Co}^{2+} \mid \text{Pt}$ .

**Задание №7.** ЭДС ГЭ при 298 К равна 1,45 В. Рассчитайте средний ионный коэффициент активности ( $\gamma_{\pm}$ )  $\text{ZnSO}_4$ :



А. 0,351.

В. 0,224.

Б. 0,045.

Г. 0,257.

**Задание №8.** При 298 К ЭДС цепи, состоящей из насыщенного каломельного электрода (справа) и водородного при  $P=1$  атм, равна 0,360 В. Рассчитайте рН раствора в водородном электроде.

А. 4,5.

В. 9,2.

Б. 2,0.

Г. 1,6.

**Задание №9.** Какая реакция протекает в ГЭ:  $\text{I}_2 \mid \Gamma \parallel \text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+ \mid \text{Pt}$ ?

А.  $\text{TiI} + \Gamma + \text{Ti}^{3+} = \text{I}_2 + 2\text{Ti}^+$ .

В.  $\text{Ti}^{3+} + 2\Gamma = \text{Ti}^+ + \text{I}_2$ .

Б.  $2\text{Ti}^{3+} + 3\Gamma = \text{TiI}_3 + \text{Ti}^{3+}$ .

Г.  $\text{Ti}^+ + \text{I}_2 = \text{Ti}^{3+} + 2\Gamma$ .

**Задание №10.** Стандартный водородный электрод соединен с каломельным электродом ( $\varphi_{\text{кал}}^0 > 0$ ) в электрохимическую цепь без переноса. Выберите правильную условную запись схемы ГЭ.

А.  $-\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{Cl}^- \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{Hg} +$ .

В.  $-\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{HCl} \vdots \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Hg} +$ .

Б.  $-\text{Pt}, \text{H}_2 \mid \text{H}^+ \parallel \text{Cl}^- \mid \text{HgCl}_2 +$ .

Г.  $-\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \mid \text{Cl}^- \vdots \text{H}^+ \mid \text{H}_2, \text{Pt} +$ .

## ВАРИАНТ 7

**Задание №1.** Выберите формулу, связывающую среднюю ионную активность  $a_{\pm}$  электролита  $\text{CuBr}_2$  с активностью этого электролита  $a$ .

А.  $a_{\pm} = a^{1/3}$ .

В.  $a_{\pm} = a^3$ .

Б.  $a_{\pm} = a^2$ .

Г.  $a_{\pm} = a^{1/2}$ .

**Задание №2.** Удельная электропроводность раствора пропионовой кислоты при концентрации 1 вес. % и температуре 298 К составляет  $4,79 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Считая, что плотность раствора равна  $1 \text{ г/см}^3$ , рассчитайте рН этого раствора. Данные о предельных подвижностях ионов взять из справочника.

А. 1,24.  
Б. 7,60.

В. 2,90.  
Г. 3,09.

**Задание №3.** Запишите уравнение Нернста для электрода II рода, используя обозначения:  $a_-$ ,  $a_+$  и  $a$  соответственно активности аниона, катиона и соли в растворе электролита.

А.  $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_-$ .

В.  $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a$ .

Б.  $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_-$ .

Г.  $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_+$ .

**Задание №4.** Что называется стандартным потенциалом водородного электрода?

А. Потенциал водородного электрода при концентрации ионов водорода, равной 1, и внешнем давлении, равном 1.

В. Потенциал водородного электрода при 298 К, погруженного в раствор с концентрацией ионов водорода, равной  $1 \text{ кг-ион/м}^3$ , и внешнем давлении, равном  $1 \text{ н/м}^2$ .

Б. Потенциал водородного электрода при концентрации ионов водорода, равной 1, и при давлении, при котором водород насыщает Pt, равном 1.

Г. Потенциал водородного электрода при 298 К, погруженного в раствор с концентрацией ионов водорода, равной 1, и внешнем давлении, равном 1.

**Задание №5.** ЭДС гальванического элемента как функция температуры выражается уравнением:  $E = a + bT$ . Получите уравнения для расчета  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  при температуре T.

А.  $\Delta S = nFb$ ;  $\Delta G = nF(a+bT)$ ;  
 $\Delta H = nF(a+bT) + nFbT$ .

В.  $\Delta S = nFb$ ;  $\Delta G = -nF(a+bT)$ ;  
 $\Delta H = -nF(a+bT) + nFbT$ .

Б.  $\Delta S = nFb$ ;  $\Delta G = -nF(a+bT)$ ;  
 $\Delta H = -nF(a+bT) - nFbT$ .

Г.  $\Delta S = -nFb$ ;  $\Delta G = nF(a+bT)$ ;  
 $\Delta H = nF(a+bT) - nFbT$ .

**Задание №6.** Запишите химическую реакцию, протекающую в ГЭ, и укажите ее направление:



$$P_{\text{H}_2} = p\text{-}p, \quad p\text{-}p \\ 1 \text{ атм. } a_{\text{H}^+} = 1$$

Какая реакция окисления или восстановления протекает на правом электроде?

А.  $\text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} = \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{Fe}^{3+}$ , окисление.

В.  $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{Fe}^{3+} = \text{H}^+ + \text{Fe}^{2+}$ , окисление.

Б.  $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{Fe}^{3+} = \text{H}^+ + \text{Fe}^{2+}$ ,  
восстановление.

Г.  $\text{H}^+ + \text{Fe}^{2+} = \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{Fe}^{3+}$ ,  
восстановление.



**Задание №3.** Напишите уравнение Нернста для электрода I рода, используя обозначения:  $a_-$ ,  $a_+$  и  $a$  соответственно активности аниона, катиона и соли в растворе электролита.

А.  $\varphi = \varphi^0 - \frac{RT}{F} \ln a_-$ .

В.  $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a$ .

Б.  $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_-$ .

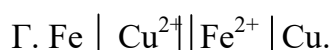
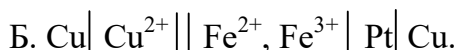
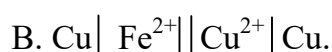
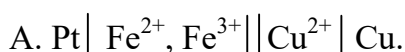
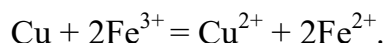
Г.  $\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln a_+$ .

**Задание №4.** Стандартный электродный потенциал никелевого электрода при 298 К равен -0,25 В. Как будет заряжена положительно или отрицательно поверхность металлического никеля, если его опустить в раствор  $\text{NiSO}_4$ ?

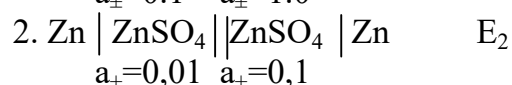
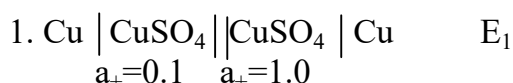
А. Заряд поверхности будет равен нулю. В. Заряд поверхности будет отрицательным, так как стандартный потенциал этого электрода меньше нуля.

Б. Заряд поверхности может быть любым, все зависит от соотношения химических потенциалов металла и ионов этого металла в растворе. Г. Заряд поверхности будет положительным, так как он всегда противоположен по знаку стандартному потенциалу.

**Задание №5.** Приведите условную запись ГЭ, в котором протекает реакция:



**Задание №6.** Пренебрегая диффузионным потенциалом, сделайте вывод о том, у какого из следующих двух элементов, взятых при одинаковой температуре, ЭДС больше:

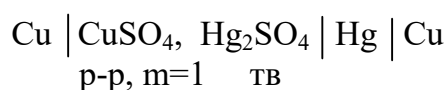


А. Однозначный ответ невозможен, так как не приведены стандартные электродные потенциалы. В.  $E_1$  меньше  $E_2$ .

Б.  $E_1$  больше  $E_2$ .

Г.  $E_1$  равна  $E_2$ .

**Задание №7.** Рассчитайте ЭДС ГЭ без переноса:



А. 0,278 В.

В. 0,359 В.

Б. 0,337 В.

Г. 0,615 В.



**Задание №4.** Какая реакция окисления или восстановления протекает на отрицательном электроде ГЭ?

- А. Реакция окисления. В. Реакция восстановления.  
Б. Реакция окисления или восстановления все зависит от второго электрода. Г. Окислительно-восстановительная реакция.

**Задание №5.** Влияет ли и как присутствие посторонних индифферентных ионов на потенциал электрода I рода в растворе умеренной концентрации?

- А. Не влияет. Потенциал зависит только от концентрации потенциалопределяющих ионов. В. Чем больше ионная сила раствора, тем более положительным будет потенциал электрода I рода.  
Б. Чем больше ионная сила раствора, тем более отрицательным будет потенциал электрода I рода. Г. Потенциал будет уменьшаться, если будет уменьшаться концентрация потенциалопределяющих ионов.

**Задание №6.** В каком из следующих растворов HCl при 298 К потенциал хлорсеребряного электрода будет больше: в сантимольальном, децимольальном, мольальном или насыщенном?

- А. В насыщенном. В. В децимольальном.  
Б. В сантимольальном. Г. В мольальном.

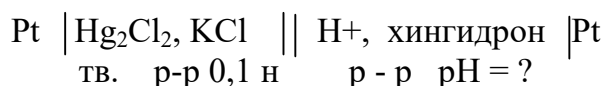
**Задание №7.** Рассчитайте стандартный электродный потенциал полуэлемента: Ag | AgI, KCl при 286 К, если при этой температуре ПР AgI равно  $0,32 \cdot 10^{-16}$ , а стандартный потенциал серебряного электрода равен 0,944 В.

- А. 0,008 В. В. 0,15 В.  
Б. -0,72 В. Г. 0,35 В.

**Задание №8.** Температурный коэффициент ЭДС ГЭ с одноэлектронным переходом равен нулю. Каково изменение энтальпии для реакции, протекающей в этом элементе, если ЭДС равна 1,1 В?

- А. -197 кДж. В. 63,4 кДж.  
Б. -106 кДж. Г. 91,2 кДж.

**Задание №9.** Рассчитайте рН раствора, если при 298 К ЭДС ГЭ



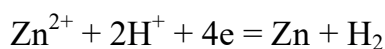
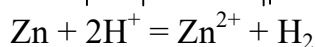
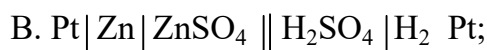
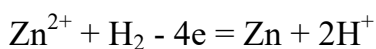
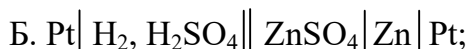
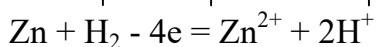
равна 0,15 В. Значения потенциалов хингидронного и каломельного электродов взять из справочника.

- А. 3,60. В. 7,20.  
Б. 4,15. Г. 8,30.





**Задание №5.** При 298 К имеются стандартный водородный электрод и цинковый электрод, помещенный в раствор ZnSO<sub>4</sub>. Составьте ГЭ из этих электродов и напишите уравнение реакции, протекающей в этом ГЭ, укажите ее направление.



**Задание №6.** Каким образом сказывается присутствие посторонних индифферентных ионов на потенциале электрода II рода в растворе умеренной концентрации?

А. Чем больше ионная сила, тем более положительным будет потенциал электрода II рода.

Б. Увеличивает потенциал, если при добавлении посторонних ионов будет уменьшаться концентрация потенциалобразующих ионов, например, в результате связывания их в комплекс.

В. Чем больше ионная сила, тем более отрицательным будет потенциал электрода II рода.

Г. Присутствие посторонних ионов не сказывается на потенциале, так как его величина зависит только от концентрации потенциалопределяющих ионов.

**Задание №7.** Рассчитайте константу равновесия реакции:  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} + \frac{1}{2}\text{J}_{2\text{тв}} = \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{J}$ , протекающей в обратимом ГЭ при 298 К.

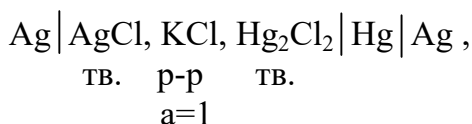
А.  $10^5$ .

В.  $10^4$ .

Б.  $10^3$ .

Г.  $10^6$ .

**Задание №8.** Рассчитайте второй температурный коэффициент стандартной ЭДС ( $d^2E_0/dT^2$ ) в В/град<sup>2</sup> при 298 К следующего элемента:



если при этой температуре атомные теплоемкости Ag (тв.) и Hg (ж) равны 25,48 и 27,82 Дж/(г·атом·град), а молярные теплоемкости AgCl (тв.) и Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (тв.) равны соответственно 50,78 и 101,67 Дж/(моль·град).

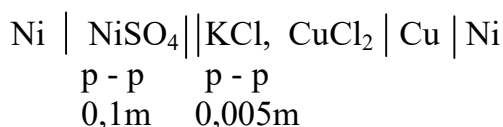
А.  $1 \cdot 10^{-8}$  В/град<sup>2</sup>.

В.  $9 \cdot 10^{-8}$  В/град<sup>2</sup>.

Б.  $5 \cdot 10^{-9}$  В/град<sup>2</sup>.

Г.  $8 \cdot 10^{-7}$  В/град<sup>2</sup>.

**Задание №9.** Рассчитайте ЭДС ГЭ при 298 К:



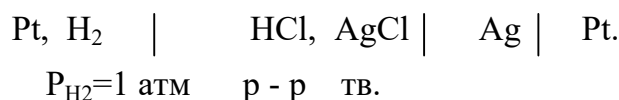
А. 0,579 В.

В. 0,460 В.

Б. 0,029 В.

Г. 0,194 В.

**Задание №10.** Рассчитайте активность HCl и среднюю ионную активность HCl в водном растворе, если ЭДС при 298 К нижеприведенной цепи равно 0,458 В:



А.  $a_{\text{HCl}} = 10^{-8}$ ;  $a_{\pm\text{HCl}} = 10^{-4}$ .  
 Б.  $a_{\text{HCl}} = 10^{-6}$ ;  $a_{\pm\text{HCl}} = 10^{-3}$ .

В.  $a_{\text{HCl}} = 10^{-4}$ ;  $a_{\pm\text{HCl}} = 10^{-4}$ .  
 Г.  $a_{\text{HCl}} = 10^{-4}$ ;  $a_{\pm\text{HCl}} = 10^{-2}$ .

## 6. ОЦЕНКА ОТВЕТОВ НА ВОПРОСЫ ТЕСТ-ЗАДАНИЙ С УЧЕТОМ ИХ СЛОЖНОСТИ

### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Номер пункта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Число очков	1	2	2	2	3	3	3	3	3	3

Всего – 25 очков – 100 баллов – "отлично", 20 очков – 80 баллов – "хорошо", 15 очков – 60 баллов – "удовлетворительно"

### РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭДС

Номер пункта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Число очков	1	3	2	3	2	3	3	3	2	3

Всего – 25 очков – 100 баллов – "отлично", 20 очков – 80 баллов – "хорошо", 15 очков – 60 баллов – "удовлетворительно"



## 7. ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

### I и II начало термодинамики

**Задача 1.** Показать, что для конечного изменения состояния 1 моль идеального газа, внутренняя энергия которого зависит только от температуры, а связь между давлением, объемом и температурой выражается уравнением Менделеева-Клайперона, уравнение для расчета изменения теплоты будет иметь вид:  $\delta Q = C_v dT + RT \ln V$ .

**Задача 2.** 100 г азота находятся при 0 °С и относительном давлении, равном 1. Рассчитать значения теплоты, изменения внутренней энергии и работы при:

- изотермическом расширении до объема 200 л;
- изохорном увеличении давления до  $P = 1,5$ ;
- изобарном расширении до двукратного объема. Принять, что  $C_p = 6,96$  и  $C_p - C_v = R$ .

**Задача 3.** В сосуде емкостью 1 л находится насыщенный водяной пар при давлении 30 кгс/см<sup>3</sup>, его удельный объем равен 0,06812 м<sup>3</sup>/кг. Какое количество теплоты следует отвести, чтобы добиться конденсации водяного пара, содержащегося в сосуде? Объемом жидкости пренебречь.

**Задача 4.** Какое количество теплоты надо отвести при сжатии 1 кг водяного пара от  $P_1=10$  до  $P_2=50$  кгс/см<sup>3</sup>, чтобы обеспечить изотермичность процесса, если  $t = 350$  °С? При расчете использовать данные:

$P$ , кгс/см <sup>3</sup>	10	20	30	40	50
$V$ , м <sup>3</sup> /кг	0,2879	0,1412	0,09239	0,06782	0,05310
$H^T$ , ккал/кг	753,5				732,0

**Задача 5.** Найти теоретическую температуру горения окиси углерода с теоретически необходимым количеством воздуха, если начальная температура равна 25 °С,  $P=1$ , а зависимость  $C_p$  от  $T$  для двуокиси углерода и азота в интервале 298÷2500 К с точностью около 1 % выражается уравнением:

$$(C_p)_{CO_2} = 10,55 + 2,16 \cdot 10^{-3}T - (2,04 \cdot 10^3)/T; (C_p)_{N_2} = 6,66 + 1,02 \cdot 10^{-3}T.$$

Стандартные теплоты образования CO и CO<sub>2</sub> соответствуют -26,416 и -94,152 ккал/моль. Принять, что воздух состоит из 79 об. % азота и 21 об. % кислорода, диссоциацией двуокиси углерода пренебречь.



**Задача 6.** Мольная теплоемкость бромистого калия в интервале температур 293÷923 выражается уравнением:

$$(C_p)_{\text{KBr}} = 11,56 + 3,32 \cdot 10^{-3} T.$$

Найти изменение энтропии 1 моль KBr при обратимом нагревании его от  $T_1 = 298$  до  $T_2 = 500$ .

**Задача 7.** В одном сосуде одинаковой емкости (по 30 л каждый) находится 28 г азота и 32 г кислорода. В обоих сосудах давление и температура одинаковые. Найти изменение энтропии при диффузии, возникающей в результате соприкосновения содержимого этих сосудов. Считать, что кислород и азот являются идеальными газами.

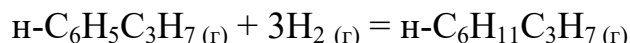
**Задача 8.** При  $t = -5$  °C давление насыщенного пара над кристаллическим бензолом равно 17,1 мм, а над переохлажденным жидким бензолом 19,8 мм. Найти изменение изобарного потенциала в процессе отвердевания 1 моль переохлажденного бензола при указанной температуре. Считать пары бензола идеальным газом.

**Задача 9.** Найти  $Q$ ,  $A$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  в процессе обратимого парообразования 1 моль воды при  $P = 0,15$  кгс/см<sup>3</sup>. Для расчета использовать следующие данные:  $t_{\text{кип}} = 53,6$  °C,  $V_{\text{г}} = 10,21$  м<sup>3</sup>/кг,  $V_{\text{ж}} = 0,001037$  м<sup>3</sup>/кг,  $\Delta H_{\text{пар}} = 567,0$  ккал/кг.

**Задача 10.** Показать, что для идеального газа:

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_P = -S - R, \quad \left( \frac{\partial A}{\partial P} \right)_T = -V.$$

**Задача 11.** Стандартны теплоты образования газообразных пропиленбензола и пропиленциклогексана соответственно равны 1870 и -46220 кал/моль, а стандартные изобарные потенциалы соответственно равны 32810 и 11330 кал/моль. Найти  $\lg K_p$  реакции гидрирования:

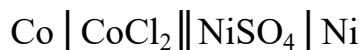


при  $t = 287$  °C. Сравнить полученный результат с опытным значением, которое равно - 0,955.

### *Электрохимия*

**Задача 12.** Определите рН раствора, находящегося в хингидронном электроде, если при 298 К у ГЭ, состоящего из хингидронного и хлорталлиевого электродов, ЭДС равна 1 В. Составьте схему элемента, запишите реакции на электродах и в цепи.  $\varphi_{\text{хг}}^0 = 0,699$ ,  $\varphi_{\text{хт}} = -0,570$  В.

**Задача 13.** Для цепи, отвечающей записи

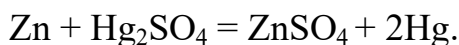


$m(\text{CoCl}_2)=0,1$  м и  $\gamma_{\pm}(\text{CoCl}_2)=0,522$  при 298 К значение  $E=0$ . Запишите реакции, протекающие на электродах, и суммарную реакцию в цепи, определите среднюю ионную активность раствора  $\text{NiSO}_4$ .

**Задача 14.** На основании первого приближения закона Дебая-Хюккеля рассчитайте ионную силу и моляльность раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , если его средний ионный коэффициент активности равен 0,566.

**Задача 15.** Вычислите стандартную ЭДС ГЭ:  $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{Hg}_2\text{SO}_4, \text{Hg}$ , если потенциалы соответственно равны  $\varphi^0_1=0,337$  В, а  $\varphi^0_2=0,615$  В. Определите полезную работу, совершаемую при протекании реакции в элементе, и константу равновесия реакции  $K_d$ .

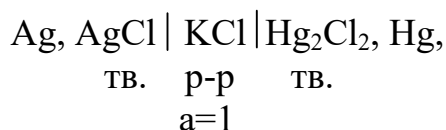
**Задача 16.** Приведите схематическую запись ГЭ, в котором протекает реакция:



Рассчитайте изменение энтропии в данной реакции, если ЭДС от температуры зависит следующим образом:

$$E = 1,4328 - 1,19 \cdot 10^{-3}(T-298).$$

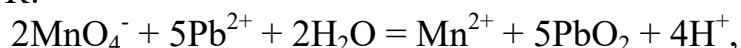
**Задача 17.** Рассчитайте второй температурный коэффициент стандартной ЭДС ( $d^2E_0/dT^2$ ) в В/град<sup>2</sup> при 298 К ГЭ:



если при этой температуре атомные теплоемкости  $\text{Ag}$  (тв.) и  $\text{Hg}$  (ж) соответственно равны 25,48 и 27,82 Дж/(г-атом-град), а молярные теплоемкости  $\text{AgCl}$  (тв.) и  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (тв.) соответственно - 50,78 и 101,67 Дж/(моль-град).

**Задача 18.** Какая реакция протекает в ГЭ:  $\text{I}_2 | \text{I}^- || \text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+ | \text{Pt}$ ? Рассчитайте при 298 К максимальную полезную работу на основании значений стандартных потенциалов электродов  $\varphi^0_1 = 0,536$  В и  $\varphi^0_2 = 1,25$  В.

**Задача 19.** Рассчитайте изменение энергии Гиббса и энтропии для реакции при 298 К:



если для элемента, в котором она протекает, " $dE^0/dT$ " =  $2 \cdot 10^{-4}$  В/град.

**Задача 20.** Используя справочные данные о ПР  $\text{AgCl}$ , рассчитайте растворимость этой соли в водном растворе  $\text{HCl}$  с концентрацией 0,03 м при 298 К. При расчете воспользуйтесь предельным законом разведения Дебая-Хюккеля.

**Задача 21.** ЭДС элемента:  $\text{Cd}, \text{CdCl}_2 | \text{KCl} | \text{AgCl}, \text{Ag}$

при 298 К равна 0,675 В, а ее температурный коэффициент  $-6,5 \cdot 10^{-4}$  В/град. Запишите уравнение реакций и рассчитайте значения  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ .

## 8. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ И ПРОВЕРКИ ЗНАНИЙ

### *ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА*

1. Основные понятия химической термодинамики. Термодинамическая система и термодинамический процесс. Открытая, закрытая и изолированная системы. Необратимые и обратимые процессы. Термодинамические характеристики процессов : внутренняя энергия и энтальпия, теплота и работа. Функции состояния системы и функции процесса.
2. Первый закон термодинамики. Формулировки, математическое выражение. Взаимосвязь теплоты, работы, внутренней энергии для различных режимов проведения процесса. Изобарический, изотермический, изохорический процессы. Тепловой эффект химической реакции.
3. Закон Гесса. I и II следствия из закона Гесса. Теплоты образования и теплоты сгорания веществ, их стандартные значения. Простые вещества.
4. Применение закона Гесса для термодинамических расчетов тепловых эффектов различных физико-химических процессов.
5. Теплоемкость. Способы ее выражения. Средняя и истинная теплоемкость,  $c_p$  и  $c_v$ . Зависимость теплоемкости индивидуальных веществ от температуры. Температурные ряды теплоемкости.
6. Зависимость теплового эффекта от температуры. Уравнение Кирхгофа и его анализ. Расчет тепловых эффектов при различных температурах с использованием температурных рядов теплоемкости, средних теплоемкостей, высокотемпературных составляющих энтальпии.
7. Второй закон термодинамики. Понятие квазистатического и неквазистатического, самопроизвольного и несамопроизвольного процессов. Формулировки второго закона и его значение в химии.
8. Математическое выражение второго закона термодинамики для обратимых и необратимых процессов. Энтропия. Свойства энтропии как функции состояния.
9. Расчет изменения энтропии в изотермических и неизотермических процессах. Постулат Планка. Расчет абсолютной энтропии.
10. Объединенное выражение I и II законов термодинамики и его анализ.
11. Энергия Гиббса и энергия Гельмгольца как критерии направленности процессов и равновесия. Условия равновесия. Понятие о характеристических функциях.
12. Энергия Гиббса для систем с переменным числом частиц. Приложение второго закона термодинамики к химическим процессам.
13. Основы теории парциальных мольных величин. Химический потенциал как парциальная мольная энергия Гиббса в многокомпонентной системе. Расчет химического потенциала компонентов газовых и жидких растворов. Выражение условия равновесия через химический потенциал.

14. Термодинамический закон действующих масс. Термодинамическое обоснование выражения для стандартной константы равновесия гомофазной реакции. Закон действующих масс для гетерофазных систем.
15. Рациональные константы равновесия химических реакций.  $K_p$ ,  $K_c$ ,  $K_x$ , их связь с термодинамической константой равновесия  $K^0$ .
16. Расчет равновесной степени превращения и состава реакционной смеси в гомо- и гетерофазных химических реакциях. Влияние внешних условий на равновесную степень превращения.
17. Уравнение изотермы химической реакции, его анализ и практическое использование. Уравнение нормального химического средства.
18. Влияние температуры на химическое равновесие. Уравнение изобары химической реакции и его анализ. Приближенное интегрирование уравнения изобары.
19. Расчет изменений энергии Гиббса и термодинамических констант равновесия химических реакций по уравнению Темкина-Шварцмана и по приведенным термодинамическим потенциалам.

### ***ЭЛЕКТРОХИМИЯ***

20. Дайте понятие удельной и эквивалентной электрической проводимости.
21. Зависимость удельной электрической проводимости от концентрации растворов.
22. Каким образом зависит молярная электрическая проводимость от концентрации для растворов сильных и слабых электролитов?
23. Механизм возникновения скачка потенциалов на границе металл-раствор. Электродный потенциал. Уравнение Нернста и его анализ.
24. Гальванический элемент как термодинамическая система. ЭДС гальванического элемента и методы ее расчета.
25. Термодинамика гальванического элемента. Расчет теплоты, работы и изменения энтропии протекающей в элементе реакции по ЭДС гальванического элемента.
26. Типы гальванических элементов. Гальванические элементы с переносом и без переноса. Концентрационные цепи. Расчет ЭДС различных типов гальванических элементов.
27. Типы электродов гальванических элементов. Электроды I и II рода, газовые, окислительно-восстановительные электроды. Реакции на электродах и расчет потенциалов электродов гальванических элементов.
28. Теоретические основы потенциометрии. Определение потенциалов электродов, рН растворов, произведения растворимости труднорастворимых соединений, коэффициентов активности электролитов потенциометрическим методом.



29. Какие электроды используются в качестве индикаторных для измерения рН растворов? Укажите их достоинства и недостатки.
30. Поясните термин: средняя ионная активность электролита  $\alpha_{\pm}$ . Напишите уравнение, связывающее  $\alpha_{\pm}$ ,  $\gamma_{\pm}$  и  $m_{\pm}$ . Вычислите  $\alpha_{\pm}$   $\text{CuCl}_2$  в 0,01 моляльном водном растворе.
31. Какие электроды следует использовать в качестве индикаторных при определении рН в щелочных средах?
32. Какую систему называют гальваническим элементом?
33. Какой элемент называют концентрационным? Приведите примеры. Поясните различие между химическим и концентрационным гальваническими элементами.
34. Поясните устройство, достоинства и недостатки стеклянного электрода, используемого для измерения рН раствора.
35. Какие электролиты используют в качестве солевого мостика для снижения диффузионного потенциала? Почему?
36. Поясните, по какому признаку электрохимические цепи делятся на цепи с переносом и без переноса ионов.
37. Укажите причины возникновения диффузионного потенциала. Можно ли его снизить и как?
38. Поясните сущность компенсационного метода измерения ЭДС и устройство нормального элемента Вестона.



## Библиографический список

1. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М.Пономаревой. – Л.: Химия., 1983. – 232 с.
2. Физическая химия : в 2 ч. / под ред. К.С.Краснова. – М.: Высш.шк., 2001. Ч.1. – 512 с., Ч.2. – 320с.
3. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высш. шк., 1988. – 480с.
4. Физическая химия / под ред. К.С.Краснова. – М.: Высш. шк., 1995. Ч.1. – 512 с., Ч.2. – 319с.
5. Практикум по физической химии / под ред. В.В.Буданова, Н.К.Воробьева. – М.: Химия, 1986. – 352с.
6. Кудряшов, И.В. Сборник примеров и задач по физической химии / И.В. Кудряшов, Г.С. Каретников. – М.: Высш. шк., 1991. – 527с.; 1983. – 456с.
7. Вишняков, А.В. Физическая химия / А.В. Вишняков, Н.Ф. Кизим. – М.: Химия, 2012. – 840с.
8. Карапетьянц, М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карапетьянц. – М.: Либроком, 2012. – 583с.
9. Карапетьянц, М.Х. Примеры и задачи по химической термодинамике / М.Х. Карапетьянц. – М.: Либроком, 2012. – 304с.
10. Буданов, В.В. Химическая термодинамика / В.В. Буданов, А.И. Максимов. – М.: Академкнига, 2007. – 312с.
11. Чоркендорф, И. / Современный катализ и химическая кинетика /И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт. – Долгопрудный : Интеллект, 2010. – 504с.
12. Контрольные задания по физической химии / под редакцией С.Ф. Белевского. – М.: МГУ, 1978. – 85с.
13. Методические указания для программированного опроса студентов при прохождении лабораторного практикума по курсу «Физическая химия» / сост. М.П. Немцева, М.В. Лукин, Е.А. Чижова / Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново : ИГХТУ, 2013. – 106с.



ПРИЛОЖЕНИЕ

Справочные данные для проведения практических расчетов

Таблица 1

Вещество	$\Delta_f H^\circ(298)$ , кДж/моль	$S_f^\circ(298)$ , Дж/(мольК)	$c_p^\circ(298)$ , Дж/(мольК)	Коэффициенты температурного ряда теплоемкости для расчета $c_p(T)$ , Дж/(моль · К):			
				a	$b \cdot 10^3$	$c' \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$
O <sub>2</sub>	0	205,04	29,37	31,46	3,39	-3,77	-
H <sub>2</sub>	0	130,52	28,83	27,28	3,26	0,50	-
Cl <sub>2</sub>	0	222,98	33,93	37,03	0,67	-0,50	-
N <sub>2</sub>	0	191,50	29,12	27,88	4,27	-	-
F <sub>2</sub>	0	202,67	31,30	34,56	2,51	-3,51	-
Br <sub>2</sub>	0	152,21	75,69	75,69	-	-	-
S <sub>2</sub>	128,37	228,03	32,51	36,11	1,09	-3,51	-
CH <sub>4</sub>	-74,85	186,27	35,71	14,32	74,66	-	-17,4
CH <sub>3</sub> OH	-201,20	239,76	44,13	15,28	105,2	-	-31,0
HCl	-92,31	186,79	29,14	26,53	4,60	1,09	-
CO	-110,54	197,55	29,14	28,41	4,10	-0,46	-
H <sub>2</sub> O	-241,84	188,72	33,61	30,00	10,71	-	-
NO	91,26	210,64	29,86	29,58	3,85	0,33	-
NO <sub>2</sub>	34,19	240,06	36,66	41,16	11,33	-0,59	-
SO <sub>2</sub>	-296,90	248,07	39,87	46,19	7,87	-7,02	-
SO <sub>3</sub>	-395,85	256,69	50,09	64,98	11,75	-7,70	-
CH <sub>2</sub> O	-115,90	218,78	35,39	18,82	58,38	-16,4	-15,6
CS <sub>2</sub>	116,70	237,77	37,11	52,09	6,69	-	-
CO <sub>2</sub>	-393,52	213,66	45,48	44,14	9,04	-7,53	-
H <sub>2</sub> S	-20,60	205,70	33,44	29,37	15,40	-8,54	-
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	11,11	304,35	79,16	83,89	39,75	-	-
CH <sub>3</sub> COOH	-434,88	282,50	66,50	14,82	196,7	-14,9	-77,7
NH <sub>3</sub>	-46,19	192,66	35,16	29,80	25,48	-1,67	-
HBr	-36,98	198,58	29,14	26,15	5,86	1,09	-
	-45,94	192,66**	35,16	29,80	25,48	-1,67	-

Таблица 2

Величины  $M_n$  для расчетов изменений энергии Гиббса и констант равновесия химических реакций по методу Темкина – Шварцмана

T, K	$M_0$	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_2 \cdot 10^5$
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0140	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1310	0,2783

( По данным [1], табл.44, стр.72-89, табл.45, стр.92, табл.50, стр.102-107).

Таблица 3

Высокотемпературные составляющие энтальпии газообразных веществ

Вещество	[ $H^\circ(T) - H^\circ(298)$ ] кДж/моль при T K				
	400	500	600	800	1000
O <sub>2</sub>	3,029	6,088	9,247	15,841	22,707
H <sub>2</sub>	2,958	5,888	8,811	14,703	20,702
Cl <sub>2</sub>	3,535	7,104	10,740	18,121	25,585
N <sub>2</sub>	2,971	5,912	8,891	15,076	21,454
F <sub>2</sub>	3,280	6,657	10,138	17,322	24,690
Br <sub>2</sub>	3,711	7,401	11,117	18,598	26,125
HCl	2,971	5,891	8,837	14,837	21,046
CO	2,975	5,929	8,941	15,175	21,686
H <sub>2</sub> O	3,452	6,912	10,498	17,991	25,978
NO	3,042	6,058	9,146	15,548	22,230
NO <sub>2</sub>	3,929	8,100	12,556	22,138	32,342
SO <sub>2</sub>	4,251	8,757	13,544	23,719	34,392
SO <sub>3</sub>	5,531	11,581	18,108	32,162	47,062
CO <sub>2</sub>	4,002	8,314	12,916	22,818	33,405
CS <sub>2</sub>	4,845	9,937	15,267	26,426	38,016
H <sub>2</sub> S	3,552	7,188	10,996	19,142	27,978
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8,464	17,769	27,845	49,668	72,982
NH <sub>3</sub>	3,778	7,811	12,171	21,820	32,288
HBr	2,971	5,904	8,870	14,958	21,297
CCl <sub>4</sub>	8,996	18,493	28,409	48,995	70,166
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4,841	10,042	15,841	28,242	41,886
CHCl <sub>3</sub>	7,196	14,979	23,305	41,087	59,831
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	8,535	18,577	30,125	57,112	88,199
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	7,489	16,318	26,485	49,999	76,902
CH <sub>4</sub>	3,862	8,242	13,134	24,677	38,183

## Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 298 К

№ п/п	Схема электрода	Реакция на электроде	$\phi^0$ , В
1	2	3	4
Электроды первого рода			
1	$\text{Ag} \text{Ag}^+$	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Ag}$	0,799
2	$\text{Cu} \text{Cu}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Cu}$	0,337
3	$\text{Fe} \text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{3+} + 3\bar{e} \Leftrightarrow \text{Fe}$	-0,036
4	$\text{Pb} \text{Pb}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Pb}$	-0,126
5	$\text{Sn} \text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Sn}$	-0,136
6	$\text{Ni} \text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Ni}$	-0,250
7	$\text{Co} \text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Co}$	-0,277
8	$\text{Cd} \text{Cd}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Cd}$	-0,403
9	$\text{Fe} \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Fe}$	-0,440
10	$\text{Zn} \text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Zn}$	-0,763
11	$\text{Al} \text{Al}^{3+}$	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \Leftrightarrow \text{Al}$	-1,662
12	$\text{Li} \text{Li}^+$	$\text{Li}^+ + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Li}$	-3,045
Электроды второго рода			
13	$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{SO}_4 \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0,615
14	$\text{Ag}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4 \text{CrO}_4^{2-}$	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	0,464
15	$\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \text{Cl}^-$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,268
16	$\text{Ag}, \text{AgCl} \text{Cl}^-$	$\text{AgCl} + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0,222
17	$\text{Hg}, \text{HgO} \text{OH}^-$	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	0,098
18	$\text{Ag}, \text{AgBr} \text{Br}^-$	$\text{AgBr} + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0,071
19	$\text{Ag}, \text{AgI} \text{I}^-$	$\text{AgI} + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0,152
20	$\text{Tl}, \text{TlCl} \text{Cl}^-$	$\text{TlCl} + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Tl} + \text{Cl}^-$	-0,557
21	$\text{Fe}, \text{Fe}(\text{OH})_2 \text{OH}^-$	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,890
Газовые электроды			
22	$\text{Pt}, \text{Cl}_2 \text{Cl}^-$	$1/2\text{Cl}_2 + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Cl}^-$	1,360
23	$\text{Pt}, \text{O}_2 \text{OH}^-$	$1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \Leftrightarrow 2\text{OH}^-$	0,401
24	$\text{Pt}, \text{H}_2 \text{H}^+$	$\text{H}^+ + \bar{e} \Leftrightarrow 1/2\text{H}_2$	0,000

Окислительно-восстановительные электроды			
1	2	3	4
25	$\text{Pt} \text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}$	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Co}^{2+}$	1,810
26	$\text{Pt} \text{MnO}_4^-, \text{MnO}_2, \text{H}^+$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \Leftrightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,695
27	$\text{Pt} \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,510
28	$\text{Pt} \text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^+$	$\text{Ti}^{3+} + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Ti}^+$	1,250
29	$\text{Pt} \text{MnO}_2, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,230
30	$\text{Pt} \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771
31	$\text{Pt} \text{Cu}^{2+}, \text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \Leftrightarrow \text{Cu}^+$	0,153

(По данным [1], табл.79, стр.143-147).

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1.	Введение в химическую термодинамику. Основные понятия и определения . . . . .	3
2.	Теоретическое введение в электрохимию. . . . .	10
	2.1. Растворы электролитов . . . . .	11
	2.2. Средняя ионная активность и коэффициента активности . . . . .	13
	2.3. Основные понятия электростатической теории сильных электролитов Дебая и Хюккеля. . . . .	15
	2.4. Электрическая проводимость электролитов . . . . .	16
3.	Гальванические элементы и ЭДС . . . . .	17
4.	Тест-задания для проверки знаний по разделу "I и II законы термодинамики" . . . . .	29
5.	Тест-задания для проверки знаний по разделу "Растворы электролитов. Гальванические элементы и ЭДС". . . . .	48
6.	Оценка ответов на вопросы тест-заданий с учетом сложности вопросов. . . . .	66
7.	Задачи для самостоятельной работы . . . . .	67
8.	Вопросы для самоподготовки и проверки знаний . . . . .	70
	Библиографический список . . . . .	73
	Приложение . . . . .	74



Учебное издание

**Лефедова** Ольга Валентиновна

**Романенко** Юрий Евгеньевич

## **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА**

Учебно-методическое пособие  
для аспирантов

Редактор О.А. Соловьева

Подписано в печать 03.02.2016. Формат

60 × 84 1/16. Бумага писчая.

Усл. печ. л. 2.79. Тираж 50 экз. Заказ

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный  
химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и финансов  
ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

153 000, г.Иваново, Шереметевский пр., 7